

Thèse préparée à
L'UNIVERSITE PARIS DIDEROT
Ecole doctorale STEP'UP – ED N°560
IPGP – Equipe de Géochimie des Isotopes Stables

Développement du thermomètre Δ_{47} appliqué aux coccolithes : de la calibration en laboratoire à l'applicabilité au registre sédimentaire

Par
Amandine Katz

Présentée et soutenue publiquement le 5 juillet 2017
Thèse de doctorat de Sciences de la Terre et de l'Environnement
Dirigée par Pierre Cartigny

Devant un jury composé de

Stefano Bernasconi	Président du jury
Professor (ETH Zürich)	
Cédric John	Rapporteur
Senior lecturer (Imperial College London)	
Emmanuelle Pucéat	Rapporteur
Maitre de conférence (Université de Bourgogne)	
Claire Rollion-Bard	Examineur
Ingénieur de recherche (IPGP)	
Michaël Hermoso	Examineur
Research associate (University of Oxford)	
Magali Bonifacie	Examineur
Chargé de recherche (IPGP)	
Pierre Cartigny	Directeur de thèse
Directeur de recherche (IPGP)	

Titre : Développement du thermomètre Δ_{47} appliqué aux coccolithes : de la calibration en laboratoire à l'applicabilité au registre sédimentaire

Résumé : Le géothermomètre Δ_{47} est basé sur la relation entre l'abondance des liaisons $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ des carbonates et la température de calcification. Ce *proxy* contourne potentiellement les limites des autres thermomètres ($\delta^{18}\text{O}$, Mg/Ca) pour reconstruire les paléo-températures des océans, expliquant son développement exponentiel depuis dix ans. Cette thèse teste pour la première fois le potentiel et les limites de la thermométrie Δ_{47} sur les coccolithes, des nannofossiles calcaires produits par des organismes calcifiants dans la zone photique. Ces biominéraux calcitiques et ubiquistes constituent une part importante de l'archive sédimentaire. Des cultures *in vitro* nous ont permis d'établir que trois espèces de coccolithes actuelles enregistrent la même relation $\Delta_{47} - T$ que la calcite inorganique, alors qu'elles présentent de très larges effets vitaux en $\delta^{18}\text{O}$ ($\pm 5\%$). Nous concluons que ces espèces de coccolithes d'importance géologique ne présentent pas d'effets vitaux en Δ_{47} . Nous avons ensuite appliqué le Δ_{47} à l'étude des sédiments enregistrant l'événement d'anoxie océanique du Toarcien (–183 Ma) au cours duquel les reconstructions de températures restent encore ambiguës, notamment du fait de la méconnaissance de la composition isotopique en oxygène de l'eau de mer. Sur la base des données Δ_{47} acquises, nous proposons des températures élevées (de l'ordre de 36°C), mais restant relativement stables sur l'intervalle d'étude. En couplant ces températures aux données de $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates, nous suggérons une variation importante du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer dans le Bassin de Paris lors de la mise en place des faciès black shales. Enfin, sur des sédiments pélagiques subactuels, l'une des espèces étudiées présente des déséquilibres isotopiques en Δ_{47} non observés en culture et explicables par d'autres paramètres environnementaux comme l'intensité lumineuse. Cette thèse illustre le potentiel du thermomètre Δ_{47} des coccolithes en différents contextes, ouvrant un vaste champ d'application de reconstruction des paléo-environnements sur le Mésocène-Cénozoïque.

Mots Clés : Thermométrie Δ_{47} ; Température des océans de surface (SST); Coccolithes ; Effets vitaux ; Cultures en laboratoire ; Sédiments océaniques de surface; Toarcien ; Événements d'anoxie océanique (OAE)

Title: Development of a coccolith-based Δ_{47} thermometer: From laboratory cultures to the applicability to the sedimentary archive

Abstract: The Δ_{47} geothermometer relies on the relationship between the $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ abundance in carbonate and temperature of calcification. This proxy has the potential to overcome limitations of other thermometers ($\delta^{18}\text{O}$, Mg/Ca) to reconstruct oceanic paleotemperatures. This thesis evaluates for the first time the potential and the limitations of the Δ_{47} thermometry of the coccoliths, the calcareous nannofossils produced by organisms calcifying in the photic zone. These calcitic and ubiquitous biominerals represent an important part of the sedimentary archive. *In vitro* cultures allow us to establish that three modern coccoliths species record the same $\Delta_{47}-T$ relation than inorganic calcite, although exhibiting substantial $\delta^{18}\text{O}$ vital effects ($\pm 5\%$). We conclude that these coccoliths species do not present any Δ_{47} vital effect. We subsequently applied the Δ_{47} proxy to sediments from the Toarcian oceanic anoxic events (–183 Ma) during which the temperatures reconstructions are still elusive, mainly due to the unknown oxygen isotopic composition of seawater. On the basis of our Δ_{47} data, we infer relatively high, yet steady temperatures (around 36°C) during the examined interval. By combining these Δ_{47} -derived temperatures to carbonate $\delta^{18}\text{O}$ data, we can suggest drastic change in the seawater $\delta^{18}\text{O}$ composition in the Paris Basin at the onset of black shale deposition. A core top calibration of Δ_{47} of coccoliths revealed that one of the studied cultured species exhibits Δ_{47} disequilibrium that is accountable by other environmental parameters, such as light irradiance in the natural environment. Thus, this thesis illustrates the potential of the coccolith Δ_{47} thermometer in different settings, opening a wide range of application to reconstruct the palaeoenvironments over the Mesozoic-Cenozoic Eras.

Keywords: Thermometry Δ_{47} ; Sea surface temperature (SST); Coccoliths; Vital effects; Laboratory cultures; Core tops; Toarcian; Oceanic Anoxic Event (OAE)

A Matthieu Hanier

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE	11
CHAPITRE 1 PRÉSENTATION DE L'OBJET D'ÉTUDE, LES COCCOLITHES ET PRINCIPES SUR LE SYSTÈME CARBONATE ET LA GÉOCHIMIE ISOTOPIQUE DES CLUMPED ISOTOPES DES CARBONATES.....	19
1.1 Les coccolithes	19
1.1.1 Généralités	19
1.1.2 Milieux de vie des coccolithophoridés et intérêts en paléocéanographie.....	20
1.1.3 Précipitation des coccolithes	22
1.1.4 Préservation dans l'enregistrement sédimentaire.....	23
1.2 Les effets vitaux	23
1.2.1 Notations et expressions des fractionnements isotopiques.....	24
1.2.2 Les effets vitaux des isotopes du carbone et de l'oxygène des biocarbonates	25
1.2.3 Les effets vitaux des isotopes du carbone et de l'oxygène des coccolithes.....	27
1.3 La calcite à l'équilibre.....	29
1.3.1 Définition du système carbonate	30
1.3.2 $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ du système carbonate	32
1.3.3 $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite à l'équilibre.....	35
1.4 La thermométrie Δ_{47} des clumped isotopes des carbonates : état de l'art	36
1.4.1 Principes et définition de la notation Δ_i	37
1.4.2 Calibrations expérimentales $\Delta_{47} - 1/T^2$ et définition du $\Delta_{47}^{\text{équilibre}}$ ou $\Delta_{47}^{\text{inorganique}}$	43
1.4.3 Signatures Δ_{47} du système carbonate.....	48
1.4.4 Existence d'effets vitaux en Δ_{47} dans certains biominéraux.....	50
1.4.5 Effets des mélanges non linéaires sur le Δ_{47}	52
1.4.6 Modifications potentielles du Δ_{47} primaire par diffusion à l'état solide	55
CHAPITRE 2 MÉTHODES ANALYTIQUES	59
2.1 Mesures des compositions isotopiques $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47}	59
2.1.1 Digestion des carbonates et purification du CO_2 produit	59
2.1.2 Analyses isotopiques au spectromètre de masse.....	62
2.1.3 Normalisation des données isotopiques a posteriori.....	64
2.1.3.1 Compositions isotopiques traditionnelles : $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$	64
2.1.3.2 Normalisation des données de Δ_{47}	64
2.1.4 Le $\Delta_{48}^{\text{excess}}$, traceur de potentielle contamination.....	68
2.2 Optimisation de la méthode	71

2.2.1	Réduction de la taille des échantillons.....	72
2.2.2	Réduction du temps d'analyse au spectromètre de masse	73
CHAPITRE 3 COMPOSITIONS ISOTOPIQUES (Δ_{47}, $\delta^{13}\text{C}$ ET $\delta^{18}\text{O}$) DE TROIS		
ESPÈCES DE COCCOLITHES CULTIVÉES EN LABORATOIRE		77
3.1	Présentation de l'approche	77
3.2	Article	78
3.2.1	INTRODUCTION	80
3.2.2	MATERIALS AND METHODS	83
3.2.2.1	Laboratory cultures of coccolithophores	83
3.2.2.2	Stable isotope measurements and data processing.....	84
3.2.2.3	Carbonate digestion and CO_2 purification.....	85
3.2.2.4	Isotopic measurements.....	85
3.2.2.5	A posteriori data processing.....	87
3.2.3	RESULTS.....	88
3.2.3.1	Traditional carbon and oxygen compositions of coccolith calcite	89
3.2.3.2	Clumped isotope compositions of coccolith calcite	93
3.2.3.3	Effect of medium $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values on coccolith Δ_{47} values.....	93
3.2.4	DISCUSSION	95
3.2.4.1	Seeking possible interspecific Δ_{47} vital effect in coccolith calcite	95
3.2.4.2	A coccolith-integrated $\Delta_{47} - 1/T^2$ calibration	96
3.2.4.3	No expression of Δ_{47} vital effects in coccolith calcite	97
3.2.4.4	Paleoceanographic implications	103
3.2.4.5	Constraints on the carbon and oxygen vital effects in coccolith calcite.....	105
3.2.5	CONCLUSIONS AND OUTLOOK.....	109
3.3	Remise en perspective par rapport au reste de la thèse	111
CHAPITRE 4 ÉTUDE DE SÉDIMENTS JURASSIQUES : CAS DE L'ÉVÈNEMENT		
D'ANOXIE OCÉANIQUE DU TOARCIEEN DANS LE BASSIN DE PARIS.....		113
4.1	Présentation de la problématique	113
4.2	Etat de l'art sur l'événement d'anoxie océanique du Toarcien.....	115
4.3	Site d'étude, description des échantillons et rappel sur les méthodes de	
	mesures isotopiques	121
4.3.1	Site d'étude.....	121
4.3.2	Préparation des échantillons (séparation en différentes fractions) choix et	
	description de leurs contenus	124
4.3.2.1	Roche totale, "bulk".....	125
4.3.2.2	Fractions coccolithes et monocristaux obtenues par centrifugation	125

4.3.2.3	Fractions coccolithes et monocristaux obtenues par micro-séparation	128
4.3.3	Hypothèses quant à la représentativité des fractions analysées	130
4.3.4	Rappel sur la méthode d'analyse isotopique ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47})	131
4.4	Résultats.....	131
4.4.1	Données de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47} des bulk.....	132
4.4.2	$\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47} des produits de centrifugation.....	135
4.4.3	$\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47} des fractions micro-séparées	135
4.4.4	Températures Δ_{47} avant, pendant et après le shift de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ du Toarcien.....	135
4.5	Discussion.....	139
4.5.1	Facteurs pouvant altérer le Δ_{47} des carbonates ou leur précision.....	139
4.5.1.1	Modifications du signal primaire enregistré dans les carbonates.....	139
4.5.1.2	Impact du mélange entre coccolithes et monocristaux.....	140
4.5.1.3	Sources de contamination possibles : la matière organique et les argiles.....	141
4.5.2	Comparaison avec les résultats issus des autres proxies de température.....	142
4.5.2.1	Comparaison avec les températures issues de la littérature	142
4.5.2.2	Estimation des températures enregistrées dans les sédiments de Sancerre via les données de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ des bulk.....	143
4.5.2.3	Variabilité des données climato-sensibles (T et $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$) à l'échelle des bassins Ouest-téthysiens.....	146
4.5.3	Estimations des variations de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ sur le site de Sancerre.....	147
4.6	Conclusions	150
CHAPITRE 5	ÉTUDE DÉTAILLÉE DE SÉDIMENTS PÉLAGIQUES RÉCENTS.....	153
5.1	Introduction.....	153
5.2	Matériels et méthodes	157
5.2.1	Localisation des échantillons et paramètres physico-chimique de la couche de mélange.....	157
5.2.2	Micro-séparation des constituants des sédiments pélagiques.....	161
5.2.2.1	Principes de la méthode.....	161
5.2.2.2	Pureté des fractions obtenues.....	162
5.2.2.3	Etat de préservation des coccolithes.....	163
5.2.2.4	Etude détaillée d'un échantillon.....	164
5.2.3	Rappels sur les analyses de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47} à l'IPGP.....	168
5.3	Résultats.....	169
5.3.1	Compositions isotopiques des fractions enrichies en coccolithes.....	169
5.3.2	Compositions isotopiques des différentes fractions de l'échantillon MD95-2038	
	172	
5.4	Discussion.....	175

5.4.1 Comparaison des Δ_{47} des fractions enrichies en coccolithes avec les données de calibrations publiées	176
5.4.2 Potentiels biais sur les données de Δ_{47} ou les estimations des températures océanographiques	182
5.4.2.1 Représentativité des données de Δ_{47}	182
5.4.2.2 Incertitude sur la température de calcification	188
5.4.3 Hypothèses environnementales	193
5.4.3.1 Fractions enrichies en la famille des Noelaerhabdaceae	195
5.4.3.2 Fractions enrichies en l'espèce <i>C. leptoporus</i>	199
5.5 Résumé et conclusions	202
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	205
BIBLIOGRAPHIE	209
ANNEXE 1	235
ANNEXE 2	242

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Au cours de l'histoire de la Terre, le système océan/atmosphère a été profondément affecté par des changements climatiques globaux à différentes échelles de temps entraînant des variations environnementales et une fluctuation de la biodiversité. Ces premières concernent par exemple la chimie des océans avec des périodes d'anoxie océanique (OAE pour « oceanic anoxic event » ; Jenkyns, 2010), des variations de température comme des glaciations globales de la Terre de plusieurs millions d'année au cours du Néoprotérozoïque (Hoffman et al., 1998) ou des fluctuations de plus courte durée et de moindre amplitude comme les cycles glaciaires/interglaciaires du Pléistocène (Shackleton et Kennett, 1976; Petit et al., 1999). Ces variations environnementales ont été majoritairement étudiées grâce à l'analyse des sédiments océaniques et continentaux via l'utilisation de différents traceurs, comme les mesures des rapports isotopiques $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}$) et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}$) des carbonates. Ces traceurs ou "proxies" permettent de quantifier deux variables importantes qui caractérisent les environnements de surface de la Terre, respectivement les flux de carbone entre les différents réservoirs superficiels (atmosphère, océan, biosphère, carbonates et matière organique fossile) et les températures des océans (notamment les températures de surface, ou SSTs, quand les mesures proviennent de biominéraux produits en surface).

Des perturbations du cycle du carbone ont été identifiées par des excursions relativement brèves du $\delta^{13}\text{C}$ qui interrompent l'évolution long-terme du $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates observée au cours du Phanérozoïque (e.g., limite Crétacé-Tertiaire, PETM, certains OAEs ; Zachos et Arthur, 1986; Jenkyns, 2010; Mcinerney et Wing, 2011). Ces changements sont interprétés comme pouvant refléter des variations globales du volume de dégazage volcanique, de l'altération continentale ou des quantités de carbone organique enfouies dans les sédiments. Déterminer les variations de température permet de contraindre les interactions entre le climat, la tectonique, les cycles biogéochimiques et la circulation océanique, ainsi que comprendre leurs influences sur la biosphère.

Les paléo-températures des océans ont principalement été déterminées à partir de mesures des compositions isotopiques en oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) des biocarbonates marins fossilisés. En effet, le fractionnement isotopique entre le carbonate et le fluide à partir duquel il précipite est dépendant de la température (Urey, 1947; Epstein et al., 1951;

Emiliani, 1966). Cette approche présente cependant des limites puisque le $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates marins dépend également du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer. Or, le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer peut être impacté par la quantité et la distribution des glaces, les apports d'eau douce des continents, l'équilibre local entre évaporation et précipitation, et la circulation océanique mélangeant des masses d'eau de compositions différentes – ces phénomènes étant eux-mêmes liés à la température. De plus, une autre limite de ce "proxy" tient à l'origine biologique de l'archive sédimentaire. En effet, de nombreux carbonates d'origine biologique précipitent hors équilibre thermodynamique (Wefer et Berger, 1991). Le phénomène expliquant l'écart entre la composition isotopique d'un biocarbonate et celle d'une calcite inorganique précipitée dans les mêmes conditions est appelé « effet vital ». Il est donc nécessaire de quantifier ces effets vitaux en fonction des organismes et de leur environnement de calcification avant d'utiliser leurs compositions isotopiques pour des reconstructions de température fiables. Pour contourner ces obstacles, des thermomètres alternatifs ont été développés à partir de calibrations empiriques basées sur les configurations de molécules organiques (biomarqueurs) en fonction de la température (e.g., U^{k}_{37} , TEX_{86}) ou des rapports élémentaires comme les rapports Mg/Ca des carbonates biogéniques (Brassell et al., 1986; Prah et al., 1988; Nürnberg et al., 1996; Conte et al., 1998; Lea et al., 1999; Elderfield et Ganssen, 2000). Toutefois, même si ces proxies sont indépendants des $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$, ces derniers sont également sujets à des hypothèses fortes sur l'écologie des producteurs, les effets vitaux et la composition de l'eau de mer (Mg/Ca de l'eau de mer notamment) (Elderfield et al., 2006; Herbert, 2014; Lea, 2014; Zhang et al., 2016).

Depuis la découverte des isotopes (Thomson, 1913) et le fait que les fractionnements isotopiques entre les molécules dépendent de l'équilibre thermodynamique (Bigeleisen et Mayer, 1947) et de la cinétique des réactions (Bigeleisen et Wolfsberg, 1958), il y eu deux avancées majeures dans l'application des isotopes stables en géosciences : la mesure des fractionnements indépendants de la masse (Clayton et al., 1973) et l'avènement de la géochimie des « clumped isotopes » (Eiler et Schauble, 2004). La deuxième s'intéresse au « clumping », c'est-à-dire à l'association ou à l'agrégation au sein d'une même liaison de deux isotopes rares au sein des structures moléculaires du minéral. L'un des premiers champs d'application de ce concept est la thermométrie Δ_{47} des carbonates (Eiler et Schauble, 2004; Ghosh et al., 2006a; Schauble et al., 2006), qui sera l'objet central dans cette thèse. Le thermomètre Δ_{47} est basé sur le

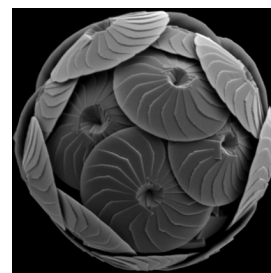
contrôle de la température sur la formation de groupements carbonates $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$ au sein d'un minéral de carbonate. A basse température, les liaisons $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ sont thermodynamiquement favorisées tandis qu'à très haute température, l'abondance des liaisons $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ est aléatoire (Eiler, 2007). Cette méthode est particulièrement intéressante puisqu'elle ne requiert pas de connaître la composition isotopique du fluide à partir duquel les carbonates précipitent. Cette caractéristique a suscité une expansion très rapide de cet outil pour des applications en paléoclimatologie (e.g. Finnegan et al., 2011; Price et Passey, 2013; Petersen et Schrag, 2014; Meckler et al., 2015; Grauel et al., 2016), en paléo-altimétrie (Ghosh et al., 2006b), ou encore pour reconstruire les conditions de diagénèse des carbonates et des interactions eau-roche (Bristow et al., 2011; Dale et al., 2014; Sena et al., 2014; Shenton et al., 2015).

La majorité des biocarbonates pour lesquels une calibration $\Delta_{47} - T$ a été établie (foraminifères, mollusques, brachiopodes, bivalves) montre une relation entre leur Δ_{47} et leur température de précipitation en milieu naturel cohérente avec les calibrations obtenues sur des calcites inorganiques précipitées en laboratoire (Tripathi et al., 2010; Thiagarajan et al., 2011; Eagle et al., 2013; Grauel et al., 2013; Henkes et al., 2013; Came et al., 2014; Douglas et al., 2014). Certains types de coraux semblent néanmoins montrer des effets vitaux en Δ_{47} (Saenger et al., 2012; Spooner et al., 2016). Les coccolithes n'ont quant à eux fait l'objet que d'une étude préliminaire (Tripathi et al., 2010), alors que les effets vitaux présentés en $\delta^{18}\text{O}$ sont très importants et variables en fonction des espèces (Dudley et al., 1986; Hermoso, 2014).

La thermométrie Δ_{47} des carbonates est encore en cours de développement avec des améliorations significatives tant au niveau méthodologique qu'au niveau des connaissances nécessaires pour des interprétations robustes. En effet, nous pouvons noter des progrès substantiels récents sur la mesure même du Δ_{47} (Hu et al., 2014; Petersen et Schrag, 2014; Fiebig et al., 2015; Müller et al., 2017a) et sur leur correction (Huntington et al., 2009; Dennis et al., 2011; Bernasconi et al., 2013; Meckler et al., 2014; Daëron et al., 2016; Schauer et al., 2016), permettant d'acquérir des données de Δ_{47} de plus en plus précises (et justes) sur des quantités de carbonates analysées de plus en plus petites. En parallèle, pour permettre des interprétations robustes des signaux Δ_{47} obtenus, ces dernières années ont vu une amélioration nette des connaissances fondamentales sur : *i/* comment convertir les données de Δ_{47} issues de différents laboratoires en températures les plus précises possibles (i.e. « universalité » de la calibration Δ_{47} -T (Bonifacie et al., 2017; Kelson et al., 2017) ; *ii/* la systématique du Δ_{47} des espèces du système DIC (Hill et al., 2014; Tripathi et al., 2015;

Watkins et Hunt, 2015) ou encore *iii*/ les limites d'applications de la thermométrie sur des échantillons naturels (Passey et Henkes, 2012; Kluge et John, 2015; Stolper et Eiler, 2015).

Parmi les différents biocarbonates présents dans l'archive sédimentaire, les foraminifères ont été très majoritairement utilisés pour reconstruire les paléotempératures de surface, car il est possible de les extraire manuellement des sédiments sous le microscope binoculaire et de procéder à des analyses géochimiques à l'échelle spécifique. L'utilisation de la thermométrie Δ_{47} sur un autre type de biocarbonates, les coccolithes, nous semble être un choix pertinent et complémentaire, car cette archive présente plusieurs avantages, et notamment : 1/ les coccolithes sont présents dans l'enregistrement sédimentaire depuis la fin du Trias (Bown, 1998), permettant de réaliser des reconstructions quasiment sans interruption depuis cette période (Bown et al., 2004) ; et 2/ ces organismes étant des algues photosynthétiques, ils vivent et calcifient uniquement dans la zone photique. Ils sont donc idéalement situés pour enregistrer la température des eaux de surface des océans. Enfin leur état de préservation est souvent supérieur aux foraminifères, surtout en contexte de climat greenhouse (Prentice et al., 2014; Tremblin et al., 2016). Pendant longtemps, le potentiel des coccolithes en paléocéanographie est resté sous exploité du fait de leurs petites tailles (2-15 μ m) empêchant de les séparer manuellement du reste du sédiment.



Coccolithophore de l'espèce *Calcidiscus leptoporus*
(Durak et al., 2016)

Aujourd'hui, différentes techniques de microséparation permettent de réaliser ce travail (Minoletti, 2001; Stoll et Ziveri, 2002; Minoletti et al., 2009; Halloran et al., 2009).

Avant de pouvoir déterminer des températures de surface grâce à la thermométrie Δ_{47} appliquée aux coccolithes, il reste un certain nombre de questions à résoudre, ou tout du moins à examiner tant du point de vue méthodologique que conceptuel, et qui seront traitées dans cette thèse. Ainsi, les principales interrogations qui ont motivé ce travail de thèse sont :

1/ Les coccolithes présentent-ils (comme dans le cas du $\delta^{18}O$) des effets vitaux en Δ_{47} ?

Et notamment : Existe-t-il une corrélation entre le Δ_{47} des coccolithes et leurs températures de croissance ? Si oui, cette relation est-elle la même pour toutes les espèces ? Est-elle la

même que pour la calcite inorganique ? S'il existe des effets vitaux en Δ_{47} , sont ils identiques pour toutes les espèces ? Leurs amplitudes sont-elles corrélées aux effets vitaux en $\delta^{18}\text{O}$?

2/ L'étude conjuguée du Δ_{47} et des isotopes traditionnels ($\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$) enregistrés par les différentes espèces de coccolithes permet-elle d'apporter de nouveaux éléments de compréhension pour expliquer l'origine des effets vitaux observés en $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$? La dynamique du cycle intracellulaire du carbone semble contrôler les effets vitaux en $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des coccolithes (Hermoso, 2014; McClelland et al., 2017). Est-ce également le cas du Δ_{47} ?

3/ Les observations faites sur des espèces cultivées en laboratoire sont-elles transposables aux environnements naturels ? Les cultures en laboratoire présentent de nombreux avantages (contrôle du milieu de culture, études mono-spécifiques). En contrepartie, ces milieux de culture pourraient ne pas être représentatifs des environnements naturels *de facto* plus complexes. De plus, l'application des résultats des cultures à des sédiments représente une approche actualiste puisque seules les espèces actuelles peuvent être cultivées. Les résultats obtenus dans ces conditions peuvent-ils être appliqués aux espèces phylogénétiquement proches, mais éteintes ?

4/ Les potentiels effets vitaux mis à part, quels sont les autres difficultés rencontrées lors d'applications de ce proxy à l'archive sédimentaire ? Comment obtenir une température de surface à partir du Δ_{47} des coccolithes de sédiments naturels ? Et notamment : peut-on analyser l'échantillon total ou faut-il éliminer la fraction grossière ($>20\mu\text{m}$) pour éliminer les autres biocarbonates (e.g., foraminifères, fragments) ou encore la fraction $<2\mu\text{m}$ contenant des "micarbs" (microcarbonates d'origine non déterminée) ? Faut-il obtenir des fractions mono-spécifiques (ne contenant qu'une seule espèce de coccolithes) ? Les composants non carbonatés des sédiments peuvent-ils influencer la précision des Δ_{47} mesurés ?

Plan de thèse :

Cette thèse propose de développer / tester la thermométrie Δ_{47} des coccolithes via l'étude du cas simple et contrôlé en laboratoire jusqu'à l'étude plus complexe des archives sédimentaires très anciennes (-183 millions d'années), en passant par une étape intermédiaire avec l'étude de sédiments océaniques récents (< 6000 ans). Ces trois étapes nous ont permis d'aborder les questions précédentes sous des angles différents, mais complémentaires.

La première partie de ce manuscrit nous exposera les généralités sur les coccolithes et le thermomètre Δ_{47} , nos objets et outils d'étude. Nous commencerons par la présentation des coccolithes avec la présentation des organismes producteurs et leur importance au sein de la pompe biologique et de l'archive sédimentaire. Ensuite, nous expliciterons les effets vitaux en $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ exprimés par les différentes espèces de coccolithes et définirons les concepts de calcite inorganique à l'équilibre et de système DIC (« dissolved inorganic carbon »), concepts requis pour la quantification des effets vitaux. Enfin, nous présenterons un état de l'art sur le thermomètre Δ_{47} permettant de mieux appréhender les implications de nos différents projets par rapport à l'état actuel des avancées sur ce thermomètre.

Dans un deuxième chapitre, nous exposons les techniques analytiques utilisées pour obtenir les données de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47} . Nous détaillons l'ensemble des méthodes de mesure et de correction des données appliquées dans cette thèse : réaction entre le carbonate et l'acide phosphorique, purification du CO_2 produit dans une ligne à vide, analyse du CO_2 produit au spectromètre de masse, et traitement *a posteriori* des données pour standardisation.

Le troisième chapitre exposera l'étude de trois espèces de coccolithes cultivées en laboratoire présentant des effets vitaux en oxygène marqués. Cette méthode représente une approche simplifiée par rapport aux environnements naturels car de nombreux paramètres (pH, intensité lumineuse, salinité, concentration en nutriments, concentration en carbone inorganique dissous) sont imposés et fixés. La température, unique paramètre environnemental variable dans nos expériences, était précisément contrôlée ($\pm 0,2^\circ\text{C}$). Ce travail a fait l'objet d'une publication dans *Geochimica and Cosmochimica Acta* parue en 2017 (Katz et al., 2017).

En quatrième chapitre, nous appliquons le thermomètre Δ_{47} à des sédiments enregistrant un événement d'anoxie océanique majeur (OAE pour Oceanic Anoxic Event). Les raisons de ce choix d'application à l'OAE du Toarcien (Jurassique inférieur, ~183 Ma) sont multiples : i/ déterminer les variations de température au cours de la perturbation du cycle du carbone concomitantes à l'événement anoxique, une information difficile à extraire du signal de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ observé du fait des variations simultanées des températures et du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer ; ii/ aborder les questions de préservation du signal Δ_{47} pour des échantillons pré-Cénozoïque, une difficulté récurrente lors de ce type d'étude (Finnegan et al., 2011; Cummins et al., 2014). Pour ce faire, nous avons choisi un site d'étude dans le Bassin de Paris sélectionné pour sa bonne préservation des nannofossiles calcaires (Hermoso et al., 2009a), son cadre environnemental et chrono-stratigraphique bien déterminé (Hermoso et al., 2009a; 2009b; 2012; 2013; Boulila et al., 2014; Hermoso et Pellenard, 2014; Clémence et al., 2015) et son histoire thermique modérée (i.e. température maximale d'enfouissement au centre du bassin de 90°C, notre section se trouvant en périphérie, au sud du bassin ; Ménétrier et al., 2005).

Dans un cinquième et dernier chapitre, à la lueur des résultats des deux chapitres précédents, il nous a semblé important de nous pencher sur une étape intermédiaire : l'étude de sédiments naturels mais récents (core tops) dont les températures de précipitation des carbonates biogéniques et les compositions isotopiques en oxygène des eaux de surface peuvent être estimées *a priori* grâce aux bases de données océanographiques. Nous comparerons les Δ_{47} des coccolithes cultivés en laboratoire avec les coccolithes extraits de sédiments pélagiques récents pour déterminer si les résultats obtenus en laboratoire sont transposables aux environnements naturels, une démarche jamais tentée pour le Δ_{47} .

En guise de conclusion, le dernier chapitre regroupera l'ensemble des conclusions importantes de cette thèse, les mettra en perspectives, et présentera des pistes de recherche pour le futur.

CHAPITRE 1 PRÉSENTATION DE L'OBJET D'ÉTUDE, LES COCCOLITHES ET PRINCIPES SUR LE SYSTÈME CARBONATE ET LA GÉOCHIMIE ISOTOPIQUE DES CLUMPED ISOTOPES DES CARBONATES

1.1 Les coccolithes

1.1.1 Généralités

Les coccolithophoridés sont des organismes unicellulaires eucaryotes photosynthétiques qui appartiennent à la division des Haptophytes et à la classe des Prymnesiophyceae (Hibbert, 1976). A ce jour, on dénombre 14 familles de coccolithophoridés avec environ 200 espèces répertoriées (Edvardsen et al., 2000) [Nous étudierons plus spécifiquement dans cette thèse trois familles qui peuvent être considérées d'intérêt géologique]. Les coccolithophoridés peuvent précipiter dans leurs cellules des microplaques de calcite qui constituent les coccolithes (Huxley, 1868). Nous verrons dans la suite de ce chapitre que le transport d'ions nécessaires à la coccolithogénèse et l'interaction photosynthèse/calcifaction sont à l'origine d'une forte empreinte de la physiologie de l'algue sur la composition géochimique de ces biominéraux. Les coccolithes produits sont expulsés hors de la cellule et s'agencent ensuite autour de celle-ci pour former la coccosphère (Wallich, 1861) dont la fonction métabolique ou écologique est encore mal déterminée (Young, 1994) (Figure 1. 1).

La plupart des coccolithophoridés ont un cycle de vie présentant une alternance entre deux phases : une phase haploïde et une phase diploïde. Les coccolithes formés au cours de ces deux phases sont différents. Pendant la phase diploïde, des hétérococcolithes (Figure 1. 1) de 2 à 20µm sont formés d'un assemblage d'un petit nombre de cristaux (Young et al., 1999; Young et Henriksen, 2003). Pendant la phase haploïde, des holococcolithes (Figure 1. 1) avec une structure microcristalline sont formés de plusieurs centaines d'éléments (Cros et al., 2000; Billard et Inouye, 2004). Il est extrêmement rare d'observer des holococcolithes dans l'enregistrement sédimentaire car leur structure microcristalline résiste mal aux phénomènes de dissolution. Certaines espèces comme *Emiliania huxleyi* ne précipitent d'ailleurs pas d'holococcolithe. A l'inverse, les

hétérococcolithes sont résistants à la corrosion des eaux de fond et présents en nombre dans l'enregistrement sédimentaire.

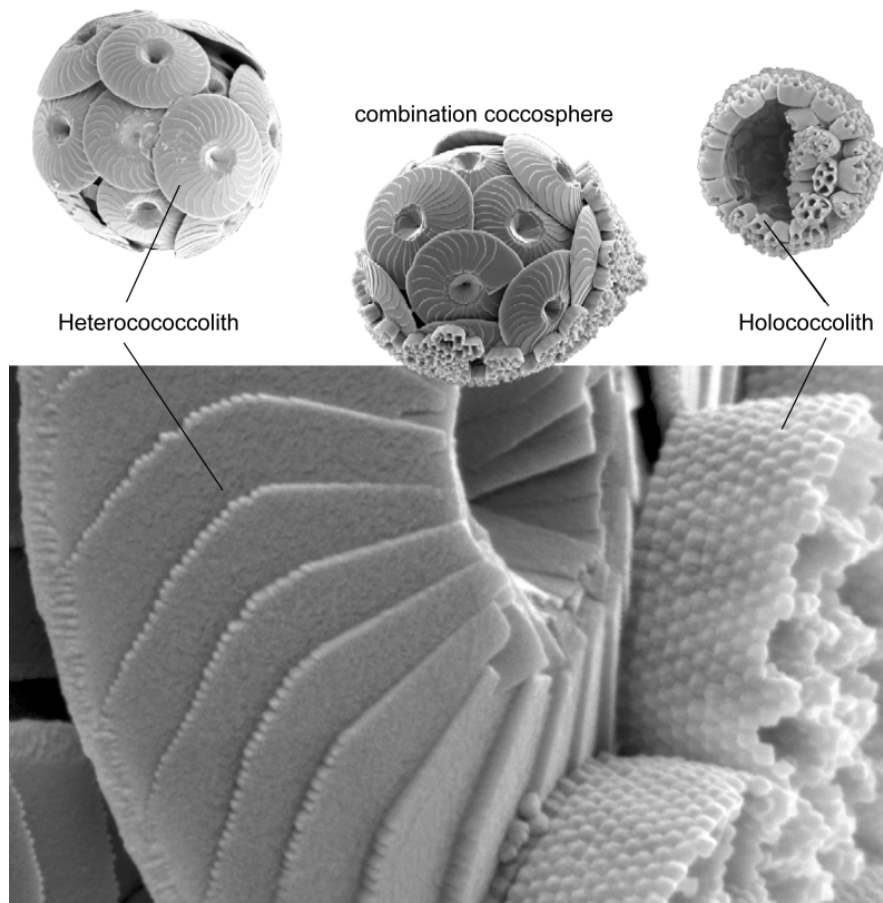


Figure 1. 1 : Image au MEB d'hétérococcolithes et des holococcolithes de l'espèce *Calcidiscus leptoporus*. La présence sur une même coccosphère des deux types de coccolithes représentant les transitions de leurs cycles de vie est rare. (Figure modifiée depuis Young et Henriksen, 2003).

1.1.2 Milieux de vie des coccolithophoridés et intérêts en paléocéanographie

Dans le but d'utiliser la géochimie des coccolithes comme indicateur des températures de surface des océans, il est essentiel de déterminer quel signal primaire ces organismes enregistrent, outre le problème de l'effet vital qui sera abordé ultérieurement.

Comme tous les organismes planctoniques, les coccolithophoridés vivent dans la couche de mélange et sont déplacés par les courants de surface. Dans le détail, la répartition verticale des coccolithophoridés dépend de la compétition écologique pour les ressources comme les nutriments, la lumière ou la température. Ces paramètres varient en fonction de la profondeur dans la colonne d'eau, des variations saisonnières et du domaine

climatique modifiant la concentration des coccolithophoridés (voir les variations des concentrations en chlorophylle en fonction de la profondeur et des saisons Figure 1. 2). Par exemple, en domaine équatorial, la stratification de la colonne d'eau reste constante toute l'année, alors qu'en domaine subtropical et tempéré, les variations saisonnières sont importantes en terme de température et de profondeur de mélange des masses d'eau modifiant les apports en nutriments. La quantité de lumière disponible dépend également de la localisation et de la productivité totale *in situ*. La zone photique peut atteindre une profondeur de 150 mètres dans les zones subtropicales ou les gyres, alors qu'elle est réduite à 20-30m dans certaines zones côtières ou en domaine équatorial (Winter et al., 1994). De plus, toutes les espèces n'ont pas la même affinité pour l'irradiance lumineuse. Par exemple, l'espèce *Florisphaera profunda*, de part sa morphologie spécialisée de coccosphère agencée en entonnoir, prolifère préférentiellement dans les environnements avec une faible intensité lumineuse et avec des masses d'eaux froides et riches en nutriments. Elle se développe donc à la base de la zone photique (Haidar et Thierstein, 2001; Quinn et al., 2005). La profondeur de vie des coccolithophoridés étant dépendante de l'ensemble des paramètres cités ci-dessus, il est généralement considéré qu'ils vivent dans la couche de mélange ce qui correspond à la première couche de surface (Figure 1. 2). Cette couche est théoriquement délimitée par la surface et la pycnocline qui correspond à un changement de densité de l'eau de mer sur un profil vertical (Figure 1. 2). En pratique, les données de salinité disponibles sont insuffisantes pour déterminer précisément cette profondeur et la thermocline est utilisée à la place de la pycnocline comme profondeur maximum de vie des coccolithophoridés (de Boyer Montégut et al., 2007).

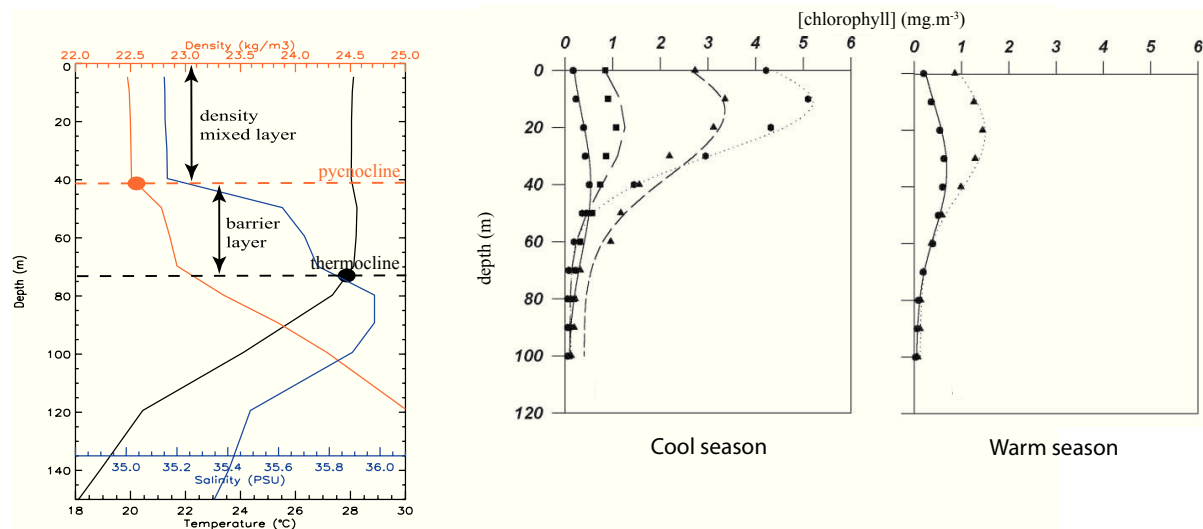


Figure 1. 2 : A gauche, profils de température, salinité et densité pour un site d'Atlantique Nord. La « density mixed layer » est délimitée par la pycnocline et la « barrier layer » par la thermocline. (Figure issue de de Boyer Montégut et al., 2007). A droite, différents profils de concentration en chlorophylle en fonction des saisons et des localisations (différents symboles). NB : les coccolithophores ne sont pas les uniques producteurs de la chlorophylle. (Figure issue de Hidalgo-González et Alvarez-Borrego, 2001).

1.1.3 Précipitation des coccolithes

La coccolithogénèse a été étudiée grâce à des cultures de coccolithophoridés *in vitro* (Wilbur et Watabe, 1963; van der Wal et al., 1983a; van der Wal et al., 1983b; de Vrind de Jong et de Vrind, 1997; Marsh, 2003). Elle se déroule intracellulairement dans des compartiments dérivés de l'appareil de Golgi. La nucléation de la calcite est initiée à partir d'une écaille organique de protéines et de polysaccharides formant un protococcolithe organique (Westbroek et al., 1989; Young, 1992; Pienaar, 1994). Ce dernier correspond à la base du tube central du coccolithe définitif. Les cristaux de calcite se développent ensuite selon deux axes cristallographiques définis comme l'unité V (verticale) et l'unité R (radiale) (Young, 1992). La majorité des coccolithes (à l'exception des murolithes, principalement) est constitué de deux cycles ou boucliers. Au microscope en lumière polarisée et analysée, les unités R étant biréfringentes et de structure radiale, elles présentent une extinction en forme de croix caractéristique des coccolithes. Le motif d'extinction de cette croix est spécifique à l'ultrastructure des coccolithes et est donc spécifique à chaque espèce, permettant d'identifier et de distinguer les différentes espèces dans un assemblage sédimentaire au microscope optique.

D'un point de vue chimique, pour que cette précipitation de calcite soit possible, la cellule favorise l'étape du nucléation du carbonate (i) en fournissant des surfaces de

nucléation réactives, ici une écaille organique de protéines et de polysaccharides (Borman et al., 1982) (ii) en maintenant des concentrations en calcium et en ions carbonates élevés afin que le milieu soit suffisamment sursaturé vis à vis des carbonates.

1.1.4 Préservation dans l'enregistrement sédimentaire

Les coccolithes sont les contributeurs majeurs des archives sédimentaires en environnements pélagique et hémipélagique depuis 150 Ma (Roth, 1986). Dans les archives sédimentaires, ils peuvent constitués jusqu'à 70% de la masse de carbonate (Baumann et al., 2005; Chiu et Broecker, 2008). Cette abondance dans les sédiments s'explique par le fait que les coccolithes sont plus résistants aux processus de dissolution que d'autres carbonates biogènes (Roth et al., 1975; Honjo, 1976). Pour cela, deux facteurs avantagent les coccolithes : une exportation rapide vers le fond sous forme de pelote fécale (Honjo, 1976; Turner, 2002; Fischer et Karakaş, 2009) et un film organique, issu de la biominéralisation dans la vésicule de calcification, protecteur qui enveloppe le minéral (Cook et Egbert, 1979).

Avec l'ensemble de ces caractéristiques (précipitation dans les eaux de surfaces et une bonne préservation dans l'enregistrement sédimentaire), les coccolithes semblent être des biocarbonates et une archive climatique tout à fait adaptés pour réaliser des reconstructions de paléo-températures des océans de surface depuis la fin du Trias (à l'exception du PETM, i.e. maximum thermique du passage Paléocène-Eocène).

1.2 Les effets vitaux

Une difficulté associée aux reconstructions de température à partir des biominéraux est la présence potentielle d'effets vitaux. Le nom « effet vital » est donné à tout phénomène intervenant en amont et au cours de la biominéralisation produisant un biocarbonate présentant une composition chimique ou isotopique différente d'un carbonate formé dans le même milieu de manière abiotique et à l'équilibre isotopique (Epstein et al., 1951; Urey et al., 1951; Epstein et al., 1953; Weiner et Dove, 2003). Un effet vital peut, par exemple, concerner un rapport isotopique (Craig, 1953) ou un rapport chimique comme magnésium/calcium (Chave, 1954), ou strontium/calcium (Lowenstam, 1964) ou

encore le bore ainsi que ses isotopes (Rollion-Bard et al., 2003; Hönisch et al., 2004). L'identification et l'étude des effets vitaux chez les différents organismes calcifiants en fonction des différents traceurs géochimiques sont requis pour accéder fidèlement à des paramètres environnementaux comme la température de formation (McCrea, 1950), la composition isotopique en carbone du DIC des océans au cours du temps (Knoll et al., 1986) ou encore le pH des océans (Vengosh et al., 1991) : c'est le champ d'étude de la biogéochimie.

Nous allons définir la notion de fractionnement isotopique nécessaire à la définition des effets vitaux (Partie 1.2.1). Puis nous discuterons des effets vitaux observés pour les rapports isotopiques du carbone et de l'oxygène (Partie 1.2.2) pour ensuite nous concentrer sur le cas des coccolithes (Partie 1.2.3).

1.2.1 Notations et expressions des fractionnements isotopiques

Depuis Urey (1951), les compositions isotopiques stables (non radioactives) en carbone et en oxygène sont traditionnellement étudiées dans les carbonates. Les différents isotopes du carbone et de l'oxygène sont ^{12}C , ^{13}C pour le premier et ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O pour le second. Les isotopes légers sont les plus abondants, $^{12}\text{C} = 99\%$ et $^{16}\text{O} = 99,76\%$ contre $^{13}\text{C} = 1\%$, $^{17}\text{O} = 0,04\%$ et $^{18}\text{O} = 0,2\%$ (Rosman et Taylor, 1998).

La composition isotopique d'une molécule est définie comme le rapport du nombre d'atomes de l'isotope lourd sur le nombre d'atomes de l'isotope léger. Par exemple :

$$^{13}R = \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \text{ ou } ^{18}R = \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \quad [1. 1] \text{ et } [1. 2]$$

Lors de réactions chimiques, les isotopes peuvent être discriminés entre les molécules impliquées dans la réaction. Toute discrimination différentielle est appelée fractionnement isotopique. Si ce fractionnement suit les lois de la thermodynamique, on parle d'un fractionnement isotopique à l'équilibre. Dans tout autre cas, on parlera d'un fractionnement isotopique cinétique. Le fractionnement isotopique entre deux espèces A et B est noté α_{A-B} et est défini comme (Urey, 1947) :

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \quad [1. 3]$$

avec A et B deux espèces chimiques (par exemple la calcite et l'eau). α étant souvent très proche de 1, on exprime couramment les fractionnements avec le symbole Δ équivalent à :

$$\Delta_{A-B} = 1000 \ln(\alpha_{A-B}) \quad [1. 4]$$

Les compositions isotopiques sont communément exprimées avec la notation δ en ‰ [1. 5]. Le δ correspond au rapport des concentrations de l'isotope lourd sur l'isotope léger dans l'échantillon normalisé à ce même rapport mesuré dans un standard.

$$\delta^{13}C = \left(\frac{\left(\frac{^{13}R}{^{12}R} \right)_{\text{éch.}}}{\left(\frac{^{13}R}{^{12}R} \right)_{\text{std.}}} - 1 \right) \times 1000 \quad \text{ou} \quad \delta^{18}O = \left(\frac{\left(\frac{^{18}R}{^{16}R} \right)_{\text{éch.}}}{\left(\frac{^{18}R}{^{16}R} \right)_{\text{std.}}} - 1 \right) \times 1000 \quad [1. 5] \text{ et } [1. 6]$$

Le standard international pour le $\delta^{13}C$ et le $\delta^{18}O$ des carbonates est le Vienna Pee-Dee Belemnite (VPDB) (Craig, 1957). Le standard international pour le $\delta^{18}O$ de l'eau est le Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) (Craig, 1961). Les données de $\delta^{18}O$ peuvent s'exprimer dans deux échelles différentes (VPDB et VSMOW) pour des raisons historiques. Dans les années 50, un standard « eau » a été mis en place pour mesurer les $\delta^{18}O$ des eaux et un standard carbonate pour mesurer les $\delta^{18}O$ des minéraux et carbonates des roches. La conversion entre ces deux échelles se fait par la relation suivante (Coplen et al., 2002) :

$$\delta^{18}O (\text{‰}, \text{VSMOW}) = 1,03091 \times \delta^{18}O (\text{‰}, \text{VPDB}) + 30,91 \quad [1. 7]$$

α et Δ peuvent alors s'exprimer en fonction des δ :

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} = \frac{(1000 + \delta_A)}{(1000 + \delta_B)} \quad [1. 8]$$

$$\Delta_{A-B} = 1000 \ln(\alpha_{A-B}) = \ln \left(1 + \frac{\delta_A}{1000} \right) - \ln \left(1 + \frac{\delta_B}{1000} \right) \approx \delta_A - \delta_B \quad [1. 9]$$

avec l'approximation $\ln(1+x) \approx x$.

1.2.2 Les effets vitaux des isotopes du carbone et de l'oxygène des biocarbonates

Un grand nombre de biocarbonates présente des effets vitaux en carbone et/ou en oxygène (Swart, 1983; Wefer et Berger, 1991; Weiner et Dove, 2003; Ziveri et al., 2003). Ceci signifie qu'il existe un écart entre le $\delta^{13}C$ ou le $\delta^{18}O$ du carbonate organique et le $\delta^{13}C$ ou le $\delta^{18}O$ de la calcite inorganique à l'équilibre ayant précipitée dans les mêmes

conditions que le biocarbonate (Figure 1. 3). Cependant, le fait d'observer des déséquilibres isotopiques ne signifie pas forcément que le minéral ait précipité en déséquilibre avec son milieu. Il peut en effet avoir précipité à l'équilibre avec son milieu interne, qui est différent du milieu externe car modifié par l'organisme (Weiner et Dove, 2003). Dans ce cas, le carbonate peut avoir précipité à l'équilibre isotopique avec son milieu mais un déséquilibre isotopique apparent est observé entre le carbonate et le milieu extérieur (non modifié par l'organisme). Les effets vitaux ont été définis en comparant les caractéristiques du carbonate produit par un organisme aux caractéristiques du milieu extérieur à cet organisme, car dans la grande majorité des cas, il est pour l'heure impossible d'avoir directement accès aux caractéristiques du fluide interne à l'origine de la biominéralisation.

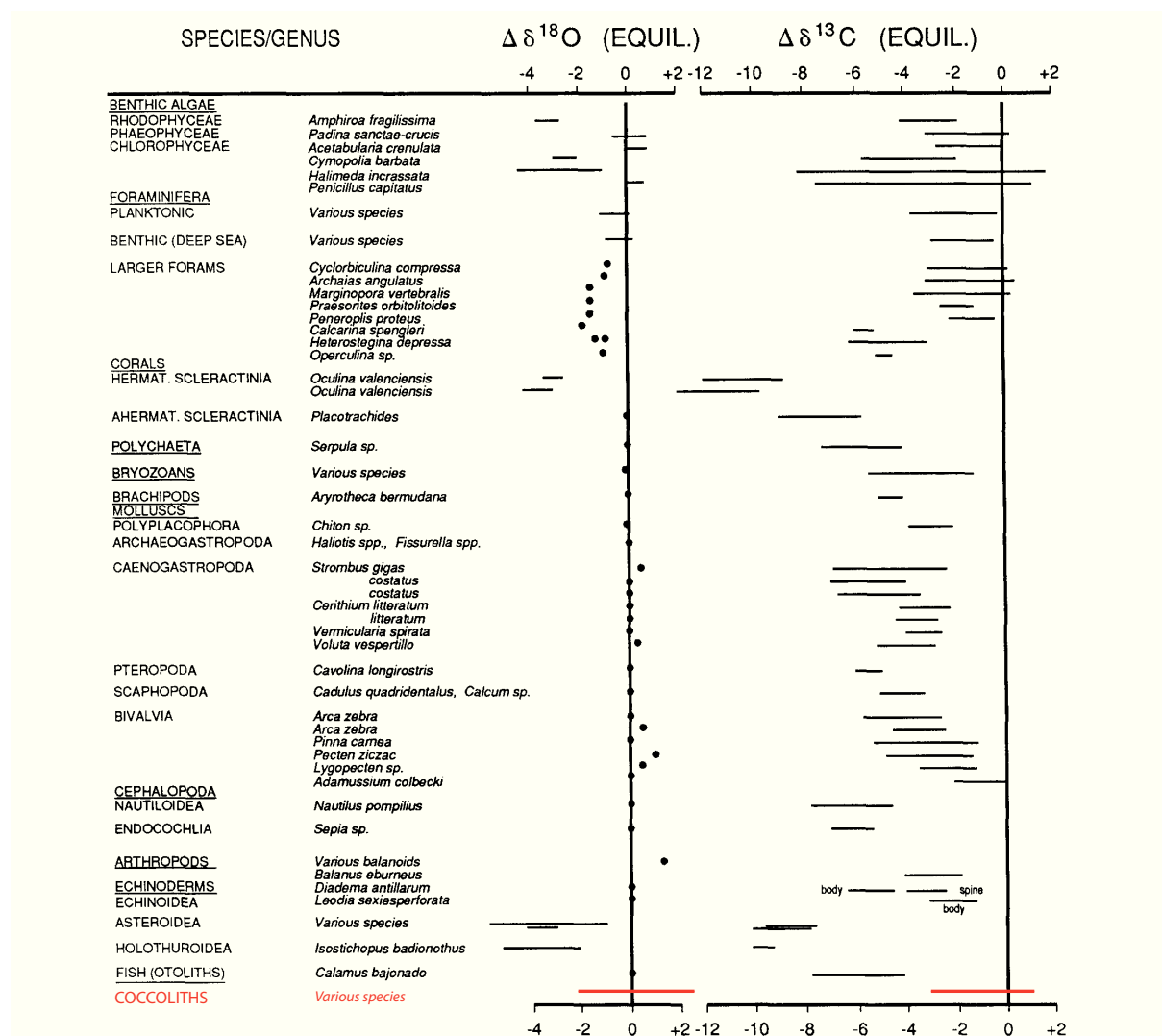


Figure 1. 3 : Compilation non exhaustive des compositions isotopiques en carbone et en oxygène de divers biocarbonates. $\Delta\delta^{18}\text{O} = \delta^{18}\text{O}_{\text{biocarbonate}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{équilibre}}$. $\Delta\delta^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{C}_{\text{biocarbonate}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{équilibre}}$. Lorsque la valeur de $\Delta\delta^{18}\text{O}$ (ou de $\Delta\delta^{13}\text{C}$) est nulle, le carbonate précipité est à l'équilibre isotopique en oxygène (ou en carbone). Figure modifiée depuis Wefer and Berger (1991).

La Figure 1. 3 montre que les compositions isotopiques en carbone et en oxygène ne sont pas toujours affectées conjointement (que ce soit en terme de sens et/ou d'amplitude) : par exemple les bivalves présentent, en fonction des espèces, des $\delta^{13}\text{C}$ inférieurs à une calcite à l'équilibre, mais des $\delta^{18}\text{O}$ supérieurs ou égaux à une calcite à l'équilibre. Les processus responsables des effets vitaux en carbone et en oxygène (sujets de nombreuses études théoriques, expérimentales et empiriques) peuvent être différents et/ou multiples :

- La photosynthèse modifie le $\delta^{13}\text{C}$ du DIC dans la cellule car cette réaction métabolique prélève préférentiellement du $^{12}\text{CO}_2$ enrichissant le DIC en ^{13}C (Farquhar et al., 1989). Le carbonate qui précipite à partir du DIC résiduel sera donc enrichi en ^{13}C (Vogel, 1980; Swart, 1983; McConnaughey, 1989a; McConnaughey, 1989b; McConnaughey et al., 1997).
- La respiration produit un CO_2 enrichi en ^{12}C par rapport au CO_2 de l'eau de mer (Grossman, 1987). Une proportion variable du CO_2 produit par respiration peut participer à la carbonatation (McConnaughey et al., 1997; Furla et al., 2000) produisant un carbonate avec un $\delta^{13}\text{C}$ plus négatif que la valeur d'équilibre (Auclair et al., 2003).
- L'hydratation ou l'hydroxylation du CO_2 est une source de fractionnement cinétique des isotopes du carbone et de l'oxygène (McConnaughey, 1989b; Adkins et al., 2003; Auclair et al., 2003).
- Les variations de pH modifient l'équilibre entre les espèces du DIC (Figure 1. 5) modifiant la composition isotopique du carbonate, phénomène appelé le « carbonate ion effect » chez les foraminifères (McCrea, 1950; Spero et al., 1997; Zeebe, 1999; Rollion-Bard et al., 2003).
- Des taux de précipitation rapides peuvent entraîner des fractionnements cinétiques favorisant les isotopes légers du carbone et de l'oxygène (Auclair et al., 2003; Gabitov et al., 2012).

La grande variabilité des effets vitaux observés en fonction des espèces montre l'importance de leur quantification pour l'utilisation du thermomètre $\delta^{18}\text{O}$.

1.2.3 Les effets vitaux des isotopes du carbone et de l'oxygène des coccolithes

Les coccolithes présentent des effets vitaux pour les isotopes du carbone et de l'oxygène très variables en fonction des espèces. Les effets vitaux pour les isotopes du

carbone sont propres à chaque espèce de coccolithes et pourraient dépendre du rapport entre la production de carbone organique et inorganique par la cellule (Hermoso, 2014), car la photosynthèse et la calcification utilisent le même réservoir intracellulaire de DIC. La photosynthèse prélevant préférentiellement le ^{12}C dans le réservoir de DIC (Popp et al., 1998), le $\delta^{13}\text{C}$ de celui-ci va progressivement augmenter via une distillation de Rayleigh. Le $\delta^{13}\text{C}$ des coccolithes va donc dépendre du rapport entre la production de carbone organique et de carbone inorganique par la cellule.

Les effets vitaux des isotopes de l'oxygène sont également propres à chaque espèce (Figure 1. 4). Ils ont été classés en trois groupes (Dudley et al., 1986) : un groupe « lourd » présentant une composition enrichie en ^{18}O , un groupe à l'équilibre isotopique et un groupe « léger » appauvri en ^{18}O (Figure 1. 4). Ces effets vitaux peuvent avoir différentes origines : la source du DIC (CO_2 ou HCO_3^-) assimilé par les cellules, le temps de résidence du DIC dans la cellule entre l'assimilation et la fixation que nous développerons dans la Partie 1.3.2 ou encore la vitesse de calcification dont nous reparlerons dans la Partie 1.3.3. Sur la base des compositions isotopiques en oxygène, nous avons choisi quatre espèces de coccolithes que nous étudierons dans cette thèse : deux espèces appartenant au groupe lourd (*Emiliania huxleyi* ; effet vital $\approx +2\text{‰}$ et *Gephyrocapsa oceanica* ; effet vital $\approx +1,5\text{‰}$), une espèce appartenant au groupe à l'équilibre isotopique (*Coccolithus pelagicus* ; effet vital $\approx 0\text{‰}$) et une espèce appartenant au groupe léger (*Calcidiscus leptoporus* ; effet vital $\approx -1\text{‰}$) (groupes définis par rapport à la référence de Kim et O'Neil (1997)). Ces choix vont nous permettre de balayer l'intégralité du spectre des compositions isotopiques en oxygène et de discuter des différentes hypothèses concernant leurs origines en comparant le $\delta^{18}\text{O}$ et le Δ_{47} enregistrés par les coccolithes produits par ces espèces.

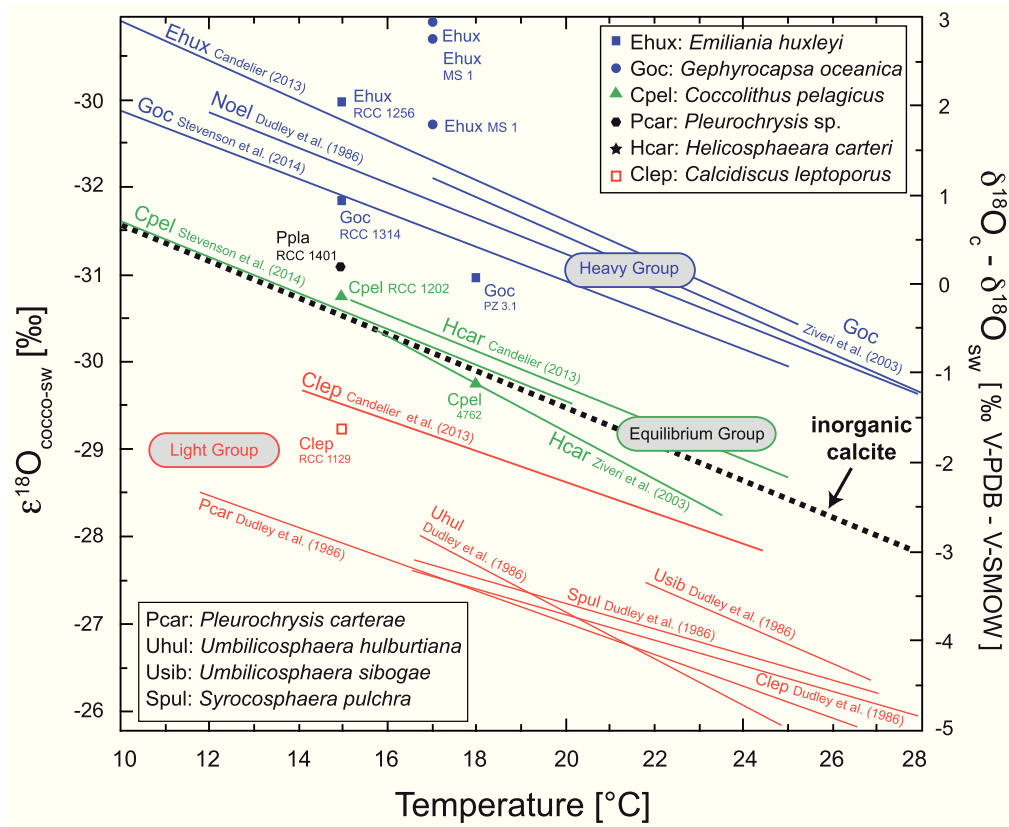


Figure 1. 4 : Effets vitaux en oxygène ($\epsilon^{18}\text{O}$ ou $\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_{sw}$) en fonction de la température de croissance pour différentes espèces de coccolithes. Figure issue de Hermoso, 2014 (compilation à partir des études de Dudley et al., 1986; Ziveri et al., 2003; Rickaby et al., 2010; Candelier, 2013; Candelier et al., 2013; Hermoso et al., 2014; Stevenson et al., 2014).

La quantification des effets vitaux repose sur la connaissance de la composition isotopique de la calcite inorganique à l'équilibre. Bien que largement étudiés, les fractionnements à l'équilibre entre l'eau et la calcite inorganique font toujours débat aujourd'hui. L'ensemble des effets vitaux présentés ci-dessus a été défini à partir du référentiel d'équilibre de Kim et O'Neil (1997). Or, des études plus récentes comme Watkins et al. (2013) démontrent que les échantillons synthétisés Kim et O'Neil (1997) présentent un effet cinétique (voir Partie 1.3.3).

1.3 La calcite à l'équilibre

Nous allons dans un premier temps définir le système carbonate dans son ensemble, système dont fait partie la calcite dans le système CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} et CaCO_3 . Ensuite, nous présenterons quels sont les $\delta^{13}\text{C}$ et les $\delta^{18}\text{O}$ des différentes molécules de ce système

carbonate. Et enfin, nous discuterons du débat existant autour de la composition isotopique en oxygène de la calcite inorganique à l'équilibre.

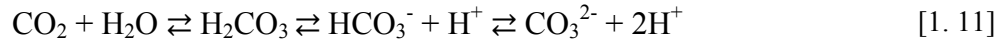
1.3.1 Définition du système carbonate

Le système carbonate comprend le carbone inorganique dissous et les carbonates solides.

Le carbone inorganique dissous (DIC pour « dissolved inorganic carbon ») est composé du dioxyde de carbone aqueux (CO_2), de l'ion bicarbonate (HCO_3^-) et de l'ion carbonate (CO_3^{2-}), l'acide carbonique étant négligé .

$$\text{DIC} = \Sigma \text{CO}_2 = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad [1. 10]$$

Ces différentes espèces équilibrent leurs oxygènes avec l'eau (H_2O) et leurs produits de dissociation (OH^- et H^+) [1. 11]. Le système carbonate en milieu aqueux comprend donc toutes les espèces suivantes : CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_2O , OH^- et H^+ .



Les proportions entre les différentes espèces du DIC sont contrôlées en premier lieu par le pH, puis dans un deuxième temps par la température, la salinité et la pression (Figure 1. 5) (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001).

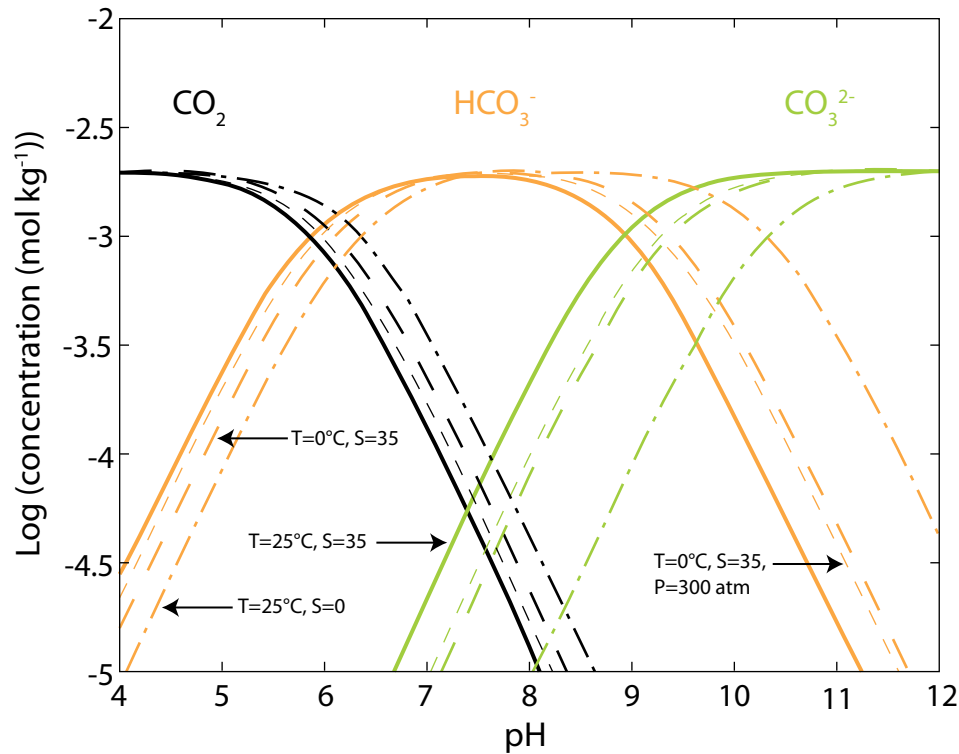


Figure 1. 5 : Prédominance des différentes espèces du DIC en fonction du pH (courbe pleine), avec en plus les effets de la température, de la salinité et de la pression sur cette répartition (courbes en tiret). Le cas de référence choisi est : $T=25^{\circ}\text{C}$, $S=35$ et $P=1\text{ atm}$ (courbe pleine). (Figure de Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001).

Les carbonates se forment par précipitation de l'ion carbonate (CO_3^{2-}) avec un cation divalent, principalement le calcium (Ca^{2+}), le magnésium (Mg^{2+}), le fer (Fe^{2+}) ou le strontium (Sr^{2+}). Les principaux carbonates formés sont la calcite ou l'aragonite (CaCO_3), la magnésite (MgCO_3) et la sidérite (FeCO_3). D'autres carbonates sont des solutions solides entre plusieurs pôles de cations comme la dolomite ($\text{Ca}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{CO}_3$). Dans le cas des coccolithes, le carbonate formé correspond à de la calcite.

Nous avons choisi d'illustrer la précipitation des carbonates avec l'exemple de la calcite :



L'indice de saturation Ω est défini suivant l'équation [1. 13] et indique si un environnement est thermodynamiquement favorable à la précipitation de carbonates. Si Ω est supérieur à 1, la précipitation est thermodynamiquement favorable.

$$\Omega_{calcite} = \frac{[CO_3^{2-}] \times [Ca^{2+}]}{k_{Ca}} \quad [1. 13]$$

Avec k_{Ca} le produit de solubilité et $[ion]$, les activités des ions dans la solution. Le produit de solubilité est défini comme :

$$k_{Ca} = [CO_3^{2-}]_{eq} \times [Ca^{2+}]_{eq} \quad [1. 14]$$

Les océans de surface sont sursaturés vis à vis de la calcite et de l'aragonite ($\Omega_{calcite} = 4,8$ et $\Omega_{aragonite} = 3,2$; Ridgwell and Zeebe, 2005). Cependant, la précipitation spontanée de carbonate dans la colonne d'eau n'est pas observée (Arvidson et Morse, 2014), sauf lors de phénomènes de « whiting » (Macintyre et Reid, 1992; Milliman et al., 1993). En effet, l'étape de nucléation nécessite un niveau de sursaturation beaucoup plus élevé pour être initiée ($\Omega \geq 20-25$; Morse and He, 1993). Pour cette raison, la précipitation de carbonate est majoritairement associée à l'activité d'organismes vivants comme les coccolithophoridés, les foraminifères, les coraux, les ptéropodes ou encore les mollusques. Ces organismes sont capables, en modifiant leur milieu interne ou externe local, de créer des conditions favorables à la nucléation de carbonates.

1.3.2 $\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$ du système carbonate

Chaque espèce du système carbonate possède sa propre composition d'équilibre en $\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$. La détermination des compositions isotopiques en carbone et en oxygène des différentes espèces du système carbonate fait l'objet de nombreuses études car leurs compositions varient en fonction de plusieurs paramètres (e.g., la température, le pH, la vitesse de précipitation, de temps de rééquilibration, la structure cristalline et la composition chimique qui modifient la configuration électronique du groupement CO_3^{2-} ; Zeebe et Wolf-Gladrow (2001)).

Le $\delta^{13}C$ des différentes espèces du système carbonate à l'équilibre isotopique dépend de la température (Figure 1. 6). Le temps nécessaire pour que ces différentes espèces atteignent l'équilibre isotopique en carbone est rapide, de 20 à 200 secondes (Uzdowski, 1982; Zhang et al., 1995).

Les coccolithophoridés pompent principalement du CO_2 dans le milieu extérieur comme source de leur DIC interne. Pour un $\delta^{13}C$ du CO_2 à -9‰ (Figure 1. 6), si l'intégralité de ce CO_2 est utilisé pour la calcification des coccolithes, ces derniers

devraient enregistrer un $\delta^{13}\text{C}$ de -8‰ (fractionnement des isotopes du carbone de $+1\text{‰}$ entre le DIC et le carbonate à l'équilibre ; Romanek et al., 1992). En réalité, les coccolithes n'enregistrent jamais cette valeur à cause d'une distillation de Rayleigh induit par la Rubisco, l'enzyme réalisant la photosynthèse, qui prélève préférentiellement les isotopes légers au sein du DIC. Le $\delta^{13}\text{C}$ des coccolithes est donc dépendant du rapport entre production de carbone organique et production de carbone inorganique. Par exemple, les coccolithes des espèces comme *Emiliania huxleyi* ou *Gephyrocapsa oceanica* ont un $\delta^{13}\text{C}$ supérieurs aux coccolithes des espèces comme *Coccolithus pelagicus* ou *Calcidiscus leptoporus* car les premières produisent plus de matière organique.

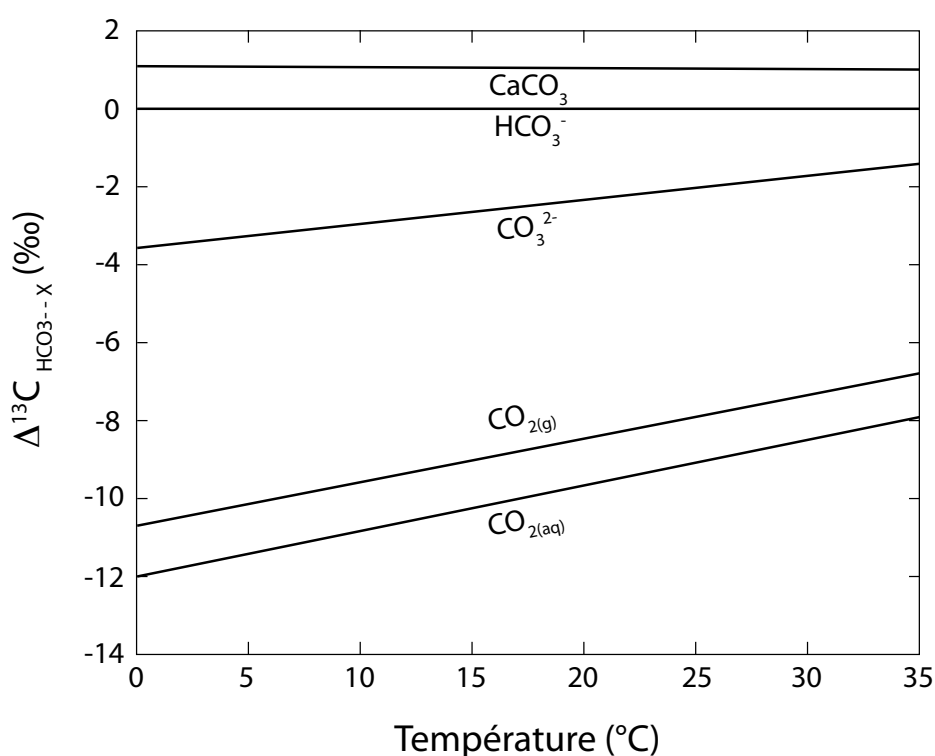


Figure 1. 6 : Fractionnements isotopiques du carbone au sein du système carbonate en fonction de la température normalisés à la valeur du HCO_3^- . Les valeurs de fractionnements représentées dans cette figure sont issues de l'étude expérimentale de Zhang et al. (1995) pour les différentes espèces du DIC et l'étude expérimentale de Romanek et al. (1992) pour la calcite. Les différents fractionnements déterminés par la communauté pour ces espèces ne sont pas représentés. Figure issue de Zeebe et Wolf-Gladrow (2001) modifiée par Thaler (2014).

Les valeurs des fractionnements isotopiques en oxygène à l'équilibre entre les différentes espèces du DIC dépendent en premier lieu de la température (dépendance représentée Figure 1. 7) et dans un deuxième temps du taux de précipitation, de la spéciation du DIC et de la salinité de la solution (O'Neil et al., 1969; Kim et O'Neil, 1997; Beck et al., 2005; Coplen, 2007; Zeebe, 2007; Dietzel et al., 2009; Gabitov et al., 2012;

Watkins et al., 2013). Ces valeurs sont encore débattues aujourd'hui notamment à cause de la difficulté à déterminer si l'équilibre isotopique a été atteint lors des expériences de précipitation.

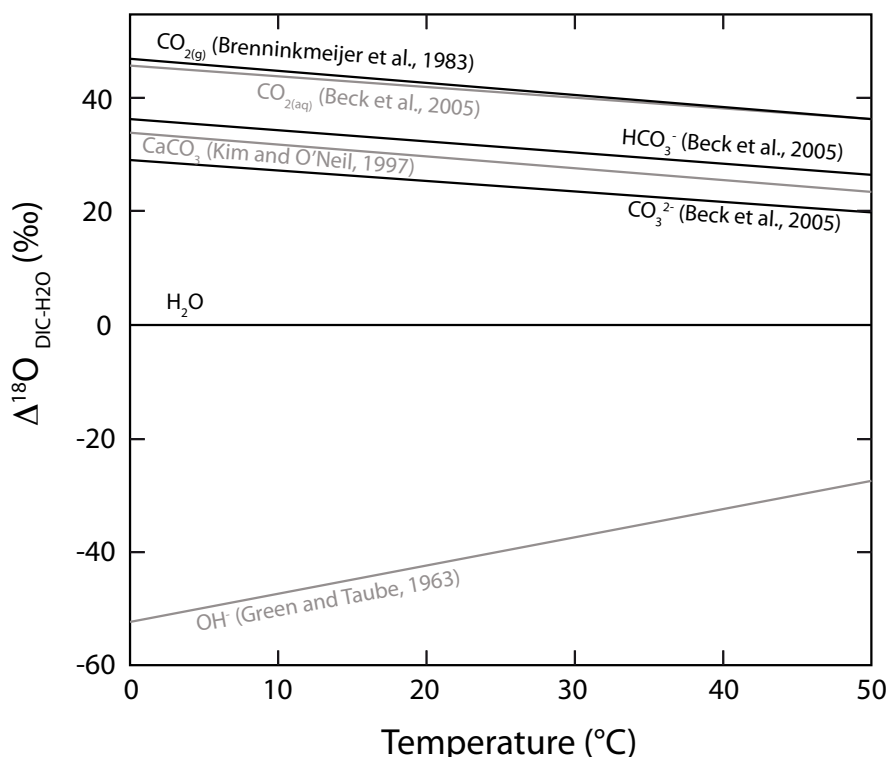


Figure 1. 7 : Valeurs des fractionnements isotopiques de l'oxygène ($\Delta^{18}\text{O}$) entre les différentes espèces de DIC et l'eau (Green et Taube, 1963; Brenninkmeijer et al., 1983; Kim et O'Neil, 1997; Beck et al., 2005). Pour le fractionnement entre l'eau et les carbonates solides, seule la valeur de Kim et O'Neil (1997) est représentée bien qu'il existe dans la littérature d'autres valeurs pour ce fractionnement (e.g. O'Neil et al., 1969; Kim and O'Neil, 1997; Coplen, 2007; Dietzel et al., 2009; Gabitov et al., 2012; Watkins et al., 2013). Figure issue de Thaler (2014).

Si la précipitation de carbonate intervient avant que le temps nécessaire à la rééquilibration isotopique du $\text{CO}_2 - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ à la température du milieu se soit écoulé, le carbonate enregistrera le déséquilibre isotopique présent au sein du DIC. Les différentes espèces du DIC mettent par exemple, pour un pH de 8.2, 9h à 25 °C ou 88h à 5 °C (Watkins et al., 2013) pour s'équilibrer isotopiquement avec l'oxygène de l'eau. En cas de déséquilibre, une signature héritée du CO_2 serait marquée par un enrichissement en ^{18}O (Figure 1. 7). Ce processus est l'une des hypothèses envisagées pour expliquer les effets vitaux des isotopes de l'oxygène du groupe lourd comme par exemple les espèces étudiées *Emiliania huxleyi* et *Gephyrocapsa oceanica* (Hermoso et al., 2016b). A l'inverse, une

signature héritée du CO_3^{2-} serait marquée par un appauvrissement en ^{18}O (Figure 1. 7). Ce processus est l'une des hypothèses envisagées pour expliquer les effets vitaux des isotopes de l'oxygène du groupe léger comme par exemple l'espèce étudiée *Calcidiscus leptoporus* même si son origine reste peu probable (Ziveri et al., 2012) puisqu'aucun transporteur d'ion carbonate (CO_3^{2-}) n'a été observé chez les coccolithes.

1.3.3 $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite à l'équilibre

La valeur du fractionnement entre la calcite et l'eau ($\alpha_{\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}}$) est particulièrement débattue dans la littérature (Figure 1. 8 ; e.g. O'Neil et al., 1969; Kim and O'Neil, 1997; Coplen, 2007; Dietzel et al., 2009; Gabitov et al., 2012; Watkins et al., 2013).

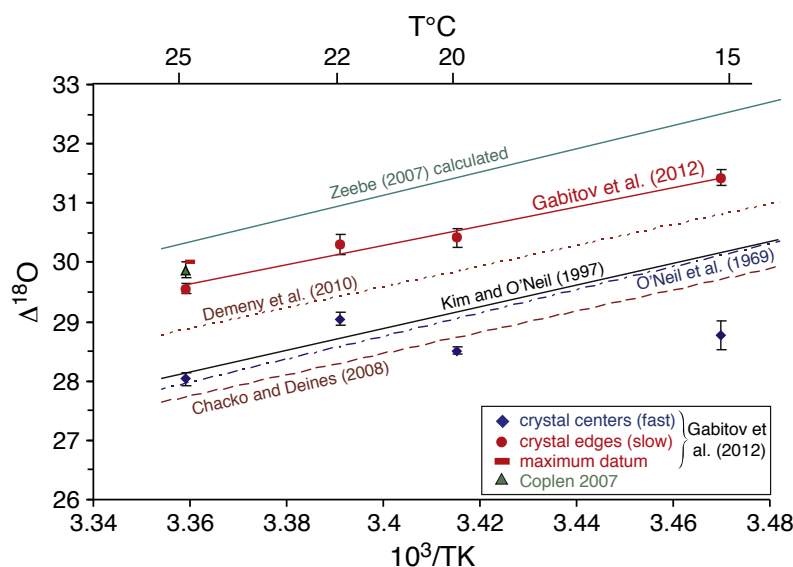


Figure 1. 8 : Fractionnement en oxygène entre la calcite et l'eau en fonction de la température en fonction de différents auteurs. $\Delta^{18}\text{O} = 1000 \times \ln(\alpha^{18}\text{O})$ avec $\alpha^{18}\text{O} = (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{calcite}} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{fluide}}$. (Figure issue de Gabitov et al., 2012)

Ce fractionnement dépend de la température, du pH et du taux de croissance du carbonate (Figure 1. 8 ; Kim et O'Neil, 1997; Gabitov et al., 2012). La dépendance du fractionnement $\alpha_{\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}}$ au taux de croissance du carbonate a par la suite été modélisée (Figure 1. 9 ; Watkins et al., 2013) puis vérifié expérimentalement (Figure 1. 9 ; Watkins et al., 2014). Les divergences entre les calibrations $\alpha_{\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}} - T$ observées Figure 1. 8 doivent alors s'expliquer soit par un déséquilibre isotopique au sein du DIC par rapport à une température et un pH donné, soit par un effet cinétique dépendant du taux de croissance, soit par un mélange des deux processus. En partant d'un DIC à l'équilibre

isotopique, Watkins et al. (2013) définissent une limite « équilibre » pour un taux de croissance très lent et une limite « cinétique » pour un taux de croissance très rapide. Un fractionnement cinétique intervenant au moment de la précipitation provoquerait un appauvrissement en ^{18}O par rapport à l'équilibre (Figure 1. 9 ; Gabitov et al., 2012). Ce processus est une hypothèse alternative à celle d'une signature héritée du CO_3^{2-} , favorisée pour expliquer les effets vitaux des isotopes de l'oxygène du groupe léger comme par exemple l'espèce étudiée *Calcidiscus leptoporus* (Hermoso, 2014).

La gamme des taux de croissance expérimentaux observés est affectée par des effets cinétiques (Figure 1. 9) posant la question de la référence pour la calcite inorganique à considérer. Dans cette thèse, nous avons choisi de travailler avec le fractionnement déterminé par Kim et O'Neil (1997) car cette référence est classiquement utilisée pour définir des effets vitaux en oxygène pour les biocarbonates et en paléocéanographie (Bemis et al., 1998; Ziveri et al., 2003; Candelier et al., 2013; Stevenson et al., 2014; Hermoso, 2015). Nous utiliserons le terme de calcite inorganique pour faire référence au fractionnement déterminé par Kim et O'Neil (1997) qui serait, d'après Watkins et al. (2013), différent de la calcite inorganique à l'équilibre.

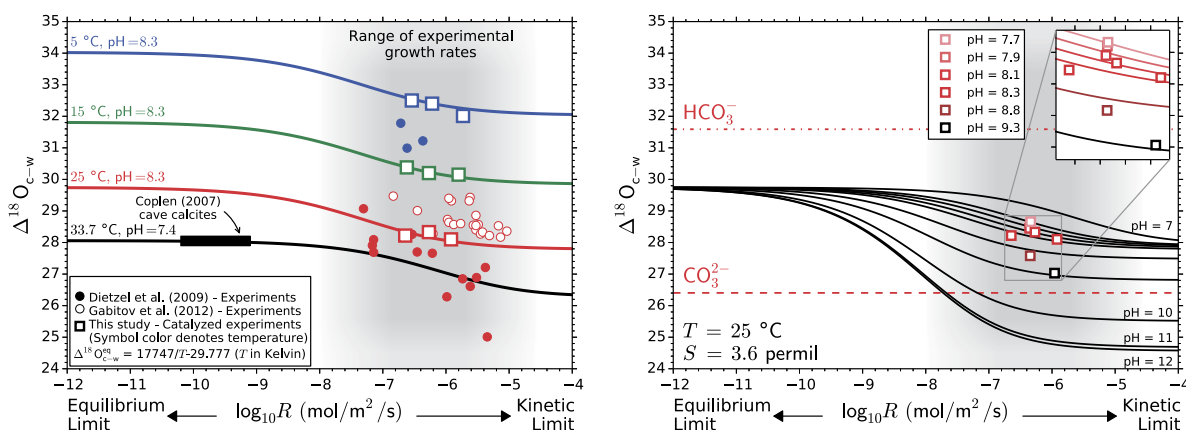


Figure 1. 9 : Fractionnement en oxygène entre la calcite et l'eau en fonction du taux de croissance de la calcite pour différentes températures à gauche et différents pH à droite. $\Delta^{18}\text{O} = 1000 \times \ln(\alpha^{18}\text{O})$ avec $\alpha^{18}\text{O} = (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{calcite}} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{fluide}}$. Modèle de Watkins et al. (2013). Données expérimentales (carrés) de Watkins et al. (2014). (Figure issue de Watkins et al., 2014)

1.4 La thermométrie Δ_{47} des clumped isotopes des carbonates : état de l'art

Nous présentons dans cette partie un état des connaissances sur le thermomètre Δ_{47} en 2017 et ses limites actuelles. Nous commençons par présenter le principe de ce

thermomètre ainsi que la notation Δ_i (partie 1.4.1). Nous exposons ensuite l'état des connaissances quant aux calibrations entre le Δ_{47} et la température de précipitation dans différents carbonates biogéniques et inorganiques (partie 1.4.2). Ensuite, nous présentons un bilan des connaissances sur le Δ_{47} des différentes espèces du DIC (partie 1.4.3) (comme nous venons de le voir pour le $\delta^{13}\text{C}$ et le $\delta^{18}\text{O}$), et les effets vitaux observés pour le Δ_{47} sur certains biocarbonates (partie 1.4.4). Finalement nous exposons des spécificités du Δ_{47} vis-à-vis des processus de mélange (qui ne sont pas linéaires) (partie 1.4.5) ou de modification post-dépôt par diffusion à l'état solide (partie 1.4.6).

1.4.1 Principes et définition de la notation Δ_i

La thermométrie des clumped isotopes est basée sur la préférence thermodynamique de deux isotopes lourds à se lier l'un à l'autre pour minimiser l'énergie des molécules dans le solide (Wang et al., 2004). Ce principe est ici d'abord illustré Figure 1. 10 avec l'exemple simple d'une liaison entre deux atomes d'hydrogène. L'atome d'hydrogène possède deux isotopes, ^1H et ^2D . ^1H étant l'isotope le plus abondant, les liaisons entre deux isotopes légers H-H sont les plus abondantes. La liaison entre deux isotopes lourds D-D (molécule de dihydrogène doublement substituée) a une fréquence de vibration plus lente et une énergie de liaison plus faible qu'une liaison entre un isotope lourd et un isotope léger (H-D) ou deux isotopes légers (H-H) (Figure 1. 12 ; Eiler, 2007).

La constante d'équilibre K_{eq} de la réaction de formation de D_2 [1. 15] dépend de la température du milieu (Figure 1. 11).



La molécule D_2 étant légèrement plus stable que la molécule HD (Figure 1. 10), à basse température, la formation de D_2 est favorisée (déplaçant l'équilibre de la réaction [1. 15] vers la droite) pour former le plus de liaisons de basse énergie possible. Inversement, à haute température, le milieu possède de l'énergie en excès et le système va tendre vers un état où les isotopes lourds se distribuent aléatoirement au sein des liaisons (Figure 1. 11), cette distribution aléatoire est également appelée distribution stochastique.

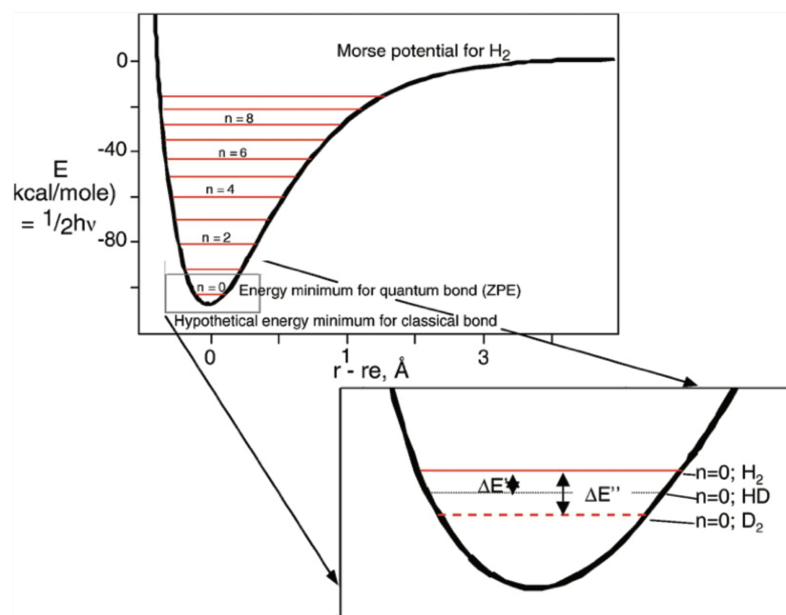


Figure 1. 10: Energie de liaison d'une molécule de dihydrogène (en kcal/mol) en fonction de la distance entre les deux atomes ($r - r_e$ en Å où r_e est la distance correspondant au minimum d'énergie de la liaison). Les lignes horizontales représentent les différents niveaux quantiques ($n = 0, 2, 4, \dots$) pour une liaison H-H. $\Delta E'$ = différence d'énergie quand $n=0$ entre H₂ et HD. $\Delta E''$ = différence d'énergie quand $n=0$ entre H₂ et D₂. $\Delta E''$ est légèrement supérieure à $2\Delta E'$. Cette légère différence rend H₂ + D₂ énergétiquement plus favorable que 2 HD. Figure issue de Eiler (2007).

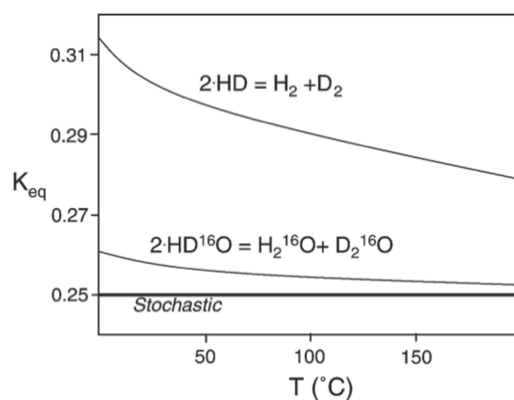
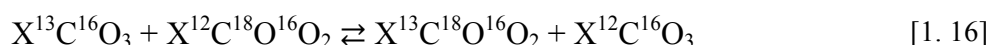


Figure 1. 11 : Relation entre la constante d'équilibre et la température pour l'équation [1. 15]. La ligne épaisse horizontale noire correspond à la valeur de la constante d'équilibre atteinte à très haute température dans les conditions où la répartition des isotopes au sein des liaisons est aléatoire (ou stochastique). A basse température, le K_{eq} est supérieur à sa valeur pour une distribution stochastique (qui est de 0,25 pour l'équation [1. 15]). Cela se traduit par une plus forte abondance des molécules doublement substituées (D₂ et D₂O) à basse température en comparaison avec leurs abondances lorsque la répartition des isotopes au sein des liaisons est aléatoire. Quand la température augmente, le K_{eq} se rapproche progressivement de sa valeur pour une distribution stochastique. Figure issue de Eiler (2007).

La thermométrie des « clumped isotopes » appliquée aux carbonates (également appelée thermométrie Δ_{47}) est l'outil le plus connu et le plus appliqué à ce jour de cette nouvelle discipline (Ghosh et al., 2006a; Schauble et al., 2006; Eiler, 2007). La formation préférentielle des liaisons $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ au sein des carbonates ($\text{X}^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$ avec X étant le plus communément Ca, Mg ou Fe) est régie par les mêmes principes thermodynamiques expliqués ci-dessus avec l'exemple simple des substitutions dans les molécules de dihydrogène. Pour les carbonates, la réaction d'échange est la suivante :



Comme illustré pour l'exemple du D-D, la constante d'équilibre de la réaction [1. 16] est dépendante de la température (Figure 1. 12 ; Schauble et al., 2006). Elle tend vers 1 à haute température (c'est-à-dire que les isotopes sont répartis aléatoirement au sein des liaisons) et augmente quand la température diminue (i.e., plus la température diminue, plus on favorise la formation de liaisons $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$).

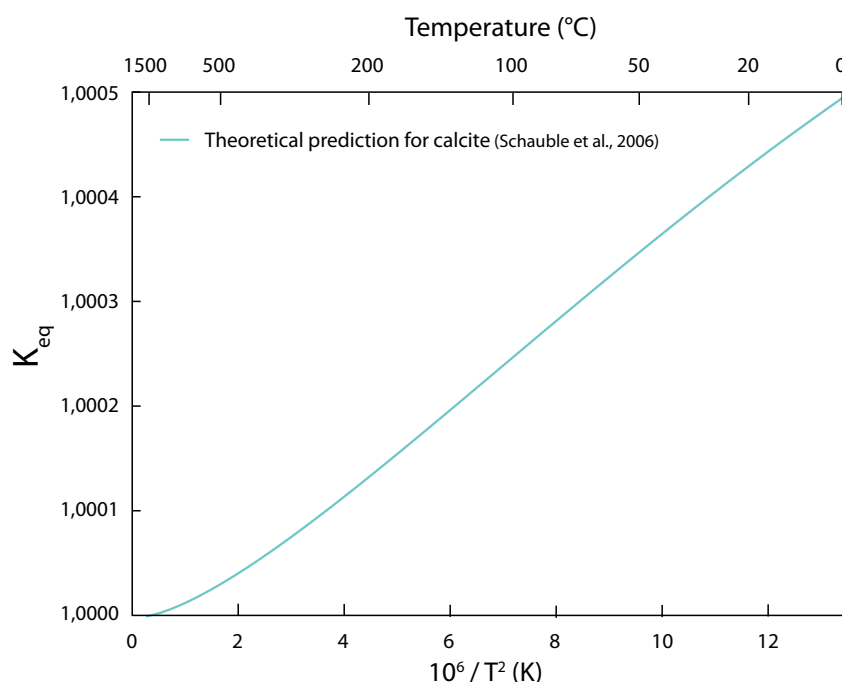
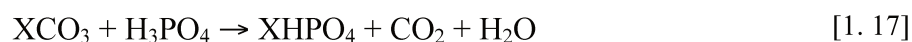


Figure 1. 12 : Evolution de la constante d'équilibre (K_{eq}) de l'équation [1. 16] en fonction de la température.

Le principal avantage de ce thermomètre quantitatif est que, contrairement à la thermométrie $\delta^{18}\text{O}$ ou Mg/Ca, il est interne au minéral de carbonate et ne dépend donc pas de la composition isotopique de l'eau dans laquelle les carbonates précipitent puisque

l'abondance des liaisons $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ dépend d'un équilibre thermodynamique interne au cristal de carbonate. Grâce à ces propriétés, ce thermomètre a connu un développement exponentiel depuis une dizaine d'année.

Il n'est toutefois pas possible de mesurer l'abondance des liaisons $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ directement dans le carbonate via les techniques analytiques existantes actuellement. Le nombre de liaisons $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ du carbonate se mesure alors à partir du nombre de liaisons du CO_2 extrait de ce carbonate lors de sa digestion à l'acide phosphorique (Figure 1. 13) suivant la réaction :



Cette réaction est conservative pour le carbone, c'est à dire qu'elle n'induit pas de fractionnement isotopique du carbone. A l'inverse, les isotopes de l'oxygène sont fractionnés puisqu'un atome d'oxygène est perdu lorsque le carbonate passe sous forme de CO_2 (Figure 1. 13). Ce fractionnement isotopique va donc automatiquement changer la proportion relative de liaison $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ présente dans le CO_2 (par rapport à leur proportion dans le carbonate). La quantification ce fractionnement a fait l'objet de plusieurs études (Guo et al., 2009; Katz, 2013; Müller et al., 2017b). Nous discuterons plus en détail de sa valeur partie 1.4.2.

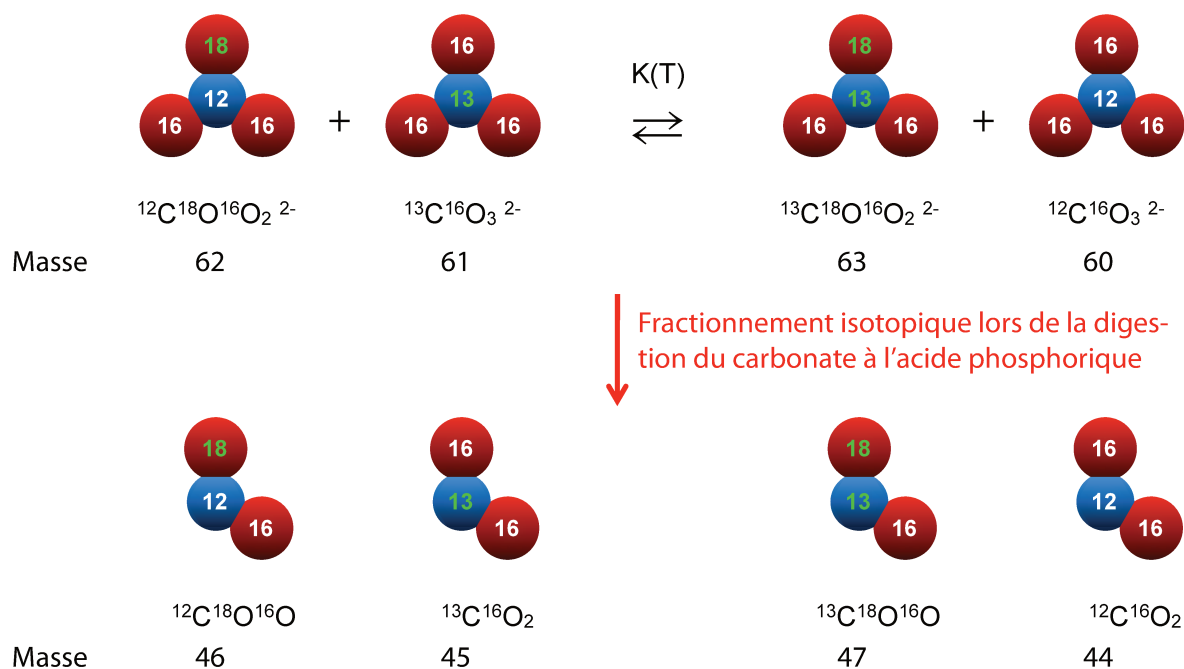


Figure 1. 13 : Masse des molécules de CO_3^{2-} et CO_2 possédant les isotopes 12 et 13 du carbone et 16 et 18 de l'oxygène.

La réaction de digestion du carbonate est réalisée à différentes températures (de 25 à 100°C) en fonction des techniques employées dans les différents laboratoires générant des données de Δ_{47} . Les valeurs du fractionnement isotopique du Δ_{47} entre le carbonate et le CO_2 ont été largement étudiées en fonction de la température de digestion (Guo et al., 2009; Passey et al., 2010; Henkes et al., 2013; Wacker et al., 2013; Defliese et al., 2015; Müller et al., 2017b). Nous détaillerons dans le chapitre suivant (Chapitre 2), la valeur utilisée dans ce manuscrit.

Le CO_2 possède 12 isotopologues dont les abondances relatives naturelles varient de ~ 1.6 ppb à $\sim 98.4\%$ (Tableau 1. 1).

Masse	Isotopologue	Abondance relative
CO_2		
44	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	98.40%
45	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$	1.11%
	$^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$	748 ppm
46	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	0.40%
	$^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$	8.4 ppm
	$^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$	0.142 ppm
47	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	44.4 ppm
	$^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	1.50 ppm
	$^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$	1.60 ppb
48	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$	3.96 ppm
	$^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	16.8 ppb
49	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$	44.5 ppb

Tableau 1. 1: Abondance stochastique des 12 isotopologues du CO_2 . Les abondances sont données pour un gaz ayant la composition du standard VSMOW pour les rapports $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et du standard VPDB pour le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. Table issue de Eiler (2007).

La géochimie des « clumped isotopes » utilise la notation Δ_i pour exprimer l'excès (ou la surabondance) des isotopologues de masse i dans une molécule ou un échantillon relativement à l'abondance de ce même isotopologue si l'échantillon avait une distribution stochastique. Par exemple, la notation Δ_{47} est utilisée pour le CO_2 car l'isotopologue d'intérêt, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, possède la masse 47 (Figure 1. 13). Les abondances des deux autres isotopologues $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{17}\text{O}$ et $^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$ de masse 47 sont considérées comme négligeables devant celle de l'isotopologue $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ (Tableau 1. 1). Sur le même principe, la notation Δ_{63} est utilisée pour les molécules comprenant un atome de carbone et trois atomes d'oxygène (par exemple : CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3 ou CaCO_3) et pour lesquelles l'objectif est de quantifier la surabondance de l'isotopologue $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ de masse 63 (Figure 1. 13).

Par exemple, le Δ_{63} peut être utilisé pour quantifier la surabondance de l'isotopologue $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ dans le carbonate par rapport à son abondance si les isotopes étaient répartis aléatoirement au sein des liaisons dans le minéral.

Les valeurs de Δ_{47} sont exprimées en ‰ (Figure 1. 14). Le Δ_{47} est défini comme suit :

$$\Delta_{47} = \left[\left(\frac{R^{47}}{R^{47*}} - 1 \right) \left(\frac{R^{46}}{R^{46*}} - 1 \right) \left(\frac{R^{45}}{R^{45*}} - 1 \right) \right] \times 1000 \quad [1. 18]$$

Où R^{47} , R^{46} , R^{45} sont respectivement les rapports de l'abondance des isotopologues de masse 47, 46 et 45 relativement à l'abondance de l'isotopologue de masse 44. R^{47*} , R^{46*} , R^{45*} sont ces mêmes rapports si l'échantillon avait une distribution aléatoire. Ils se calculent d'après les équations :

$$R^{45*} = R^{13} + 2 \times R^{17} \quad [1. 19]$$

$$R^{46*} = 2 \times R^{18} + 2 \times R^{13} \times R^{17} + (R^{17})^2 \quad [1. 20]$$

$$R^{47*} = 2 \times R^{13} \times R^{18} + 2 \times R^{17} \times R^{18} + R^{13} \times (R^{17})^2 \quad [1. 21]$$

Où R^{13} , R^{17} et R^{18} sont respectivement les rapports d'abondance $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de l'échantillon. R^{13} et R^{18} sont calculés à partir du $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ et du $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ mesurés de l'échantillon. Le R^{17} est calculé à partir du R^{18} en supposant que l'échantillon suit une relation de fractionnement dépendant de la masse entre R^{17} et R^{18} (par exemple, Santrock et al., 1985 ou Brand et al., 2010). On remarque avec ces équations que les rapports R^{47*} , R^{46*} et R^{45*} sont dépendants du $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ et du $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ de l'échantillon (Figure 1. 14).

De la même façon, le Δ_{48} et le Δ_{49} sont calculés comme suit :

$$\Delta_{48} = \left[\left(\frac{R^{48}}{R^{48*}} - 1 \right) - 2 \left(\frac{R^{46}}{R^{46*}} - 1 \right) \right] \times 1000 \quad [1. 22]$$

$$\Delta_{49} = \left[\left(\frac{R^{49}}{R^{49*}} - 1 \right) - 2 \left(\frac{R^{46}}{R^{46*}} - 1 \right) - \left(\frac{R^{45}}{R^{45*}} \right) \right] \times 1000 \quad [1. 23]$$

avec

$$R^{48*} = R^{12} \times (R^{18})^2 + 2 \times R^{13} \times R^{17} \times R^{18} \quad [1. 24]$$

$$R^{49*} = R^{13} \times (R^{18})^2 \quad [1. 25]$$

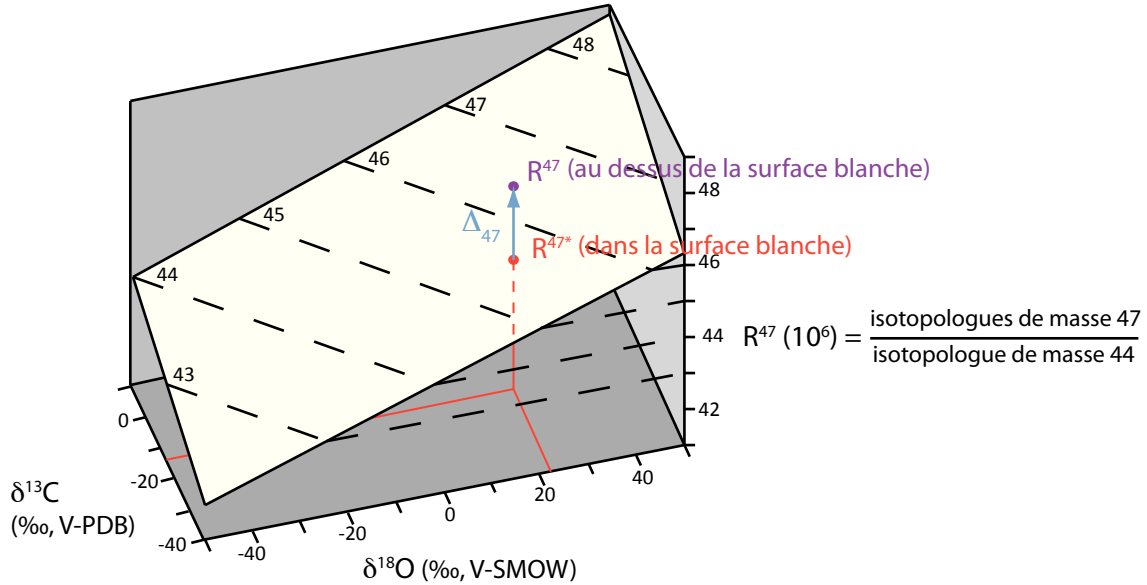


Figure 1. 14: Diagramme en trois dimensions représentant la mesure du Δ_{47} (flèche bleue) pour un échantillon de compositions isotopiques en carbone et oxygène données (ie., traits rouges ; $\delta^{13}\text{C}$ autour de -17‰ et $\delta^{18}\text{O}$ autour de 22‰). Le Δ_{47} représente l'écart entre le rapport R^{47} (en violet, rapport des isotopologues de masse 47 sur la masse 44) mesuré dans l'échantillon et le R^{47*} prédit pour une distribution aléatoire (en rouge) pour les $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ en question. Le surface blanche représente la distribution stochastique R^{47*} pour tous $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ et les lignes en tiret représentent les graduations du R^{47*} . Figure modifiée de Eiler and Schauble (2004).

1.4.2 Calibrations expérimentales $\Delta_{47} - 1/T^2$ et définition du $\Delta_{47}^{\text{équilibre}}$ ou $\Delta_{47}^{\text{inorganique}}$

Ces dix dernières années, de nombreuses études ont expérimentalement défini la relation $\Delta_{47} - 1/T^2$ pour différents carbonates (Figure 1. 15). Ces études couvrent une large gamme de température de -1 à 350 °C (Figure 1. 15, panel a.), la plupart des études s'étant focalisées sur la gamme 0-50 °C (Figure 1. 15, panel b.). Ces études couvrent également une grande diversité de carbonates :

- calcites inorganiques (Ghosh et al., 2006a; Dennis et Schrag, 2010; Zaarur et al., 2013; Tang et al., 2014; Defliese et al., 2015; Kluge et al., 2015; Tripathi et al., 2015; Kelson et al., 2017)
- aragonites inorganiques (Defliese et al., 2015)
- dolomites inorganiques (Winkelstern et al., 2016; Bonifacie et al., 2017)
- sidérites inorganiques (Fernandez et al., 2014)

- travertins calcitiques et aragonitiques (Kele et al., 2015)
- apatites (Eagle et al., 2010; Wacker et al., 2016)
- otolithes (Ghosh et al., 2007)
- coraux (Thiagarajan et al., 2011; Saenger et al., 2012; Spooner et al., 2016)
- bivalves, brachiopodes et mollusques (Eagle et al., 2013; Henkes et al., 2013; Came et al., 2014; Douglas et al., 2014)
- foraminifères et coccolithes (Tripathi et al., 2010; Grauel et al., 2013)
- mélange des précédentes catégories (Wacker et al., 2014).

Pour une même température de formation, les données de calibration Δ_{47} publiées à ce jour sont très dispersées (jusqu'à 100 ppm aux basses températures ; Figure 1. 15). Cette dispersion subsiste même sans prendre en compte certains coraux, considérés comme précipitant hors équilibre isotopique en Δ_{47} (Saenger et al., 2012; Spooner et al., 2016). A titre d'exemple, pour une température de formation de 25°C, nous observons une variation des données de Δ_{47} de plus de 60-70 ppm correspondant à une incertitude sur la température supérieure à $\pm 15^\circ\text{C}$.

Plusieurs hypothèses ont été discutées par la communauté pour expliquer cette dispersion : i/ les différentes méthodes utilisées pour les précipitations des minéraux (Kelson et al., 2017) ; ii/ la structure ou la composition des minéraux (Bonifacie et al., 2017) ; iii/ le protocole d'acquisition des données avec par exemple la température de digestion des carbonates à l'acide phosphorique, la taille des échantillons, la préparation de l'acide phosphorique, la méthode de purification du CO_2 (Henkes et al., 2013; Wacker et al., 2013; Defliese et al., 2015; Bonifacie et al., 2017; Kelson et al., 2017) ; iv/ traitement des données *a posteriori* incluant le choix des paramètres corrigeant les interférences du ^{17}O sur le $\delta^{13}\text{C}$ (paramètre de Santrock et al., 1985 ou de Brand et al., 2010), la justesse (i.e. « accuracy » en anglais) et la stabilité des référentiels construits pour corriger des effets de non-linéarité et de fragmentation/recombinaison dans la source (e.g. Daëron et al., 2016; Schauer et al., 2016; Bonifacie et al., 2017; Kelson et al., 2017) et/ou v/ des différences dues aux minéraux carbonatés eux-mêmes (e.g. présence d'effets vitaux).

De récentes études suggèrent que la dispersion des données de Δ_{47} n'est pas due aux protocoles de précipitation des minéraux (Kelson et al., 2017), à la température de digestion (Defliese et al., 2015; Kelson et al., 2017) ou de la composition/structure des

carbonates (Bonifacie et al., 2017). Cela laisse la préparation de l'acide phosphorique, la purification du CO₂, le traitement des données *a posteriori* et la présence d'effets vitaux chez certains biocarbonates comme des hypothèses plausibles pour expliquer la dispersion des données.

Nous avons choisi de discuter des données de Δ_{47} plutôt que des calibrations car il a été montré qu'une faible population de données et/ou une faible gamme de température pouvait fortement influencer les paramètres des calibrations (Bonifacie et al., 2017; Kelson et al., 2017). Cependant, pour reconstruire des températures à partir du thermomètre Δ_{47} , il est indispensable d'utiliser une fonction de transfert. Ainsi, Bonifacie et al. (2017) ont récemment proposé une calibration universelle pour tous les carbonates utilisant une large base de donnée (103 moyennes Δ_{47} sur calcite, aragonite, dolomite et sidérite) venant de plusieurs laboratoires (Henkes et al., 2013; Fernandez et al., 2014; Tang et al., 2014; Wacker et al., 2014; Defliese et al., 2015; Kele et al., 2015; Bonifacie et al., 2017) et re-traitée avec une propagation d'erreur adéquate. La calibration [1. 26] obtenue est illustrée (Figure 1. 15) et montre une très bonne adéquation avec la majorité des données publiées.

$$\Delta_{47\text{CDES25}} = 0,0422 (\pm 0,0019) \times 10^6/T^2 + 0,2082 (\pm 0,0207) \quad [1. 26]$$

Les incertitudes sont données pour l'intervalle de confiance à 95% et sont les plus faibles publiées à ce jour. Pour transférer cette équation du référentiel CDES90 (référentiel pour une digestion faite à 90°C comme publié dans Bonifacie et al. 2017) au référentiel CDES25 et ainsi pouvoir comparer cette calibration avec l'ensemble des données publiées quelles que soient leur température de digestion, nous avons utilisé le coefficient de fractionnement de +0,082‰ (Defliese et al. 2015).

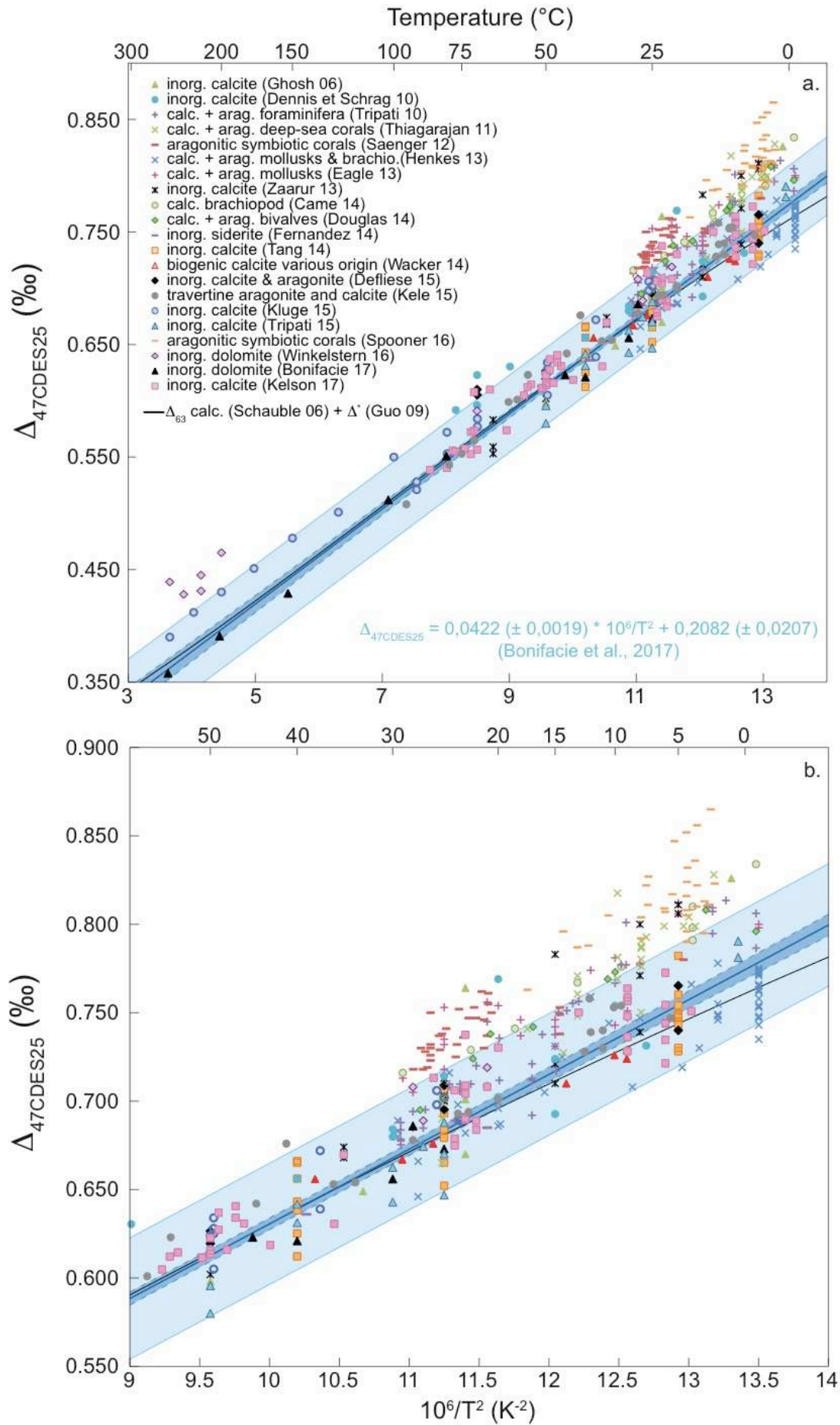


Figure 1. 15 : Compilation des données des calibrations $\Delta_{47} - 1/T^2$ publiées pour une gamme de température allant de -1 à 300°C (panel a.). Le panel b. est un zoom du panel a. Les données sont reportées dans le référentiel CDES (Carbon Dioxide Equilibrium Scale) pour une digestion à l'acide phosphorique à 25°C. Les données acquises avec une autre température de digestion ont été transférées dans le référentiel $\Delta_{47}^{\text{CDES25}}$ en appliquant les corrections suivantes : $\Delta^*_{70-25} = +0,062\text{‰}$; $\Delta^*_{90-25} = +0,082\text{‰}$; $\Delta^*_{100-25} = +0,101\text{‰}$ (Defliese et al., 2015). Chaque point correspond à une moyenne de plusieurs répliques sauf pour les données issues de Zaarur et al. (2013) où un point correspond à une analyse. Seules les données directement publiées dans le CDES ou qui ont pu être transférées *a posteriori* dans ce référentiel grâce aux TTF (tertiary transfer fonction) de la Table 4 de Dennis et al. (2011) sont représentées (excepté l'étude de Grauel et al., 2013 pour laquelle nous n'avons pas assez d'informations pour transférer les données dans le nouveau référentiel). Les incertitudes ne sont pas représentées pour ne pas surcharger la figure. Nous avons choisi de représenter les données plutôt que les calibrations publiées car ces relations $\Delta_{47} - 1/T^2$ sont très sensibles au nombre de données intégrées et à la gamme de température considérée. La courbe en trait plein noir correspond à la prédiction théorique du Δ_{47} à l'équilibre obtenue en ajoutant le facteur de fractionnement $\Delta^* = +0,268\text{‰}$ (qui est le facteur de fractionnement publié par Guo et al., 2009 transféré dans le CDES rétrospectivement) à la prédiction théorique Δ_{63} de la calcite inorganique (Schauble et al., 2006). Nous prenons dans cette étude la courbe noire comme représentation de l'équilibre Δ_{47}^{eq} . Figure modifiée de Bonifacie et al. (2017). L'équation [1. 26] marquée en bleue et représentée en trait plein bleu et son enveloppe en bleu foncé représente l'enveloppe d'incertitude à 95% sur la calibration de Bonifacie et al. (2017). L'enveloppe en bleu clair représente l'enveloppe d'incertitude à 95% pour une reconstruction de température à partir d'une seule mesure de Δ_{47} .

En parallèle, une autre étude toute aussi importante a été menée en parallèle. Kelson et al. (2017) ont étudié 56 calcites inorganiques précipitées entre 6 et 86 °C via différents protocoles de précipitation des calcites utilisés pour différentes calibrations publiées (Ghosh et al., 2006a; Dennis et Schrag, 2010; Zaarur et al., 2013; Tang et al., 2014; Defliese et al., 2015; Kluge et al., 2015; Tripathi et al., 2015) et sur des calcites venant de deux autres laboratoires (l'un faisant des digestions à 90°C et l'autre à 25°C). Ces données sont corrigées avec les paramètres de Brand et al. (2010) pour les interférences en ^{17}O et sont comprises dans l'enveloppe de confiance à 95% de la calibration inter-laboratoire de Bonifacie et al. (2017) (bien que l'ensemble des données compilées pour cette calibration soient corrigées avec les paramètres de Santrock et al., 1985).

Ces récents travaux menés en parallèles sont d'une importance capitale pour la communauté Δ_{47} et au-delà puisqu'ils permettent de diminuer les incertitudes lors des reconstructions de températures réalisées avec les données de Δ_{47} issues des différents laboratoires.

Pour finir, la prédiction théorique de l'évolution du Δ_{63} de la calcite est basée sur des calculs *ab initio* (Schauble et al., 2006) à laquelle nous ajoutons la valeur du

fractionnement associée à la digestion à l'acide phosphorique ($\Delta^* = 0,268\text{‰}$; d'après Guo et al. 2009 ; voir légende Figure 1. 15). Cette valeur de Δ^* est cohérente avec celles obtenues par sur des expériences similaires. Il est intéressant de remarquer qu'il est impossible de distinguer l'équation [1. 26] de Bonifacie et al. (2017) de la prédiction théorique de l'évolution du Δ_{63} de la calcite (Figure 1. 15) pour une température supérieure à 15°C. Une légère divergence est observée pour la gamme de température 0–15°C. A cause de cette divergence à basse température, nous nous sommes servis de ces deux références en parallèle pour les températures inférieures à 15°C (Chapitre 3) et uniquement de la calibration inter-laboratoire de Bonifacie et al. (2017) pour des températures supérieures à 15°C (Chapitre 4 et 5).

1.4.3 Signatures Δ_{47} du système carbonate

Comme pour le $\delta^{13}\text{C}$ et le $\delta^{18}\text{O}$, la connaissance des valeurs de Δ_{47} de chaque espèce du système carbonate est essentielle pour comprendre comment les carbonates acquièrent leurs signatures isotopiques et dans quelles conditions ceux-ci atteignent l'équilibre isotopique au moment de la précipitation. Dans cette partie, nous exposons successivement les connaissances actuelles sur : 1/ les Δ_{47} des différentes espèces du DIC, 2/ le temps nécessaire à une rééquilibration isotopique en Δ_{47} et 3/ les effets cinétiques au moment de la précipitation des carbonates.

Les valeurs de Δ_{47} des différentes espèces du DIC ont été déterminées théoriquement et expérimentalement à 25°C (Hill et al., 2014; Tripathi et al., 2015). Le Δ_{47} du HCO_3^- présente des valeurs supérieures de 0,011‰ et de 0,017‰ par rapport au Δ_{47} de la calcite inorganique (Figure 1. 16), valeurs respectivement déterminées théoriquement et expérimentalement (Hill et al., 2014 et Tripathi et al., 2015, respectivement) ce qui est presque non distinguable analytiquement car du même ordre de grandeur que la reproductibilité externe long-terme de multiples mesures de Δ_{47} sur des standards homogènes à l'IPGP ($\pm 0,014\text{‰}$; 1SD ; jusqu'à $\pm 0,040\text{‰}$ dans d'autres laboratoires). A l'inverse, le Δ_{47} du CO_3^{2-} présente des valeurs inférieures de 0,029‰ et de 0,056‰ par rapport au Δ_{47} de la calcite inorganique (Figure 1. 16), valeurs respectivement déterminées théoriquement et expérimentalement (Hill et al., 2014 et Tripathi et al., 2015, respectivement) ce qui serait résolvable analytiquement dans la plupart des laboratoires. Les écarts entre les Δ_{47} du CO_3^{2-} , du HCO_3^- et de la calcite inorganique ne varient pas avec la température (Hill et al., 2014). Le Δ_{47} du CO_2 dissous n'est pas connu à ce jour, seul le Δ_{47}

du CO_2 gazeux est disponible dans la littérature (Wang et al., 2004). Le Δ_{47} du CO_2 gazeux présente une valeur très différente de celle de la calcite inorganique puisqu'elle est estimée supérieure de 0,277‰ (Figure 1. 16 ; Wang et al., 2004). Les estimations expérimentales et théoriques, bien qu'allant dans le même sens (en comparaison avec la valeur de la calcite inorganique), peuvent être significativement différentes. C'est notamment le cas pour le CO_3^{2-} pour lequel l'écart entre les estimations théoriques et expérimentales est de 0,027‰ ce qui est supérieur aux incertitudes sur les mesures de Δ_{47} de la plupart des laboratoires. Comme les Δ_{47} du CO_2 , de HCO_3^- et de CO_3^{2-} sont différents du Δ_{47} de la calcite à l'équilibre, si le DIC n'est pas à l'équilibre isotopique, il est alors possible d'enregistrer dans le carbonate formé une signature héritée des sources du DIC.

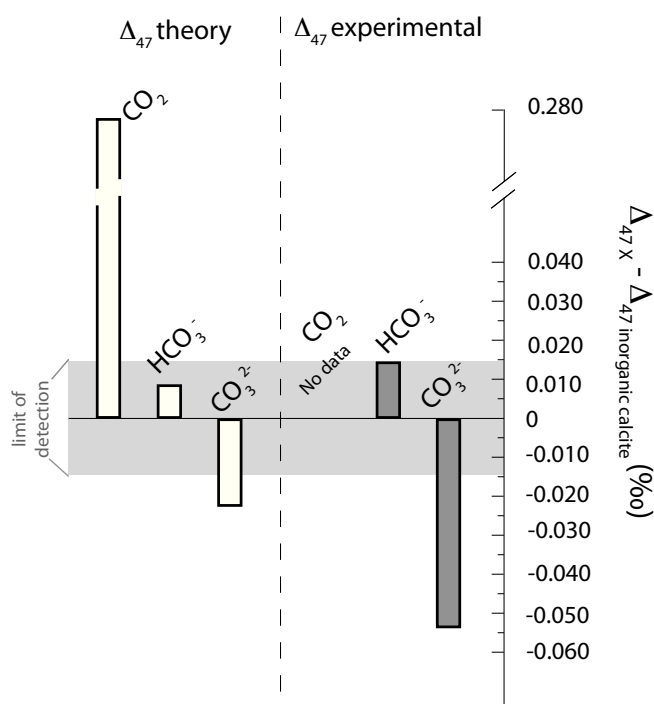


Figure 1. 16 : Comparaison des valeurs de Δ_{47} des espèces du DIC (CO_2 , HCO_3^- et CO_3^{2-}) au Δ_{47} de la calcite inorganique (Δ_{47}^{eq}). Ici comme souligné plus haut, le Δ_{47}^{eq} correspond à la prédiction théorique du Δ_{63} de la calcite (Schauble et al., 2006) auquel est ajouté le fractionnement Δ^* produit lors de la digestion à l'acide phosphorique de la calcite (voir partie 1.4.2). Les valeurs théoriques (histogrammes blancs) sont issues de Wang et al. (2004) pour le CO_2 gazeux et de Hill et al. (2014) pour HCO_3^- et CO_3^{2-} . Les valeurs expérimentales (histogrammes gris) sont issues de Tripathi et al. (2015) pour HCO_3^- et CO_3^{2-} . La zone en gris clair représente la reproductibilité externe des répliqués de mesures des standards de carbonates homogènes typiquement obtenue à l'IPGP sur le Δ_{47} ($\pm 14\text{ppm}$).

En parallèle, connaître les cinétiques d'échange isotopique est également primordial pour connaître le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre isotopique. A ce sujet, plusieurs auteurs ont étudié les cinétiques d'échange entre $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ et $\text{CO}_{2(g)}$ (Affek, 2013; Clog et al., 2015). Pour ce faire, ils ont effectué un suivi isotopique du $\delta^{18}\text{O}$ et du Δ_{47} du CO_2 gazeux au cours du temps. Ils ont ainsi montré que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre isotopique des $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47} entre H_2O et CO_2 était similaire. Donc, si le DIC a le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre en $\delta^{18}\text{O}$, il sera également à l'équilibre en Δ_{47} . A titre d'exemple, pour un pH de 8,2, l'équilibre isotopique est atteint en 9h à 25 °C et en 88h à 5 °C (Watkins et al., 2013).

Enfin, quelle que soit la composition isotopique du DIC (i.e. qu'il soit à l'équilibre ou non), des fractionnements cinétiques peuvent intervenir au moment de la précipitation et impacter le Δ_{47} du carbonate. Si la croissance du cristal de carbonate est trop rapide, des déséquilibres isotopiques durant l'étape de précipitation peuvent apparaître (Tripathi et al. 2015) car chaque nouvelle couche de minéral serait formée hors équilibre et ne se serait pas rééquilibrer avec le DIC environnant avant d'en être isolée par la formation d'une nouvelle couche de minéral. Watkins et Hunt (2015) ont modélisé cette étape de précipitation en fonction de la température, du taux de précipitation et du pH. Dans ce modèle, les fractionnements isotopiques des $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ dépendent des cinétiques d'échanges (i.e. d'attachement et de détachement des isotopologues du HCO_3^- et CO_3^{2-} à la surface du carbonate en formation, de la vitesse de diffusion des espèces) ce qui en retour modifie le Δ_{47} du carbonate. Ce modèle prévoit qu'aucun biocarbonate ne précipite suffisamment lentement pour être à l'équilibre isotopique en Δ_{47} . La présence d'un effet cinétique lors de la précipitation va théoriquement diminuer le $\delta^{18}\text{O}$ car l'oxygène ^{16}O est favorisé (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001; Gabitov et al., 2012; Watkins et al., 2013) et augmenter le Δ_{47} (Eiler et Schauble, 2004; Watkins et Hunt, 2015). Cependant, des effets cinétiques lors de la précipitation du carbonate sur le Δ_{47} n'ont pas été observés expérimentalement car aucune relation entre le Δ_{47} et le taux de précipitation n'a été à ce jour établie (Tang et al., 2014; Kele et al., 2015; Tripathi et al., 2015; Kelson et al., 2017). Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées : l'intensité du fractionnement cinétique au moment de la précipitation est inférieure aux incertitudes de mesures, ou les modèles ne sont pas encore totalement représentatifs de la réalité.

1.4.4 Existence d'effets vitaux en Δ_{47} dans certains biominéraux

Les effets vitaux en Δ_{47} correspondent à un écart isotopique entre le Δ_{47} du biocarbonate formé et le Δ_{47} de la calcite inorganique à l'équilibre (défini ici partie 1.4.2). A ce jour, la communauté des clumped isotopes des carbonates s'accorde sur le fait que peu de biocarbonates semblent présenter des effets vitaux en Δ_{47} en comparaison avec d'autres traceurs (e.g., $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Sr/Ca, Mg/Ca, $\delta^{44/40}\text{Ca}$; Lea, 2014). En effet, les premières études suggèrent que brachiopodes, mollusques, bivalves et foraminifères ainsi que certaines espèces de coraux profonds ne présentent pas d'écart de leur Δ_{47} par rapport à ceux attendus pour la calcite inorganique précipitée à la même température (Tripathi et al., 2010; Thiagarajan et al., 2011; Eagle et al., 2013; Grauel et al., 2013; Henkes et al., 2013; Came et al., 2014) et ce, malgré des effets vitaux en $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ prononcés. Seules certaines espèces de coraux sont considérées comme montrant des effets vitaux en Δ_{47} (Saenger et al., 2012; Spooner et al., 2016 ; tirets rouges et oranges ; Figure 1. 15) quelle que soit la référence considérée ($\Delta_{63} + \Delta^*$ courbe noire Figure 1. 15 ou Zaarur et al. (2013) étoiles noires Figure 1. 15). Cependant, la Figure 1. 17 montre une variabilité des Δ_{47} enregistrés par les biocarbonates qui restera significative quelle que soit la référence utilisée. Ceci démontre soit que les erreurs sur les Δ_{47} publiées pour ces biocarbonates sont sous-estimées, soit que l'absence apparente d'effets vitaux pour certaines espèces reste discutable. Il est en effet possible que certains des biocarbonates listés ci-dessus puissent en réalité présenter des effets vitaux mais que ceux-ci soient pour le moment masqués par les incertitudes associées aux données de Δ_{47} . De plus, certaines espèces présentent de larges gammes de variations pouvant masquer de potentiels effets vitaux différentiels ; par exemple, les données de Tripathi et al. (2010) présentent une gamme de variation du Δ_{47} de 80ppm qui peut être due à un mélange d'espèces à l'équilibre et d'espèces qui ne sont pas à l'équilibre (qui ne pourraient pas être distinguées à cause de trop grandes incertitudes sur les données).

Ici nous soulignons qu'à ce jour, toutes les études reportant les Δ_{47} de biocarbonates étaient basées sur des échantillons naturels présentant des incertitudes souvent non négligeables pour des calibrations sur leurs températures de précipitation. Pour la première fois, nous avons choisi d'étudier le Δ_{47} de calcite biogénique venant notamment de cultures en laboratoire avec une température de précipitation très bien connue ($\pm 0,2^\circ\text{C}$) nous permettant de nous affranchir des incertitudes liées aux environnements naturels.

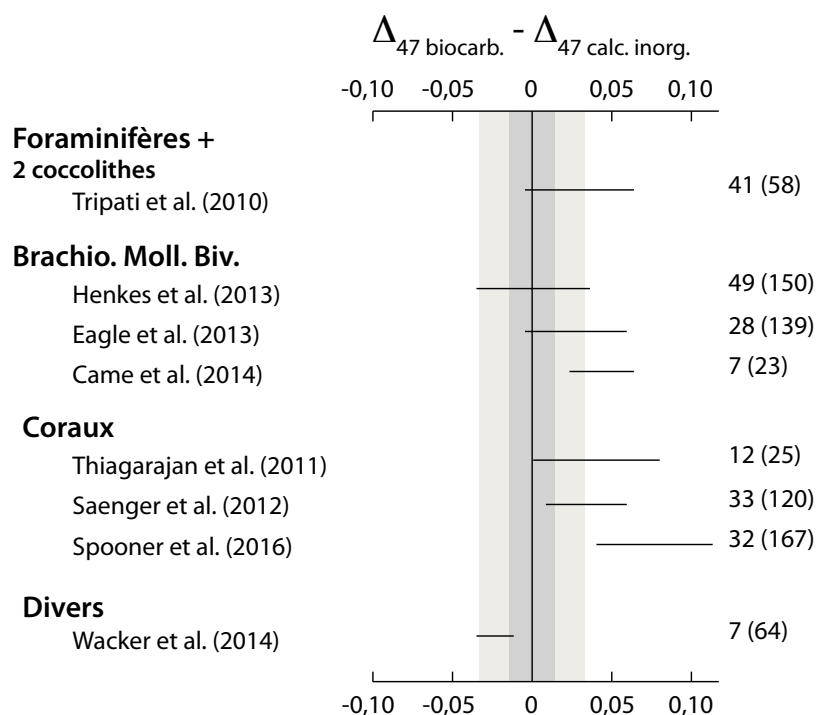


Figure 1. 17 : Comparaison des Δ_{47} des biocarbonates au Δ_{47} de la calcite inorganique. Les calculs ont été fait à partir des données publiées (c'est à dire les moyennes des répliques par échantillons). Nous avons pris comme référence la calibration inter-laboratoire de Bonifacie et al. (2017) (voir partie 1.4.2). Brachio. = brachiopodes, Moll. = mollusque et Biv. = bivalve. A droite, sont donnés pour chaque étude « n (x) », n représente le nombre d'échantillons et x le nombre de mesures. La zone en gris foncé représente ± 14 ppm, la reproductibilité long terme sur les mesures de Δ_{47} pour les carbonates homogènes à l'IPGP. La zone en gris clair représente l'intervalle de confiance à 95% pour une reconstruction de température à partir d'une seule mesure de Δ_{47} (équivalent à la zone en bleu clair sur la Figure 1. 15).

1.4.5 Effets des mélanges non linéaires sur le Δ_{47}

Les sédiments sont majoritairement composés de différents types de carbonates, abiotiques ou biogéniques, pouvant présenter des compositions isotopiques en $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47} différentes en fonction de leurs milieux de précipitation et de l'influence de potentiels effets vitaux. Un mélange de deux carbonates (A et B) ayant des compositions isotopiques différentes en $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ va aboutir à des variations du Δ_{47} , même si A et B ont les mêmes Δ_{47} , ce qui introduit *in fine*, une température de formation erronée.

Pour tous les rapports isotopiques traditionnels, la composition isotopique du produit d'un mélange δ_{produit} entre deux composants A et B ayant des compositions isotopiques δ_A et δ_B respectivement, suit le bilan de masse suivant :

$$\delta_{\text{produit}} = f \delta_A + (1-f) \delta_B \quad [1. 27]$$

avec f la fraction du composant A.

Pour le Δ_{47} , les mélanges sont non linéaires (le même phénomène est observé sur les isotopes du soufre). Ceci est dû au fait que le Δ_{47} varie suivant une surface courbée dans le référentiel $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47} et non plane (Eiler, 2007). Nous ne pouvons donc pas appliquer un bilan de masse similaire à l'équation [1. 27]. Pour décrire ses effets de non linéarité, Defliese et Lohmann (2015) ont introduit la notation Γ_{47} que nous reprendrons dans ce manuscrit. Elle se définit comme suit :

$$\Gamma_{47} (\text{‰}) = \Delta_{47\text{Modèle}} - \Delta_{47\text{Linéaire}} \quad [1. 28]$$

avec $\Delta_{47\text{Modèle}}$ correspondant au Δ_{47} obtenu en prenant en compte les effets de non linéarité introduits par la surface non plane de distribution stochastique et $\Delta_{47\text{Linéaire}}$ correspondant au Δ_{47} que l'on aurait obtenu si le mélange suivait une loi de bilan de masse isotopique classique [1. 27]. Pour connaître le Γ_{47} , il est nécessaire de déterminer : i/ sa valeur absolue et ii/ son signe.

i/ La valeur absolue de Γ_{47} dépend des différences entre les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{18}\text{O}$ respectivement observées pour les deux pôles (Figure 1. 18). Plus ces différences augmentent, plus Γ_{47} augmente. A titre d'exemple, des écarts de 2‰ en $\delta^{13}\text{C}$ et en $\delta^{18}\text{O}$ entre C1 et C2 résultent au maximum d'un Γ_{47} de 0,001‰ alors que des différences de 15‰ peuvent entraîner un Γ_{47} maximum de 0,055‰ (Figure 1. 18). En parallèle, plus l'on se rapproche d'un mélange des deux composants en proportion égale, plus le Γ_{47} augmente (Figure 1. 18).

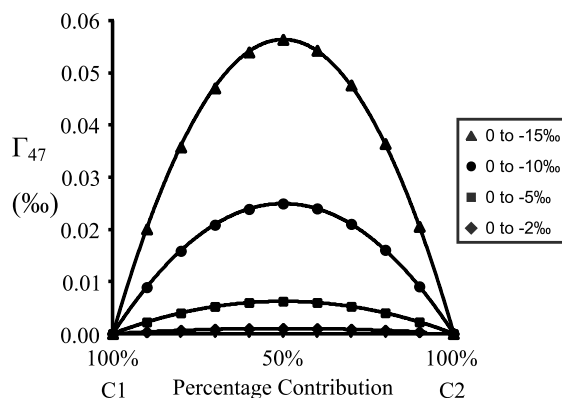


Figure 1. 18 : Variation de Γ_{47} en fonction des différences de compositions isotopiques des deux pôles. Pour chaque cas considéré ici, une corrélation positive entre les $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des deux pôles est considérée. Le pôle C1 a une composition fixe : $\delta^{13}\text{C} = 0\text{‰}$ et $\delta^{18}\text{O} = 0\text{‰}$. Le pôle C2 a des compositions en $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ qui varient en fonction des cas : -2‰ (losanges), -5‰ (carrés), -10‰ (ronds) et -15‰ (triangles). Figure issue de Defliese and Lohmann (2015).

ii/ Le signe du Γ_{47} (positif ou négatif) change si les variations en $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des deux pôles sont positivement ou négativement corrélées. Si les $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des deux pôles sont corrélés positivement (Figure 1. 19 ; cas A), le Γ_{47} sera positif, le Δ_{47} mesuré pour ce mélange sera « artificiellement » trop fort, et donc la température isotopique de précipitation issue de la mesure de Δ_{47} de ce mélange sera sous-estimée. Si les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des deux pôles sont corrélées négativement (Figure 1. 19 ; cas C), le Γ_{47} sera négatif, le Δ_{47} mesuré pour ce mélange sera « artificiellement » trop faible, et la température de précipitation issue de la mesure de Δ_{47} de ce mélange sera surestimée. Dans le cas où le $\delta^{13}\text{C}$ ou le $\delta^{18}\text{O}$ des deux pôles sont identiques (Figure 1. 19 ; cas B), le Γ_{47} sera toujours positif mais avec une valeur absolue plus faible que dans les cas A ou C. Si le $\delta^{13}\text{C}$ et le $\delta^{18}\text{O}$ des deux pôles sont identiques (Figure 1. 19 ; cas D), le Δ_{47} final suit alors une loi de bilan de masse isotopique classique [1. 27]. Dans ce cas, il n'y a pas d'erreur possible due au mélange sur le Δ_{47} mesuré et donc sur la température.

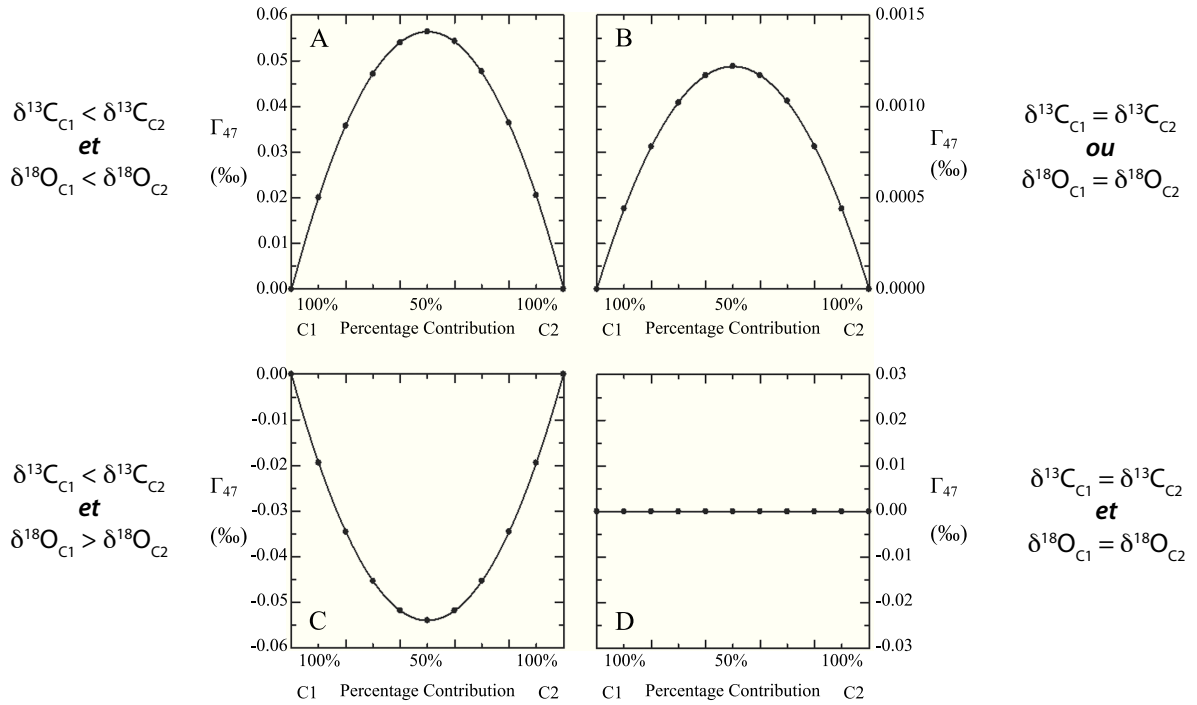


Figure 1. 19 : Variation du Γ_{47} en fonction des compositions isotopiques en $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des composants C1 et C2. A/ Les $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des composants C1 et C2 sont positivement corrélés et diffèrent de 15‰. Γ_{47} est alors positif. B/ Les composants C1 et C2 ont des $\delta^{13}\text{C}$ ou des $\delta^{18}\text{O}$ égaux et des $\delta^{13}\text{C}$ ou des $\delta^{18}\text{O}$ diffèrent de 15‰. Γ_{47} est dans ces conditions toujours positif mais beaucoup plus petit comparé au cas A. C/ Les $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des composants C1 et C2 sont négativement corrélés et diffèrent de 15‰. Γ_{47} est alors négatif. D/ Les composants C1 et C2 ont des $\delta^{13}\text{C}$ et des $\delta^{18}\text{O}$ égaux, le Γ_{47} est alors nul (pas d'effet de mélange). Figure modifiée depuis Defliese and Lohmann (2015).

En résumé, le Γ_{47} dépend de l'écart entre les compositions isotopiques en $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des deux pôles ainsi que des proportions relatives des deux pôles dans le mélange. Donc pour pouvoir estimer la magnitude et le signe des effets non linéaires de mélange sur le Δ_{47} (et déterminer ainsi si ce phénomène provoque une surestimation ou une sous-estimation significative de la température de précipitation), il est nécessaire de connaître les $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des deux composants de départ et leurs proportions relatives dans le mélange. Nous ferons ce travail sur des sédiments marins en séparant les différents composants carbonatés d'un échantillon pour connaître ou discuter leurs $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ respectifs et calculer les effets de mélanges potentiels sur le Δ_{47} .

1.4.6 Modifications potentielles du Δ_{47} primaire par diffusion à l'état solide

Pour les reconstructions des paléo-températures à partir de sédiments/carbonates anciens, il est indispensable que le Δ_{47} originel acquis lors de la précipitation du carbonate soit préservé au cours des temps géologiques. L'organisation originelle des isotopes au

sein d'un carbonate (c'est à dire les liaisons entre les isotopes acquises au moment de la cristallisation), et donc sa composition Δ_{47} , est susceptible d'être modifiée après sa formation via plusieurs processus d'échanges isotopiques. Les réactions de dissolution/recristallisation ou de diffusion avec le milieu environnant (eaux, roches ou minéraux) peuvent modifier les compositions $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47} du carbonate. Ces processus sont très bien étudiés et rentrent dans le terme générique de diagénèse, altération, rééquilibration (Marshall, 1992). Par contre, une spécificité du Δ_{47} est qu'en plus des précédents processus les isotopes peuvent se réorganiser via des rééquilibrations thermiques *internes* au cristal de carbonate modifiant la composition originelle acquise au moment de la cristallisation. Ce processus est appelé diffusion à l'état solide (Dennis et Schrag, 2010; Passey et Henkes, 2012; Henkes et al., 2014). Il est difficile à détecter car il peut modifier la signature primaire du Δ_{47} (les atomes étant diffusés dans le réseau, leurs distributions initiales ont été partiellement ou totalement changées) sans aucun changement d'ultrastructure, de minéralogie, de compositions élémentaires (Ca, Mg, Fe) ou isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$ et le $\delta^{18}\text{O}$) (Passey et Henkes, 2012; Henkes et al., 2014; Stolper et Eiler, 2015). L'activation de la diffusion à l'état solide suivrait une réaction cinétique de premier ordre dépendant de la température et du temps (Passey et Henkes, 2012; Henkes et al., 2014).

Ce processus reste étudié principalement théoriquement ou par des expériences de laboratoire. La Figure 1. 20 illustre un exemple théorique d'évolution du Δ_{47} lors d'une augmentation de la température (e.g. enfouissement par sédimentation ou mouvements tectoniques, métamorphisme de contact) ou d'un refroidissement (e.g. exhumation des roches sédimentaires par érosion ou mouvements tectoniques, refroidissement d'un corps plutonique) d'une roche carbonatée.

Le cas A illustre les changements isotopiques au sein d'un carbonate de haute température lors de sa phase de refroidissement (e.g. un marbre ou une carbonatite). Pour des températures fortes (aux conditions initiales et pendant le refroidissement), la distribution des isotopes au sein des liaisons est en équilibre avec le milieu ($T(\Delta_{47}) = T(\text{enfouissement})$). Nous observons un Δ_{47} bas, diagnostique de peu de liaisons $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ à haute température. Ceci serait dû au fait que l'énergie d'activation du milieu soit suffisamment importante pour induire un rééquilibrage constant des isotopes au sein du réseau au cours du refroidissement. Cependant, lorsque la température diminue en dessous d'un seuil critique, ces cinétiques d'échanges et les processus de rééquilibration thermique ne pourront plus s'opérer, induisant l'enregistrement d'une température Δ_{47} dite de

« blocage » (Figure 1. 20). C'est à dire qu'au cours du refroidissement suivant, les isotopes ne peuvent plus se redistribuer pour montrer un arrangement $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ à l'équilibre avec la température du milieu. Cette température de blocage est systématiquement inférieure à la température maximale atteinte par la roche. [NB la vitesse de refroidissement de la roche influence la valeur finale de la température de blocage (« géospeedomètre » de Passey et Henkes, 2012)].

A contrario, le cas B de la Figure 1. 20 illustre le comportement du Δ_{47} en conditions de chauffe progressive. Dans les basses températures (<100°), l'énergie du milieu serait trop faible pour induire des rééquilibrations isotopiques, ce qui se traduit par la préservation de l'organisation originelle des liaisons $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ et donc de la température Δ_{47} primaire. Néanmoins, à partir d'une température critique, l'énergie du milieu deviendrait suffisante pour activer les cinétiques d'échange et de diffusion. La température apparente augmenterait alors progressivement pour tendre vers un équilibre thermodynamique avec le milieu après un temps suffisamment long. Ceci se traduit par une diminution du Δ_{47} (i.e. une perte des liaisons $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ au cours du réchauffement) et donc par une augmentation significative des températures Δ_{47} sans aucune recristallisation du carbonate.

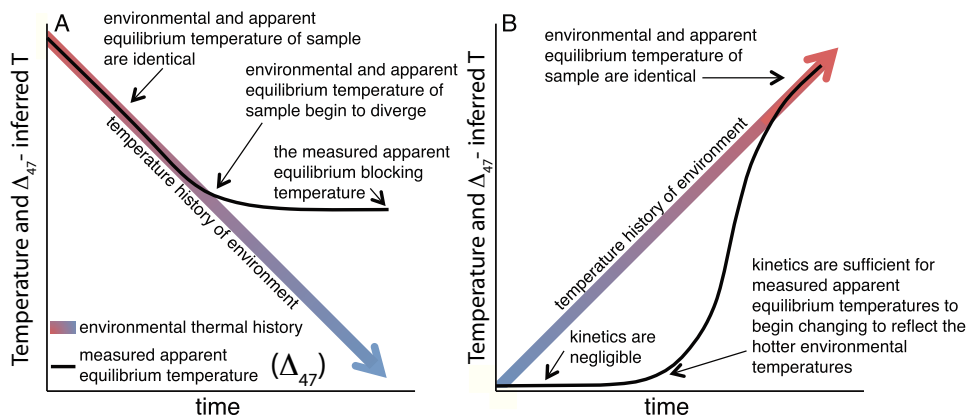


Figure 1. 20 : Représentation schématisée des effets du réchauffement ou du refroidissement d'un échantillon sur la température apparente basée sur la mesure du Δ_{47} (courbe noire) au regard de la température du milieu (représentée par la flèche de couleur). Ce schéma n'illustre qu'un exemple possible, au regard des possibilités infinies d'histoire thermique pouvant être rencontrées dans des conditions géologiques naturelles. Ainsi, les courbes noires (température donnée par le Δ_{47}) peuvent avoir différents comportements en fonction de ces différentes histoires thermiques. Figure de Stolper and Eiler (2015)

A ce jour, trois études (Passey et Henkes, 2012; Henkes et al., 2014; Stolper et Eiler, 2015) se sont focalisées sur ce phénomène via des approches expérimentales

permettant d'étudier la réponse du Δ_{47} à différentes conditions de temps et de températures. Ces expériences ont été menées sur des calcites d'origine inorganique (calcites optiques et ciments calcitiques), des brachiopodes et des apatites inorganiques. Dans l'ensemble, même si ces études présentent des conclusions légèrement différentes, elles prédisent toutes que pour les calcites formées à la surface de la Terre, leur Δ_{47} devrait être peu modifié pourvu que les températures d'enfouissement restent inférieures à 100°C pendant 100 Ma. Au-delà de cette limite, une attention particulière doit être apportée au processus de diffusion à l'état solide sachant qu'il n'existe actuellement aucun traceur fiable permettant facilement de le détecter (pas de changement minéralogique ni géochimique). Il est également important de noter que tous les carbonates pourraient ne pas posséder la même sensibilité vis à vis de la diffusion à l'état solide puisque les résultats obtenus sur les expériences faites sur les calcites optiques et les brachiopodes pourraient ne pas être extrapolables à tous les carbonates.

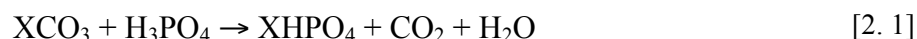
CHAPITRE 2 MÉTHODES ANALYTIQUES

2.1 Mesures des compositions isotopiques $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47}

Les techniques que j'ai utilisé au cours de ma thèse sont les mesures couplées de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47} des carbonates par spectrométrie de masse à source gazeuse au sein du Laboratoire de Géochimie des Isotopes Stables de l'IPGP.

2.1.1 *Digestion des carbonates et purification du CO_2 produit*

Comme pour les méthodes classiques d'analyse des isotopes du carbone et de l'oxygène des carbonates, la détermination de l'abondance des liaisons $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ est réalisée sur le CO_2 produit par la digestion des carbonates à l'acide phosphorique selon la réaction :



La ligne d'extraction et de purification du CO_2 utilisée à l'IPGP est une ligne à vide en verre sous pompage secondaire (10^{-6} mbar), entièrement manuelle et non directement reliée au spectromètre de masse (Figure 2. 1).

Au minimum 5 mg de carbonates sont placés dans une capsule d'argent qui est ensuite mise à réagir dans un bain contenant environ 10mL d'acide phosphorique anhydre (H_3PO_4 104%, $\rho=1,914\text{mg/mL}$). Pour une calcite, la digestion se fait pendant 20 minutes à 90°C . Un agitateur magnétique accélère le dégazage des gaz de l'acide. Les gaz produits pendant la réaction (principalement CO_2 , H_2O et des vapeurs d'acide) sont en permanence piégés par cryogénie au niveau du tube en U « Trap U_1 » plongé dans de l'azote liquide à -196°C (Figure 2. 1), empêchant ainsi les gaz produits de se rééquilibrer entre eux. Cette méthode appelée CAB dans la littérature pour "Common Acid Bath" fût pour la première fois utilisée pour des mesures de Δ_{47} par Dennis et Schrag (2010) et Passey et al. (2010). Après la digestion complète du carbonate, les gaz incondensables (N_2 , O_2 ...) sont pompés. Jusqu'à 15 échantillons peuvent être digérés dans chaque bain d'acide avant son remplacement. Pour éviter tout effet mémoire, le bain est pompé sous agitation poussée au moins 30 minutes avant chaque nouvelle digestion pour évacuer le CO_2 résiduel potentiel.

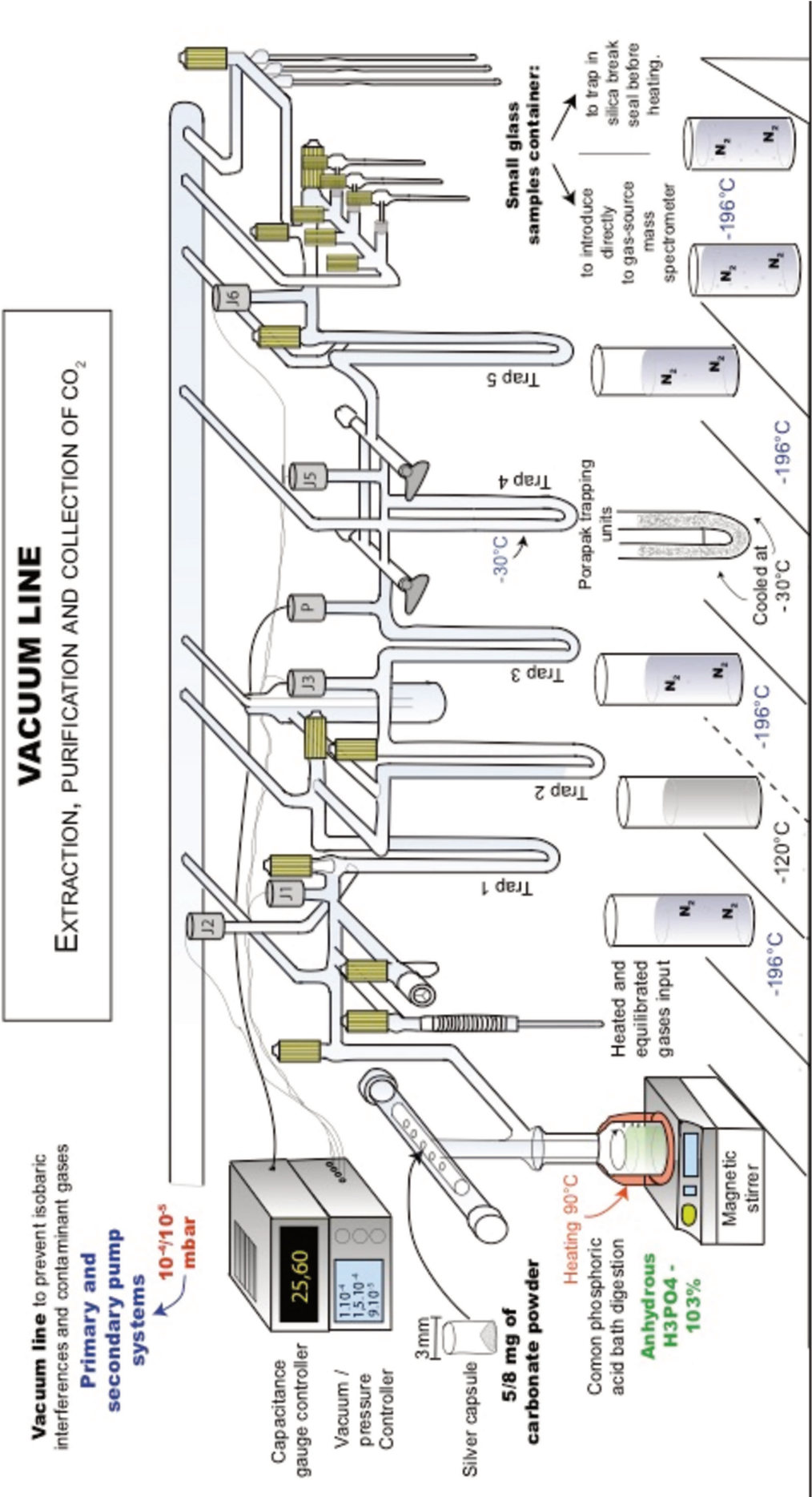


Figure 2. 1 : Schéma de la ligne d'extraction et de purification du CO₂ pour les analyses de Δ₄₇ du Laboratoire de Géochimie et Isotopes Stables de l'Institut de Physique du Globe de Paris. Schéma réalisé par Xavier Mangenot.

À l'usage, il s'agit surtout éliminer des parois du bain les résidus potentiels de poudre de carbonate projetés durant la réaction. Des standards internes de carbonates sont intercalés entre les échantillons (typiquement tous les 3-4 échantillons) pour confirmer l'absence de tels effets (la plupart des échantillons sont tripliqués, au minimum dupliqués).

Le CO_2 est ensuite purifié suivant plusieurs méthodes détaillées ci-dessous permettant d'éliminer les composants pouvant provoquer des rééquilibrations isotopiques (e.g., H_2O et H_3PO_4) ou pouvant créer des interférences isobariques sur les masses d'intérêt mesurées au spectromètre de masse (e.g., chlorocarbures, halocarbures, hydrocarbures, les gaz azotés et les composants soufrés) (Eiler et Schauble, 2004; Affek et Eiler, 2006; Guo et Eiler, 2007; Huntington et al., 2009). Dans un premier temps, le CO_2 piégé en U_1 est transféré vers un 2^{ème} piège à azote liquide (U_3) après être passé par un piège (U_2) maintenu à une température comprise entre -130 et -120°C obtenue grâce à un mélange d'éthanol et d'azote liquide appelé « slush ». À ces températures, le CO_2 a une pression de vapeur saturante de quelques mbar ce qui lui permet d'être rapidement transféré dans le piège suivant à -196°C (U_3) tandis que l'eau et les vapeurs d'acide phosphorique ont des pressions de vapeur saturante beaucoup plus faibles à ces températures et sont piégées au niveau du tube U_2 . Le CO_2 piégé dans U_3 est ensuite « libéré » dans un volume pré-calibré pour être quantifié grâce à une jauge capacitive, ce qui permet de contrôler les rendements de nos réactions de digestion pour les carbonates purs (ou de connaître nos proportions de carbonates dans nos échantillons non purs). Dans un second temps, le gaz est à nouveau transféré vers un piège à azote liquide (U_5) en passant par 5cm de laine d'argent pour retirer les contaminants soufrés (e.g., Henkes et al., 2013; Rosenheim et al., 2013; Meckler et al., 2014) et ~10cm d'un polymère de divinylbenzène (porapack-Q, 50-80 mesh) pour retenir les molécules organiques (U_4) (e.g., Petersen et al., 2015). Ce polymère est maintenu à -28°C dans un bloc d'aluminium refroidi par des cellules de Peltier. Le temps de transfert des gaz au travers du polymère dépend de leur polarité et de la température. Par exemple, le CO_2 étant un gaz volatil, il passera beaucoup plus rapidement que des gaz peu volatils comme les halocarbones ou les hydrocarbures. Par ailleurs, plus la température du polymère est basse, plus les temps de transfert sont lents permettant de séparer plus efficacement les différents types de molécules. Le transfert du gaz au travers de ces deux pièges (laine d'argent et porapack) se fait uniquement grâce au différentiel de pression créé par la présence d'azote liquide au niveau de U_5 (Grauel et al., 2013; Defliese et al., 2015). Le porapack est chauffé toutes les

nuits à 160°C pour dégazer les molécules piégées au cours de la journée, mais après certains échantillons suspectés d'être riches en contaminants (voir partie 2.1.4), le porapack est également dégazé pendant 15 minutes avant une nouvelle extraction. Pour finir, le CO₂ purifié est transféré dans un tube collecteur plongé dans de l'azote liquide (Figure 2. 1). Ce tube est ensuite immédiatement connecté au spectromètre, introduit et analysé.

2.1.2 Analyses isotopiques au spectromètre de masse

Les mesures des compositions isotopiques en carbone, oxygène et « clumped » (respectivement $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47}) sont réalisées sur un spectromètre de masse à source gazeuse Thermo Finnigan MAT 253 (Figure 2. 2). Ce spectromètre est équipé de 6 collecteurs fixes pour mesurer simultanément les abondances relatives des rapports m/z 44 à 49. Les résultats sont reportés en ‰ avec la notation suivante :

$$\Delta_{47} = \left[\left(\frac{R^{47}}{R^{47*}} - 1 \right) \left(\frac{R^{46}}{R^{46*}} - 1 \right) \left(\frac{R^{45}}{R^{45*}} - 1 \right) \right] \times 1000 \quad [2. 2]$$

Où R^{47} , R^{46} , R^{45} sont respectivement les rapports de l'abondance des isotopologues de masse 47, 46 et 45 relativement à l'abondance de l'isotopologue de masse 44. R^{47*} , R^{46*} , R^{45*} sont ces mêmes rapports si l'échantillon avait une distribution aléatoire des isotopes du carbone et de l'oxygène (Eiler et Schauble, 2004; Wang et al., 2004). Les mesures se font en mode double introduction par rapport à un CO₂ de référence (Oztech Trading Corporation ; $\delta^{13}\text{C} = -3,72\text{‰}$ (VPDB) ; $\delta^{18}\text{O} = 24,66\text{‰}$ (VSMOW)). Avant l'analyse, les réservoirs variables sont ajustés manuellement pour atteindre une intensité de 12V pour $m/z = 44$ (ce qui correspond à une intensité supérieure à 2 V pour $m/z = 47$). Pour minimiser les effets de non-linéarité de la source (i.e. variation des compositions isotopiques avec l'intensité du signal), les différences d'intensité du signal doivent être minimum entre la référence et l'échantillon (Fiebig et al., 2015 pour le Δ_{47}). Pour nos analyses, cette différence est inférieure à 50 mV au début et inférieure à 85 mV à la fin (la perte de signal pour $m/z = 44$ est de $1,1 \pm 0,3\text{V}$). Ensuite un centrage de la haute tension est réalisé pour placer les faisceaux d'ions aux centres des collecteurs, puis le bruit de fond instrumental est mesuré (signal mesuré lorsqu'il n'y a pas de gaz envoyé dans la source). Le bruit de fond est typiquement de 5,6mV pour $m/z = 44$ et de 4,6mV pour $m/z = 47$. La

majorité des échantillons présentés dans cette thèse ont été analysés avec la méthode dite de 70 cycles de mesure (ce qui correspond à un temps total d'intégration de 1820s du CO₂ de l'échantillon). Dans chaque cycle, le standard et l'échantillon sont analysés alternativement pendant 26 secondes pour optimiser la précision de la mesure. Le temps total pour une analyse est d'environ 1h50 (temps comprenant les réglages précédant l'analyse et l'analyse en elle même). A titre de comparaison, une mesure classique de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{18}\text{O}$ se fait à une intensité de 3-4V sur $m/z = 44$ pendant environ 10 minutes. Pour une minorité des échantillons de cette thèse, la méthode d'analyse utilisée était soit « 10 acquisitions de 10 cycles » (la moitié des analyses du chapitre 3), soit « 7 acquisitions de 10 cycles » (le quart des analyses du chapitre 3). Le détail des différentes méthodes et les raisons justifiant nos changements sont développés partie 2.2.2.

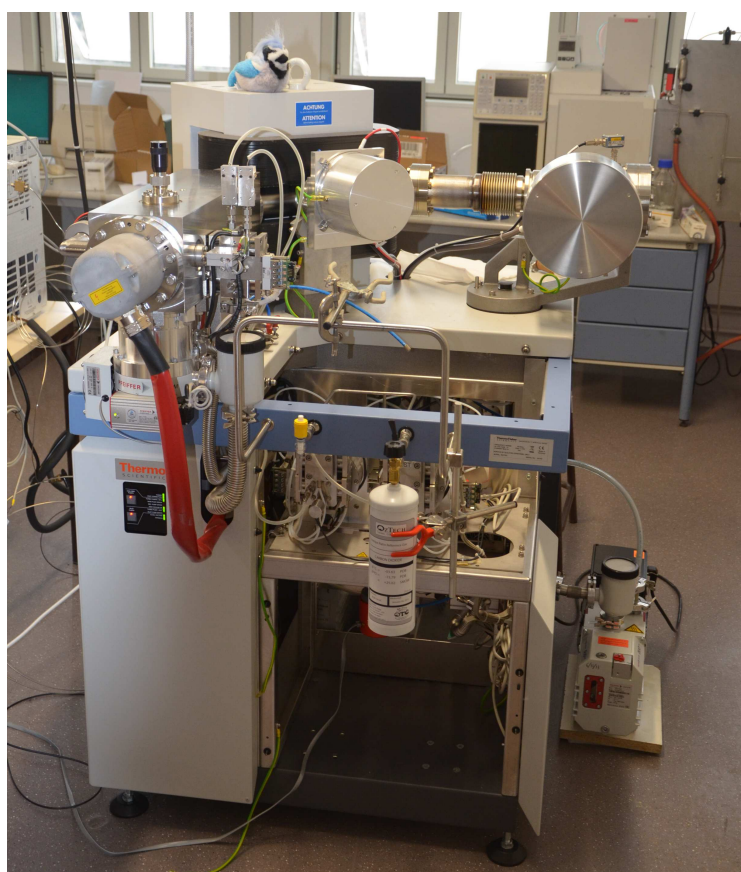


Figure 2. 2 : Photo du spectromètre de masse Thermo Finnigan MAT 253 installé au laboratoire de Géochimie des Isotopes Stables de l'Institut de Physique du Globe de Paris.

2.1.3 Normalisation des données isotopiques a posteriori

2.1.3.1 Compositions isotopiques traditionnelles : $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$

La détermination des compositions isotopiques traditionnels, $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$, calculé sur la base des rapports 45/44 et 46/44, est réalisée en même temps que la détermination du Δ_{47} (calculés sur la base des mêmes rapports d'intensité ainsi que sur 47/44). Les corrections relatives à la présence d' ^{17}O sur $m/z = 45$, le rapport utilisé pour la détermination du $\delta^{13}\text{C}$, sont réalisées avec les paramètres de Santrock et al. (1985). Récemment, Daëron et al. (2016) et Schauer et al. (2016) ont montré que le choix des paramètres utilisés pour réaliser les corrections concernant l' ^{17}O , en modifiant le $\delta^{13}\text{C}$ de l'échantillon, pouvait impacter les Δ_{47} déterminés. Nous montrerons au cours de ce manuscrit que le fait d'utiliser les paramètres de Santrock et al. (1985) ou de Brand et al. (2010) n'a pas de conséquence significative sur les données acquises au cours de cette thèse.

Le facteur de fractionnement des isotopes de l'oxygène entre la calcite et le CO_2 gaz pour une réaction réalisée à 25°C en tube dit de Mc Crea est de 1,01025 (Friedman et O'Neil, 1977). Dans notre cas, les carbonates sont digérés à 90°C en bain commun d'acide. En analysant plusieurs carbonates (standards carbonates et échantillons de carbonates purs) à 90°C en bain commun d'acide et à 25°C en tube de Mc Crea, nous avons déterminé que le facteur de fractionnement à appliquer à notre technique était de 1,00811 (travail effectué avec Damien Calmels).

La justesse et la stabilité de nos mesures de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{18}\text{O}$ sont contrôlées avec le standard international NBS-19 et notre standard interne, IPGP-Carrara (calibré à partir de NBS-19).

2.1.3.2 Normalisation des données de Δ_{47}

La distribution originelle des liaisons $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ dans le CO_2 extrait du carbonate peut être affectée par des processus de fragmentation/recombinaison des liaisons dans la source du spectromètre de masse lors de l'ionisation du CO_2 par impact d'électrons (Dennis et al., 2011). La quantité de fragmentations/recombinaisons est spécifique à chaque spectromètre de masse et chaque configuration des paramètres de source utilisés. Cela peut donc affecter la distribution des liaisons $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ des molécules de CO_2 et affecter significativement la

valeur intrinsèque du Δ_{47} du CO_2 préalablement introduit dans le spectromètre de masse. Pour des mesures de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{18}\text{O}$, cet effet de fragmentation/recombinaison dans la source peut être ignoré car le gaz de référence et le gaz de l'échantillon sont affectés uniformément. Ce n'est pas le cas pour les mesures de Δ_{47} puisque c'est l'arrangement isotopique au sein des molécules qui est étudié et que les réactions de fragmentation/recombinaison vont partiellement réorganiser les isotopes de façon aléatoire. Ainsi, un échantillon qui possède déjà une distribution aléatoire sera moins ou pas affecté. Par contre, plus l'échantillon est loin de cet état stochastique, plus il sera affecté. De ce fait, le gaz de l'échantillon et le gaz de travail ne sont pas affectés de façon similaire et des corrections spécifiques à la mesure des Δ_{47} sont nécessaires.

Les données brutes (raw Δ_{47}) sont corrigées de ces effets en suivant le protocole défini par Dennis et al. (2011) pour transférer les données dans le référentiel CDES (Carbon Dioxide Equilibrated Scale). Pour construire ce référentiel, il est nécessaire d'analyser régulièrement du CO_2 équilibré à 25 et 1000°C. Le premier correspond à du CO_2 équilibré avec de l'eau dans des ballons à 25°C. Le second requiert plus de préparation. Du CO_2 est introduit dans la ligne sous vide via un aliquoteur ou une seringue via un septum. Le CO_2 est purifié en suivant toutes les étapes décrites partie 2.1.1, puis il est piégé cryogéniquement dans des tubes en quartz, qui sont alors scellés sous vide à l'aide d'un chalumeau. Ces tubes sont chauffés à 1000°C dans un four à moufle pendant 3h et puis trempés à température ambiante. Pour chacun de ces deux types de gaz équilibrés (25 et 1000°C), nous analysons trois compositions isotopiques en δ^{47} différentes (typiquement, dans cette thèse, le δ^{47} varie de -1 à +24‰) nous permettant de couvrir la gamme de variabilité isotopique de nos échantillons. Avant d'être analysés, ces six gaz équilibrés sont introduits sur la ligne à vide grâce à une seringue via un septum pour les gaz équilibrés à 25°C ou via un casseur de tube scellé pour les gaz équilibrés à 1000°C (Figure 2. 1). Ils sont ensuite purifiés et analysés au spectromètre de masse dans les mêmes conditions que pour du CO_2 extrait d'un carbonate standard ou inconnu (Parties 2.1.1 et 2.1.2). L'un de ces six gaz est analysé chaque jour.

La première étape de normalisation des données consiste à corriger des effets de linéarité (Dennis et al., 2011). Par définition, tout CO_2 équilibré à une même température présente un Δ_{47} identique quelles que soient ses compositions isotopiques en $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$. Lorsque ce n'est pas le cas, il est nécessaire de corriger de ces effets, appelés effet de « non-linéarité » par la communauté des clumped isotopes (Dennis et al., 2011). Nos gaz équilibrés à 25 et 1000°C, ayant différentes compositions isotopiques en δ^{47} , présentent en

effet des Δ_{47} différents pour une température donnée, comme le montre la Figure 2. 3 panel A, qui représente le Δ_{47} en fonction du δ^{47} des gaz équilibrés au cours d'une session. A partir des régressions linéaires obtenues pour les gaz équilibrés (25 et 1000°C), nous pouvons quantifier cet effet de non-linéarité et le corriger grâce au calcul suivant :

$$[\Delta_{47}]_{0 \text{ ECH vs Oz}} = \text{raw } \Delta_{47} - \text{raw } \delta^{47}_{\text{ECH}} \times \text{pente commune (EG + HG)} \quad [2. 3]$$

où la pente « commune » correspond à la moyenne des pentes des gaz équilibrés à 25°C (EG pour Equilibrated Gas) et à 1000°C (HG pour Heated Gas) (Figure 2. 3 panel A).

La deuxième étape consiste à corriger des effets de fragmentation/recombinaison. Pour cela nous construisons une fonction de transfert empirique (ETF) grâce aux gaz équilibrés analysés comme préconisé par Dennis et al. (2011). Nous connaissons le Δ_{47} de nos gaz équilibrés pour $\delta^{47} = 0$ ($[\Delta_{47}]_{0 \text{ vs Oz}}$ marqués en bleu pour 25°C et en vert pour 1000°C ; Figure 2. 3 panel A). Les valeurs absolues du Δ_{47} pour le CO₂ en fonction de la température ont été calculées à partir d'applications de mécanique quantique et de principes de thermodynamique statistique pour le CO₂ (Wang et al., 2004). Avec les Δ_{47} expérimentaux $[\Delta_{47}]_{0 \text{ vs Oz}}$ et les Δ_{47} théoriques $[\Delta_{47}]_{\text{CDES}}$ à 25 et 1000°C, nous construisons notre fonction de transfert empirique (Figure 2. 3 panel B). Avec cette fonction de transfert empirique, nous transférons nos données de $[\Delta_{47}]_{0 \text{ ECH vs Oz}}$ dans ce référentiel « absolu ». En pratique, le calcul réalisé est le suivant :

$$\Delta_{47 \text{ CDES}} = [\Delta_{47}]_{0 \text{ ECH vs Oz}} \times a_{(\text{ETF})} + b_{(\text{ETF})} \quad [2. 4]$$

avec $a_{(\text{ETF})}$, la pente de l'ETF et $b_{(\text{ETF})}$, l'ordonnée à l'origine de l'ETF. Un exemple d'ETF est donné (Figure 2. 3 panel B).

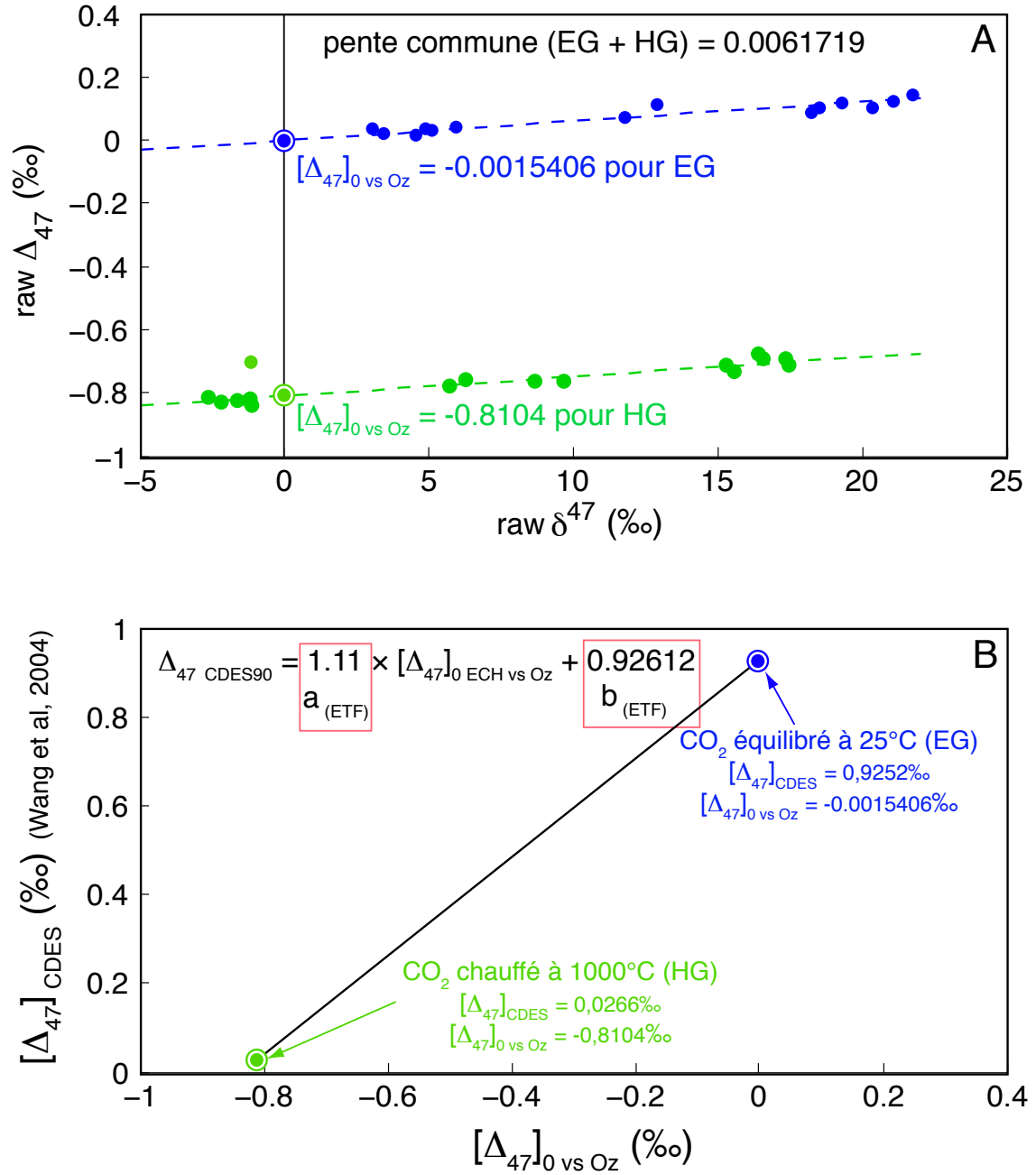


Figure 2. 3 : Exemple de facteurs de corrections calculés à partir des gaz équilibrés appartenant à une session. A. Gaz équilibrés à 25°C en bleu. Gaz équilibrés à 1000°C en vert. La valeur de la pente commune définie par les « Equilibrated Gaz » et les « Heated Gaz » ici en noir permet de faire la correction de linéarité. B. $[\Delta_{47}]_{0 \text{ vs Oz}}$ = ordonnées à l'origine calculées pour les droites des gaz équilibrés du panel A. $[\Delta_{47}]_{\text{CDES}}$ = valeurs de Δ_{47} théorique pour 25 et 1000°C ; respectivement 0,9252 et 0,0266‰ (Wang et al., 2004). L'équation de droite calculée correspond à la fonction de transfert empirique (ETF pour Empirical Transfert Function) définie par Dennis et al. (2011).

La troisième et dernière étape consiste à corriger de la différence de fractionnement isotopique entre une digestion à 90°C et une à 25°C. Traditionnellement, les données sont exprimées dans un référentiel pour une digestion à 25°C ($\Delta_{47 \text{ CDES25}}$) car les premières

mesures ont été réalisées avec une digestion à cette température (e.g. Ghosh et al., 2006a; Came et al., 2007; Tripathi et al., 2010; Thiagarajan et al., 2011). Par la suite, d'autres températures de digestion ont été utilisées, d'abord 90°C (e.g. Dennis et Schrag, 2010; Henkes et al., 2013) puis également 70, 75 et 100°C (Fernandez et al., 2014; Tang et al., 2014; Defliese et al., 2015; Kele et al., 2015). Plusieurs valeurs de fractionnement entre une digestion à 25°C et une digestion à 90°C (Δ_{25-90}^*) sont présentes dans la littérature allant de 0,066 à 0,092‰ (Guo et al., 2009; Passey et al., 2010; Henkes et al., 2013; Wacker et al., 2013; Defliese et al., 2015). D'autres facteurs de fractionnement (Δ_{25-X}^*) ont également été publiés pour les autres températures de digestion (Defliese et al., 2015; Müller et al., 2017b). Devant la variabilité des facteurs existants, nous avons choisi dans cette thèse d'exprimer toutes nos valeurs dans le référentiel CDES90 pour limiter les sources d'erreurs liées à cette correction. Lorsque nous comparons nos données à celles d'autres études ayant utilisées des températures de digestion différentes de 90°C, nous utilisons un Δ_{25-90}^* égal à 0,082‰ (Defliese et al., 2015) pour exprimer nos données dans le référentiel CDES25, car cette étude est la seule à avoir étudié une large gamme de températures de digestion nous permettant de comparer nos données avec toutes les autres, quelles que soient leurs températures de digestion.

Les référentiels de corrections (comme celui présenté Figure 2. 3) sont calculés pour chaque session d'analyse en utilisant les standards gaz analysés avant, pendant et après la session. Pour contrôler la justesse des corrections réalisées, un standard carbonate est analysé chaque jour. Nous utilisons différents standards internes puisqu'il n'existe pas encore de standard international pour le Δ_{47} : IPGP-Carrara et 102-GC-AZ01b, deux standards analysés dans les premiers laboratoires à avoir développé les mesures de Δ_{47} (Dennis et al., 2011), ainsi que quatre standards venant de l'ETH Zurich distribués à l'ensemble de la communauté (Bernasconi, 2014). De plus, les répliquats des échantillons sont analysés dans différentes sessions (au moins deux mais dans la plupart des cas dans trois sessions différentes) permettant de répliquer la digestion, la purification et l'analyse mais également la normalisation des données et de s'affranchir de potentiels biais dus aux incertitudes liées à la détermination des divers référentiels de correction.

2.1.4 Le Δ_{48}^{excess} , traceur de potentielle contamination

Malgré toutes les précautions prises lors des étapes de purification du CO₂, il est possible que dans certains cas, des contaminants passent au travers des différents pièges.

Ces contaminants peuvent alors créer des interférences isobares sur les rapports m/z allant de 44 à 49 mesurés au spectromètre de masse. Leur nature peut être diverse : molécules organiques, soufrées ou encore chlorées (par exemple le chlorocarbène avec majoritairement $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}^+$ avec $m/z = 47$). La présence d'interférences isobares peut être détectée sur le $m/z = 48$ car les isotopologues du CO_2 de masse 48 sont très peu abondants. Nous définissons une droite Δ_{48} en fonction du δ^{48} à partir des gaz CO_2 équilibrés et chauffés (Figure 2. 4). Si le Δ_{48} d'un échantillon est anormalement élevé par rapport à cette droite qui sert de référence, la présence de contaminants pouvant créer ces interférences est alors probable (Eiler et Schauble, 2004; Huntington et al., 2009). Sur la Figure 2. 4 panel A qui représente les Δ_{48} en fonction du δ^{48} pour l'une de nos sessions d'analyse. Pour cette session, nous observons qu'aucun échantillon ne dévie significativement de la droite définie par les gaz équilibrés. Au contraire, sur le panel B représentant une autre session d'analyse, certains échantillons dévient de cette droite.

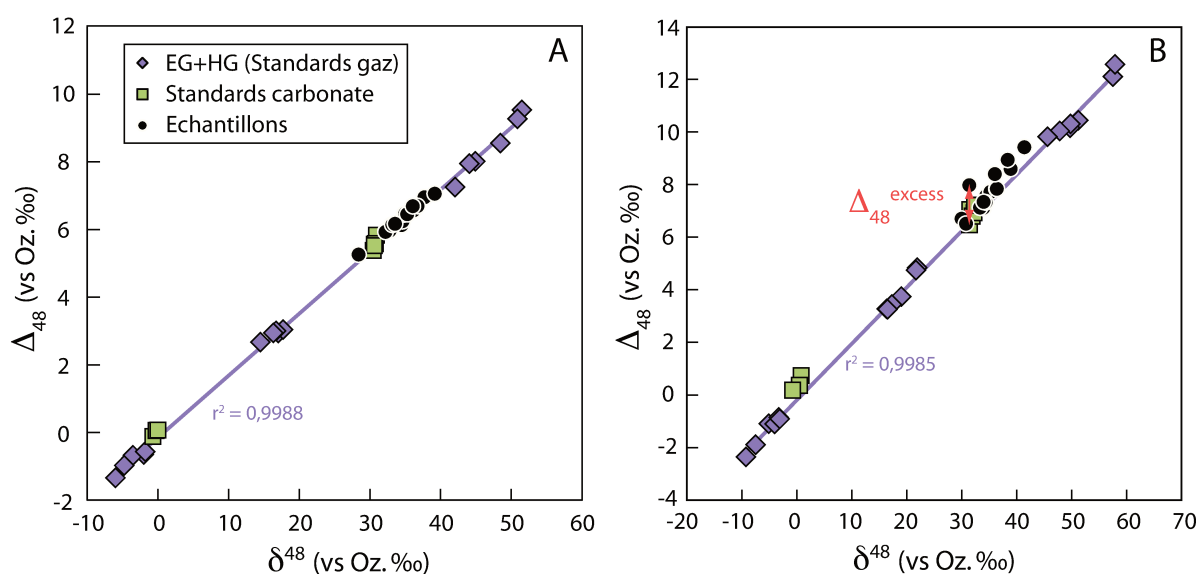


Figure 2. 4 : Raw Δ_{48} en fonction du raw δ^{48} pour deux sessions d'analyse (A et B). Les droites représentées en violet sont calculées à partir des standards gaz (EG pour Equilibrated Gaz et HG pour Heated Gaz). Le $\Delta_{48}^{\text{excess}}$ est défini comme étant l'écart à cette droite pour un δ^{48} donné.

Nous définissons dans ce cas un $\Delta_{48}^{\text{excess}}$ qui correspond à la différence entre le Δ_{48} mesuré de l'échantillon et le Δ_{48} calculé avec la droite définie par les gaz équilibrés à partir du δ^{48} mesuré (Figure 2. 4 panel B). Il est calculé avec l'équation suivante :

$$\Delta_{48}^{\text{excess}} = \Delta_{48 \text{ ECH}} - [a_{(\text{EG+HG})} \times \delta_{\text{ECH}}^{48} + b_{(\text{EG+HG})}] \quad \text{Eq. [2. 5]}$$

avec $a_{(EG+HG)}$, la pente de la droite définie par les standards gaz et $b_{(EG+HG)}$, l'ordonnée à l'origine de cette même droite.

Si le $\Delta_{48}^{\text{excess}}$ d'un échantillon est supérieur à 1‰, la mesure de Δ_{47} de l'échantillon sera éliminée ou conservée en fonction de critères supplémentaires (Figure 2. 5). En effet, il est possible d'avoir des interférences pour $m/z = 48$ sans que cela n'impacte $m/z = 47$ (Huntington et al., 2009). Pour pouvoir trancher, il est au moins nécessaire d'étudier les réplicats des échantillons présentant des $\Delta_{48}^{\text{excess}} > 1\text{‰}$. Si ces réplicats présentent eux aussi des $\Delta_{48}^{\text{excess}} > 1\text{‰}$, aucune des analyses de l'échantillon ne sera considérée comme juste (Figure 2. 5). A l'inverse, si les $\Delta_{48}^{\text{excess}}$ des réplicats sont inférieurs à 1‰, alors, les Δ_{47} des différentes analyses sont comparés. Dans le cas où le Δ_{47} de l'analyse possédant un $\Delta_{48}^{\text{excess}} > 1\text{‰}$ n'est pas significativement différent des Δ_{47} des autres réplicats, la valeur est conservée (Figure 2. 5). Dans le cas contraire, elle est éliminée (Figure 2. 5).

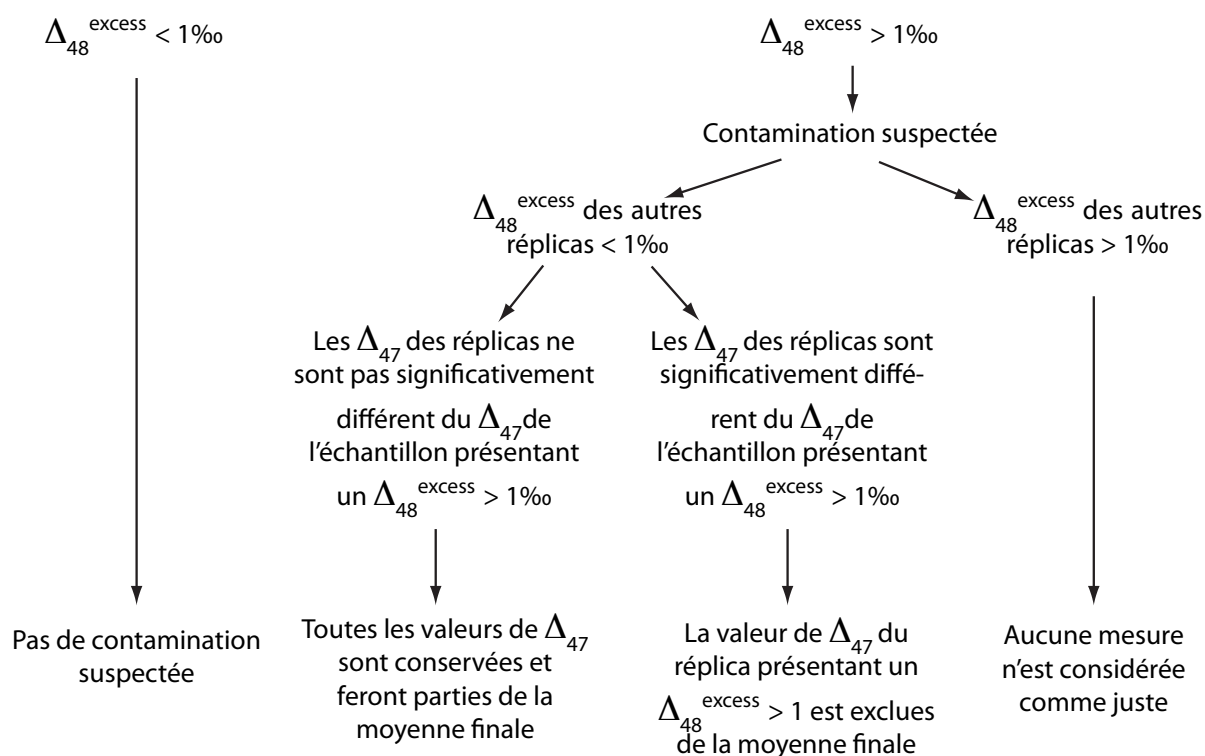


Figure 2. 5 : Différentes étapes amenant à la conservation ou à l'élimination des données de Δ_{47} acquises sur la base d'un $\Delta_{48}^{\text{excess}} > 1\text{‰}$.

Nous avons observé lors de certaines sessions consacrées à l'analyse d'échantillons particulièrement riches en composants non carbonatés (présence de matière organique, d'argiles et/ou de pyrites) que les $\Delta_{48}^{\text{excess}}$ avaient tendance à augmenter au cours de chaque

journée d'analyse et que certains atteignaient des valeurs supérieures à 1‰ (Figure 2. 6 panel A ; 16 échantillons concernés sur 117 pour l'étude sur les sédiments pélagiques ; résultats complets présentés en Annexe 2). Bien que nous n'ayons noté aucun lien entre ces $\Delta_{48}^{\text{excess}}$ et les Δ_{47} mesurés, nous avons souhaité par mesure de précaution supprimer ce qui s'apparente à un potentiel « effet mémoire ». Pour cela, en plus de dégazer le porapack chaque nuit, nous l'avons fait dégazer après chaque échantillon suspect. Cette méthode nous a permis d'obtenir, sur les mêmes types échantillons, des $\Delta_{48}^{\text{excess}}$ tous inférieurs à 0,5‰ et de supprimer l'augmentation des $\Delta_{48}^{\text{excess}}$ au cours de chaque journée (Figure 2. 6 panel B). Par la suite, ce protocole a été mis en place à chaque fois que des échantillons non purs étaient analysés. Globalement, au cours de cette thèse, nous n'avons éliminé aucun échantillon sur ce critère.

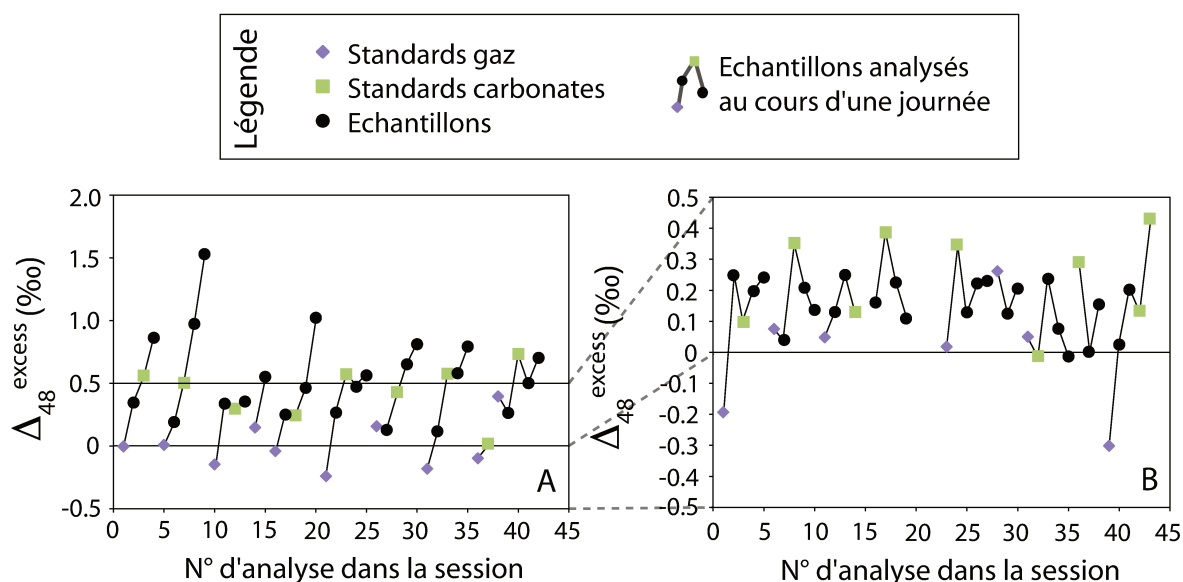


Figure 2. 6 : Evolution du $\Delta_{48}^{\text{excess}}$ au cours des différentes journées d'analyse de deux sessions (A et B)

2.2 Optimisation de la méthode

Le travail présenté dans cette partie a été réalisé en collaboration avec Damien Calmels lorsqu'il était au laboratoire. Il avait pour but de diminuer la quantité d'échantillon nécessaire à chaque analyse pour pouvoir augmenter le nombre de mesures sur un même échantillon et de diminuer le temps d'analyse au spectromètre de masse pour augmenter le nombre d'échantillons analysés dans une même journée, sans pour autant diminuer significativement la justesse et/ou la précision des données acquises.

2.2.1 Réduction de la taille des échantillons

Traditionnellement, avant 2014 et le début de ma thèse, des échantillons de 8mg de carbonate étaient analysés avec une intensité de 16V pour $m/z = 44$. Pour savoir si nous pouvions analyser des échantillons plus petits (5mg de calcite), différents échantillons ont été digérés et purifiés sur la ligne, puis ils ont été analysés deux fois au spectromètre de masse, successivement à 16V puis 12V d'intensité pour $m/z = 44$. Ainsi le même gaz a été analysé par les deux méthodes. La moyenne des différences est de $-0,001 \pm 0,012$ ‰ entre les analyses effectuées à 16V et 12V. Les différences entre les deux méthodes sont en moyenne proches de zéro et très inférieures à notre limite de résolution (i.e. nous sommes proche de la précision optimale que l'on peut atteindre dans nos conditions d'analyse, le « shot noise error » ou « bruit de fond instrumental »). Ces résultats nous ont permis de travailler par la suite avec des échantillons contenant 5mg de calcite et un signal de 12V pour $m/z = 44$. Cette étude était nécessaire pour pouvoir réaliser le travail présenté dans cette thèse car les échantillons de coccolithes ont été toujours disponibles en faible quantité.

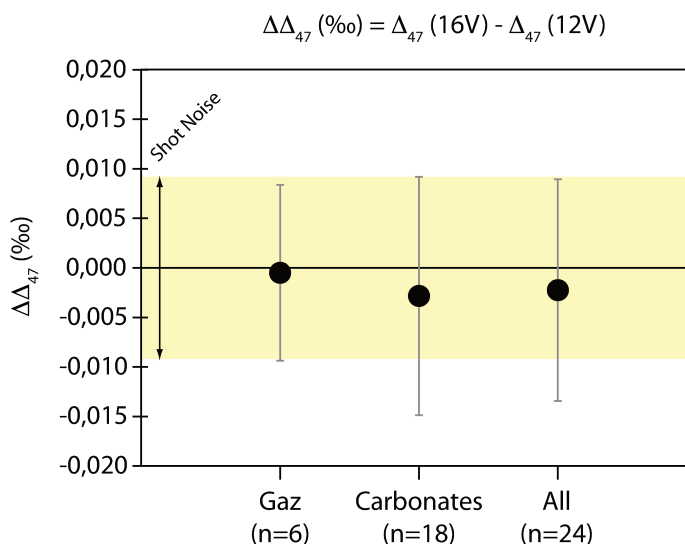


Figure 2. 7 : Différence entre Δ_{47} obtenu pour une analyse à 16V et le Δ_{47} obtenu pour une analyse à 12V sur un même gaz CO_2 introduit au spectromètre de masse. Le « shot noise » correspond au bruit de fond instrumental.

2.2.2 Réduction du temps d'analyse au spectromètre de masse

Une mesure de Δ_{47} au spectromètre de masse durait 3h30 (sans compter le temps de pompage entre les échantillons et l'introduction des échantillons dans le spectromètre de masse). Elle était composée de 10 acquisitions de 10 cycles. Avant chaque acquisition, il y avait un ajustement des réservoirs variables pour avoir la même intensité entre le gaz de référence et l'échantillon, un centrage de la haute tension et une mesure du bruit de fond instrumental. Le temps d'analyse par échantillon est notre premier facteur limitant (car il est supérieur au temps de digestion du carbonate et de purification du CO_2 produit qui est d'environ 1h40). Nous souhaitons donc réduire ce temps d'analyse sans pour autant diminuer la qualité des données acquises.

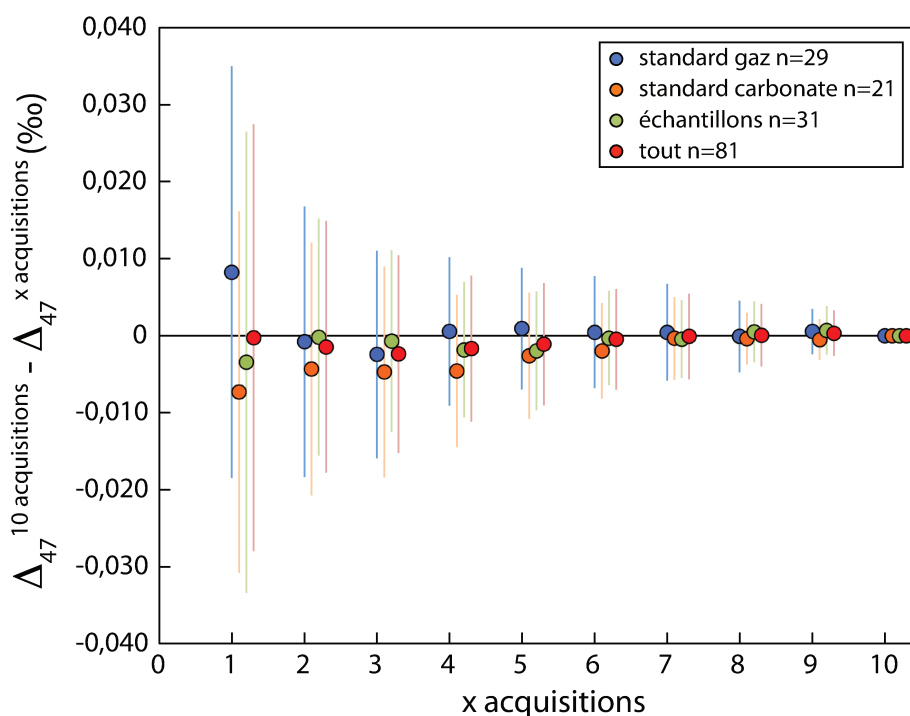


Figure 2. 8 : Moyenne des différences entre le Δ_{47} obtenu après 10 acquisitions et le Δ_{47} obtenu pour x acquisitions (de 1 à 9). Les barres d'erreurs représentent l'écart type sur la moyenne des différences. Les échantillons sont répartis en 3 catégories : les standards gaz (gaz chauffés et gaz équilibrés), les standards carbonates (IPGP-Carrara, 102-GC-AZ01, NBS 19 et NBS 18) et des échantillons de carbonates.

Premièrement, nous avons effectué une analyse statistique (Figure 2. 8) sur 81 analyses (29 standards gaz, 21 standards carbonates et 31 échantillons) pour déterminer si nous pouvions diminuer le temps de comptage des échantillons. La Figure 2. 8 montre que

la moyenne des différences entre le Δ_{47} obtenu après 10 acquisitions et le Δ_{47} obtenu pour 7, 8 et 9 acquisitions est proche de zéro. En regardant les écarts types (1SD) sur la moyenne de ces différences, nous observons que plus le nombre d'acquisitions diminue, plus la probabilité d'avoir un résultat différent entre x acquisitions et 10 acquisitions augmente. Cependant si nous diminuons le nombre d'acquisition à 7, la perte de justesse reste faible ($0,002 \pm 0,008\%$) pour un gain de temps conséquent (de l'ordre de 1h). Sur la base de ces tests sur 81 analyses, nous avons choisi de passer de 10 acquisitions à 7 acquisitions pour réduire le temps de mesure au spectromètre de masse sans diminuer significativement la justesse et la précision des données acquises.

Par la suite, nous sommes allés plus loin en voulant passer d'une méthode de 7 acquisitions de 10 cycles avec avant chaque acquisition les réglages des réservoirs variables, le centrage de la haute tension et les mesures de bruit de fond, à une méthode de 70 cycles où ces opérations ne sont faites qu'une fois au début de la mesure. Le paramètre important à souligner est que le temps de comptage de l'échantillon est identique entre ces deux méthodes (soit 1820s). Comme précédemment sur les tests 16V/12V, pour analyser exactement le même gaz, le carbonate est digéré à l'acide phosphorique une fois mais analysé deux fois au spectromètre de masse avec les deux différentes méthodes. Ces tests ont été réalisés dans un premier temps sur notre gaz de travail Oztech (Figure 2. 9) et dans un second temps sur des standards gaz et des carbonates (Figure 2. 10). Pour les tests réalisés sur Oztech (Figure 2. 9), nous observons que le Δ_{47} mesuré est très proche de 0‰ avec une différence maximum de 0,003‰ ce qui est bien inférieur à notre limite de résolution (« shot noise error »). De plus, les Δ_{47} mesurés avec les deux méthodes testées sont extrêmement comparables pour chacun des deux tests. Dans un deuxième temps, nous avons reproduit ces tests sur des standards gaz (n = 11) et des carbonates (n = 16) (Figure 2. 10). Une nouvelle fois, nous n'observons aucune différence significative entre ces deux méthodes. Ces deux méthodes d'analyse sont donc équivalentes et à partir de ces observations, nos échantillons ont été analysés avec une acquisition de 70 cycles.

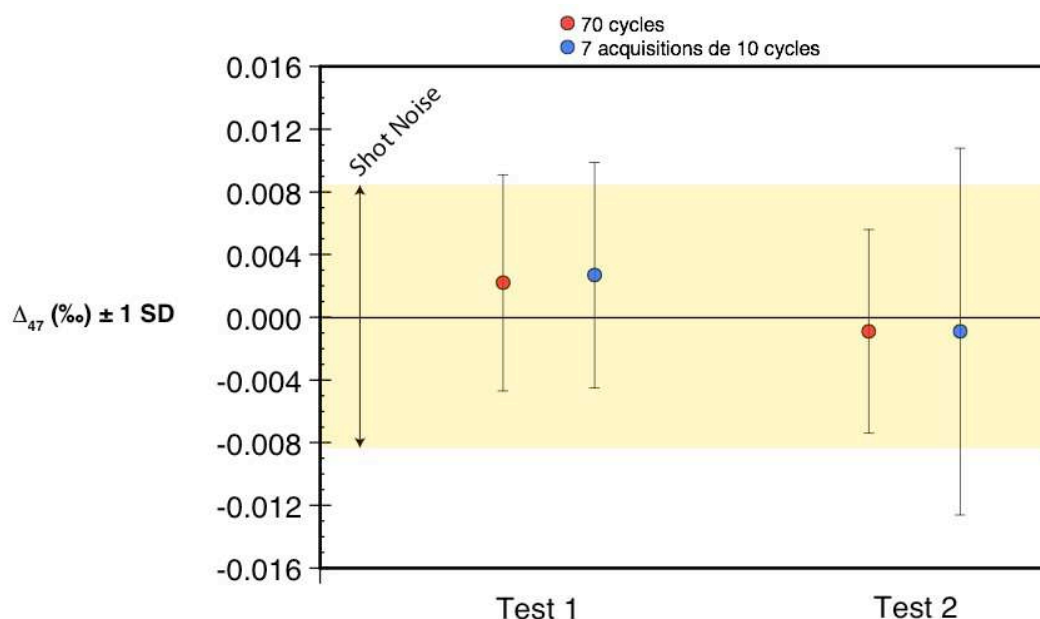


Figure 2. 9 : Comparaison des Δ_{47} mesurés entre deux méthodes d'analyse (70 cycles et 7 acquisitions de 10 cycles). La valeur attendue de Δ_{47} est de 0‰ puisque nous analysons notre gaz de travail Oztech versus lui même (i.e. lorsque deux gaz de composition isotopiques identiques sont analysés l'un par rapport à l'autre, la valeur isotopique brute obtenue est de 0‰). Test 1 et Test 2 sont deux injections distinctes du gaz Oztech dans le spectromètre de masse et correspondent tous deux à 11 analyses du même gaz (alternance de mesures de 70 cycles et de 7 acquisitions de 10 cycles). Le « shot noise » correspond au bruit de fond instrumental.

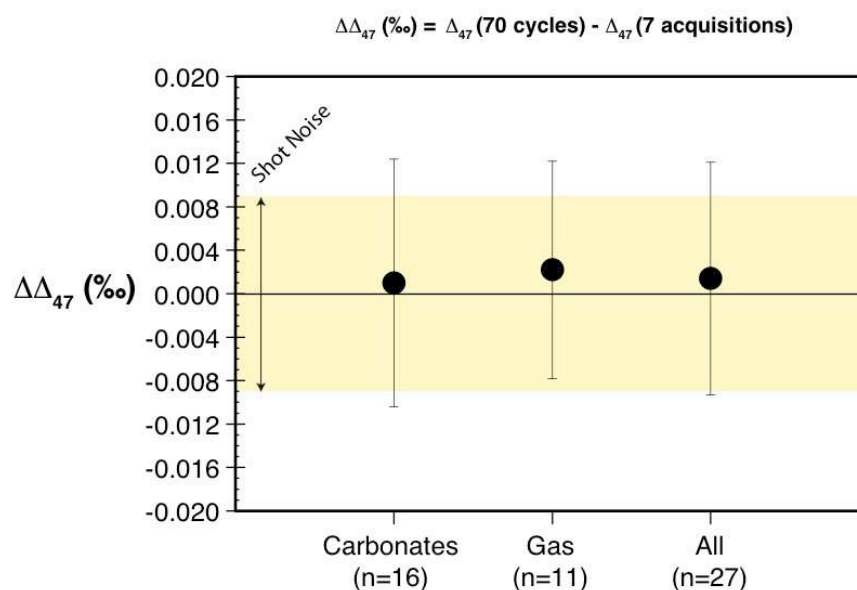


Figure 2. 10 : Différence entre Δ_{47} obtenu pour une méthode d'analyse dite de « 70 cycles » et le Δ_{47} obtenu pour une méthode d'analyse dite « 7 acquisitions de 10 cycles » sur un même gaz CO_2 introduit au spectromètre de masse.

Au final, passer de 10 acquisitions de 10 cycles à 1 acquisition de 70 cycles nous a permis de passer de 3h30 à 1h50 d'analyse sans dégrader la qualité des analyses.

CHAPITRE 3 COMPOSITIONS ISOTOPIQUES (Δ_{47} , $\delta^{13}\text{C}$ ET $\delta^{18}\text{O}$) DE TROIS ESPÈCES DE COCCOLITHES CULTIVÉES EN LABORATOIRE

3.1 Présentation de l'approche

La première étape du développement du thermomètre Δ_{47} pour les coccolithes pour atteindre les objectifs fixés dans cette thèse a consisté à analyser des coccolithes provenant de culture en laboratoire réalisées par Michaël Hermoso à l'Université d'Oxford. Pour ce volet du projet, je suis allée 15 jours à Oxford pour me familiariser avec le protocole de mise en culture des coccolithes et avoir conscience du lourd travail réalisé pour produire les échantillons mis à ma disposition. Cette méthode représente une approche simplifiée par rapport aux environnements naturels car tous les paramètres (pH, intensité lumineuse, salinité, concentration en nutriments, concentration en carbone inorganique dissous) sont imposés et fixés. La température, unique paramètre environnemental variable dans nos expériences, était précisément contrôlée ($\pm 0,2^\circ\text{C}$).

Les différentes espèces de coccolithes expriment des effets vitaux des isotopes de l'oxygène variés, allant de -1 à $+3,5\text{‰}$ (Hermoso, 2014) par rapport à la calcite inorganique de Kim et O'Neil (1997). En fonction de ce critère biogéochimique, les espèces sont réparties en trois catégories (Dudley et al., 1986): effet vital positif, nul ou négatif par rapport à la calcite inorganique de Kim et O'Neil (1997). Pour cette étude, nous avons choisi une espèce dans chacune de ces catégories en sélectionnant les espèces présentant les effets vitaux du $\delta^{18}\text{O}$ les plus extrêmes (Dudley et al., 1986; Candelier et al., 2013; Hermoso, 2014):

- *Emiliana huxleyi* (RCC 1256) provenant des côtes islandaises, espèce enrichie en ^{18}O par rapport à la calcite inorganique
- *Coccolithus pelagicus* spp. *braarudii* (RCC 1202) provenant des côtes portugaises, espèce ayant sensiblement le même $\delta^{18}\text{O}$ que la calcite inorganique
- *Calcidiscus leptoporus* (RCC 1129) provenant de la côte ouest sud africaine, espèce appauvrie en ^{18}O par rapport à la calcite inorganique

la référence pour la calcite inorganique étant l'étude de Kim et O'Neil (1997). Ces trois espèces ont été fournies par la station biologique de Roscoff (France).

Cette étude nous a permis d'établir des relations $\Delta_{47} - T$ pour chacune de ces différentes espèces. Nous sommes conscient que ce travail représente une approche actualiste car les clones des espèces cultivés en laboratoire ne peuvent pas parfaitement représenter l'ensemble des populations naturelles. Toutefois, ce travail est une étape extrêmement utile pour décomplexifier les systèmes naturels dépendant de multiples facteurs comme cela été fait pour contraindre les effets vitaux du carbone et de l'oxygène (Dudley et al., 1986; Ziveri et al., 2003; Rickaby et al., 2010; Candelier et al., 2013; Hermoso et al., 2014; 2015; 2016a; 2016b; Rickaby et al., 2016; McClelland et al., 2017).

3.2 Article

Laboratory-grown coccoliths exhibit no vital effect in clumped isotope (Δ_{47}) composition on a range of geologically relevant temperatures

Amandine Katz ^{a,*}, Magali Bonifacie ^{a,*}, Michaël Hermoso ^b, Pierre Cartigny ^a and Damien Calmels ^{a,1}

^a Institut de Physique du Globe de Paris, Équipe Géochimie des Isotopes Stables, Sorbonne Paris Cité, Université Paris-Diderot, UMR 7154 CNRS, F-75005 Paris, France

^b Department of Earth Sciences, University of Oxford, South Parks Road, Oxford OX1 3AN, United Kingdom

¹ Now at Laboratoire GEOPS, Université Paris-Sud, UMR 8148 CNRS, Université Paris-Saclay, F-91405 Orsay, France

*Corresponding authors: katz@ipgp.fr (A. Katz) and bonifaci@ipgp.fr (M. Bonifacie)

ABSTRACT

The carbonate clumped isotope (or Δ_{47}) thermometer relies on the temperature dependence of the abundance of $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2^{2-}$ ion groups within the mineral lattice. This proxy shows tremendous promise to reconstruct past sea surface temperatures (SSTs), but requires calibration of the relationship between Δ_{47} and calcification temperatures. Specifically, it is important to determine whether biologically-driven fractionation (the so-called “vital effect”) overprints Δ_{47} values, as reported in some biominerals such as the foraminifera and the coccoliths for the carbon and oxygen isotope systems. Despite their abundance in the pelagic environment, coccolithophores have not been comprehensively investigated to test the reliability of coccolith Δ_{47} -inferred temperatures. In this study, we cultured three geologically-relevant coccolith species (*Emiliania huxleyi*, *Coccolithus pelagicus*, and *Calcidiscus leptoporus*) at controlled temperatures between 7 and 25 ± 0.2 °C. Other variables such as pCO_2 , pH, alkalinity, nutrient concentrations and salinity were kept constant at mean present-day oceanic conditions. Although cultured coccoliths exhibit substantial species-specific oxygen and carbon isotope vital effects, we found that their Δ_{47} composition follows a statistically indistinguishable relationship with $1/T^2$ for all three

species, indicating a lack of interspecific vital effects in coccoliths. Further, the Δ_{47} composition of coccolith calcite is identical to inorganic calcite precipitated at the same temperature, indicating an overall absence of clumped isotope vital effect in coccolith biominerals. From a paleoceanographic perspective, this study indicates that the Δ_{47} values of sedimentary coccoliths – even from highly diverse / mixed assemblages – can be analyzed to reconstruct SSTs with confidence, as such temperature estimates are not biased by taxonomic content or changing interspecies vital effects through time.

Keywords:

Carbonate clumped isotopes; Laboratory culture; Coccolithophores; Sea Surface Temperature proxy; Vital effects.

3.2.1 INTRODUCTION

One of the most important paleoenvironmental parameter used to characterize Earth climate is temperature. Reconstructing accurate sea surface temperatures (SSTs) is a central goal in paleoceanography, as temperature at the interface between the ocean and the atmosphere has implications for constraining the sensitivity of Earth's climate system in concert with the evolution of atmospheric $p\text{CO}_2$ (e.g., Pagani, 2014). Rock-forming marine biocarbonates are often measured applying a variety of geochemical proxies to reconstruct SSTs and unravel broader environmental conditions (e.g., (Henderson, 2002; Lea, 2014). Some biocarbonate minerals, such as those produced by foraminifera have been overwhelmingly exploited to estimate SSTs, while the coccoliths remain far less used in geochemically-derived reconstruction of paleoenvironments, mainly due to the minute size of these calcareous nannofossils and the challenge in obtaining coccolith assemblages from the sediments. Coccoliths are calcite platelets produced intracellularly by coccolithophore algae that thrive in the oceans since the Late Triassic, about 200 million years ago. As these calcifying organisms are primary (photosynthetic) producers, they only calcify in sunlit oceanic waters, and thus are ideally placed to record temperature of the uppermost part of the water column that is in contact with the atmosphere. Furthermore, the coccoliths have a compact ultrastructure made of imbricated monocrystalline elements without any internal porosity, and as such, are less prone to dissolution and recrystallization compared to the foraminifera (McIntyre et McIntyre, 1971; Schneidermann, 1977; Bouvier-Soumagnac et Duplessy, 1985; Caron et al., 1990; Wefer et

Berger, 1991; Kucera, 2007; Broecker et Clark, 2009; Prentice et al., 2014). This differential preservational state makes the coccoliths a valuable paleoclimatic archive, especially when planktonic foraminifera are badly preserved or even absent (e.g., during high temperature regime of the Paleogene, Pearson et al., 2001). Recent methodological developments and subsequent refinements allow separating coccoliths into different size fractions with reduced species diversity, and importantly can provide microfactions barren of foraminiferal fragments or the so-called micarbs (Minoletti, 2001; Stoll et Ziveri, 2002; Minoletti et al., 2009; Halloran et al., 2009). These techniques enable new paleoenvironmental information to be specifically derived from the geochemistry of these microfossils (see review by (Hermoso, 2014). Yet, one of the most prominent caveat in the use of biominerals in paleoceanography arises from the biological origin of calcite, which potentially leads to prominent isotopic offsets from inorganic (abiogenic) conditions. This phenomenon, referred to as the vital effect, is particularly expressed in the case of the coccoliths (Dudley et al., 1986; Ziveri et al., 2003; Bolton et al., 2012; Candelier et al., 2013; Hermoso, 2014; Stevenson et al., 2014; Hermoso et al., 2015; Hermoso, 2015; McClelland et al., 2017).

Various proxies have been used to generate SST estimates, such as the oxygen isotope composition of calcareous fossils ($\delta^{18}\text{O}$), the undersaturation index of coccolithophore-produced alkenones (U^{k}_{37}), TEX_{86} , or elemental Mg/Ca ratios of microfossil shells (Epstein et al., 1951; Emiliani, 1966; Brassell et al., 1986; Prahl et al., 1988; Nürnberg et al., 1996; Kim et O'Neil, 1997; Conte et al., 1998; Lea et al., 1999; Elderfield et Ganssen, 2000; Minoletti et al., 2014). These approaches are, however, still confounded by a number of uncertainties inherent to all proxy reconstruction (Herbert, 2014; Lea, 2014; Zhang et al., 2016). The quest to generate reliable and more accurate SSTs can now potentially benefit from the most recent developed paleothermometer, namely the carbonate clumped isotope (or Δ_{47}) thermometry (Eiler, 2007; Eiler, 2011). The Δ_{47} thermometry is based on the temperature-dependent degree of bonding between ^{13}C and ^{18}O in the carbonate mineral lattice. The equilibrium constant of the reaction $\text{Ca}^{13}\text{C}^{16}\text{O}_3 + \text{Ca}^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Ca}^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2 + \text{Ca}^{12}\text{C}^{16}\text{O}_3$ solely depends on temperature (Schauble et al., 2006). Ab-initio calculations have provided theoretical constraints on the relative abundance of the $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$ isotopologue (Δ_{63} values) in the carbonate lattice with respect to temperature (Schauble et al., 2006). Carbonate clumped isotope compositions (Δ_{47} values) reflects the over-abundance of bonds between ^{18}O and ^{13}C isotopes inside the

carbonate lattice compared to stochastic distribution. At low temperatures, the bonds between the two heavy isotopes ^{13}C – ^{18}O are favored, thus carbonate Δ_{47} values decrease with increasing temperature (Ghosh et al., 2006a; Eiler, 2007). Since 2006, several experimental studies aiming at calibrating the temperature dependence of Δ_{47} values in inorganic carbonate minerals have been conducted (Ghosh et al., 2006a; Dennis et Schrag, 2010; Zaarur et al., 2013; Fernandez et al., 2014; Tang et al., 2014; Defliese et al., 2015; Kele et al., 2015; Kluge et al., 2015; Tripathi et al., 2015; Bonifacie et al., 2017; Kelson et al., 2017). Altogether, these works have confirmed that the Δ_{47} thermometer is independent of the composition of the fluid from which the mineral grew, contrasting with the $\delta^{18}\text{O}$ or Mg/Ca temperature proxies. Similar empirical calibrations on biogenic carbonates have been previously made on biomineralizing systems such as: the foraminifera, corals, brachiopod and mollusk shells (Ghosh et al., 2006a; Tripathi et al., 2010; Thiagarajan et al., 2011; Saenger et al., 2012; Eagle et al., 2013; Grauel et al., 2013; Henkes et al., 2013; Came et al., 2014; Douglas et al., 2014; Wacker et al., 2014; Spooner et al., 2016). With the exception of shallow-water and cold-water corals (Saenger et al., 2012; Spooner et al., 2016) overall, these studies have established the lack of vital effect imprinting the Δ_{47} composition of most biologically-precipitated calcite. Of particular relevance to the present study, Tripathi et al. (2010) investigated cultured coccoliths, among other calcifiers, for their Δ_{47} composition. No vital effects were identified on coccoliths, although it should be noted that such a conclusion arises from only two species (*Emiliania huxleyi* and *Coccolithus pelagicus*) grown at one single temperature each, and analyzed only once, resulting in large uncertainty in Δ_{47} composition. It remains therefore important to examine in more details the response of coccolith Δ_{47} values on a wider range of geologically relevant temperatures before it can be concluded that these nannofossils are indeed barren of vital effects, and ultimately be in position to use them in paleoceanographic research.

Here, we present the first comprehensive laboratory-based calibration of Δ_{47} with temperature of calcification of coccolith calcite, grown under controlled environmental conditions. To this end, we cultured three different coccolithophore species chosen on the merit of very large interspecific oxygen isotope vital effects. Indeed, for a given temperature, the range of coccolith $\delta^{18}\text{O}$ values for a given temperature of calcification can be as high as 5‰ (virtually leading to ± 20 °C biologically-induced biases in temperature estimates). An isotopic typology of the coccoliths was coined by Dudley et al. (1986) and refers to the relationship between coccolith calcite and inorganic calcite synthesized by Kim et O'Neil (1997) (see review by Stoll et Ziveri, 2002; Hermoso, 2014). The species

investigated here comprise *Emiliana huxleyi* (representing the “isotopically heavy group”) for which carbonate is enriched in ^{18}O compared to the inorganic calcite of Kim et O’Neil (1997), *Coccolithus pelagicus* ssp. *braarudii* characterized by $\delta^{18}\text{O}$ values close to inorganic values and *Calcidiscus leptoporus* (representing the “isotopically light group”) with coccolith calcite being depleted in ^{18}O still compared to the inorganic calcite of Kim et O’Neil (1997).

3.2.2 MATERIALS AND METHODS

3.2.2.1 Laboratory cultures of coccolithophores

Laboratory cultures of monoclonal coccolithophore strains were performed at the Department of Earth Sciences of Oxford University following the same methods described previously (e.g. Hermoso et al., 2014; Rickaby et al., 2016). We grew three strains sourced from the Roscoff Culture Collection: *Emiliana huxleyi* originating from the Icelandic Coast (RCC 1256); *Coccolithus pelagicus* ssp. *braarudii* from the Portuguese Coast (RCC 1202) and *Calcidiscus leptoporus* from South Africa West Coast (RCC 1129). The experiments were conducted at five distinct temperatures (7, 10, 15, 20 and 25 °C) for *E. huxleyi* and at three temperatures (10, 15 and 20 °C) for both *C. braarudii* and *C. leptoporus*, as the two latter species have a narrower range of temperature tolerance. Before the experiment started, algae were slowly acclimated from 15 °C to the target temperatures and maintained at these temperatures during at least 10 generations (acclimation phase).

The culture medium was made from natural seawater obtained from the Marine Biologist Association, Plymouth (UK). This batch was left for at least six months in the dark and at 4 °C to ensure bio-consumption of macronutrients and residual organic compounds by bacteria prior to final preparation of the culture medium (Keller et al., 1987). This process allows better mimicking open ocean conditions. To test the effect of the $\delta^{18}\text{O}$ values of the medium ($\delta^{18}\text{O}_{\text{medium}}$) on the Δ_{47} composition of the coccoliths, the cultures of *E. huxleyi* grown at 15 °C were made in both natural seawater and artificial (ESAW; Keller et al., 1987) media ($\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}} = 0.65\text{‰}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{medium}} = -6.14\text{‰}$ SMOW respectively; Table 3. 1). All media were air-bubbled for 24h prior to inoculation in order to re-establish chemical and isotopic CO_2 equilibrium between the air and the medium at

each target temperature. For the natural and synthetic media, nitrate, phosphate, trace metals and EDTA enrichment correspond to a *K/2* medium (Keller et al., 1987) and vitamins enrichment to the *f/2* medium (Guillard, 1975). The final pH of the medium was adjusted to 8.2 obtained by addition of 0.2 M NaOH. Prior to algae inoculation, the medium was sterilized by steri-filtration achieved with a Millipore Stericup device (nominal pore aperture of 0.22 μm).

The cultures were grown in 600 mL Nalgene polycarbonate sterile flasks with 50 mL headspace. In the incubator, the cultures were illuminated with light/dark cycles of 14/10 hours. The irradiance was $\sim 150 \mu\text{mol photon/m}^2/\text{s}$ during the illuminated period. The temperature variations in the incubator were less than $\pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$. Over the course of the experiments, the culture flasks were gently stirred several times per day to reduce algal settling and accumulation of cell clusters at the bottom of the flask. To implement the cultures at low cell density and prevent a reservoir effect (see Barry et al., 2010), we opted for a semi-continuous batch culture strategy with two to five replicated sub-batches per condition (one species / one temperature). This technique consisted of refreshing the medium with new medium every two days for *E. huxleyi* and 3 days for *C. leptoporus* and *C. braarudii*, after most of the cells have settled in the flask left upright for two hours (see Rickaby et al., 2016 for more details). The cultures were harvested by centrifugation at low cell density (10000 cells per mL for *E. huxleyi*, and between 5000 and 6000 cells per mL for *C. braarudii* and *C. leptoporus*). At these low cell densities, the algal populations were still in their exponential growth phase (Hermoso, 2014) and the composition of the medium and pH did not significantly drift from the initial conditions. Three rinsing cycles with distilled water neutralized to pH 8 were applied on the culture residues to remove traces of NaCl and other salts. Removal of organic matter was achieved following the method described in Stevenson et al. (2014) consisting of the reaction of the culture residues with hydrogen peroxide 10% neutralized at pH 8 overnight and thoroughly rinsed again with neutralized deionized water.

3.2.2.2 Stable isotope measurements and data processing

As for traditional stable carbon and oxygen isotope compositions, the determination of clumped isotope ratios in carbonate by gas-source mass-spectrometry is made from gaseous CO_2 released from the digestion of the carbonate sample by anhydrous phosphoric

acid. The methods used for carbonate digestion, CO₂ purification and stable isotope measurements at Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP, Laboratoire de Géochimie des Isotopes Stables) are detailed in Bonifacie et al. (2017) and outlined below.

3.2.2.3 Carbonate digestion and CO₂ purification

Each individual measurement was obtained from about 5 mg of organic matter-free culture residue digested at 90 °C during 20 min. The reaction took place in a common acid bath containing about 10 mL of ~104% phosphoric acid H₃PO₄ (ρ = 1.914 mg/mL). The gas products from the carbonate reaction (mainly CO₂ – H₂O – phosphoric acid vapor) were continuously collected in liquid nitrogen (LN₂ trap at -196 °C) during the reaction. After complete digestion, non condensable gases were discarded. The gases were then transferred to a second LN₂ trap after passing through a LN₂-ethanol slush held at ~ -117 °C to retain water and phosphoric acid vapor. After manometric CO₂ quantification with a capacitance gauge to check the yields, the extracted CO₂ was transferred through silver wool (to remove sulfur contaminants) and through a Porapak-Q 50-80 mesh trap held at -28 °C (to remove possible organic and halocarbon contaminants). Finally, the purified CO₂ was condensed in a sample tube, and introduced to the mass spectrometer for isotopic measurements.

3.2.2.4 Isotopic measurements

Measurements of clumped, stable carbon and oxygen isotopic compositions of carbonates (respectively Δ₄₇, δ¹³C and δ¹⁸O) were simultaneously performed from gaseous CO₂ using a Thermo Scientific MAT 253 gas source isotope ratio mass spectrometer at the Institut de Physique du Globe de Paris. The abundance of isotopologues with m/z from 44 to 49 were analyzed. Results are reported as a deviation to a standard in per mil using the notation:

$$\Delta_{47} = \left[\left(\frac{R^{47}}{R^{47*}} - 1 \right) - \left(\frac{R^{46}}{R^{46*}} - 1 \right) - \left(\frac{R^{45}}{R^{45*}} - 1 \right) \right] \times 1000 \quad (\text{Eq. 1})$$

where R⁴⁷, R⁴⁶ and R⁴⁵ are the respective abundance ratio of gaseous CO₂ with masses 47, 46, 45 relative to the mass 44 measured in the analyzed sample. R^{47*}, R^{46*} and R^{45*} denote

for ratios calculated if the sample had a stochastic abundance of all isotopologues (see Eiler et Schauble, 2004 and Wang et al., 2004 for more details). Each measurement consisted of seven acquisitions (signal of 12V on $m/z = 44$) of ten cycles of comparison between the CO_2 extracted from sample versus a pre-calibrated working internal reference CO_2 gas provided by Oztech Trading Corporation with $\delta^{13}\text{C} = -3.72\text{‰}$ and $\delta^{18}\text{O} = -6.06\text{‰}$ (VPDB, verified through measurements of the international reference material NBS-19). The signal integration time was of 26 seconds (i.e., total integration time of 1820 seconds for each CO_2 sample). Peak centering, background measurement and pressure balancing were performed before each acquisition. As recommended by Dennis et al. (2011) the raw Δ_{47} values (i.e., the Δ_{47} values expressed relative to the working gas) were *directly* transferred into the “absolute” Carbon Dioxide Equilibrated Scale (CDES) using Empirical Transfer Functions (ETF) built with CO_2 gases driven to isotopologue equilibrium at two temperatures with absolute Δ_{47} values known from theoretical calculations (Wang et al., 2004) and ran interspersed with unknown samples. For constructing our ETF, we used CO_2 gases driven to isotopologue equilibrium both at 1000 and 25 °C and with theoretically predicted Δ_{47} values of 0.0266‰ and 0.9252‰, respectively (after Wang et al., 2004). Gaseous CO_2 equilibrated at 1000 °C were obtained by placing silica break-seals containing CO_2 in a muffle furnace at 1000 °C for three hours and rapidly quenched in air. Gaseous CO_2 equilibrated at 25 °C were obtained by placing CO_2 aliquots in a sealed flask with aqueous water maintained at 25 °C for several days. Our equilibrated CO_2 gas standards exhibit bulk isotopic compositions spanning almost the entire range of measured coccolith samples (i.e., δ^{47} values between -1‰ and $+24\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}$ values between -4‰ and -2‰ , $\delta^{18}\text{O}$ values between -19‰ and $+7\text{‰}$) and were purified and analyzed in the same way as carbonate samples and standards. Equilibrated CO_2 gases were run every 4 or 5 coccolith samples or carbonate standards. All the Δ_{47} data of the present study were obtained in seven distinct sessions of analyses performed over the course of one year, each separated by several weeks. The duration of each session was typically 2 – 4 weeks, corresponding to about 10 – 18 equilibrated CO_2 gases used for constructing the correction frames. All the isotopic values of our equilibrated CO_2 standards can be found in Table S1 together with values of coccolith samples and carbonate standards.

3.2.2.5 A posteriori data processing

Traditional $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ data were acquired as part of each Δ_{47} analysis and ^{17}O corrections were made using the ^{17}O parameters from Santrock et al. (1985). In order to account for the temperature dependence of oxygen isotope fractionation between CO_2 gas and calcite resulting from the reaction with phosphoric acid at 90°C in common acid bath, a fractionation factor of 1.00811 was used. This fractionation factor has been constrained based on replicate $\delta^{18}\text{O}$ measurements of several calcite samples digested at both 90°C in common acid bath (CAB) and 25°C in sealed-vessel (SV) and comparison to the widely accepted fractionation value of 1.01025 for digestion at 25°C in SV (Friedman et O'Neil, 1977). We analyzed our in-house carbonate reference material (IPGP-Carrara marble) routinely, as well as the international reference material NBS-19 for oxygen and carbon stable isotopic compositions. We found $\delta^{13}\text{C} = 1.95 \pm 0.01\text{‰}$ and $\delta^{18}\text{O} = -2.16 \pm 0.05\text{‰}$ for NBS-19 (VPDB, 1SD, n=5) and $\delta^{13}\text{C} = 2.26 \pm 0.02\text{‰}$ and $-1.80 \pm 0.05\text{‰}$ (VPDB, 1SD, n=26) for IPGP-Carrara.

The raw Δ_{47} data were corrected for linearity effects using a fixed Equilibrated Gas Line (EGL) slope fitted to the CO_2 standard equilibrated at both 1000 and 25°C . The EGL slopes (typically around 0.0029 over the course of this study; Table S1) were very shallow highlighting only small linearity corrections applied to raw Δ_{47} data. In addition, the slopes of EGL only slightly drifted during our one-year-long analytical campaign (from 0.0015 to 0.0040). Subsequently, the Δ_{47} data were transferred into the CDES absolute reference frame ($\Delta_{47\text{CDES}90}$ in Table S1) using Empirical Transfer Functions (ETF, as defined by Dennis et al., 2011). For this study, both EGL and ETF were continually constructed with the CO_2 gases equilibrated at both 1000°C and 25°C during each of the seven discrete analytical sessions (with ETF slopes from 1.1093 to 1.1379 and intercepts from 0.9160 to 0.9331). Finally, $\Delta_{47\text{CDES}90}$ data were projected into the 25°C acid digestion reference frame ($\Delta_{47\text{CDES}25}$ in Table S1) for easier comparison with previously published calibration data. For this, we added the acid fractionation value of $+0.082\text{‰}$ determined by Defliese et al. (2015).

To ensure accuracy of Δ_{47} data and the entire post-measurement data processing described above, we routinely analyzed two carbonate reference materials (Carrara marble and 102-GC-AZ01b) that were used in the inter-laboratory comparison work by Dennis et

al. (2011). The international reference material NBS-19 for oxygen and carbon stable isotopic compositions was also analyzed. These three carbonate standards were distributed along with measurements of coccolith samples and CO₂ standards in all runs (see Table S1). One carbonate reference material (either IPGP-Carrara marble or 102-GC-AZ01b) was analyzed typically every five analyses to check for analytical stability/accuracy of the whole procedure (including carbonate digestion, CO₂ purification, stability of the conditions for analyses of CO₂ inside the mass spectrometer and/or accuracy of the correction frames constructed with standards of equilibrated CO₂ gas – namely the accuracy of the EGL and ETF lines), as well as long-term reproducibility of our Δ_{47} measurements (see Table S1). Importantly, the Δ_{47} values of the carbonate standards measured during our seven discrete analytical sessions are indistinguishable from each other as they are within analytical precision (Table S1). The average Δ_{47} values obtained for these carbonates over the course of this study are: $\Delta_{47\text{CDES25}} = 0.384 \pm 0.013\text{‰}$ (1SD, n=26) for IPGP-Carrara; $\Delta_{47\text{CDES25}} = 0.706 \pm 0.016\text{‰}$ (1SD, n = 21) for 102-GC-AZ01b; $\Delta_{47\text{CDES25}} = 0.387 \pm 0.014\text{‰}$ (1SD, n=5) for NBS19. Our $\Delta_{47\text{CDES25}}$ values are indistinguishable from those obtained in previous studies (e.g. Dennis et al., 2011; Henkes et al., 2013; Bonifacie et al., 2017). Furthermore, the ± 13 ppm and ± 16 ppm standard deviations obtained here on ~ 20 -30 replicate Δ_{47} measurements of carbonate reference materials during seven sessions of analyses are consistent with the long-term external reproducibility obtained at IPGP on more than 300 independent Δ_{47} measurements over more than three years (± 14 ppm, 1SD, n > 300).

3.2.3 RESULTS

Table 3. 1 reports the $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ and Δ_{47} compositions for each coccolith culture residue. The data are plotted in Figures 1 and 2 as a function of temperature. At least three isotopic measurements were run for semi-continuous batch cultures conducted at the same temperature, with the exception of *E. huxleyi* grown at 7 °C for which only 2 isotopic measurements were made due to insufficient mass of calcite recovered from the third culture batch. For a given species at a given temperature, the measurements ($2 < n < 5$) were made at least in two different analytical sessions (that is using EGL and ETF correction frames constructed with various sets of data on standards of equilibrated CO₂ at known temperatures) in order to eliminate possible bias from potential errors in

constructing each discrete correction frame. With all replicated isotopic measurements made on the distinct batches, a total of sixteen measurements were run for *E. huxleyi*, twelve for *C. braarudii* and eleven for *C. leptoporus*. The results of each measurement of coccolith calcite, carbonate standard and standards of equilibrated gaseous CO₂ are given in the Electronic Annex Table S1.

3.2.3.1 Traditional carbon and oxygen compositions of coccolith calcite

Cultured coccolith samples show significant variability in the oxygen isotope offsets from the composition of the medium from which they grew ($\Delta^{18}\text{O} = \delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{medium}}$; Table 3. 1; Figure 3. 1). The $\Delta^{18}\text{O}$ values obtained for the three coccoliths species are strongly species-specific, yet show statistically significant linear relations with growth temperature (Figure 3. 1). Figure 3. 1 further shows that coccolith calcite $\delta^{18}\text{O}$ values show variable isotopic departures from calcite of Kim et O'Neil (1997), which commonly serves as an inorganic reference in paleoceanographic research and allows quantification of the magnitude of the vital effect in biogeochemical studies (see synthesis in Hermoso, 2015). Overall, the magnitude of the vital effect is in agreement with previous studies (i.e., ca +3‰ for *E. huxleyi*, 0‰ for *C. braarudii* and -1‰ for *C. leptoporus*) (Ziveri et al., 2003; Rickaby et al., 2010; Candelier, 2013; Candelier et al., 2013; Hermoso et al., 2014; Stevenson et al., 2014).

Cultured coccoliths show $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ offsets (the isotopic difference of calcite from ambient dissolved inorganic carbon, noted $\Delta^{13}\text{C}$ values; Table 3. 1) between -1.4 and +1.7‰ for *E. huxleyi*, between -5.3 and -2.2‰ for *C. braarudii* and between -2.9 and -2.0‰ for *C. leptoporus*. These $\Delta^{13}\text{C}$ values are similar to those previously reported for coccoliths grown in very dilute culture batches (Rickaby et al., 2010; Candelier et al., 2013; Hermoso et al., 2014).

Species	T _{growth} °C	$\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (‰ VPDB)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰ VPDB)	$\Delta^{13}\text{C}$ (‰ VPDB)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (‰ VPDB)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{medium}}$ (‰ VSMOW)	$\Delta^{18}\text{O}$ (‰ VPDB - VSMOW)	$\Delta_{47\text{CDES}25}$ (‰ CDES)	$\Delta_{47\text{CDES}90}$ (‰ CDES)	Av. $\Delta_{47\text{CDES}25}$ (‰ CDES)	Av. $\Delta_{47\text{CDES}90}$ (‰ CDES)	$\pm 1 \text{ SD}$ (‰)	$\pm 1 \text{ SE}$ (‰)
<i>E. huxleyi</i>	7	-4.16	-2.8	-1.4	-1.83	-5.82	3.99	0.733 ± 0.014	0.651				
<i>E. huxleyi</i>	7	-3.85	-2.8	-1.1	-1.98	-5.82	3.84	0.741 ± 0.014	0.659	0.737	0.655	0.006	0.004
<i>E. huxleyi</i>	10	1.53	1,0	0.5	3.71	0.65	3.06	0.718 ± 0.014	0.636				
<i>E. huxleyi</i>	10	1.90	1,0	0.9	3.76	0.65	3.11	0.734 ± 0.014	0.652				
<i>E. huxleyi</i>	10	2.27	1,0	1.3	3.82	0.65	3.17	0.751 ± 0.014	0.669	0.734	0.652	0.016	0.009
<i>E. huxleyi</i>	15	-2.40	-2.8	0.4	-4.66	-6.14	1.48	0.715 ± 0.014	0.633				
<i>E. huxleyi</i>	15	2.68	1,0	1.7	2.72	0.65	2.07	0.704 ± 0.014	0.622				
<i>E. huxleyi</i>	15	-2.54	-2.8	0.3	-4.73	-6.14	1.41	0.714 ± 0.014	0.632	0.711	0.629	0.006	0.003
<i>E. huxleyi</i>	20	1.47	1,0	0.5	1.54	0.65	0.89	0.695 ± 0.014	0.613				
<i>E. huxleyi</i>	20	1.45	1,0	0.4	1.64	0.65	0.99	0.705 ± 0.014	0.623				
<i>E. huxleyi</i>	20	1.43	1,0	0.4	1.63	0.65	0.99	0.709 ± 0.014	0.627				
<i>E. huxleyi</i>	20	1.46	1,0	0.5	1.57	0.65	0.93	0.697 ± 0.014	0.615				
<i>E. huxleyi</i>	20	1.43	1,0	0.4	1.70	0.65	1.05	0.712 ± 0.014	0.630	0.703	0.621	0.007	0.003
<i>E. huxleyi</i>	25	0.78	1,0	-0.2	0.23	0.65	-0.41	0.698 ± 0.014	0.616				
<i>E. huxleyi</i>	25	0.67	1,0	-0.3	0.29	0.65	-0.36	0.696 ± 0.014	0.614				
<i>E. huxleyi</i>	25	0.75	1,0	-0.2	0.24	0.65	-0.41	0.686 ± 0.014	0.604	0.693	0.611	0.007	0.004
<i>C. braarudii</i>	10	-2.08	1,0	-3.1	1.48	0.65	0.83	0.752 ± 0.014	0.670				
<i>C. braarudii</i>	10	-1.50	1,0	-2.5	1.31	0.65	0.66	0.745 ± 0.014	0.663				
<i>C. braarudii</i>	10	-1.20	1,0	-2.2	1.35	0.65	0.70	0.730 ± 0.014	0.648				
<i>C. braarudii</i>	10	-1.65	1,0	-2.6	1.40	0.65	0.75	0.736 ± 0.014	0.654	0.741	0.659	0.01	0.005
<i>C. braarudii</i>	15	-2.10	1,0	-3.1	0.18	0.65	-0.47	0.728 ± 0.014	0.646				
<i>C. braarudii</i>	15	-2.34	1,0	-3.3	0.28	0.65	-0.37	0.720 ± 0.014	0.638				
<i>C. braarudii</i>	15	-2.40	1,0	-3.4	0.17	0.65	-0.48	0.741 ± 0.014	0.659				
<i>C. braarudii</i>	15	-2.37	1,0	-3.4	0.16	0.65	-0.49	0.731 ± 0.014	0.649				
<i>C. braarudii</i>	15	-2.28	1,0	-3.3	0.43	0.65	-0.22	0.711 ± 0.014	0.629	0.726	0.644	0.012	0.005
<i>C. braarudii</i>	20	-4.29	1,0	-5.3	-0.46	0.65	-1.11	0.709 ± 0.014	0.627				
<i>C. braarudii</i>	20	-3.92	1,0	-4.9	-0.45	0.65	-1.09	0.709 ± 0.014	0.627				
<i>C. braarudii</i>	20	-4,00	1,0	-5,0	-0.31	0.65	-0.96	0.721 ± 0.014	0.639	0.713	0.631	0.007	0.004

<i>C. leptoporus</i>	10	-1.71	1.0	-2.7	0.33	0.65	-0.32	0.735 ± 0.014	0.653			
<i>C. leptoporus</i>	10	-1.88	1.0	-2.9	0.35	0.65	-0.30	0.741 ± 0.014	0.659			
<i>C. leptoporus</i>	10	-1.80	1.0	-2.8	0.25	0.65	-0.40	0.729 ± 0.014	0.647	0.735	0.653	0.004
<i>C. leptoporus</i>	15	-1.80	1.0	-2.8	-0.69	0.65	-1.34	0.741 ± 0.014	0.659			
<i>C. leptoporus</i>	15	-1.83	1.0	-2.8	-0.74	0.65	-1.39	0.711 ± 0.014	0.629			
<i>C. leptoporus</i>	15	-1.71	1.0	-2.7	-0.37	0.65	-1.01	0.724 ± 0.014	0.642	0.725	0.643	0.008
<i>C. leptoporus</i>	20	-1.69	1.0	-2.7	-1.89	0.65	-2.54	0.695 ± 0.014	0.613			
<i>C. leptoporus</i>	20	-1.61	1.0	-2.6	-1.88	0.65	-2.53	0.719 ± 0.014	0.637			
<i>C. leptoporus</i>	20	-1.66	1.0	-2.7	-1.87	0.65	-2.52	0.712 ± 0.014	0.630			
<i>C. leptoporus</i>	20	-0.95	1.0	-2.0	-1.80	0.65	-2.45	0.710 ± 0.014	0.628			
<i>C. leptoporus</i>	20	-1.06	1.0	-2.1	-1.80	0.65	-2.45	0.711 ± 0.014	0.629	0.710	0.628	0.004

Table 3. 1: Stable isotope compositions ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ and Δ_{47}) of cultured coccoliths for each individual culture residue. The $\Delta^{13}\text{C}$ corresponds to the “ $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ - $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ” offset (the carbon isotopic composition of the coccolith and that of the dissolved inorganic carbon in the medium, respectively), and $\Delta^{18}\text{O}$ corresponds to “ $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ - $\delta^{18}\text{O}_{\text{medium}}$ ” (the oxygen isotopic composition of the coccolith and that of the medium, respectively). Coccolith Δ_{47} values are reported in the absolute Carbon Dioxide Equilibrated Scale (defined by Dennis et al., 2011) for acid digestion at 25 °C and 90 °C ($\Delta_{47}^{\text{CDES25}}$ and $\Delta_{47}^{\text{CDES90}}$ respectively). The $\pm 0.014\%$ uncertainty applied on each single Δ_{47} value corresponds to the 1SD long-term external reproducibility obtained at IPGP on replicate measurements of homogeneous carbonate reference materials (with $n > 300$). “Av. $\Delta_{47}^{\text{CDES}}$ ” values correspond to the mean of Δ_{47} measurements for a given species at a given temperature. The variability of the Δ_{47} values are reported as: “ $\pm 1\text{SD}$ ” = one standard deviation of the mean; “ $\pm 1\text{SE}$ ” = one standard error of the mean (i.e., $1\text{SD} / \sqrt{n}$; that is the uncertainty considered in most of previous Δ_{47} calibrations studies).

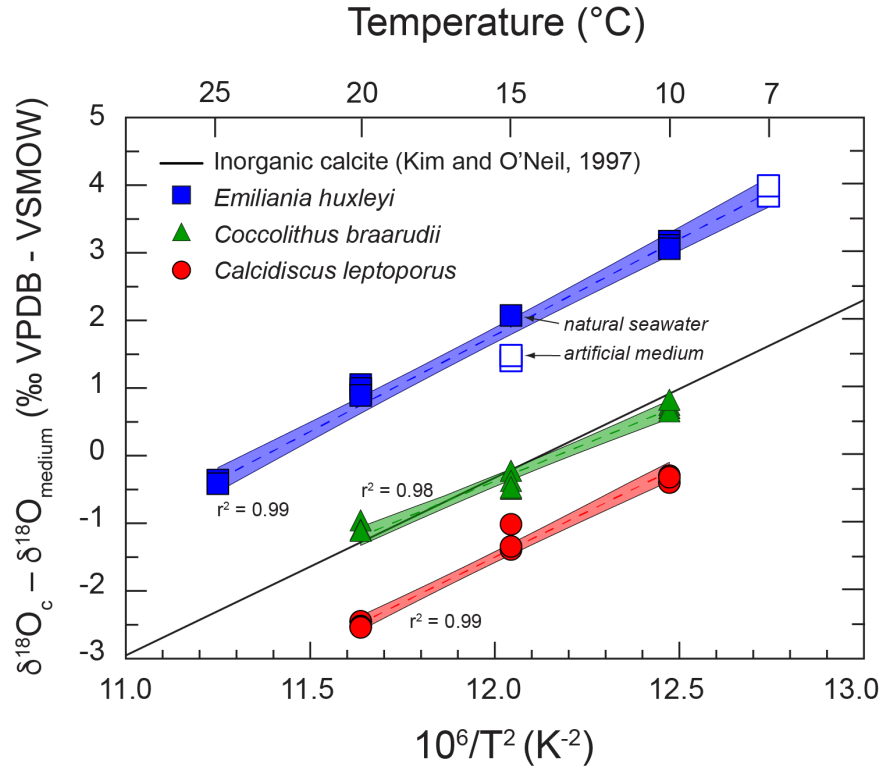


Figure 3. 1 : Relationship between the oxygen isotope composition of coccolith calcite expressed as the offset $\delta^{18}O_{carb} - \delta^{18}O_{medium}$ with growth temperature. Each single datapoint represents one stable isotope analysis of one given culture residue. Growth temperatures are given in °C (top x axis) or using the $10^6/T^2$ notation (bottom x axis). The black line represents the composition of inorganic calcite by Kim and O'Neil (1997). The three cultured species are distributed on either side on the inorganic reference with *Coccolithus braarudii* calcifying at near inorganic condition (in line with previous reports; Ziveri et al., 2003; Rickaby et al., 2010; Candelier et al., 2013; Hermoso et al., 2014; Stevenson et al., 2014). In contrast, *Emiliana huxleyi* and *Calcidiscus leptoporus* are isotopically distinct from the inorganic calcite of Kim and O'Neil (1997) with the assignment of the former to an “isotopically heavy group” and the later to an “isotopically light group”. The correlations between $\delta^{18}O_{carb} - \delta^{18}O_{medium}$ offsets and $1/T^2$ are linear fits (dashed lines) plotted with their respective 95% confidence intervals (colored envelop areas).

3.2.3.2 Clumped isotope compositions of coccolith calcite

Taken individually (each species at each temperature), the $\Delta_{47\text{CDES25}}$ data range from 0.686 to 0.751‰ for *E. huxleyi* between 7 and 25 °C, from 0.709 to 0.752‰ for *C. braarudii* between 10 and 20 °C and from 0.695 to 0.741‰ for *C. leptoporus* between 10 and 20 °C (Table 3. 1; Figure 3. 2). It is noteworthy that the dispersion of Δ_{47} data obtained for a given species at a given growth temperature is very narrow, with 1SD varying from 6 to 16 ppm (or S.E. between 3 and 9 ppm; Table 3. 1), and compares well with the long-term external reproducibility of Δ_{47} measurements for homogeneous carbonate reference materials run at IPGP (± 14 ppm, 1SD, $n > 300$). From a methodological viewpoint, despite the fact that the cultures originate from discrete batches conducted during a period of one year, and that isotopic measurements were realized during seven distinct sessions of analyses on the mass spectrometer, yet the Δ_{47} results are highly reproducible.

3.2.3.3 Effect of medium $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values on coccolith Δ_{47} values

To seek possible isotopic source effect ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of the medium) on the Δ_{47} compositions of coccolith calcite, two cultures for *E. huxleyi* were conducted in artificial medium with $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ distinct from the seawater medium used for all other cultures at 15 °C (see Table 3. 1). We found that *E. huxleyi* grown at 15 °C either in artificial or natural media gave indistinguishable $\Delta_{47\text{CDES25}}$ values of 0.715 and 0.714‰ for the former conditions, and 0.704‰ for the latter (Table 3. 1; Figure 3. 2) – this offset is indeed lower than our ± 14 ppm 1SD long-term external reproducibility. This is consistent with theoretical assumption that the isotopic composition of the medium does not influence the Δ_{47} composition of the mineral, and thus may not influence the $\Delta_{47} - 1/T^2$ calibration presented here.

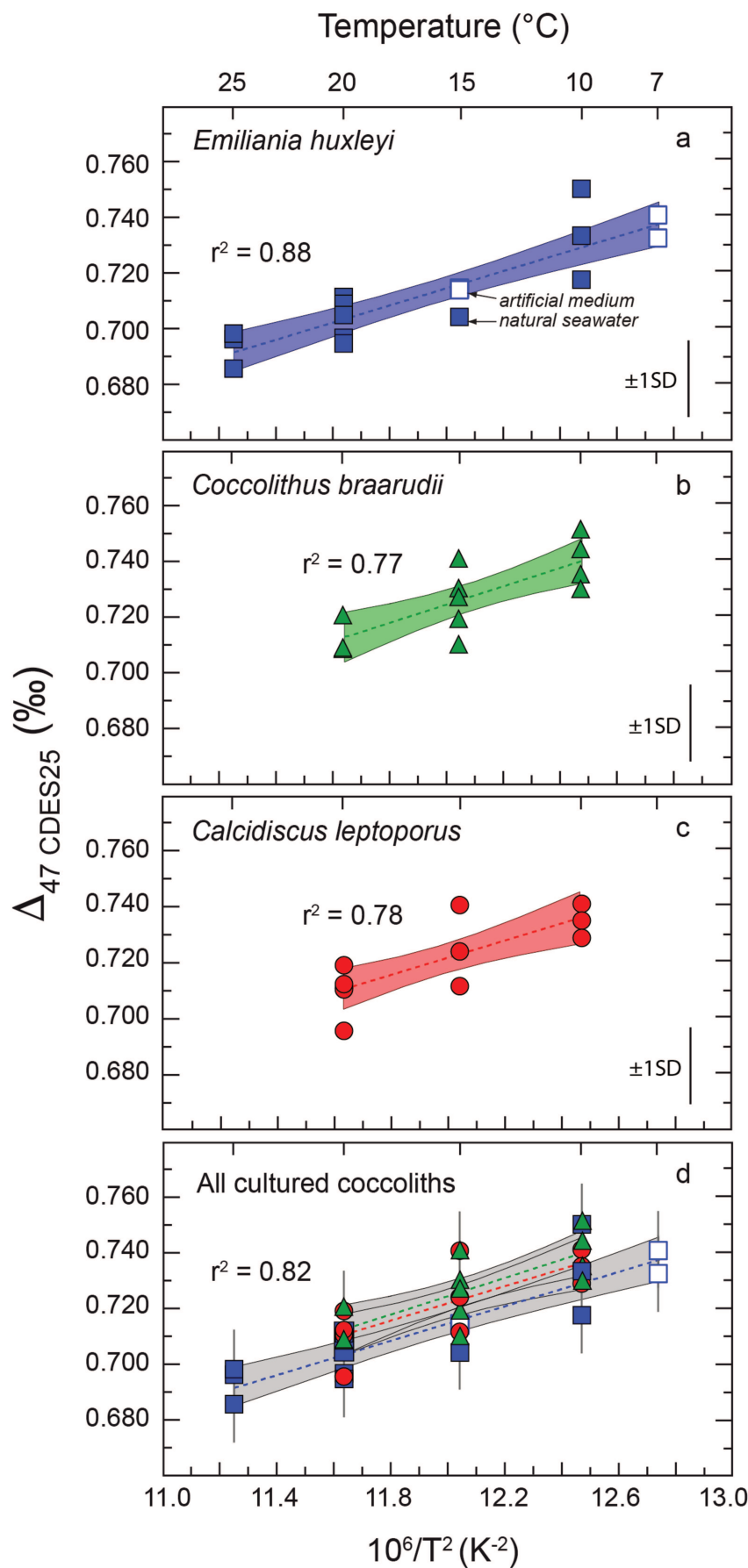


Figure 3.2 : Relationship between the carbonate clumped isotope composition of coccolith calcite and calcification temperature. All the data are reported in the CDES reference frame for acid digestion performed at 25 °C ($\Delta_{47}^{\text{CDES25}}$ in Table 3.1). Growth temperatures are given in °C (top x axis) or using the $10^6/T^2$ notation (bottom x axis). Each datapoint represents one Δ_{47} measurement of one individual culture residue. The three studied species are plotted in distinct panels: (a) *Emiliana huxleyi*, (b) *Coccolithus braarudii* and (c) *Calcidiscus leptoporus*. Panel (d) shows the three species combined. For all the panels, the reported uncertainties on Δ_{47} data correspond to the long-term external reproducibility of $\pm 0.014\text{‰}$ (1SD) obtained at IPGP on homogeneous carbonate reference materials and uncertainties on growth temperatures (± 0.2 °C) are smaller than the symbol size. For each investigated species, the regression lines (dashed lines) are plotted with their 95% confidence intervals (colored or grey areas).

3.2.4 DISCUSSION

3.2.4.1 Seeking possible interspecific Δ_{47} vital effect in coccolith calcite

We first examine each species independently for the relationship between Δ_{47} and temperature ($1/T^2$) (Figure 3. 2). We conducted statistical analyses between coccolith $\Delta_{47} - 1/T^2$ relationships based on least-squares fitting according to the methods by Minster et al., (1979) modified from York (1969). By this means, uncertainties arising from both Δ_{47} measurements and growth temperature are considered. The slopes and intercepts of the $\Delta_{47} - 1/T^2$ linear regressions calculated for the three examined species are reported in Table 3. 2. For each of the three species, we observe statistically significant correlations between the Δ_{47} values and $1/T^2$ (r^2 between 0.77 and 0.88; all p -values < 0.0005 ; Figure 3. 2; Table 3. 2). Because every single Δ_{47} measurement was generated from distinct culture residues, we chose to calculate linear regressions using individual Δ_{47} values rather than their average for a given species at a given temperature. This was to ensure that each datapoint equally contributes to the final calibration. Each of this individual measurement was assigned to 14 ppm (1SD) long-term external reproducibility on Δ_{47} measurements at IPGP. This approach also takes into account the fact that varying number of Δ_{47} measurements ($2 < n < 5$) were made for each investigated temperature, and thus weights the influence of each temperature on the calibration by the number of Δ_{47} measurements analyses. We note, however, that if the Δ_{47} data were averaged by temperature and weighted with their respective standard error of the mean (1 SE) (i.e., as done in the majority of previously published Δ_{47} - $1/T^2$ calibrations) the calculated slopes and intercepts would be comparable to those presented in Table 3. 2, albeit with halved errors. It is also noteworthy that regardless of the means to calculate the parameters of the $\Delta_{47} - 1/T^2$ linear regressions, the equations for the three species are statistically indistinguishable from each other when their respective uncertainties are considered (Table 3. 2). Also, when plotted together, the coccolith data from the three investigated species are indistinguishable from each other when the assigned ± 14 ppm uncertainty on each measurement is considered (Figure 3. 2d). Close examination of Figure 3. 2d may suggest that the Δ_{47} data for *E. huxleyi* are slightly lower than those found for the two other species. However, this apparent offset is very small, below the mass spectrometer shot noise limit of Δ_{47} measurements (about ~ 9 ppm for our conditions of analyses), and thus unlikely to be statistically/geologically significant. We also tested if such small apparent offset could

result from corrections with inappropriate ^{17}O parameters (as recently underlined by Schauer et al., 2016 and Daëron et al., 2016) by recalculating all coccolith data with parameters from Brand et al. (2010). However, this reprocessing led to only small (less than 7 ppm) and not systematic differences in Δ_{47} values (ie. leading either to slightly higher or lower Δ_{47} values) compared to those obtained with parameters from Santrock et al. (1985). [Note that $\Delta_{47} - 1/T^2$ correlations obtained here for coccoliths are also unchanged by such data reprocessing]. Collectively, these observations indicate that no interspecies Δ_{47} vital effect is apparent among the three investigated species and suggests that a single coccolith $\Delta_{47} - 1/T^2$ regression line can be calculated for describing the Δ_{47} dependence to temperature of the three coccolith species investigated here (Figure 3. 3).

Species	Slope	Intercept	r^2
<i>E. huxleyi</i>	0.0311 (± 0.0139)	0.3415 (± 0.1662)	0.88
<i>C. braarudii</i>	0.0332 (± 0.0255)	0.3262 (± 0.3080)	0.77
<i>C. leptoporus</i>	0.0310 (± 0.0243)	0.3495 (± 0.2913)	0.78

Table 3. 2 : Parameters (slopes and intercepts) of the three $\Delta_{47} - 1/T^2$ calibrations obtained for the three species. Mentioned uncertainties correspond to the 95% confidence intervals.

3.2.4.2 A coccolith-integrated $\Delta_{47} - 1/T^2$ calibration

We calculated a single and cross-species $\Delta_{47} - 1/T^2$ least square regression (Minster et al., 1979) fitting through all the coccolith data by taking into account each Δ_{47} measurement for each temperature and species, with an assigned error of ± 14 ppm (1SD). As each datapoint was treated separately with no consideration of the species, we thus ensure that they all contributed equally to the calibration. We obtained the following equation (Eq. 2; Figure 3. 3):

$$\Delta_{47\text{CDES25}} = 0.0330 (\pm 0.0108) \times 10^6/T^2 + 0.3245 (\pm 0.1294) \quad (r^2 = 0.82) \quad (\text{Eq. 2}),$$

with temperature (T) reported in Kelvin, $\Delta_{47\text{CDES25}}$ reported in per mil and within the 25 °C acid digestion and CDES reference frames. The reported uncertainties on the slope and intercept are 95% confidence intervals. Note that if the Δ_{47} data were averaged and weighted with their respective standard error of the mean (1 SE), the calculated slope and

intercept would be comparable to those from Eq. 2 (0.0313 and 0.3423, respectively), but reported errors would be about twice lower than those reported in Eq. 2 (with 95% confidence interval errors ± 0.0057 and ± 0.0678 on the slope and intercept, respectively).

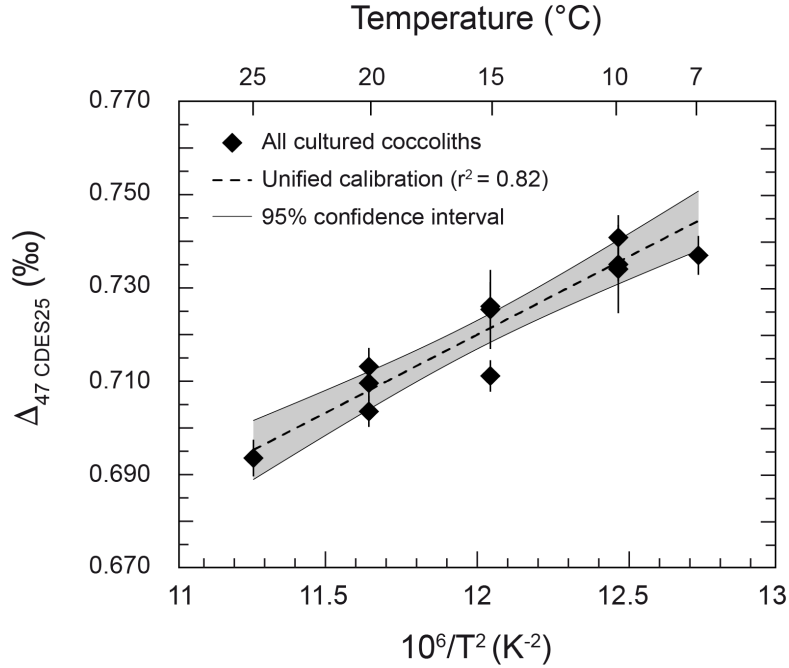


Figure 3. 3 : Unified (coccolith-integrated) correlation between Δ_{47}^{CDES25} values and temperature. Each datapoint represents the average of all Δ_{47} data obtained for a given species at a given temperature. The error bars are reported as ± 1 SE for averaged Δ_{47} data, following common practice. The linear fit ($r^2 = 0.82$) of the calibration line (dashed line) is plotted with its 95% confidence interval (grey area). The equation of the calibration is given in Eq. 2 in text.

3.2.4.3 No expression of Δ_{47} vital effects in coccolith calcite

A. Comparison of coccolith Δ_{47} values with equilibrium conditions

The Δ_{47} data of cultured coccoliths are compared to the Δ_{47} values predicted for equilibrium conditions in order to seek any vital effect imprinting the Δ_{47} values of these calcite biominerals. The Δ_{47} equilibrium values ($\Delta_{47}^{\text{equilibrium}}$) used thereafter correspond to a combination of theoretically-calculated Δ_{63} abundance of $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$ isotopologues within calcite lattice (Schauble et al., 2006) to which is added the experimental fractionation between CaCO_3 and CO_2 (during phosphoric acid reaction), which is $\Delta^* = 0.268\text{‰}$. This value was experimentally determined for calcite digested at 25 °C by Guo et al. (2009) and retrospectively transferred into the absolute reference frame using the

equation from Table 4 in Dennis et al. (2011). Figure 3. 4 shows that the averaged Δ_{47} data of coccolith calcite are statistically indistinguishable from the $\Delta_{47}^{\text{equilibrium}}$ values, as they fall within our analytical uncertainty of ± 14 ppm (ie., the long-term external reproducibility determined on large number of replicate Δ_{47} measurements of homogeneous carbonate reference materials; represented by the shaded area in Figure 3. 4). At first glance, the coccolith Δ_{47} data may, however, appear to be slightly higher than their respective $\Delta_{47}^{\text{equilibrium}}$ values. Nevertheless, this slight positive Δ_{47} offset from $\Delta_{47}^{\text{equilibrium}}$ values are not supported, mainly because: i/ additional errors on theoretical calculations should also be considered, as those arising from approximations in the parameters used to determine it; and most importantly ii/ coccolith data are fully consistent with Δ_{47} datasets on experimental inorganic calcites (Figure 3. 5a; Ghosh et al., 2006a; Dennis et Schrag, 2010; Zaarur et al., 2013; Defliese et al., 2015; Kele et al., 2015; Kluge et al., 2015; Tripathi et al., 2015; Kelson et al., 2017) or to the inter-laboratory universal calibration for all carbonate minerals (Eq. 3 in Bonifacie et al., 2017 that compiles 103 mean Δ_{47} data from seven different laboratories and with proper error propagation) (see section 4.3.2 for more details). We can therefore infer that coccolith calcite is not only barren of interspecies vital effects, but also that these phytoplanktonic biominerals, at least for the three investigated species, faithfully record the temperature of calcification in their Δ_{47} composition (ie., without vital effects overprint). It may remain rather speculative that *all* coccolith species lack a Δ_{47} vital effect. Nevertheless, as the three species exhibiting the largest oxygen and carbon isotope vital effects have similar (and close to equilibrium Δ_{47} composition), the hypothesis of the lack of Δ_{47} vital effect in all coccolithophores appears to be a reasonable assumption.

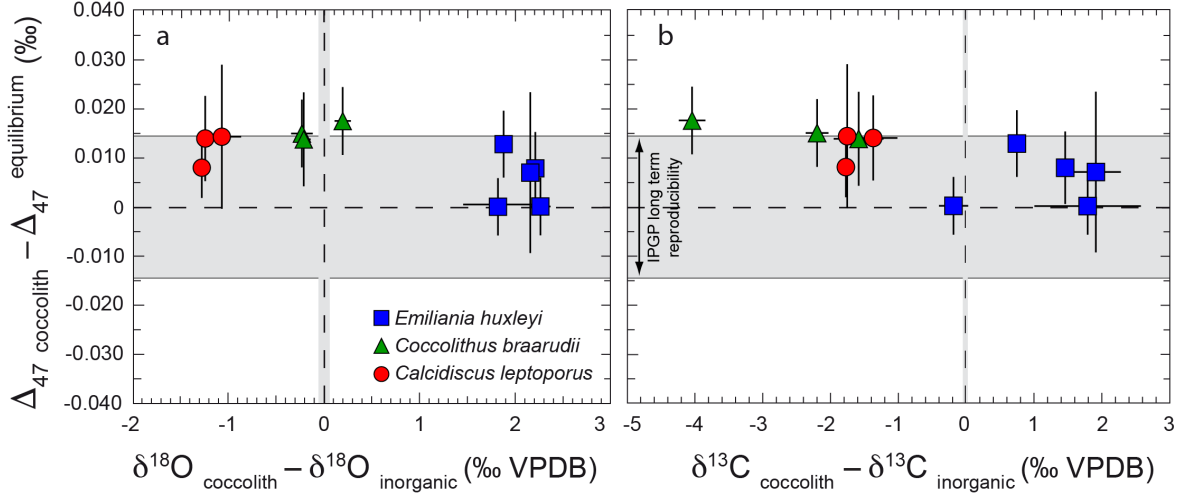


Figure 3. 4 : Relationship between the vital effect in clumped (y -axis) and traditional carbon oxygen isotope values (x axes) expressed as the deviation of coccolith Δ_{47} from equilibrium/inorganic conditions for the three cultures coccolith species. Theoretical equilibrium Δ_{47} values ($\Delta_{47}^{\text{equilibrium}}$) were calculated using the theoretical Δ_{63} abundance of $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$ isotopologues inside the calcite lattice derived from ab-initio calculations (Schauble et al., 2006) and accounting for a Δ^* fractionation factor of + 0.268‰ (see text). Equilibrium $\delta^{18}\text{O}$ values are from Kim and O’Neil (1997). Equilibrium $\delta^{13}\text{C}$ values were obtained by adding 1‰ to the isotopic composition of the DIC, as determined by Romanek et al. (1992). In both panels, each datapoint represents the average of isotopic (Δ_{47} , $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$) measurements ($n = 2$ to 5) for a given species and a given temperature reported with their respective one standard deviation of the mean. The grey shaded areas represent our 1SD long-term external reproducibilities of replicated measurements on homogeneous standard materials for Δ_{47} , $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ ($\pm 0.014\text{‰}$, $\pm 0.05\text{‰}$ and $\pm 0.02\text{‰}$, respectively). We observe that strong species-specific vital effects imprint the oxygen (panel a) and carbon (panel b) isotopic compositions for the three species, whereas this isotopic phenomenon is not apparent in Δ_{47} values.

B. Comparison with previous Δ_{47} calibrations

In this section, we compare our coccolith data with previously-reported Δ_{47} data in literature. To this aim, we focus on the individual data rather than on the determined Δ_{47} – T calibration equations because it has been recently highlighted that either a small size of sample population and/or a narrow range of investigated temperatures could strongly influence the slopes and intercepts of the Δ_{47} – T calibration equations (Bonifacie et al., 2017; Kelson et al., 2017). This caveat has been put forward as a likely cause of discrepancies between discrete Δ_{47} – T calibration equations (as discussed in the following discussion), thus hampering rigorous comparison of the temperature estimates obtained from discrete Δ_{47} – T calibrations. To circumvent this problem, it has recently been suggested that universal Δ_{47} – T calibration based on a large dataset from different laboratories should be used to standardize Δ_{47} -derived temperature estimates determined in

different studies/laboratories (Bonifacie et al., 2017; Kelson et al., 2017). As a result, in the following discussion and in Figure 3. 5, we first underline the excellent consistency of coccolith Δ_{47} data both with previously published discrete data points and with the inter-laboratory composite calibration for all carbonates (compiling 103 mean Δ_{47} data from seven different laboratories with proper error propagation; Eq. 3 in Bonifacie et al., 2017). Then, as no vital effect on Δ_{47} values is expressed in coccolith calcites, we recommend that determination of SSTs from sedimentary coccoliths Δ_{47} data is made via application of this standardized (inter-laboratory) calibration.

Taken collectively, coccolith calcites have indeed Δ_{47} values consistent with most of previously reported data (Figure 3. 5). It is worth pointing that our Δ_{47} data on laboratory-cultured coccolith calcite fall in the center of the spread of these previous Δ_{47} data, either for inorganic calcite (Figure 3. 5a; Ghosh et al., 2006a; Dennis et Schrag, 2010; Zaarur et al., 2013; Defliese et al., 2015; Kele et al., 2015; Kluge et al., 2015; Tripathi et al., 2015; Kelson et al., 2017) or for a larger dataset from biogenic or inorganic carbonates regardless of their mineralogies and chemistries (all data being reported in the CDES frame) (Figure 3. 5b; Henkes et al., 2013; Came et al., 2014; Douglas et al., 2014; Fernandez et al., 2014; Wacker et al., 2014; Spooner et al., 2016; Wacker et al., 2016; Winkelstern et al., 2016; Bonifacie et al., 2017; Kelson et al., 2017). It is also apparent that our coccolith data are consistent, when the respective uncertainties are considered, with the two coccolith samples measured by Tripathi et al. (2010). Figure 3. 5 also highlights that even if they originate from three different coccolith species, our laboratory-precipitated coccoliths show, for a given temperature, only a small dispersion of Δ_{47} values compared to most available data (Figure 3. 5a and b). Appreciable dispersion of Δ_{47} data is apparent on the cold-water corals, the only biomineralizing organisms exhibiting Δ_{47} vital effects thus far (Spooner et al., 2016).

The reasons behind the observed dispersion of Δ_{47} calibration data in inorganic carbonates (that can reach up to 60 ppm) have been extensively discussed over the past four years and tentatively attributed to the following influences or combination thereof: i/ various methods used for mineral precipitation (e.g. Kelson et al., 2017); ii/ structure or composition of the analyzed mineral (e.g. Bonifacie et al., 2017); iii/ means of data acquisition, including the temperature of phosphoric acid used to digest the carbonates, sample size, phosphoric acid preparation, methods for CO₂ gas purification (e.g. Henkes et al., 2013; Wacker et al., 2013; Defliese et al., 2015; Bonifacie et al., 2017; Kelson et al.,

2017); or iv/ *a posteriori* data processing, including the choice of appropriate parameters accounting for the ^{17}O interferences in $\delta^{13}\text{C}$ determination (e.g., parameters from Santrock et al., 1985 or Brand et al., 2010), and/or the stability/accuracy of the frames constructed to correct raw Δ_{47} values from the effects of non-linearity and fragmentation/recombination in the mass spectrometer (e.g., when insufficient or unsuitable equilibrated CO_2 standards were run concurrently with the samples, the retrospective, or *indirect*, projection of data into the absolute CDES with Tertiary Transfer Functions (TTF) is a source of unquantifiable errors) (e.g., Schauer et al., 2016; Daëron et al., 2016; Bonifacie et al., 2017; Kelson et al., 2017). Recent studies suggest that this observed wide dispersion of Δ_{47} calibration data is unlikely to result from mineral precipitation procedures (Kelson et al., 2017), acid digestion temperature (Defliese et al., 2015; Kelson et al., 2017) or the mineralogy/structure of the analyzed carbonate (Bonifacie et al., 2017), leaving phosphoric acid preparation, CO_2 gas purification and/or data reduction methods (i.e., the construction of the EGL and ETF correction frames and/or ^{17}O corrections) as candidates for the discrepancies among reported calibrations. Thus, Figure 3. 5b only shows data *directly* acquired into the absolute reference frame – that is constructed with a sufficient number of equilibrated CO_2 standards with absolute Δ_{47} values known from theoretical calculations (Wang et al., 2004) and ran concurrently to unknown samples. Importantly, it is striking that the additional recent data from Kelson et al. (2017) on inorganic calcites corrected from the ^{17}O interferences with the Brand et al. (2010) parameters (56 mean Δ_{47} data) are falling within the 95% confidence interval envelop of the inter-laboratory universal calibration (calculated with 103 mean Δ_{47} values and proper error propagation by Bonifacie et al., 2017) and also within the uncertainties of all other data plotted in Fig. 5, while the later datasets were likely all ^{17}O corrected using the Santrock et al. (1985) parameters. As importantly, the absolute values of the slope and intercept of the composite calibration by Bonifacie et al. (2017) are unchanged if these 56 new Δ_{47} data from Kelson et al. (2017) were added to the calculation – note that the same is true when the 11 mean Δ_{47} values obtained here on coccoliths are added to the calibration calculation. These observations reinforce our suggestion that the inter-laboratory universal Δ_{47} -T calibration defined by (Eq.3) in Bonifacie et al. (2017) can be used to alleviate possible discrepancies resulting from various methods ran for both data acquisition and treatment, and ultimately standardize temperature estimates from different laboratories. We thus recommend the use of this equation for reconstructing accurate and standardized (inter-laboratory) SSTs based on Δ_{47} data from diagenetically-screened sedimentary coccoliths.

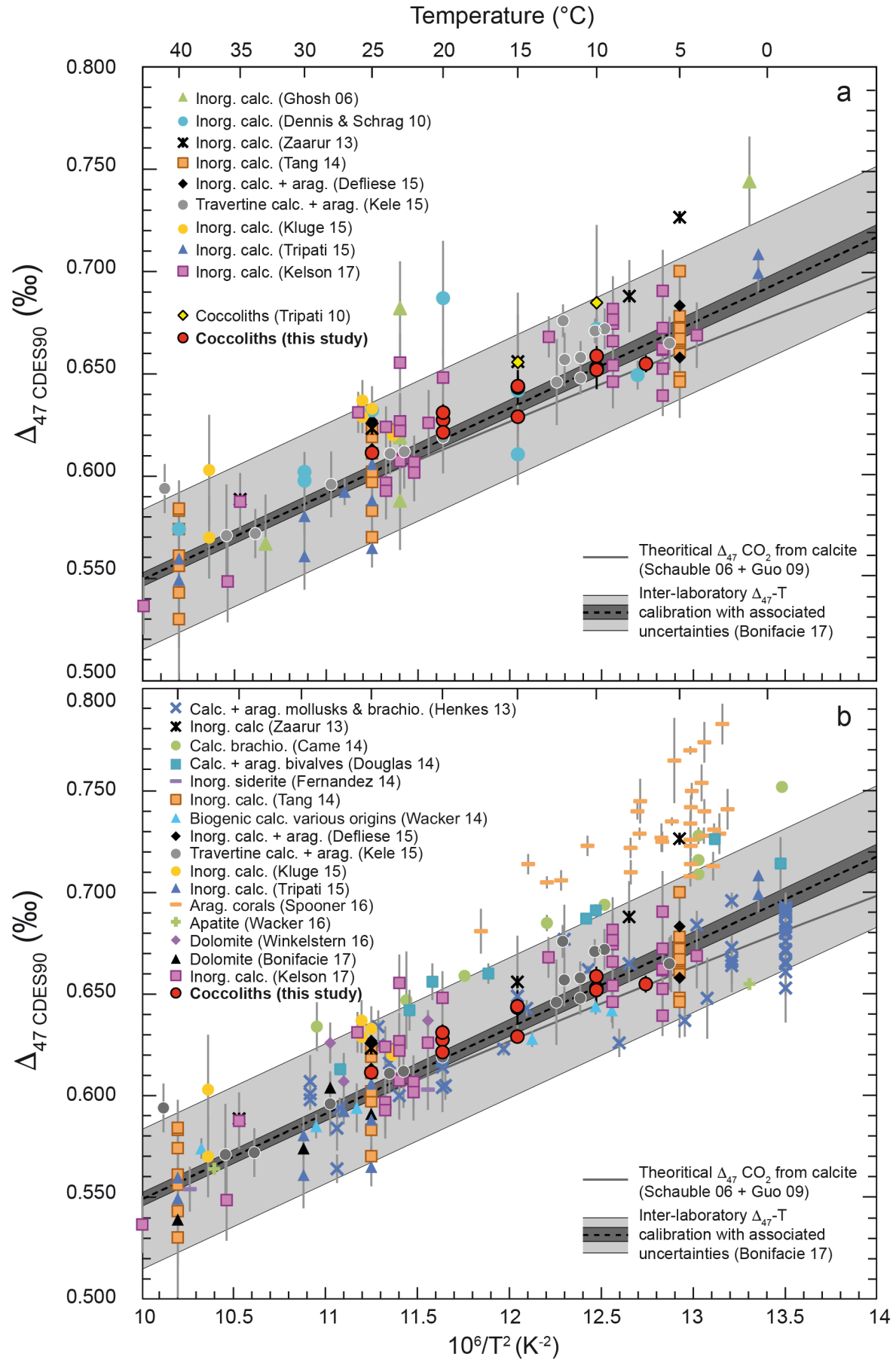


Figure 3. 5 : Comparison of the data from the present study with previously published Δ_{47} calibration data for either inorganic calcite (panel a) or a larger dataset of biogenic carbonates or inorganic minerals with other mineralogies than calcite (panel b). All Δ_{47} data correspond to averaged values with uncertainties reported as 1 SE. All Δ_{47} data refer to CO_2 released after digestion at 90 °C. All data obtained from acid digestion at other temperatures were converted into the $\Delta_{47}^{\text{CDES90}}$, applying the following corrections: $\Delta^*_{25-90} = -0.082\text{‰}$; $\Delta^*_{70-90} = -0.020\text{‰}$ and $\Delta^*_{100-90} = +0.019\text{‰}$ (after Defliese et al., 2015). All Δ_{47} data are also reported relative to the absolute CDES reference frame. Data are either reported as given in the publication when *directly* projected into CDES (that is when standards of equilibrated CO_2 with absolute Δ_{47} values known from theoretical calculations – or for some studies carbonate standards with absolute Δ_{47} values previously scaled with equilibrated CO_2 gases – and run interspersed with unknown samples were used to construct the absolute CDES frame) or *indirectly* (retrospectively) projected using the Tertiary Transfer Functions TTF given in Table 4 of Dennis et al., (2011). Because the choice of Tertiary Transfer Functions to retrospectively transfer data into the absolute CDES frame is a source of unquantifiable errors (particularly when there is insufficient information about standards that were co-analyzed with the calibration samples), panel (b) only shows Δ_{47} data that were *directly* projected into the CDES in order to filter from possible bias. In both panels, the grey curve represents the equilibrium Δ_{47} reference obtained by adding the fractionation factor $\Delta^* = +0.268\text{‰}$ to the Δ_{63} theoretical predictions from Schauble et al. (2006) for calcite mineral. The dashed black line represents the inter-laboratory composite calibration of Bonifacie et al. (2017) plotted with its 95% confidence envelop (dark grey area). The pale grey area represents the 95% confidence envelop for a temperature prediction for a single Δ_{47} measurement. All data plotted in this Figure were corrected from ^{17}O interferences with the parameters from Santrock et al. (1986) (although not explicitly specified in most cases), with the exception of the recent data from Kelson et al. (2017) correcting ^{17}O interferences with the parameters from Brand et al. (2010). Note that our coccolith Δ_{47} data are not significantly changed if reprocessed with ^{17}O correction values from Brand et al. (2010).

3.2.4.4 Paleooceanographic implications

The absence of vital effects in the clumped isotope system observed in coccolith calcite for temperatures between 7 and 25 °C may stimulate further paleooceanographic studies using this proxy for oceanic paleotemperatures. Considering the inter-laboratory calibration of Bonifacie et al. (2017), for a ± 5 ppm uncertainty on the average Δ_{47} values, the 1SD uncertainty in sea surface temperature (SST) reconstruction would be less than ± 1.3 °C for the full range of coccolith relevant temperatures. Such uncertainties compare well to those of other paleotemperature proxies (Lea, 2014). It is, however, worth noting that the purity of the coccolith assemblages may represent a further complicating factor, in particular due to possible co-existence of non-coccolith or diagenetic particles in the obtained coccolith microfractions (Drury and John, 2016).

Since our data were obtained from extant species, we must discuss whether the mechanisms leading to vital effects may have operated in the ancient species encountered in the sedimentary archive. As discussed in more details in Section 4.5, carbon limitation by the coccolithophores in present-day oceans and laboratory cultures is the primary factor behind the expression of the vital effects affecting $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ coccolith compositions (Bolton et Stoll, 2013; Hermoso, 2016; Hermoso et al., 2016a; 2016b; McClelland et al., 2017). Under this biogeochemical assumption, we can thus make the safe assumption that during the Meso-Cenozoic Eras, when ambient atmospheric CO_2 concentrations were much higher than present-day values (Pagani et al., 2005; Hönisch et al., 2012), the isotopic composition of ancient coccolith calcite was likely close to equilibrium conditions. As modern coccolith species lack a Δ_{47} vital effect, the inter-laboratory $\Delta_{47} - T$ calibration of Bonifacie et al. (2017) can therefore be applied to process Δ_{47} signatures of sedimentary coccoliths.

The geochemistry of the coccoliths in paleoceanography remains under-exploited because of the relative small sizes (2 - 10 μm across) of these nannofossils compared to foraminifera that can be more easily extracted by hand-picking. Yet, coccoliths have multiple advantages over foraminifera that relate to their ecology and preservation state. Recent works have developed a mechanistic understanding of the vital effects in coccoliths and allow new paleoceanographic information to be derived from these calcareous nannofossils (Hermoso, 2014; Tremblin et al., 2016; McClelland et al., 2017). The lack of Δ_{47} vital effect for the coccolith species being examined here further indicates that measuring species-specific assemblages from sediments is not a prerequisite to generate meaningful SSTs because changes in coccolith relative abundance (themselves potentially linked to temperature change) are not likely to alter Δ_{47} -derived SSTs, conversely to the case of $\delta^{18}\text{O}$ values.

During geological time interval characterized by greenhouse conditions (e.g. the Cretaceous and the Early Paleogene), global seawater $\delta^{18}\text{O}$ values remained relatively constant through time (Cramer et al., 2009). Thus, generating Δ_{47} analyses can complement traditional geochemical tools used in paleoceanography and increase the accuracy of reconstructed temperatures. In contrast, during geological periods characterized by fluctuations in the volume of ice-caps, the reconstruction of sea surface temperatures from

either foraminifera or coccoliths may be further complicated by coeval changes in seawater $\delta^{18}\text{O}$ values. Δ_{47} measurements can contribute disentangling the combination of the two factors dictating calcite $\delta^{18}\text{O}$ values (that is temperature and $\delta^{18}\text{O}$ values of seawater), and thus, access to true sea surface temperature and seawater oxygen isotopic compositions. Paired measurements of $\delta^{18}\text{O}$ and Δ_{47} values have recently been undertaken in the geological record on various carbonates across the Eocene – Oligocene climate transition (Petersen et Schrag, 2015) to estimate the Antarctic ice growth or during the late Ordovician – early Silurian glaciation (Finnegan et al., 2011) to estimate the magnitude and the duration of the glaciation. For the coccoliths, this approach requires that the oxygen isotope vital effect in coccoliths can be constrained by another means, such as the emerging “paleo-physiological” approach (e.g., Hermoso et al., 2016a).

3.2.4.5 Constraints on the carbon and oxygen vital effects in coccolith calcite

In coccolithophores, large isotopic ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$) departures of their biominerals from inorganic condition are known and are primarily attributed to intracellular calcification and the carbon limitation faced by marine microalgae (Hermoso, 2014). However, the coccoliths do not exhibit Δ_{47} vital effects. This intriguing feature has already been reported in other calcifying organisms such as brachiopods, foraminifera or some cold water corals (Tripathi et al., 2010; Thiagarajan et al., 2011; Grauel et al., 2013; Henkes et al., 2013; Came et al., 2014). Recent research has established that the vital effects affecting coccolith biominerals depends on the dynamics of the internal DIC pool, thus the rate of consumption of the carbon resource from assimilation (mostly in the form of aqueous CO_2) to calcification (ultimately in the form of carbonate ions) in the coccolith vesicle (Hermoso et al., 2014; 2016a; 2016b; McClelland et al., 2017). As such, the origin of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ vital effects in coccolith calcite are the likely result of a variety of isotopic processes including: *i/* an isotopic disequilibrium of the DIC system in the coccolith vesicle at time of calcification (discussed in the following sections 4.5.1. and 4.5.2), *ii/* a kinetic effect related to calcification itself (section 4.5.3) or *iii/* a combination of the two (Ziveri et al., 2003; Rickaby et al., 2010; Bolton and Stoll, 2013; Hermoso et al., 2014; 2016b). These hypotheses are tested hereafter in light of our novel Δ_{47} data and current knowledge on the carbonate clumped isotope system (see recent publications of Tripathi et al., 2015 and Watkins and Hunt, 2015). The following sections of the discussion consist of a comparison between species in terms of their respective Δ_{47} , $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$

signatures. Existing constraints on the inorganic (abiogenic) reference and calcification rates for the coccolith biomineralizing system remains poor and as such prevent us to strictly discuss the magnitude of the vital effects. Thus, differential vital effects can be discussed using the Kim et O'Neil (1997) inorganic framework.

A. Disequilibrium in the oxygen isotope system

It has been proposed that relatively high $\delta^{18}\text{O}$ values of *E. huxleyi* can be explained as a result of the contribution of aqueous CO_2 to the internal DIC pool (Hermoso et al., 2014; 2016b). Predominant acquisition of aqueous CO_2 relative to other DIC ionic species is a contrasting feature to other calcifying systems such as the foraminifera or bivalves that perform vacuolization of seawater, and as such, mainly source HCO_3^- from the external environment, as it is the dominant DIC species at oceanic pH values (McConnaughey, 1989a). In coccolith calcite, non-equilibrium oxygen isotope composition may arise if calcification occurs prior to full re-equilibration of the CO_2 -derived DIC pool with the oxygen atoms of the surrounding water molecules (Hermoso et al., 2014). Since cultured coccoliths do not exhibit vital effect in Δ_{47} values, this prime observation requires either that: i/ the rate of isotopic re-equilibration between CO_2 , DIC and water molecules is different for the $\delta^{18}\text{O}$ and Δ_{47} systems; or that ii/ aqueous CO_2 has a Δ_{47} signature similar to other ionic DIC species. However, these two hypotheses seem unlikely for two reasons: Firstly, Affek (2013) and Clog et al. (2015) suggested a similar time of re-equilibration between CO_2 and water for both the oxygen and clumped isotope systems. Second, aqueous CO_2 has a Δ_{47} signature extremely different from both inorganic carbonates (offset by + 0.280‰ at 25 °C although this value is for gaseous CO_2 , according to Wang et al., 2004) and also from the other ionic DIC species (Figure 3. 6). Thus, the isotopic contribution of the CO_2 legacy to the DIC pool (and ultimately in the composition of the carbonate) should also be observed in Δ_{47} values, which is not the case in the present study. It therefore appears that the available clumped isotope data does not support the hypothesis of a CO_2 source accounting for the species of the “heavy group”.

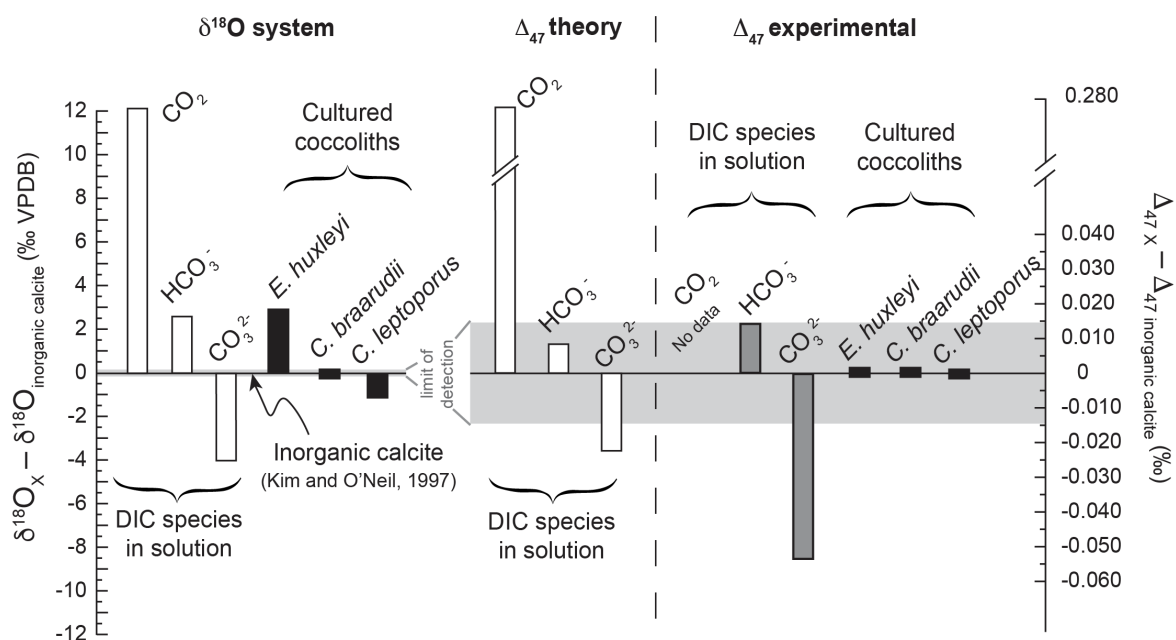


Figure 3. 6 : Biogeochemical insights from the comparison between coccolith, equilibrium and DIC isotopic compositions (Δ_{47} and $\delta^{18}\text{O}$). All the data presented were adjusted to a temperature of 25 °C. The $\delta^{18}\text{O}$ value for inorganic calcite is from Kim and O'Neil (1997). $\delta^{18}\text{O}$ value for CO_2 , HCO_3^- and CO_3^{2-} (white histograms) are from Beck et al. (2005). The Δ_{47} value for inorganic calcite is derived using the theoretical Δ_{63} abundance of $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$ isotopologues into calcite lattice out of *ab initio* calculations to which the fractionation factor $\Delta^* = + 0.268\text{‰}$ is added (experimentally determined by Guo et al., 2009 and transferred here into the absolute CDES reference frame). The white and grey histograms depict the compositions of the DIC species, whereas black histograms correspond to measured coccolith compositions in the present study. The grey zones represent the analytical precision for the oxygen and Δ_{47} measurements ($\pm 0.05\text{‰}$ and $\pm 0.014\text{‰}$, respectively). The Δ_{47} theoretical values of DIC species are calculated from Wang et al. (2004) for CO_2 [note that the CO_2 values is for gaseous CO_2] and are from Hill et al. (2014) for HCO_3^- and CO_3^{2-} (white histograms). Δ_{47} experimental values are from Tripathi et al. (2015) for HCO_3^- and CO_3^{2-} (grey histograms).

It has also been proposed that the contribution of CO_3^{2-} present in the DIC pool (depleted in ^{18}O) could account for relatively lighter oxygen isotope composition with respect to the inorganic reference, as observed for *Calcidiscus leptoporus* (Ziveri et al., 2012). In light of current knowledge on the Δ_{47} systematics, preferential incorporation of CO_3^{2-} ions during the carbonate formation should lead to more negative Δ_{47} signatures compared to inorganic carbonate signatures. Distinct offsets between CO_3^{2-} and inorganic reference are currently reported in literature. This figure is either quantified at -0.023 or -0.056‰ at 25 °C, according to theoretical or experimental studies, respectively (Hill et al., 2014 and Tripathi et al., 2015; Figure 3. 6). Current uncertainty in the Δ_{47} composition of CO_3^{2-} ions does not allow a conclusive assessment of this hypothesis accounting for the relatively low $\delta^{18}\text{O}$ composition of *C. leptoporus*. More accurate Δ_{47} values of CO_3^{2-} are

required to further explore the isotopic mechanism at play in coccoliths of the “isotopic light group”.

B. Relative contribution of bicarbonate and carbonate ions to the isotopic composition of calcite

A second possible hypothesis to explain relative ^{18}O enrichment observed for *E. huxleyi* is an isotopic signature from the intracellular HCO_3^- that is actively pumped from the cytosol to the coccolith vesicle where calcification takes place (Brownlee et al., 2016). HCO_3^- ions have indeed an oxygen isotope composition higher by 6.5‰ relative to CO_3^{2-} at 25 °C (Beck et al., 2005). In the coccolith vesicle, HCO_3^- is ultimately converted into CO_3^{2-} to allow calcification (Brownlee et al., 2016). If calcification occurs before the CO_3^{2-} ions have reached full isotopic equilibrium within the DIC/ H_2O system, coccolith may still bear ^{18}O excess inherited from the heavier composition of HCO_3^- . Biocarbonate ions have a Δ_{47} isotopic signature close to inorganic calcite (difference between 0.011 and 0.017‰ between HCO_3^- and inorganic calcite at 25 °C, depending on the authors, Figure 3. 6). Therefore, such a HCO_3^- footprint would only slightly raise calcite Δ_{47} signature and such an isotopic effect would be undetectable.

C. Kinetic effect during calcite precipitation

During the culture experiments, cell division rates can be easily measured over the course of the batch culture. In contrast, actual calcification rates of coccoliths are not constrained and only averaged values are documented in literature. Coccoliths are known to calcify in a matter of hours (Westbroek et al., 1984; Taylor et al., 2012). We discuss whether ^{18}O depletion in calcite relative to equilibrium may be the result of a kinetic effect during the precipitation associated with such high calcification rates. Under the assumption that the DIC species are re-equilibrated with water molecules at time of calcification in the coccolith vesicle, a kinetic fractionation related to fast precipitation rate would theoretically decrease calcite $\delta^{18}\text{O}$ by favoring the light isotope (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001; Gabitov et al., 2012; Watkins et al., 2013) and simultaneously increase Δ_{47} values by 0.01‰ at biomineralization-relevant pH conditions (Watkins et Hunt, 2015). If theory indeed predicts such an effect on calcite Δ_{47} values, it is however not apparent in

inorganically-precipitated calcite. Indeed, recent studies aiming at establishing a link between precipitation rate and calcite Δ_{47} values have not reported any substantial effect, despite the large range of precipitation rate tested (Kluge et al., 2014; Tang et al., 2014; Kele et al., 2015; Tripathi et al., 2015; Kelson et al., 2017). This ambiguity in the expression of a kinetic effect in the clumped isotope system prevents us to draw a parallel between clumped and traditional oxygen isotopes for coccolith calcite. Once again, further analytical refinement would enhance existing constraints on these aspects and potentially alleviate this uncertainty.

3.2.5 CONCLUSIONS AND OUTLOOK

We have established a calibration of Δ_{47} compositions of coccolith materials cultured in laboratory under strict temperature control ranging from 7 to 25 °C. The calibration is based on the study of three common and geologically relevant coccolith species (*Emiliania huxleyi*, *Coccolithus pelagicus* spp. *braarudii* and *Calcidiscus leptoporus*) capturing the maximum spread of oxygen isotope vital effects reported in literature. We found that:

- The three coccolith species exhibit indistinguishable Δ_{47} values for a given growth temperature. The three Δ_{47} – T calibrations are thus indistinguishable from each other. We conclude that there is no apparent vital effect in the clumped isotope system between the different coccolith species, or that, if existing, their expression is lower than resolvable by the typical precision of Δ_{47} measurements.
- The Δ_{47} coccolith data are consistent with previously-reported inorganic and most biogenic data. We therefore further conclude that the coccoliths record temperature without any vital effects.
- With current knowledge of the clumped isotope systematics (i.e., processes leading to equilibrium and disequilibrium, Δ_{47} signature of the ionic DIC species, or on clumping models during the precipitation), it still remains difficult to determine the origin of the oxygen isotope vital effects with confidence and to identify at which step of DIC acquisition and mineralization the vital effects are at play. The data, however, seem to favor some hypotheses to explain oxygen and carbon vital effects in coccoliths, as a kinetic effect behind the “light group”. In contrast, other biogeochemical possibilities, as the isotopic imprint of the CO₂ source as an explanation for the oxygen “heavy group”, are not well supported by a comparison between Δ_{47} and $\delta^{18}\text{O}$ values.

The lack of vital effects in coccolith calcite confirms this micropaleontological archive as a valuable tool in geochemistry and paleoceanography for the Meso-Cenozoic to infer SSTs. The isotopic transfer function presented in the present study is not sensitive to the coccolith assemblage or change thereof over the geological record. Temperatures derived from the oxygen isotope composition of coccoliths accounting for seawater $\delta^{18}\text{O}$ values and suitable treatment of the vital effect requires species-specific assemblages, usually obtained from very narrow size splits typically obtained applying the technique by Minoletti et al. (2009). In contrast, temperatures from coccolith Δ_{47} measurements can be performed from mixed assemblages, thus shortening the duration of the microseparation process. It remains, however, essential to remove the finest fraction ($< 2 \mu\text{m}$) of sediments and as such, exclude the microcrystalline calcite particles of unknown nature and origin (micarbs) from the analyses, as they may not convey a surface water signal.

Acknowledgements

We thank Pierre Agrinier for help for the statistical treatment of our data and Fabrice Minoletti for discussions on the paleoceanographic implications of our study. We also thank Claire Rollion-Bard, François Guyot and Emmanuelle Pucéat for discussions. The coccolithophore species used in this study were kindly provided by the Roscoff Culture Collection and we are grateful to Ian Probert for providing access to these strains. MH acknowledges funding by the Natural Environment Research Council (NERC) under grant agreement NE/H015523/1. MB thanks the Emergences Ville de Paris Program, which funded the installation of the clumped isotope laboratory at IPGP and the CNRS-INSU SYSTER program, which provided additional financial support. This publication arises from research funded by the John Fell Oxford University Press (OUP) Research Fund to MH and MB under a joint CNRS/Oxford collaborative scheme (Project Ref: 112/871). AK was supported through Université Paris Diderot PhD scholarship. All authors thank Hagit Affek and three anonymous reviewers for their constructive comments that helped improving this manuscript. This is IPGP contribution 3824.

Author contribution

MB and MH designed the study. MH performed the culture experiments at Oxford University. AK ran isotopic analyses at IPGP. All authors discussed the data and commented the manuscript. AK, MB and MH wrote the manuscript.

3.3 Remise en perspective par rapport au reste de la thèse

Les résultats obtenus dans cette étude sont très encourageants par rapport à l'objectif principal de reconstruire les températures des océans de surface à partir du thermomètre Δ_{47} et des archives sédimentaires riches en coccolithes. En effet, ils nous permettent d'envisager l'utilisation de toutes espèces de coccolithes pour les reconstructions des températures de surface des océans basées sur les Δ_{47} ; augmentant la précision sur les températures reconstruites grâce à l'utilisation d'une calibration unique bien contrainte. L'autre avantage étant l'augmentation de la gamme des biominéraux pouvant être utilisés sans se soucier de la variabilité géographique et temporelle des espèces. Cette première étape « simplifiée » nous permet d'aborder des échantillons de sédiments plus complexes car composés entre autre, de différentes espèces de coccolithes (Chapitre 4 et 5).

CHAPITRE 4 ÉTUDE DE SÉDIMENTS JURASSIQUES : CAS DE L'ÉVÉNEMENT D'ANOXIE OCÉANIQUE DU TOARCIEEN DANS LE BASSIN DE PARIS

4.1 Présentation de la problématique

Dans ce chapitre, nous testons l'applicabilité du proxy Δ_{47} des coccolithes sur des sédiments datés du Jurassique, et plus précisément du Toarcien, au moment de l'événement anoxique océanique (noté OAE pour Oceanic Anoxic Event) vers 183 Ma. Les raisons de ce choix sont multiples :

Premièrement, les thermomètres existant pour le Cénozoïque sont plus difficilement applicables aux périodes plus anciennes à cause de contraintes supplémentaires (e.g., préservation des échantillons, espèces éteintes et donc non calibrées pour leurs effets vitaux, chimie des océans moins bien contrainte), rendant les reconstructions de température plus incertaines (Lea, 2014). Pour l'OAE du Toarcien, comme pour la plupart des perturbations environnementales importantes qui ont jalonné l'histoire de la Terre, une des difficultés rencontrées est d'interpréter les variations du $\delta^{18}\text{O}$ du carbonate ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$), dépendantes à la fois des variations de températures et des variations du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer ($\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$), deux paramètres dépendant des pCO_2 atmosphériques. Ce challenge est en effet rencontré dans de nombreux cas de reconstructions paléoclimatiques où le $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ ne peut être estimé sans hypothèses fortes (ex. : volumes de glaces pour les changements à l'échelle globale ou les apports d'eau douce des continents pour les changements à l'échelle locale). La thermométrie Δ_{47} étant indépendante du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (Ghosh et al., 2006a), elle a théoriquement le potentiel de pouvoir décorrélérer ces deux paramètres (variations de température et de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$). L'OAE du Toarcien est, comme beaucoup d'autres, marqué par des variations significatives et rapides des $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (pour lesquelles les contributions respectives des variations thermiques et/ou de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ sont encore difficilement identifiables) et représente donc un contexte géologique de choix pour appliquer notre traceur. Nous décrivons plus précisément les connaissances sur l'OAE du Toarcien par la suite (partie 4.2).

Deuxièmement, les coccolithes sont présents dans l'enregistrement sédimentaire quasiment sans interruption depuis le Trias supérieur (Bown, 1998; Bown et al., 2004).

Cette étude se focalise sur l'une des plus anciennes occurrences des coccolithes de l'enregistrement sédimentaire (période au cours de laquelle les foraminifères planctoniques ne sont pas encore apparus) et permettra donc de renseigner sur l'applicabilité de la thermométrie Δ_{47} des coccolithes au début de leur longue histoire évolutive. Il est cependant à noter que les espèces de coccolithes présentes au Toarcien sont différentes des espèces actuelles et les effets vitaux des isotopes de l'oxygène ne sont pas connus. Dans l'étude présentée en chapitre 3, nous n'avons observé aucun effet vital en Δ_{47} sur des espèces actuelles présentant une bien plus large gamme d'effets vitaux en $\delta^{18}\text{O}$. Bien qu'ils ne soient pas contraints, les paléo-effets vitaux au Toarcien sont supposés inférieurs à ceux observé actuellement sur la base d'étude biogéochimique des coccolithophoridés en laboratoire. En effet, d'après des expériences de cultures, les effets vitaux exprimés pour les isotopes de l'oxygène par les coccolithes seraient dus à une limitation de la cellule en CO_2 car la magnitude des effets vitaux exprimés montre une relation avec les concentrations en $\text{CO}_{2\text{aq}}$ (Rickaby et al., 2010; Hermoso et al., 2016a). Le degré de limitation de la cellule en carbone, et la dynamique intracellulaire du cycle du carbone, contrôlèrent alors les fractionnements biologiques exprimés en modulant le taux de croissance, la taille de la cellule et l'utilisation des ressources en carbone pour la photosynthèse et la calcification. Ces expériences de culture montrent également que les effets vitaux différenciés entre les espèces seraient apparus au cours de la diminution long-terme des pCO_2 du Néogène (Bolton et Stoll, 2013). Ils seraient alors maximums à l'actuel du fait des faibles pCO_2 et plus faibles lors de périodes plus anciennes comme au Toarcien où les pCO_2 étaient plus élevées (Hermoso et al., 2016a). Avec ces éléments biogéochimiques, nous émettons alors l'hypothèse que les résultats obtenus en culture pour le Δ_{47} peuvent s'appliquer au Toarcien (i.e. nous utiliserons donc ici, comme conclu dans Chapitre 3, la calibration inorganique inter-laboratoire pour transférer nos données de Δ_{47} en température).

Enfin, le dernier objectif de ce chapitre est de déterminer quels sont les constituants carbonatés des sédiments anciens qui sont les plus à même d'enregistrer (et de préserver) l'information sur la température des océans passés. Pour tester la viabilité de cette hypothèse de départ, nous avons entrepris des séparations des différents constituants des échantillons pour analyser leurs Δ_{47} respectifs. Nous avons ainsi obtenu des mesures pour trois types de fractions constituant les sédiments : les bulk (échantillon total), les fractions enrichies en coccolithes et parfois en dinoflagellés calcaires (ayant tous pour origine la zone photique des océans) et les fractions enrichies en carbonates sédimentaires ou diagénétiques ayant une origine incertaine ou mixte (e.g. mélange de monocristaux

rhomboédriques automorphes de dolomites sédimentaires et de débris de calcite biogénique) et dénommées ici « fractions à monocristaux ».

4.2 Etat de l'art sur l'événement d'anoxie océanique du Toarcien

Les événements anoxiques sont marqués par des perturbations physico-chimiques des océans, du climat et du cycle du carbone dont les origines, inter-relations et liens de cause à effet restent aujourd'hui débattus (Schlanger et Jenkyns, 1976; Jenkyns, 2010). L'hypothèse la plus répandue pour expliquer l'origine des OAEs est une augmentation rapide de la température due à un apport conséquent de CO₂ dans l'atmosphère par volcanisme et/ou dégazage de méthane. Le réchauffement climatique serait ensuite accompagné d'une accélération du cycle hydrologique et d'une augmentation de l'érosion continentale (Cohen et al., 2004; Hermoso et Pellenard, 2014), augmentant les apports d'eau douce aux océans par les fleuves. Ces apports sont caractérisés par des $\delta^{18}\text{O}$ généralement inférieurs au $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$, qui pourraient contribuer à la diminution des $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ des carbonates lors de l'OAE du Toarcien (Cohen et al., 2004; Dera et Donnadieu, 2012; Hermoso et Pellenard, 2014). La présence d'eaux pauvres en dioxygène s'expliquerait par l'oxydation / la dégradation de la matière organique consommant le dioxygène disponible et par une stratification des masses d'eau empêchant le renouvellement du dioxygène en profondeur. Dans ces conditions anoxiques, la proportion de matière organique enfouie augmente et forme, avec les fortes quantités d'argiles apportées des continents, des dépôts de « black shale » présentant une texture laminée. Ces dépôts sont caractéristiques des OAEs. La présence d'eau de fond anoxique empêche le développement d'organismes benthiques, ils sont d'ailleurs absents de l'enregistrement sédimentaire à cette période.

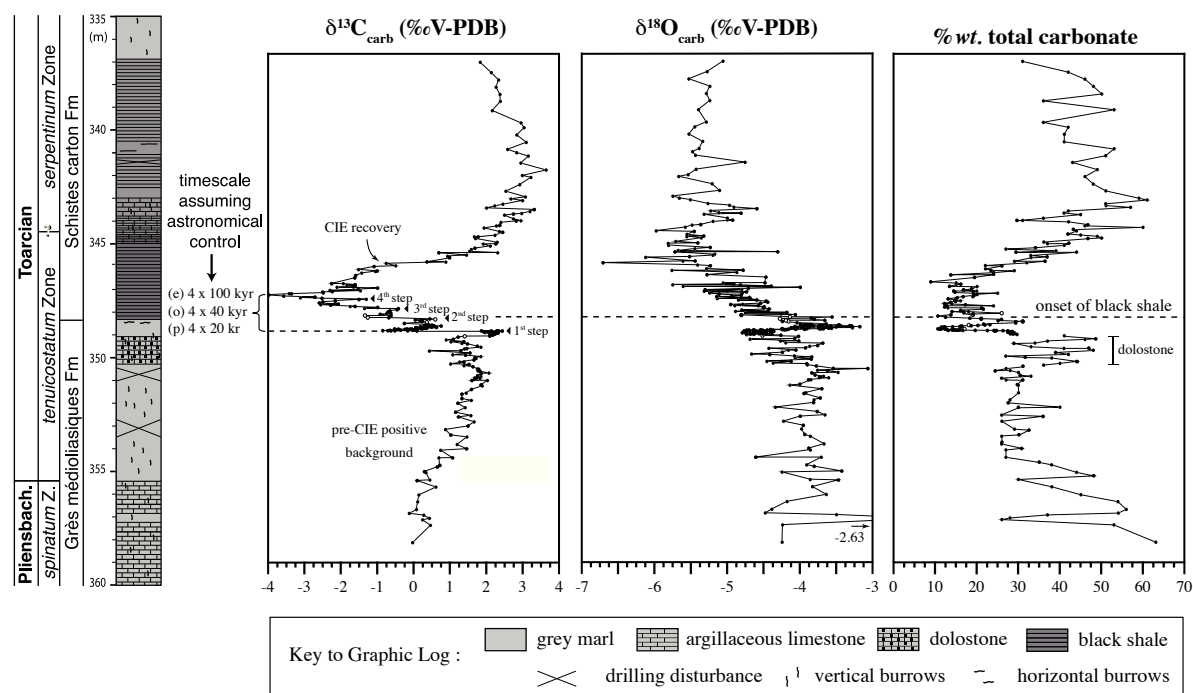


Figure 4. 1 : Évolutions du $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et % massique en carbonates des bulk pendant l'événement anoxique du Toarcien mesurées sur la carotte de Sancerre au sud du Bassin de Paris étudiée ici (Figure de Hermoso et al., 2012). Les estimations de la durée de l'excursion négative par méthode cyclostratigraphique vont de 100 000 à 500 000 ans (Kemp et al., 2005; Suan et al., 2008b; Kemp et al., 2011; Boulila et al., 2014). Cette large gamme de temps s'explique par le paramètre astroclimatique de Milankovitch choisi par les différents auteurs.

Parmi la dizaine d'événements anoxiques reconnue au cours du Méso-Cénozoïque (Jenkyns, 2010), nous avons ciblé celui du Toarcien, au début du Jurassique vers 183 Ma (Jenkyns, 1985; Jenkyns, 1988). L'augmentation de gaz à effet de serre dans l'atmosphère lors de la mise en place des trapps du Karoo-Ferrar (Pálffy et Smith, 2000; Wignall, 2001; Gröcke et al., 2009) serait responsable de l'augmentation des températures entraînant l'enchaînement des réactions décrites ci-dessus et conduisant, *in fine*, à la mise en place d'un OAE. Cette période est caractérisée par de larges dépôts de « black shales » et une dérive du cycle isotopique du carbone exprimée par une augmentation du $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates (Figure 4. 1). Cette tendance du marqueur $\delta^{13}\text{C}$ peut s'expliquer par un fort taux d'enfouissement de la matière organique produite. En effet, la matière organique présente un $\delta^{13}\text{C}$ inférieur au $\delta^{13}\text{C}$ de la ressource carbonée utilisée par le phytoplancton marin ($\epsilon_p = -25\text{‰}$; Bidigare et al., 1997). En augmentant la quantité de matière organique enfouie, le $\delta^{13}\text{C}$ du DIC et donc des carbonates produits s'enrichit en isotopes lourds par bilan de masse isotopique. En parallèle, dans le cas de l'OAE du Toarcien, une excursion négative très prononcée du $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates est enregistrée (élément non systématique des OAEs

– cf. OAE 2), suggérant une injection massive de carbone appauvri en ^{13}C dans le système océan-atmosphère. Cet événement est particulièrement visible sur notre site d'étude – la carotte de Sancerre au sud du Bassin de Paris (Figure 4. 1). Cette excursion négative serait due à un apport de carbone provenant d'hydrates de méthane (Hesselbo et al., 2000; Beerling et al., 2002), même si cette hypothèse est encore débattue (McArthur et al., 2008; Suan et al., 2008a).

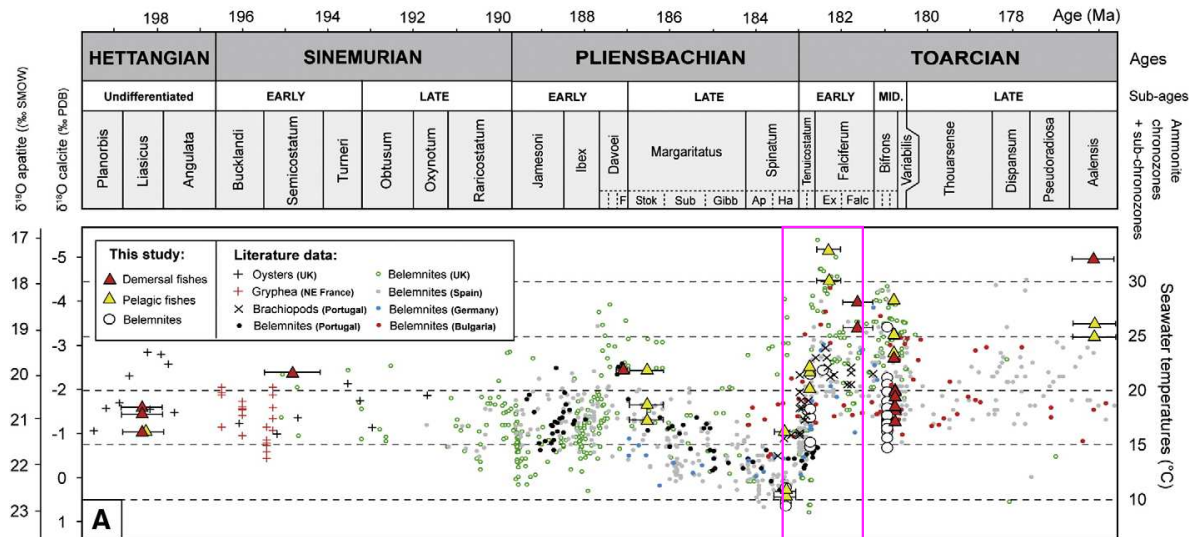


Figure 4. 2 : Compilation des variations du $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates marins fossilisés (principalement bélemnites et également brachiopodes) et de dents de poissons au début du Jurassique. L'intervalle que nous étudions ici sur la carotte de Sancerre est indiqué par l'encadré rose. Les données de $\delta^{18}\text{O}$ ont été converties en températures par Dera et al. (2009) en faisant l'hypothèse d'un $\delta^{18}\text{O}_{\text{SW}} = -1\text{‰}$ et constant au cours du temps. Figure modifiée depuis Dera et al. (2009)

Dans la littérature, pour l'OAE du Toarcien, de nombreuses études ont analysé des variations du $\delta^{18}\text{O}$ et des rapports Mg/Ca de carbonates marins fossilisés (principalement bélemnites et également brachiopodes) ou encore de $\delta^{18}\text{O}$ de dents de poissons (voir Figure 4. 2 pour les variations de $\delta^{18}\text{O}$ et Tableau 4. 1 pour l'ensemble). On observe en effet une diminution globale et rapide des $\delta^{18}\text{O}$ mesurés dans les fossiles à la limite Pléinsbachien-Toarcien (avec néanmoins des différences de valeur absolues entre les différents sites étudiés ; (Jiménez et al., 1996; Bailey et al., 2003; Rosales et al., 2004; Gómez et al., 2008; Metodiev et Koleva-Rekalova, 2008; Suan et al., 2008a; Dera et al., 2009) – par la suite nous appellerons cette période « shift du $\delta^{18}\text{O}$ » ou « syn-shift ». Nous remarquons que seulement la moitié des études convertissent les données de $\delta^{18}\text{O}$ en température. Le Tableau 4. 1 compile les informations telles que publiées, alors que dans la Figure 4. 2 les données de $\delta^{18}\text{O}$ ont été converties en températures par Dera et al. (2009) en faisant

l'hypothèse d'un $\delta^{18}\text{O}_{\text{SW}} = -1\text{‰}$ constant au cours du temps et sur tous les sites. En faisant cette hypothèse, les températures estimées pour l'Europe occidentale principalement (une exception avec une étude en Bulgarie) sont extrêmement variables, comprises entre 10 et 27°C pour la période avant le shift du $\delta^{18}\text{O}$ et entre 20 et 33°C pour la période après le shift du $\delta^{18}\text{O}$ (Tableau 4. 1 ; Figure 4. 2). L'amplitude du réchauffement est estimée d'environ +6-7°C à partir de mesures des rapports Mg/Ca dans des bélemnites (Bailey et al., 2003). Ces résultats obtenus sur des bélemnites sont aussi à prendre avec du recul car, en plus des hypothèses sur les effets vitaux et compositions Mg/Ca de l'eau de mer nécessaires pour calculer des températures, les bélemnites migrent au fil des saisons et n'enregistrent pas les paramètres physico-chimiques des eaux de surfaces (puisqu'elles se déplacent verticalement dans la colonne d'eau ; Rexfort et Mutterlose, 2006). De plus, du fait de la disparition des bélemnites, nous ne pouvons pas connaître précisément leur style de vie ni quantifier de potentiels effets vitaux. [D'ailleurs, lors de reconstructions de température avec le thermomètre Δ_{47} à partir de bélemnites, les auteurs se heurtent au même problème ce qui a donné lieu à des interprétations différentes en fonction des auteurs qui choisissent de n'attribuer aucun effet vital (Price et Passey, 2013 pour le Crétacé inférieur) ou d'attribuer celui déterminé sur des nautilus modernes (Dennis et al., 2013 pour le Crétacé supérieur)].

Référence	Localisation	Carbonate	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	T° pré-shift $\delta^{18}\text{O}$ (°C)	T° post-shift $\delta^{18}\text{O}$ (°C)	T° moyenne (°C)	Mg/Ca	Variation de T° (°C)
(Bailey et al., 2003)	UK - Allemagne	Bélemnites	oui	–	–	–	oui	+6-7°C
(Dera et al., 2009)	UK – Fr. – Belg. – Lux.	Dents de poisson	oui	20-23	30-33	–	<i>non</i>	–
(Gómez et al., 2008)	Espagne	Bélemnites	oui	15-20	20-25 (1 ^{er} log) 27-34 (2 ^{ème} log)	–	<i>non</i>	–
(Hermoso et Pellenard, 2014)	France	Bulk (cocolithes)	oui	–	–	–	<i>non</i>	–
(Jenkyns et al., 2002)	UK – All. – Portugal	Bélemnites	oui	–	–	–	<i>non</i>	–
(Jiménez et al., 1996)	Espagne	Ammonites	oui	–	–	21	<i>non</i>	–
(Mearthur et al., 2000)	UK	Bélemnites	oui	–	–	–	oui	–
(Metodiev et Koleva- Rekalova, 2008)	Bulgarie	Bélemnites	oui	18 (1 ^{er} log) 15-27 (2 ^{ème} log)	22 (1 ^{er} log) 28-30 (2 ^{ème} log)	–	oui	–
(Rosales et al., 2004)	Espagne	Bélemnites	oui	15-17	20-26	–	oui	–
(Sælen et al., 1996)	UK	Bélemnites	oui	–	max 32	–	<i>non</i>	–
(Suan et al., 2008)	Portugal	Brachiopodes	oui	16-21	20-23	–	<i>non</i>	–
(van de Schootbrugge et al., 2005)	Espagne	Bélemnites	oui	–	–	–	oui	–

Tableau 4. 1: Compilation bibliographique des études ayant documenté les variations des compositions isotopiques de l'oxygène et des rapports Mg/Ca de biocarbonates au cours de l'OAE du Toarcien. (Jiménez et al., 1996; Mearthur et al., 2000; Jenkyns et al., 2002; Bailey et al., 2003; Rosales et al., 2004; van de Schootbrugge et al., 2005; Gómez et al., 2008; Metodiev et Koleva-Rekalova, 2008; Suan et al., 2008a; Dera et al., 2009; Hermoso et Pellenard, 2014)

Il est cependant peu probable, comme souvent souligné par les auteurs, que la diminution du $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ ou $\delta^{18}\text{O}_{\text{apatite}}$ (événement synchrone de la mise en place du faciès de black shale, de l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ et de la chute de la concentration en carbonate ; Figure 4. 1 ; zoom Figure 4. 5) résulte uniquement d'une hausse des températures. C'est probablement pour cette raison (et également à cause de la difficulté d'estimer le $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$) que certains auteurs ont choisi de ne pas convertir leurs données de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ en températures (Tableau 4. 1). En effet, le $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ de l'océan global aujourd'hui est en moyenne et par convention de 0‰. Il est estimé de -1‰ en l'absence de calotte glaciaire (Shackleton et Kennett, 1976; Marshall, 1992), cas supposé pour le Toarcien alors que des indices glaciaires existent pour l'étage sous-jacent, le Pliensbachien. Cependant, ces valeurs moyennes varient régionalement en fonction de l'équilibre entre évaporation d'un côté, et précipitation de l'autre (Spicer et Corfield, 1992; Sælen et al., 1996; Price et Sellwood, 1997; Röhl et al., 2001). L'évaporation augmente le $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ tandis que les précipitations le diminuent. Ceci explique la variabilité du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ de près de 6,5‰ observée à l'actuel pour les océans de surface ($-4‰ < \delta^{18}\text{O}_{\text{sw}} < 2,5‰$; Figure 4. 3 ; LeGrande et Schmidt, 2006). Les valeurs les plus extrêmes sont enregistrées dans des environnements géographiques restreints comme la mer Méditerranée, la mer de Marmara, la mer Noire ou la baie d'Hudson au Canada (Figure 4. 3) – ce qui est probablement le cas des environnements proximaux de la plate-forme continentale européenne d'où provient la majorité des échantillons du Toarcien (Figure 4. 4).

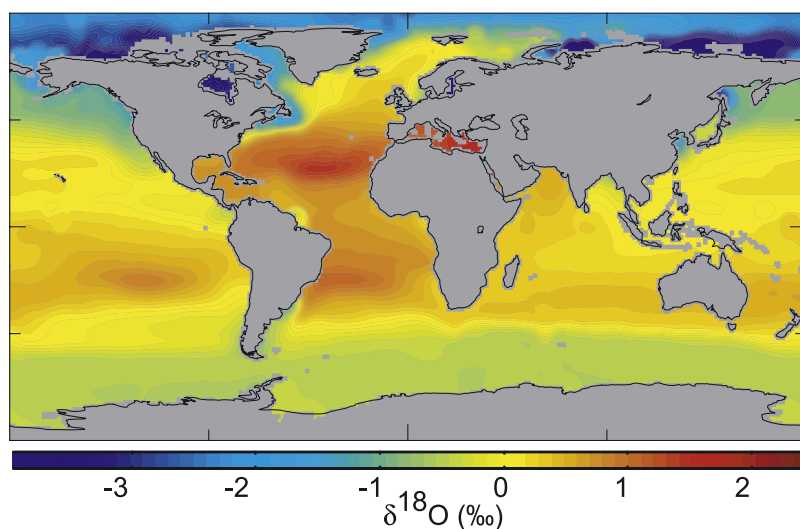


Figure 4. 3 : Variation du $\delta^{18}\text{O}$ des 5 premiers mètres de la colonne d'eau à l'actuel. (Figure issue de LeGrande et Schmidt, 2006)

Plus récemment, Dera et Donnadiou (2012) ont modélisé pour l'OAE du Toarcien les variations de température de l'air et des océans de surface, ainsi que d'autres paramètres climato-dépendants, en fonction de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique. Ce travail a été réalisé à partir d'un modèle couplant la dynamique de l'océan et de l'atmosphère. Ce modèle prédit, par exemple pour la latitude de 30°N (latitude du site de Sancerre, notre site d'étude), pour des $p\text{CO}_2$ 2 à 6 fois supérieures à la $p\text{CO}_2$ actuelle des températures comprises entre 21 et 25°C (cette gamme ne correspond pas à une variation de température au cours du temps). Lors de la mise en place de l'OAE, et en tout état de cause de l'excursion négative des $\delta^{13}\text{C}$, il est établi que le climat a été affecté par l'injection de carbone dans le système Océan-Atmosphère, soit sur la base de reconstitutions relatives (Hermoso et al., 2012), soit sur des proxies plus indirects (osmium et argiles) comme explicités précédemment. Cependant, l'étude de Dera et Donnadiou (2012) ne permet pas de contraindre l'évolution des SSTs à l'échelle de la Zone à *falciferum* qui enregistre les événements isotopiques majeurs que représentent le shift de $1,5\text{‰}$ des $\delta^{18}\text{O}$ et l'excursion négative des $\delta^{13}\text{C}$.

Plus largement, l'amplitude des variations de température de surface au Toarcien n'a toujours pas été quantifiée sans ambiguïté puisqu'il reste difficile de déterminer si les brusques et intenses variations de $\delta^{18}\text{O}$ et des rapports Mg/Ca observées dans les carbonates biogéniques (coccolithes ou métazoaires) du Toarcien sont liées à l'augmentation de la température et/ou à une variation de la composition isotopique en oxygène de l'eau de mer. Il reste dès lors encore très difficile d'identifier les possibles causes des perturbations environnementales au Toarcien inférieur ou encore de pouvoir contraindre les liens et les rétroactions possibles entre changement climatique et anoxie des océans.

4.3 Site d'étude, description des échantillons et rappel sur les méthodes de mesures isotopiques

4.3.1 Site d'étude

Parmi les nombreux sites permettant l'étude de cet événement anoxique, nous avons sélectionné celui de Sancerre (Programme BRGM – Géologie Profonde de la France) au

Sud du Bassin de Paris (Figure 4. 4) proche de la ville de Bourges. Au Jurassique, le Bassin de Paris était un bassin intracratonique délimité par quatre principales terres émergées, le massif de Londres-Brabant au Nord, les Ardennes à l'Est, le Massif armoricain à l'Ouest et le Massif Central au Sud. L'environnement de dépôt peut être assimilé à une mer épicontinentale constituée de petits bassins peu profonds séparés par des hauts-fonds lié à la structuration tectonique en distension du bassin. La bathymétrie du bassin est un paramètre débattu et variable au sein du bassin, mais probablement de l'ordre de 100-200m (Le Solleuz et al., 2004)

La carotte forée échantillonne des sédiments datés pour les plus anciens du Carbonifère supérieur au Jurassique moyen. Les sédiments datés du Toarcien se situent entre 355,50 et 198,30 m. L'intervalle étudié ici couvre 30 m (335 à 365 m) de la fin du Pliensbachien au début du Toarcien. Le log stratigraphique accompagnant les figures de ce chapitre est décrit dans Gély et al. (1996). Les sédiments sont majoritairement composés de minéraux détritiques (illite, chlorite, quartz et pyrite). La phase carbonatée des sédiments comprend diverses particules carbonatées (coccolithes, dinoflagellés calcaires et carbonates non biogéniques ; Tableau 4. 2). Les blacks shales (sédiments laminés réducteurs très riches en argiles et en pyrite framboïdale) sont présents entre 348,25 et 307 m dans cette carotte (Lorenz et al., 1991).

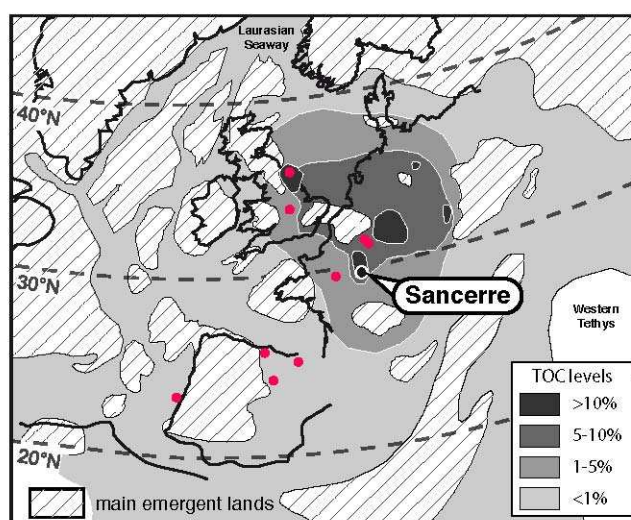


Figure 4. 4 : Carte de la paléogéographie du début du Jurassique. Les points roses représentent les localisations des coupes pour lesquelles des estimations de température sont indiquées dans la littérature (Tableau 4. 1). Figure modifiée de Hermoso et Pellenard (2014)

L'étude du site de Sancerre présente de nombreux avantages : les échantillons montrent une préservation exceptionnelle des carbonates et en particulier des nannofossiles calcaires, avec seulement une faible partie de la calcite d'origine non biogénique (<5% en dehors d'un intervalle dolomitique restreint de 349 à 351,5m ; Figure 4. 5 ; Hermoso et al., 2009a). La très bonne préservation de la matière organique et la faible thermicité de ses biomarqueurs suggèrent un très faible enfouissement de la coupe et des températures maximales d'enfouissement <90 °C au centre du Bassin de Paris (Disnar et al., 1996; Ménétrier et al., 2005) la carotte étudiée ici étant plus en bordure de bassin, des températures plus faibles sont à considérer. Cette information est un point important pour éviter le plus possible des changements de Δ_{47} au cours du temps par diffusion à l'état solide.

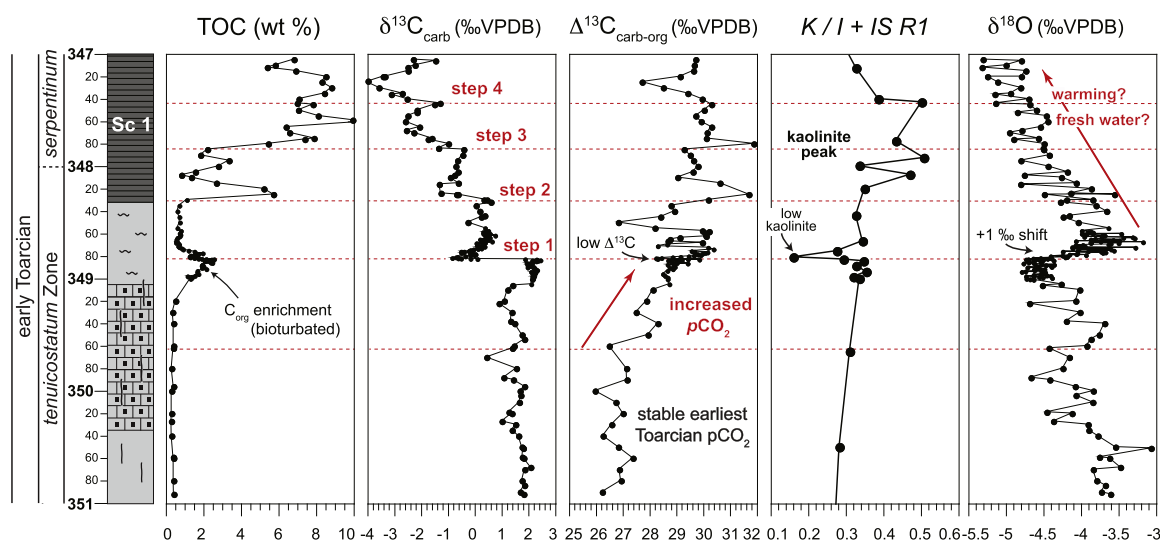


Figure 4. 5 : Zoom sur l'intervalle 351 – 347m avec le pourcentage de matière organique (%TOC), le $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, $\Delta^{13}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$), l'abondance en kaolinite (K/I +IS R1) et le $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$. Les lignes rouges en pointillé indiquent les événements géochimiques majeurs. Figure issue de Hermoso et Pellenard (2014).

Les échantillons ciblés sont déjà caractérisés pour leur $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, teneur en carbonates (Figure 4. 1 ; Figure 4. 5 ; Hermoso et al., 2009a; 2009b; 2012; 2013) et leur contenu nannofloristique (Clémence et al., 2015). La carotte de Sancerre montre une diminution de 1,5‰ du $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$) synchrone de la mise en place du faciès de black shale, de l'excursion négative du $\delta^{13}\text{C}$ et de la chute de la concentration en carbonate (Figure 4. 1 ; zoom Figure 4. 5). Les estimations de la durée de l'excursion négative par méthode cyclostratigraphique vont de 100 000 à 500 000 ans (Kemp et al.,

2005; Suan et al., 2008b; Kemp et al., 2011; Boulila et al., 2014). Cette large gamme de temps s'explique par le paramètre astroclimatique de Milankovitch choisi par les différents auteurs.

4.3.2 Préparation des échantillons (séparation en différentes fractions) choix et description de leurs contenus

Les échantillons sont constitués de différents types de carbonates biogènes ou inorganiques présentant des origines diverses (Tableau 4. 2). Nous avons étudié trois types de fractions constituant les sédiments : les bulk (échantillon total), les fractions enrichies en coccolithes (ayant pour origine la zone photique des océans et pouvant également contenir des dinoflagellés calcaires) et les fractions enrichies en carbonates sédimentaires ou diagénétique (origine incertaine ou mixte) notre « fraction monocristaux ». Le choix des échantillons est basé sur leur position stratigraphique relativement aux variations marquées du $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ observé dans la coupe. Le but ici étant d'avoir dans la mesure du possible, un nombre d'échantillons comparable avant, pendant et après le shift des $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$. D'autres critères sont aussi rentrés en compte tels que la disponibilité des échantillons, le pourcentage de carbonate, etc.

Composants carbonatés		Type de carbonate	Origine
Biogéniques	Coccolithes	Calcite	Zone photique
	Dinoflagellés calcaires	Calcite	Zone photique
Non-biogéniques	Monocristaux xénomorphes	Calcite	Diagénèse ou exportation d'environnements proximaux
	Monocristaux automorphes (rhomboèdres)	Dolomite	Diagénèse précoce

Tableau 4. 2 : Détail des différents composants carbonatés constituant les échantillons avec leurs environnements de précipitation.

Au total, nous avons préparé et analysé 16 échantillons séparés en 24 fractions différentes et représentant 11 niveaux stratigraphiques. Certaines fractions présentaient trop peu de carbonate (entre 2 et 20%) pour pouvoir mesurer un Δ_{47} fiable (ces résultats ne seront donc pas pris en compte par la suite). Les noms donnés aux fractions sont composés de deux informations : un numéro qui correspond à la cote de l'échantillon dans la carotte de Sancerre permettant de les replacer stratigraphiquement, suivi du type de fraction analysée (bulk, fractions coccolithes ou fractions monocristaux) et de la méthode

d'obtention de ces fractions (centrifugation ou micro-séparation). En fonction de la quantité d'échantillon disponible et de son contenu relatif en les différents constituants, nous avons, quand cela a été possible, obtenu le triplet de fractions : bulk, coccolithes, et monocristaux pour un même niveau (dans trois cas, plus deux autres cas où nous avons 2 fractions sur 3 pour un même niveau). Dans certains cas, néanmoins quand nous n'avions pas l'ensemble des trois fractions disponibles en assez grande quantité pour les mesures de Δ_{47} , nous avons alors comparé les résultats avec l'échantillon du niveau juste au-dessus ou en-dessous (deux cas, plus deux autres cas où nous avons 2 fractions sur 3 pour un niveau proche).

Avant toute autre préparation, les échantillons ont été concassés finement puis passés au tamis à 212 μ m pour éliminer tout agrégat.

4.3.2.1 Roche totale, "bulk"

Nous avons analysé des roches totales, appelées bulk par la suite, provenant de 7 niveaux différents. Trois bulk analysées sont comprises entre 348.6 et 346m, pendant le shift du $\delta^{18}\text{O}$ (zoom Figure 4. 5). Deux autres bulk sont situés juste avant (i.e. en dessous, 350.35m et 350.90m). Enfin, les deux autres bulk analysés (à précisément 363,40 et 335,70m) se situent aux extrémités de l'intervalle étudié, dans des périodes de relative stabilité du $\delta^{18}\text{O}$ (Figure 4. 1).

4.3.2.2 Fractions coccolithes et monocristaux obtenues par centrifugation

Quatre échantillons répartis le long de la section ont été préparés avec cette méthode qui nous a permis de séparer 8 fractions différentes (2 pour chacun des 4 échantillons). Nous sommes partis de 600 mg d'échantillon total finement concassé. Les échantillons sont ensuite passés aux ultrasons (3 $\times$ 10min) avec de l'eau distillée neutralisée à pH 8 puis centrifugés (15s « quick run »). Les surnageants sont mis de côté dans des bouteilles en verre alors que les culots recommencent le cycle ultra-sons (toujours dans un objectif de détruire un maximum d'agréats) et centrifugation. Ces étapes sont répétées quatre fois. A la fin, nous récupérons entre 3 et 4 litres de surnageant. A la fin, culots et

surageants sont laissés à décanter (quelques heures pour les culots et 2-3 jours pour les surageants), l'eau résiduelle est ensuite éliminée avant séchage des échantillons dans une étuve ($T = 60^{\circ}\text{C}$ pendant 1 jour). L'ensemble des surageants d'un même échantillon obtenu dans les différents run de centrifugation sont tous regroupés en une seule et même fraction qui constituera le surageant final de l'échantillon en question.

Les quatre échantillons (Tableau 4. 3) ayant été préparés avec cette méthode ont été choisis en fonction de leurs cotes (Figure 4. 1): l'échantillon 363,40 se situe bien en amont du shift du $\delta^{18}\text{O}$, 348,25 et 346,00 sont compris dans le shift du $\delta^{18}\text{O}$, et enfin 335,70 se situe bien après le shift du $\delta^{18}\text{O}$. [NB : nous n'avons pu obtenir de valeur pour la fraction coccolithes située à la cote 348,25m par manque de signal lors de son analyse (i.e. pas suffisamment de carbonate)].

Prof.	Type	Composés carbonatés par ordre d'importance (qualitatif)
335,70	Culot Surnageant	Monocristaux, Coccolithes, Dinoflagellés calcaires Coccolithes, Monocristaux, Micarbs, Dinoflagellés calcaires
346,00	Culot Surnageant	Monocristaux, Coccolithes, Dinoflagellés calcaires Coccolithes, Dinoflagellés calcaire, Monocristaux, Micarbs
348,25	Culot Surnageant	Monocristaux, Coccolithes Monocristaux, Micarbs, Coccolithes
363,40	Culot Surnageant	Monocristaux, Dinoflagellés calcaires, Coccolithes Dinoflagellés calcaires, Coccolithes, Monocristaux, Micarbs Observation : autant de coccolithes que de dinoflagellés calcaires

Tableau 4. 3 : Détail de la répartition des composants carbonatés obtenus après centrifugation pour les quatre échantillons étudiés ici. Les composés carbonatés sont classés par ordre d'importance. (micarbs = microparticules de carbonates d'origine non identifiée ; voir Chapitre 5 ; Minoletti et al., 2009)

Après une observation au microscope optique des microfractions obtenues, nous avons listé par ordre d'importance les composants carbonatés présents dans chacun des échantillons obtenus après centrifugation (Tableau 4. 3). Nous pouvons tirer plusieurs informations de ce tableau :

- tous les culots sont composés de cristaux de calcite et/ou de dolomite abiotique (Tableau 4. 2 ; appelés dans la suite de ce chapitre : monocristaux). Ils sont les composants majoritaires de ces fractions ;

- les composants majoritaires des surnageants sont les coccolithes seuls ou les coccolithes et les dinoflagellés calcaires (sauf pour l'échantillon 348,25 où ils sont quasiment absents - cet échantillon se trouve au début des black shales, au moment où la concentration en carbonate est la plus faible ; Figure 4. 1) ;
- les monocristaux sont présents dans toutes les fractions et se sont répartis entre culots et surnageants en fonction de leur taille.
- tous les surnageants contiennent des micarbs (microparticules de carbonates d'origine non identifiée ; voir Chapitre 5 ; Minoletti et al., 2009) alors que les culots en sont exempts ;

De plus, des analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées (Minoletti, comm. pers.) pour estimer les proportions de calcite et de dolomite dans ces échantillons. Cette méthode ne donne pas les quantités absolues, mais estime les proportions relatives entre les différents constituants (détail dans Hermoso et al. 2009a). Grâce à ces analyses, nous pouvons estimer que la proportion de calcite augmente dans le surnageant par rapport au bulk alors qu'elle diminue dans le culot. La proportion de dolomite est toujours supérieure dans le culot par rapport au bulk et au surnageant (Figure 4. 6). Cette technique n'a pas permis d'éliminer toute la dolomite des surnageants puisque l'échantillon 348,25 en contient (Figure 4. 6).

En résumé, les culots sont enrichis en monocristaux et seront appelés « fractions à monocristaux (centrifugation) », les surnageants sont enrichis en coccolithes et seront appelés « fractions à coccolithes (centrifugation) ». Le nom donné à ces fractions correspond uniquement au composant majoritaire mais en réalité, ces fractions contiennent d'autres types de carbonates (comme par exemple des micarbs) dans le cas des fractions à coccolithes. De plus, toutes ces fractions contiennent également des composants non carbonatés comme des argiles, de la matière organique et des minéraux siliceux.

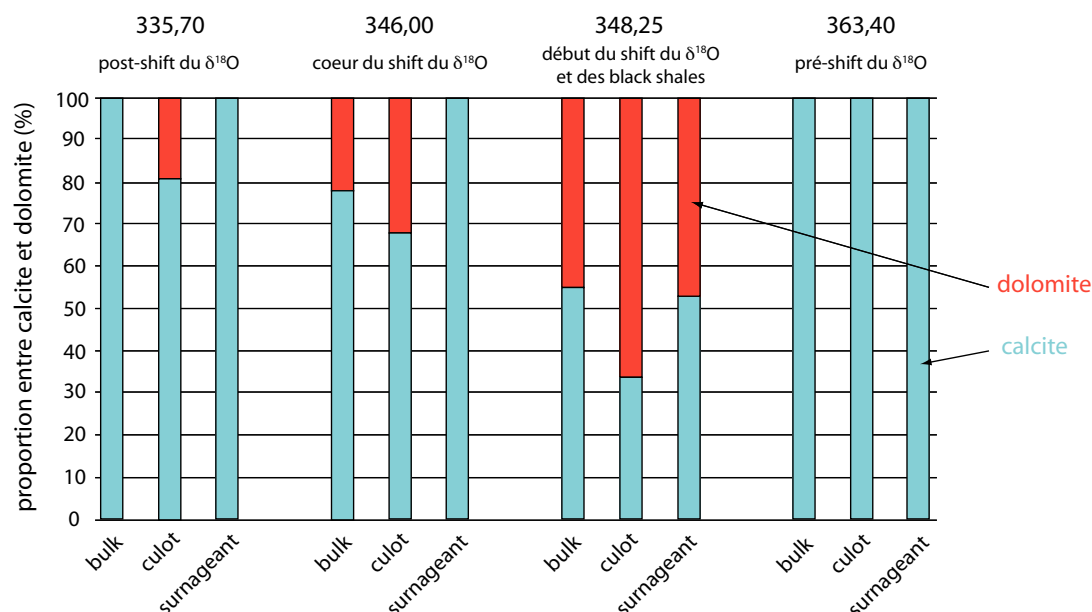


Figure 4. 6 : Proportion relative entre la calcite (bleu) et la dolomite (rouge) pour les bulk centrifugés et leurs produits, culots et surnageants pour les quatre échantillons étudiés. Estimations faites grâce aux analyses XRD. La fraction calcitique comprend des coccolithes, des dinoflagellés calcaires et des monocristaux xénomorphes diagénétiques ou bien exportés d'environnement proximaux (par exemple des débris de fins brachiopodes). La fraction dolomitique est uniquement composée de monocristaux automorphes précipités lors de la diagénèse précoce (Tableau 4. 2). Il est à noter que toutes ces fractions contiennent également des composants non carbonatés comme des argiles, de la matière organique et des minéraux siliceux.

4.3.2.3 Fractions coccolithes et monocristaux obtenues par micro-séparation

Dix fractions différentes provenant de 7 niveaux différents répartis le long de la section et différents de ceux étudiés via la méthode de centrifugation proviennent de l'étude de Hermoso et al. (2009a). La technique de micro-séparation appliquée pour obtenir les fractions étudiées est strictement identique à celle décrite dans le chapitre suivant (partie 5.2.2.1) et ne sera pas répétée ici. Nous avons aussi traité les échantillons à H_2O_2 , comme pour le Chapitre 5 (voir détail du protocole décrit en Annexe 1). Ces fractions sont décrites en détails dans Hermoso et al. (2009a), la Figure 4. 7 donne la composition des différentes fractions (proportions calcite/dolomite, composants calcitiques), et nous donnons ci-après quelques caractères principaux.

Les fractions enrichies en coccolithes ne contiennent pas de micarb contrairement aux fractions obtenues par centrifugation. En revanche comme pour les centrifugations, il n'a pas été possible d'éliminer complètement les monocristaux (qu'ils soient dolomitiques ou calcitiques) de ces fractions puisque certains ont la même gamme de taille que les coccolithes, c'est à dire 2-8 μ m.

Les fractions enrichies en monocristaux ne contiennent ni micarbs ni coccolithes (ce qui est différent des fractions monocristaux obtenues par centrifugation qui contiennent les deux). En revanche, ces fractions contiennent également des composants non carbonatés comme des argiles, de la matière organique et des minéraux siliceux.

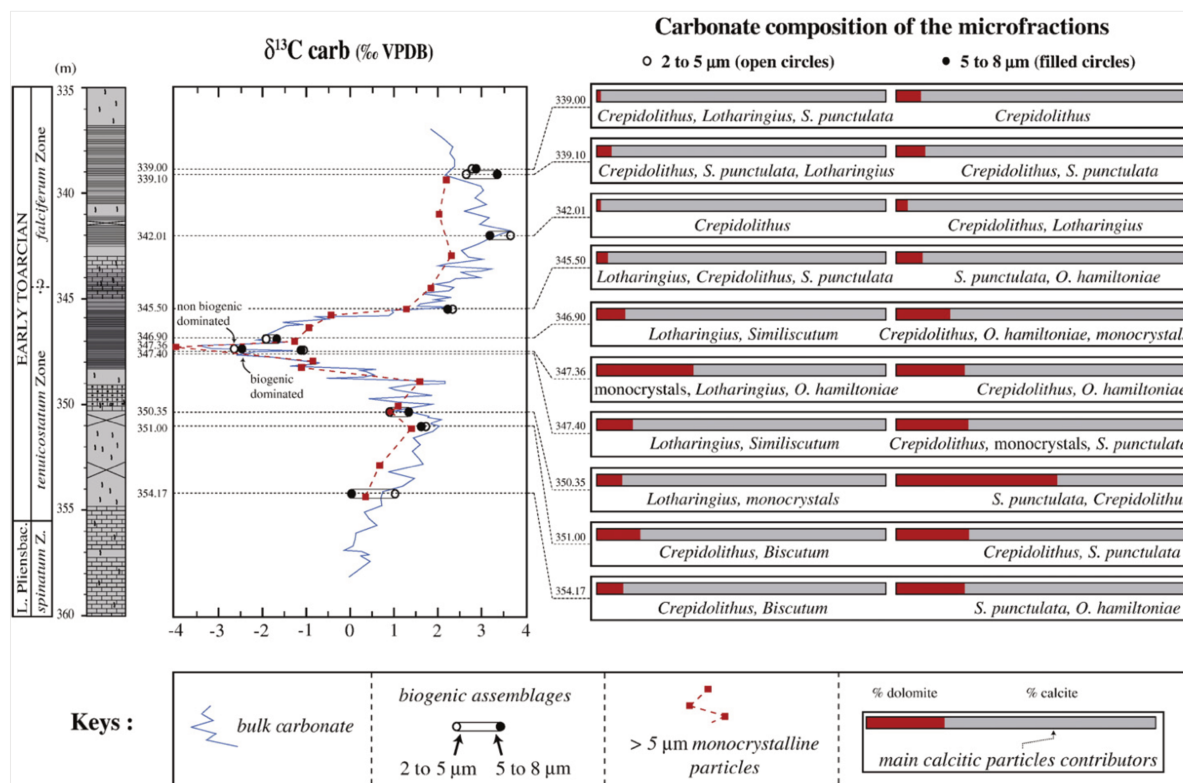


Figure 4. 7 : $\delta^{13}\text{C}$ des fractions enrichies en coccolithes et en monocristaux à droite. Composition détaillée des fractions enrichies en coccolithes à droite avec la proportion de calcite et de dolomite plus les composants majoritaires de la partie calcitique. (Figure issue de Hermoso et al., 2009a)

Là encore le choix des échantillons/niveaux étudiés a été déterminé par leur position stratigraphique relativement au shift de $\delta^{18}\text{O}$ (zone jaune dans les Figures). Ainsi, nous avons analysé 3 fractions entre 348.6 et 346m, pendant le shift du $\delta^{18}\text{O}$, 4 fractions juste avant le shift du $\delta^{18}\text{O}$ (i.e. à 350,35 – 351,00 -351,08m), 3 autres fractions analysées (à précisément 339,00 - 354,17 - 534,32m) se situent soit bien en amont ou en aval, dans des périodes de relative stabilité du $\delta^{18}\text{O}$ (Figure 4. 1). Dans la mesure du possible, nous avons aussi essayé de cibler des niveaux pour lesquels des fractions coccolithes et des fractions monocristaux étaient disponible pour pouvoir les comparer plus directement.

Nous précisons ici que l'analyse de ces fractions a présenté des difficultés à cause d'une conjugaison de deux facteurs limitant la possibilité de mesure de Δ_{47} : de faibles quantités de matériaux disponibles et de très faibles concentrations en carbonate. [En effet,

le travail de micro-séparation étant long, les échantillons préparés via cette technique le sont en quantité limitée]. Ainsi même si les mesures de Δ_{47} ont été tentées sur 10 échantillons, seulement 6 ont permis d'obtenir un Δ_{47} (pour les autres, la quantité de CO_2 obtenue après digestion était insuffisante pour une mesure précise de Δ_{47} (Tableau 4. 4). Suite à ces échecs ayant consommé de grande quantité d'échantillon sans résultat, nous avons décidé de suspendre les analyses sur ces échantillons pour pouvoir, dans le futur, les réaliser en utilisant des équipements spécialisés dans l'analyse de petites quantités (comme par exemple la méthode LIDI développée à l'ETH, Müller et al., 2017a). Au final, via cette technique de micro-séparation, nous avons analysé 10 fractions micro-séparées (6 fractions coccolithes et 4 fractions monocristaux) et obtenu des résultats sur seulement 6 fractions (3 fractions coccolithes [avec des granulométrie de 2-5 μm pour 339,00m et 351,00m et 5-8 μm à 350,35m] et 3 fractions monocristaux [de granulométrie > 5 μm]) et nous avons fait des répliquats de mesure sur 3 d'entre elles (1 fraction coccolithes et 2 fractions monocristaux).

4.3.3 *Hypothèses quant à la représentativité des fractions analysées*

Au début de cette étude, nous avons émis l'hypothèse que toutes les fractions des sédiments de la carotte étudiée (et donc l'échantillon bulk) pouvaient être exploitées pour la reconstruction des températures océaniques basée sur les données de Δ_{47} . Ce raisonnement était basé sur plusieurs points:

- Pour les sédiments étudiés, les observations optiques montrent que la majorité des constituants carbonatés sont des coccolithes (avec également des dinoflagellés calcaires pour la partie pré-shift du $\delta^{18}\text{O}$).
- Pour le site étudié, l'épaisseur de la colonne d'eau est estimée à un maximum de 100-200 m (Le Solleuz et al., 2004), ce qui devrait largement limiter le gradient thermique entre les températures des eaux de surfaces et les températures des eaux de fond (ex. une différence de 1°C actuellement observée en mer de Marmara pour une colonne d'eau de 400m ; d'après Swart, 1991). Ainsi, les fractions « monocristaux » représentant en majorité des protodolomites cristallisées dans les premiers mètres de sédiments (Hermoso et al., 2009a), ne devraient pas montrer un signal de Δ_{47} très différent (voire pas détectable) des autres fractions. De surcroît, la présence de dolomite ne devrait pas non plus biaiser la reconstruction de

température basée sur le Δ_{47} , car la calcite et la dolomite ont des calibrations $\Delta_{47} - T$ communes (Bonifacie et al., 2017).

- Comme les coccolithes ne montrent *a priori* pas d'effet vital en Δ_{47} , le mélange de coccolithes de différentes espèces (généralement montrant des tailles différentes) ne devrait pas biaiser la reconstruction de température basée sur le Δ_{47} (car les $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ sont trop peu variables).

4.3.4 Rappel sur la méthode d'analyse isotopique ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47})

La méthode d'analyse isotopique des échantillons est celle décrite dans le Chapitre 2. Les points spécifiques à retenir sont : les échantillons sédimentaires n'étant pas des carbonates purs, la prise d'essai d'échantillon préparée est ajustée à la concentration en carbonate de chacun des échantillons. Les données ont été acquises au cours de six sessions d'analyses différentes de septembre 2013 à juillet 2016. Au cours de ces sessions, nous avons analysé, deux standards carbonates (présents dans l'inter-comparaison entre laboratoires faite par Dennis et al. (2011) : IPGP-Carrara et 102-GC-AZ01). Ces deux standards étaient distribués tout au long des différentes sessions, intercalés parmi les échantillons inconnus. Les valeurs de Δ_{47} obtenues pour ces deux standards au cours de ces sessions sont : $\Delta_{47\text{CDES90}} = 0,314 \pm 0,017\text{‰}$ (1SD, n=37) pour IPGP-Carrara ; $\Delta_{47\text{CDES90}} = 0,621 \pm 0,013\text{‰}$ (1SD, n=33) pour 102-GC-AZ01. Les valeurs obtenues au cours de cette étude sont cohérentes avec celles obtenues au cours de 3-4 ans d'analyses à l'IPGP, période sur laquelle la reproductibilité externes obtenue sur ces standards carbonates homogènes à l'IPGP est de $\pm 0,014\text{‰}$ (1SD, n>300).

4.4 Résultats

Le Tableau 4. 4 présente tous les résultats de Δ_{47} , $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ obtenus sur les différents types de fractions analysées. Il est à noter que la majorité des analyses n'a pas été dupliquée. Ainsi, dans un premier temps, pour donner le même poids à chaque analyse et ainsi discuter leur représentativité, nous reportons dans le Tableau 4. 4 chaque donnée obtenue à laquelle nous attribuons l'incertitude de 0.014‰ en Δ_{47} (i.e. notre reproductibilité externe à long-terme obtenue pour les standards carbonates). Le Tableau 4. 4 présente également les valeurs moyennes de Δ_{47} et écart-types sur la moyenne pour

chaque niveau donné (pour pouvoir comparer l'homogénéité des différentes fractions et tester notre hypothèse de départ). Il est à souligner que les écart-types calculés sur ces moyennes sont tout à fait comparables (bien que légèrement supérieurs) à la reproductibilité externe des mesures de Δ_{47} des standards carbonates homogènes (de l'ordre de $\pm 0.014\text{‰}$ à l'IPGP et typiquement de $\pm 0.020\text{‰}$ dans d'autres laboratoires). (Tableau 4. 4 et Figure 4. 8)

4.4.1 Données de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47} des bulk

Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ des bulk augmentent au cours de l'intervalle étudié passant de ~ 0 à $+3\text{‰}$ (Figure 4. 8). Cette augmentation est coupée par une excursion négative entre 344 et 349 m atteignant une composition en $\delta^{13}\text{C}$ de $\sim -4\text{‰}$. Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ du bulk augmentent quant à elles au cours de l'intervalle passant de ~ -3 à -5‰ . Globalement, les données de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des bulk analysées dans cette étude sont cohérentes avec l'ensemble des bulk analysées à plus haute résolution temporelle (Hermoso et al., 2012) et ont des valeurs intermédiaires entre celles obtenues pour les fractions monocristaux et coccolithes, compatibles avec un mélange de ces différents composés. Les valeurs de Δ_{47} mesurées pour les bulk varient de $0,517\text{‰}$ à $0,661\text{‰}$ (avec une moyenne de $0,571 \pm 0,026\text{‰}$ sur tout l'intervalle ; $n = 13$; Tableau 4. 4 ; Figure 4. 8), avec cependant la grande majorité des données comprise dans une gamme de Δ_{47} beaucoup plus restreinte. Les valeurs de Δ_{47} obtenues pour les bulk à la base et au sommet de l'intervalle étudié sont identiques (respectivement $0,573\text{‰}$ et $0,578\text{‰}$; Tableau 4. 4) et nous n'observons pas de tendance claire d'évolution du Δ_{47} des bulk sur l'ensemble de l'intervalle étudié (Figure 4. 8). Néanmoins, sur une des deux bulk pour lesquelles nous avons des répliquats, nous observons une plus large variation du Δ_{47} ($1\text{SD} = 0,052\text{‰}$ pour $n = 4$ pour le niveau 348,90-349.20). Par la suite, nous excluons une mesure pour ce bulk 348,90 ($\Delta_{47} = 0,661\text{‰}$, valeur avec astérisque dans le Tableau 4. 4). Bien que cette analyse ne semble pas être « défectueuse » sur la base des index habituels de mauvais déroulement de la manip ou de contamination, nous justifions ce choix car cette valeur unique est très différente des valeurs de Δ_{47} de l'ensemble des autres bulk (Figure 4. 8 moyenne = $0,563 \pm 0,023\text{‰}$, 1SD , $n = 12$) ou encore des valeurs de Δ_{47} de l'ensemble des fractions analysées de la carotte (Figure 4. 8 minimum = $0,517\text{‰}$; maximum = $0,613\text{‰}$; moyenne = $0,567 \pm 0,020\text{‰}$, 1SD , $n=29$; Tableau 5.3).

Prof. (m)	Type d'échantillon	[carb] (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Δ_{47} (‰)	$\pm 1\text{SD}$ (‰)	n	Av. Δ_{47} (‰)	$\pm 1\text{SD}$ (‰)	$\pm 1\text{SE}$ (‰)	T (°C)	$\pm 1\text{SE}$ (°C)
Post shift du $\delta^{18}\text{O}$												
335,70	Bulk	95	1,58	-5,49	0,578	0,014						
335,70	Coccolithes (centrifugation)	93	1,27	-5,41	0,572	0,014						
335,70	Monocristaux (centrifugation)	98	2,00	-5,56	0,546	0,014	3	0,565	0,017	0,010	36	3
339,00	Coccolithes (micro-séparation)	33	2,95	-5,48	0,571	0,014	1	0,571	0,014	-	34	-
Transition : shift du $\delta^{18}\text{O}$												
345,50	Bulk	34	1,28	-4,83	0,539	0,014						
345,50	Bulk	36	1,29	-4,79	0,552	0,014						
345,50	Bulk	32	1,31	-4,74	0,517	0,014						
345,50	Bulk	34	1,28	-4,83	0,566	0,014	4	0,544	0,021	0,010	44	4
345,50	Coccolithes (micro-séparation)	11	-	-	-	-						
345,80	Monocristaux (micro-séparation)	6	-	-	-	-						
346,00	Bulk	93	0,31	-5,19	0,567	0,014						
346,00	Coccolithes (centrifugation)	111	0,33	-5,49	0,581	0,014						
346,00	Monocristaux (centrifugation)	85	0,00	-5,01	0,551	0,014	3	0,567	0,015	0,009	36	3
347,36	Coccolithes (micro-séparation)	2	-	-	-	-						
348,25	Bulk	50	-1,59	-4,03	0,565	0,014						
348,25	Monocristaux (centrifugation)	71	-1,70	-3,25	0,576	0,014	2	0,571	0,007	0,005	35	2
Pré shift du $\delta^{18}\text{O}$												
348,90	Bulk	66	2,16	-4,68	0,661*	0,014						
348,90	Bulk	63	2,11	-4,92	0,598\$	0,014						
348,90	Bulk	96	2,14	-4,61	0,588£	0,014						
349,20	Bulk	90	1,05	-4,06	0,535	0,014	3	0,574	0,034	0,020	33	7
350,35	Coccolithes (micro-séparation)	49	1,29	-3,76	0,559	0,014						
350,35	Coccolithes (micro-séparation)	51	1,30	-3,72	0,598	0,014						
350,35	Monocristaux (micro-séparation)	49	1,26	-3,89	0,566	0,014						
350,35	Monocristaux (micro-séparation)	50	1,24	-3,93	0,554	0,014	4	0,569	0,020	0,010	35	3
350,90	Bulk	65	1,76	-3,51	0,579	0,014						
351,00	Coccolithes (micro-séparation)	28	1,57	-4,02	0,576	0,014						
351,08	Monocristaux (micro-séparation)	25	0,37	-3,00	0,571	0,014						
351,08	Monocristaux (micro-séparation)	39	0,41	-3,02	0,558	0,014	4	0,571	0,009	0,005	34	2
354,17	Coccolithes (micro-séparation)	20	-	-	-	-						
354,32	Monocristaux (micro-séparation)	57	-0,26	-4,48	0,569	0,014	1	0,569	0,014	-	35	-
363,40	Bulk	69	-0,08	-3,26	0,573	0,014						
363,40	Coccolithes (centrifugation)	81	-0,40	-3,41	0,567	0,014						
363,40	Monocristaux (centrifugation)	76	0,22	-3,14	0,613	0,014	3	0,584	0,025	0,014	30	5

Tableau 4. 4 : $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47} CDES90 de la totalité des fractions analysées (bulk, fractions coccolithes et fractions monocristaux) de la carotte de Sancerre. Les échantillons sont identifiés en fonction de leurs profondeurs de prélèvement (colonne 1). Le type d'échantillon est précisé colonne 2. Les quatre colonnes suivantes donnent les résultats de chaque réplicat individuellement. [carb] = concentration en carbonate des échantillons. * analyse exclue des moyennes (voir justification partie 4.4.1). \$,£ digestion de 10min et 2h, respectivement. n = nombre de mesures par niveau. Moyennes par niveau en gras pour $n > 1$ et en italique pour $n = 1$. Températures calculées à partir du Δ_{47} et de la calibration inorganique de Bonifacie et al. (2017). Quand une seule analyse a été faite, les incertitudes reportées sont les reproductibilités externes obtenues sur les standards mesurés à l'IPGP ($\delta^{13}\text{C} \pm 0,03\text{‰}$; $\delta^{18}\text{O} \pm 0,07\text{‰}$; $\Delta_{47} \pm 0,014\text{‰}$, 1SD, $n > 300$).

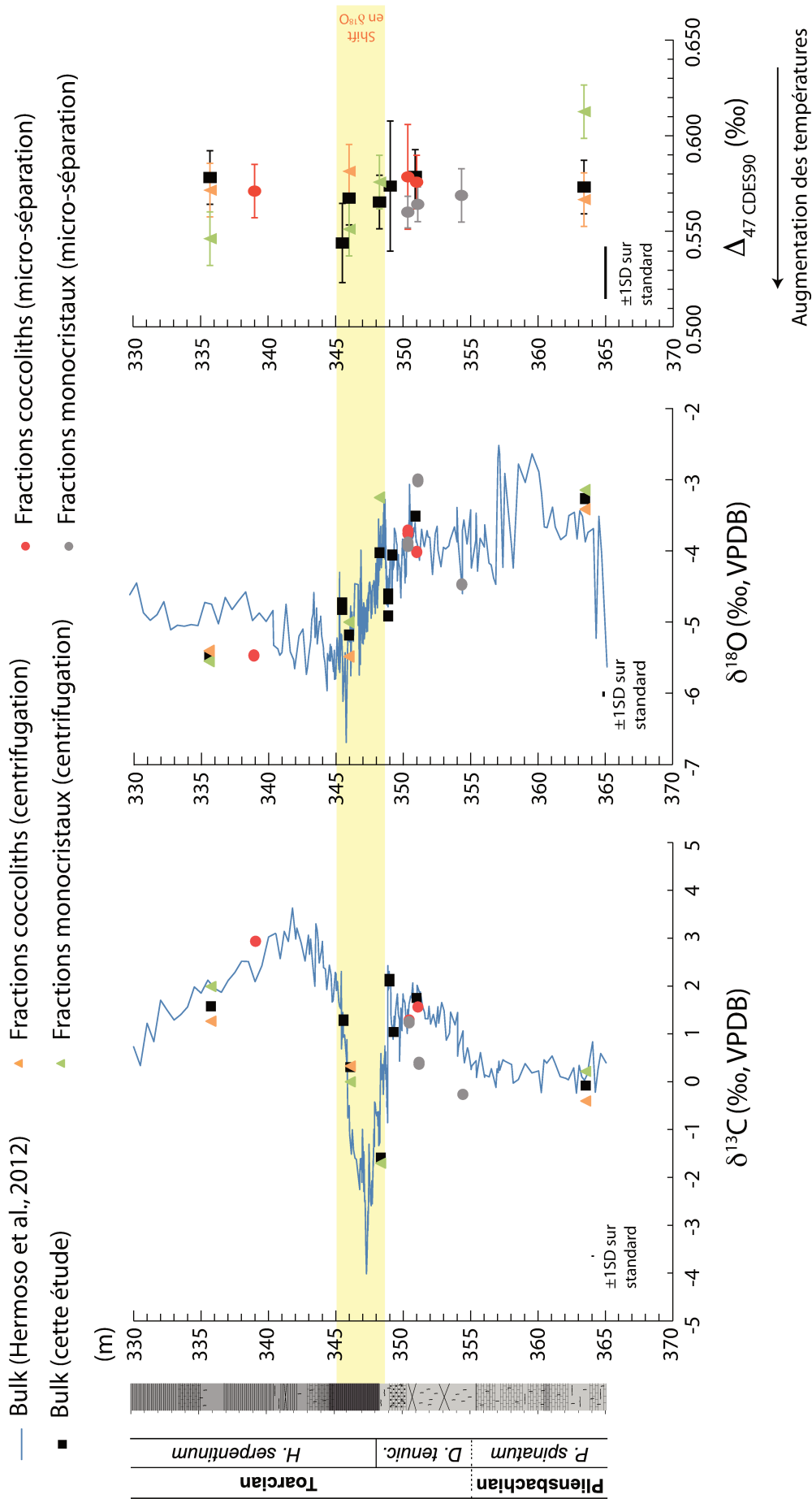


Figure 4. 8 : Évolution du $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et $\Delta_{47} \text{CDES90}$ en fonction de la profondeur. Le trait bleu représente les $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des bulk analysés par Hermoso et al. (2012). Les Δ_{47} représentés correspondent aux moyennes par fraction par niveau avec l'erreur en 1SD ou $\pm 0.014\text{‰}$ lorsque qu'aucun réplicat n'a été réalisé (reproductibilité externe sur les standards carbonates homogènes). La zone jaune représente la période de shift des $\delta^{18}\text{O}$.

4.4.2 $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47} des produits de centrifugation

Les $\delta^{13}\text{C}$ des fractions obtenues par centrifugation varient de $-1,70\text{‰}$ à $2,00\text{‰}$ et les $\delta^{18}\text{O}$ de $-5,56\text{‰}$ à $-3,41\text{‰}$ (Tableau 4. 4). Les Δ_{47} des fractions coccolithes varient très peu le long de l'intervalle étudié (voir pas du tout si l'incertitude de $\pm 0,014\text{‰}$ sur chaque mesure de Δ_{47} est considérée), de $0,567\text{‰}$ à $0,581\text{‰}$ (Δ_{47} moyen de $0,573 \pm 0,008\text{‰}$ 1SD, $n = 3$; Tableau 4. 4). Les Δ_{47} des fractions monocristaux semblent quant à eux être un peu plus variables, de $0,546\text{‰}$ à $0,613\text{‰}$ avec une moyenne de $0,571 \pm 0,030\text{‰}$ (1SD, $n = 4$).

4.4.3 $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47} des fractions micro-séparées

Le $\delta^{13}\text{C}$ des fractions enrichies en coccolithes varient de $1,29\text{‰}$ à $2,95\text{‰}$ et le $\delta^{18}\text{O}$ de $-3,72\text{‰}$ à $-5,48\text{‰}$. Ces valeurs sont globalement cohérentes avec celles obtenues par (Hermoso et al., 2009a). Le $\delta^{13}\text{C}$ des fractions enrichies en monocristaux varie de $-0,26\text{‰}$ à $1,26\text{‰}$ et le $\delta^{18}\text{O}$ de $-3,00\text{‰}$ à $-4,48\text{‰}$ (Tableau 4. 4).

Comme observé sur les fractions enrichies en coccolithes issues de centrifugation, les Δ_{47} des fractions enrichies en coccolithes micro-séparées varient également très peu au cours de l'intervalle (de $0,571\text{‰}$ à $0,598\text{‰}$ avec un Δ_{47} moyen de $0,576 \pm 0,016\text{‰}$ 1SD, $n = 4$), avec des valeurs très similaires bien qu'ayant subi un traitement à l' H_2O_2 . Les Δ_{47} des fractions enrichies en monocristaux micro-séparées varient également très peu sur l'intervalle (de $0,554$ à $0,571\text{‰}$; avec un Δ_{47} moyen de $0,563 \pm 0,007\text{‰}$ 1SD, $n = 5$), mais néanmoins légèrement moins que les fractions monocristaux issues de centrifugation. Enfin, comme pour les fractions obtenues par centrifugation, nous n'observons pas d'évolution significative du Δ_{47} au cours de l'intervalle pour ces deux types de fractions étudiées (Figure 4. 8).

4.4.4 Températures Δ_{47} avant, pendant et après le shift de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ du Toarcien

Un des objectifs de cette étude était de déterminer si les échantillons devaient être préalablement micro-séparés pour la reconstruction fiable des paléo-températures à partir des mesures de Δ_{47} . Nous observons que pour un même niveau sédimentaire, les différentes données de Δ_{47} obtenues sur les fractions bulk, coccolithes, et monocristaux étudiés sont relativement homogènes avec des écart-types sur la moyenne comparables (bien que légèrement supérieurs) à la reproductibilité externe des mesures de Δ_{47} des

standards carbonatés homogènes (Tableau 4. 4 ; Figure 4. 8). En particulier, nous remarquons que les Δ_{47} des fractions coccolithes et des fractions monocristaux sont comparables suggérant que les températures des eaux de surface et des eaux de fond sont similaires (ou en tous cas si une différence de température existe, elle est inférieure à nos barres d'erreur).

L'ensemble de ces observations suggère que les hypothèses faites au préalable en considérant le site et les échantillons choisis (partie 4.3.3) sont donc relativement réalistes et qu'il serait donc possible de moyenner les différentes valeurs de Δ_{47} obtenues pour un même niveau sédimentaire pour augmenter la connaissance de la valeur moyenne de Δ_{47} le caractérisant (Figure 4. 9). En effet, bien que la reproductibilité externe sur les mesures de Δ_{47} soient généralement meilleures (i.e., typiquement $\pm 0.014\text{‰}$ à l'IPGP) que pour les isotopes traditionnels du $\delta^{13}\text{C}$ et du $\delta^{18}\text{O}$ (i.e. $\pm 0,03\text{‰}$ et $0,07\text{‰}$ respectivement) dans nos conditions d'analyses, la sensibilité relative du thermomètre Δ_{47} est moindre que pour le $\delta^{18}\text{O}$ (avec 8°C correspondant à une variation de $\sim 0.030\text{‰}$ en Δ_{47} , et près de $\sim 2\text{‰}$ en $\delta^{18}\text{O}$). Ainsi, pour déterminer le Δ_{47} d'un échantillon inconnu avec une précision suffisante pour ensuite en reconstruire des températures exploitables dans une étude paléoclimatique, la « norme » actuelle dans la communauté Δ_{47} est d'effectuer au moins 3 réplicats de mesures Δ_{47} d'un même échantillon et d'utiliser l'erreur standard sur la moyenne comme incertitude associée à la température ainsi déterminée. Bien que nous sommes conscients que cette approche montre certaines limites (Bonifacie et al., 2017) [puisque notamment en fonction des laboratoires et/ou du soin passé à la normalisation des données on n'obtient pas nécessairement la même précision sur un même échantillon/standard (reflétée par des reproductibilités externes à long-terme sur les standards de carbonates variant de 0.014 à 0.040‰ ou au delà dans la littérature)] nous la suivrons pour la suite de ce chapitre (i.e. $\pm 1\text{SE}$ sur la moyenne).

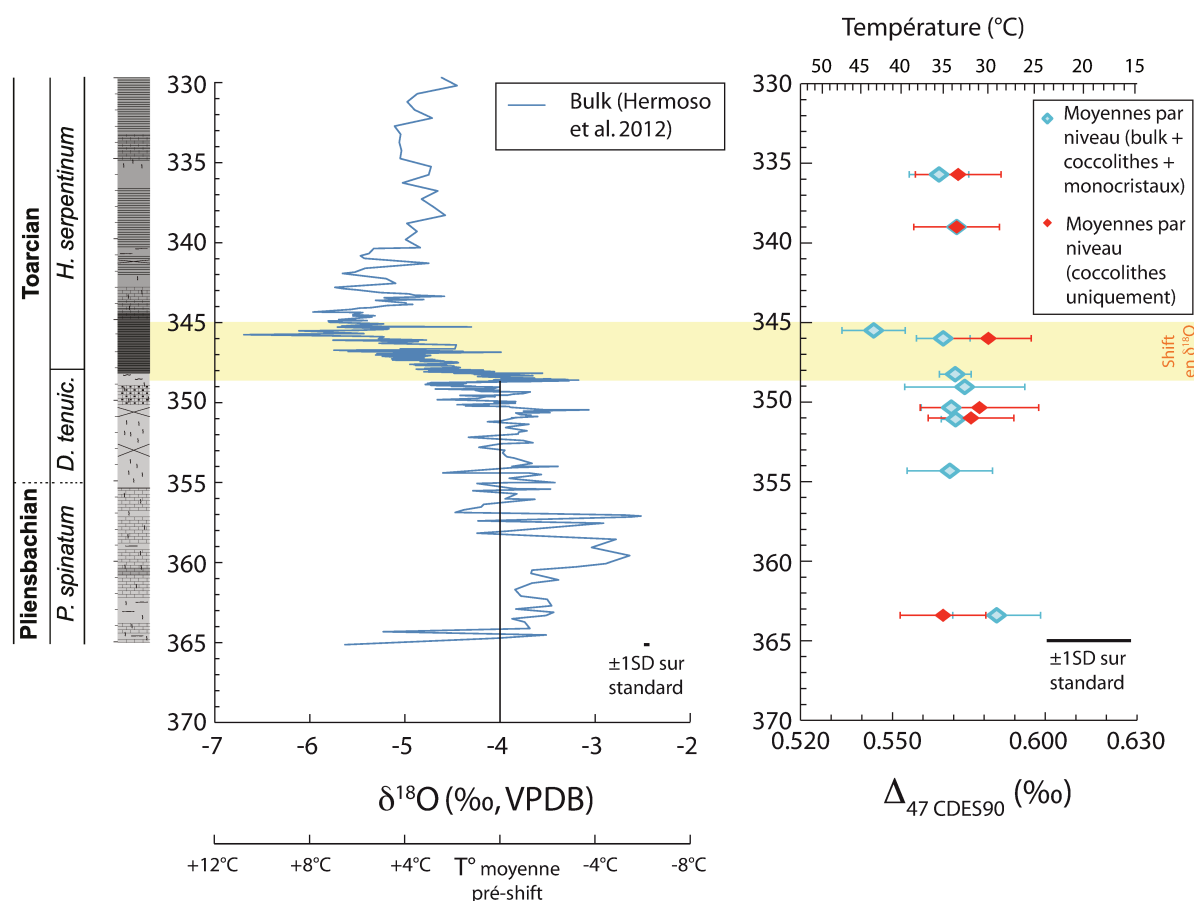


Figure 4. 9 : Panel A : évolution du $\delta^{18}\text{O}$ du bulk mesuré à haute résolution en fonction de la profondeur (Hermoso et al., 2012). Panel B : évolution du Δ_{47} en fonction de la profondeur avec des moyennes par niveau tout type de fraction confondu (losange bleu) ou des moyennes par niveau avec les fractions coccolithes uniquement (losange rouge). L'incertitude sur la moyenne représente l'erreur standard (1SE). Lorsqu'il n'y a qu'une seule mesure de Δ_{47} (ce qui est le cas de tous les points rouges sauf un), nous appliquons une incertitude de 0,014‰ ce qui correspond à notre reproductibilité externe mesurée sur les standards carbonates homogène.

Ici, nous avons groupé les données de Δ_{47} en trois périodes : pré-shift des $\delta^{18}\text{O}$ (5 niveaux étudiés), syn-shift (3 niveaux étudiés), et post-shift (2 niveaux étudiés). Bien que les erreurs sur les températures par niveau mesurées avec le Δ_{47} soient potentiellement plus grandes que la variation de température que nous essayons de détecter lors du shift, en combinant les données par intervalles de temps plus larges, nous pouvons par ce moyen efficacement traiter de plus petits changements de température (à noter que cette approche a également été utilisée par Dennis et al., 2013; Price et Passey, 2013; Petersen et Schrag, 2014). Les résultats obtenus par intervalles de temps sont donnés dans le Tableau 4. 5. Ici nous avons choisi de calculer les températures reportées (Figure 4. 12 et Tableau 4. 5) à partir de la calibration de Bonifacie et al. (2017) qui semble être la plus adaptée à ce jour pour notre cas d'étude car : i/ elle a été acquise en partie dans notre laboratoire c'est-à-dire

avec les mêmes méthodes d'analyses et de corrections de données; et ii/ nous avons montré dans le chapitre précédent que les données obtenues sur les coccolithes de cultures sont compatibles avec cette calibration ; de Katz et al., 2017).

Moyennes par période (bulk + coccolithes + monocristaux)						Moyennes par période (coccolithes uniquement)						Moyennes par période (bulk + coccolithes)					
n	Δ_{47}	1SD	1SE	T	1SE	n	Δ_{47}	1SD	1SE	T	1SE	n	Δ_{47}	1SD	1SE	T	1SE
(%)	(‰)	(‰)	(‰)	(°C)	(°C)	(%)	(‰)	(‰)	(‰)	(°C)	(°C)	(%)	(‰)	(‰)	(‰)	(°C)	(°C)
Post shift du $\delta^{18}\text{O}$																	
4	0,567	0,014	0,007	36	2	2	0,571	0,000	0,000	34	0	3	0,574	0,004	0,002	33	1
Transition : shift du $\delta^{18}\text{O}$																	
9	0,557	0,020	0,007	39	2	1	0,581	0,014	-	31	5	7	0,556	0,021	0,008	40	3
Pré shift du $\delta^{18}\text{O}$																	
15	0,573	0,020	0,005	34	2	4	0,575	0,017	0,008	33	3	9	0,575	0,020	0,007	33	2

Tableau 4. 5: Moyennes des Δ_{47} par intervalle de temps considéré (pré- syn- et post-shift de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$) et températures correspondantes. Les moyennes sont calculées en donnant le même poids à chaque analyse (i.e. sans prendre en compte les moyennes par fraction lorsqu'il y a des réplicats). Il est néanmoins à noter que les températures plus élevées pour la période de shift semblent largement influencée par une seul bulk (n=4 mesures de Δ_{47}) pour le niveau à 345.5 m pour lequel les teneurs en coccolithes et en carbonate sont les plus faibles de l'ensemble des sédiments investigués (~ 11% et 35%, respectivement). A titre de comparaison, les moyennes par intervalle de temps considéré (pré- syn- et post-shift de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$) estimés en prenant les données de Δ_{47} sur les fractions « coccolithes uniquement » ou « bulk+coccolithes » sont également présentées dans cette table, bien que reposant sur moins de données.

Les températures obtenues à partir du Δ_{47} sont de $34 \pm 2^\circ\text{C}$ (1SE) pour la période pré-shift isotopique des valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, de $39 \pm 2^\circ\text{C}$ (1SE) pour la période syn-shift et de $36 \pm 2^\circ\text{C}$ (1SE) pour la période post-shift (Figure 4. 12 et Tableau 4. 5). Cependant, il est à noter que les températures plus élevées pour la période de shift du $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ semblent largement influencées par un seul bulk (n=4 mesures de Δ_{47}) pour le niveau à 345.5 m pour lequel les teneurs en coccolithes et en carbonate sont les plus faibles de l'ensemble des sédiments traités (~11% et 35%, respectivement). A titre de comparaison, bien que cette estimation soit plus incertaine (due au faible nombre de données la constituant) cette élévation de température n'est pas observée sur les fractions coccolithes seules (Figure 4. 12 B). En effet dans ce cas aucune évolution significative de la température au cours de l'intervalle étudié n'est observée (Figure 4. 12) avec une température moyenne de $33 \pm 2^\circ\text{C}$ (1SE). Dans la suite nous traiterons de ces deux cas.

4.5 Discussion

Les températures Δ_{47} obtenues ici sont globalement supérieures à celles estimées sur la base des autres proxies. Nous cherchons donc ici à comprendre les raisons de cet écart en discutant tout d'abord des facteurs pouvant altérer les Δ_{47} des carbonates ou leur précision. Une fois ces facteurs écartés, nous discuterons plus en détails de l'origine probable des différentes estimations de températures observées.

En préambule, nous signalons néanmoins que nous avons testé si la calibration Δ_{47} -T utilisée ici pouvait être la cause de cet écart de température, cependant nous notons que parmi les calibrations publiées les plus récemment (et a priori tenant compte de plus de facteurs pouvant limiter la précision du Δ_{47}) le choix fait ici s'avère retourner les valeurs de température les plus basses (avec en moyenne par ordre croissant : 33°C ici calculées sur la base de Bonifacie et al., 2017 ; 36°C pour Kelson et al., 2017 ; 39°C pour Kele et al., 2015 et 42°C pour Kluge et al., 2015).

4.5.1 Facteurs pouvant altérer le Δ_{47} des carbonates ou leur précision

4.5.1.1 Modifications du signal primaire enregistré dans les carbonates

La forte concentration en argile des sédiments (dans les faciès black shales notamment) limite les circulations de fluides réduisant les risques d'altération par dissolution/recristallisation. Il est donc peu probable que les Δ_{47} enregistrés puissent représenter une valeur acquise lors d'une recristallisation. D'ailleurs l'observation au microscope optique à balayage des coccolithes des fractions confirme leur bonne préservation avec l'absence de recristallisation (Figure 4. 10 ; Hermoso et al., 2009a) excepté entre 347,40 et 347,30m (intervalle dans lequel nous n'avons pas de mesure).

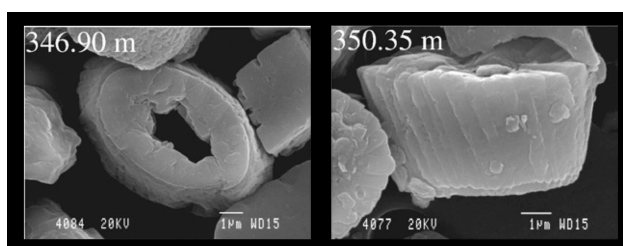


Figure 4. 10 : Photos prises au microscope électronique à balayage de coccolithes des fractions enrichies en coccolithes 346,90 et 350,35. (Figure issue de Hermoso et al., 2009a)

En revanche, la cohérence des Δ_{47} obtenus sur les différentes fractions du même niveau et/ou l'ensemble des fractions analysées pour l'intervalle étudié pourrait résulter d'une homogénéisation par diffusion à l'état solide. La température maximum d'enfouissement de nos échantillons ayant été estimée comme inférieure à 90°C (Ménétrier et al., 2005), et compte tenu des prédictions des études de laboratoire pour étudier ce phénomène (réalisées sur des calcites optiques et des brachiopodes ; Passey et Henkes, 2012; Henkes et al., 2014; Stolper et Eiler, 2015), il ne devrait pas y avoir d'initiation de diffusion à l'état solide. Il pourrait cependant être envisagé que les coccolithes puissent être plus sensibles à la diffusion à l'état solide que les matériaux étudiés en laboratoire (et notamment que le niveau d'organisation du réseau cristallin puisse modifier la sensibilité des biocarbonates à ce phénomène). Néanmoins le fait que les fractions coccolithes montrent des Δ_{47} comparables aux fractions monocristaux (constituées majoritairement de dolomite qui a une meilleure résistance à la diffusion ; e.g., Bonifacie et al., 2013; Lloyd et al., 2017) n'argumente pas en faveur de cette hypothèse. Plus important, une étude dédiée de Δ_{47} sur la diagénèse du Dogger du Bassin de Paris (et dont les échantillons ont été prélevés à quelques kilomètres de là), n'enregistre pas de diffusion à l'état solide dans des ciments calcitiques, des micrites et des brachiopodes pour lesquels la profondeur d'enfouissement est pourtant supérieure (Mangenot et al., soumis à *Chemical Geology*). L'ensemble de ces arguments nous laisse penser qu'il n'y a probablement pas eu de modification du Δ_{47} originel par diffusion à l'état solide dans les échantillons carbonatés de Sancerre. [NB comme développé dans la suite, le fait que le $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ indique des températures similaires à celles obtenues sur la base du Δ_{47} n'argumente pas non plus en faveur de cette hypothèse].

4.5.1.2 Impact du mélange entre coccolithes et monocristaux

Nous avons vu précédemment que le mélange entre deux carbonates de compositions isotopiques différentes ne suit pas une loi de mélange classique dans le cas du Δ_{47} (Partie 1.2.5). Nous calculons ici le $\Delta_{47\text{Linéaire}}$ qui serait le Δ_{47} mesuré en appliquant une loi de mélange classique, le $\Delta_{47\text{Modèle}}$ utilisant un calcul rigoureux prenant en compte le fait que la référence utilisée (la distribution aléatoire) ne soit pas un espace plan, mais une surface courbe (Eiler, 2007; Defliese et Lohmann, 2015) et le Γ_{47} , qui correspond à l'écart entre le $\Delta_{47\text{Modèle}}$ et le $\Delta_{47\text{Linéaire}}$.

Dans un premier temps nous évaluons l'effet d'un mélange entre les coccolithes et les monocristaux. Comme nous avons montré en partie 4.4.4 que les Δ_{47} des différentes fractions (bulk, coccolithes et monocristaux) étaient comparables, nous allons donc seulement regarder l'effet des différences de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{18}\text{O}$. Cependant, même en prenant les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{18}\text{O}$ les plus extrêmes (échantillon 351,08) et un mélange de 50% coccolithes et 50% monocristaux, nous obtenons un Γ_{47} nul. Les effets de mélanges entre les coccolithes et les monocristaux ne seraient donc pas à prendre en considération comme impactant les Δ_{47} obtenus dans cette étude.

Dans un deuxième temps, nous estimons l'impact potentiel d'un mélange entre les dinoflagellés calcaires et les coccolithes. Cet effet est théoriquement minime car les dinoflagellés calcaires possèdent des diamètres supérieurs aux coccolithes (typiquement 10-20 μm), seuls leurs débris peuvent contaminer les fractions coccolithes. Les Δ_{47} des dinoflagellés calcaires n'ont à ce jour pas été documenté dans la littérature. En conséquence, nous ne pourrions estimer que l'effet de leurs différences de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{18}\text{O}$ avec les coccolithes. En prenant un effet vital maximal de -8‰ en $\delta^{13}\text{C}$ et pas d'effet vital des isotopes de l'oxygène (Minoletti et al., 2014), nous obtenons (toujours pour un mélange avec 50% de coccolithe et 50% de dinoflagellés calcaire) un Γ_{47} de 0,001‰ ce qui est la encore insignifiant par rapport à la reproductibilité externe sur nos standards ($\pm 0,014\text{‰}$, 1SD). Les effets de mélanges entre les coccolithes et les dinoflagellés calcaires ne devraient donc pas impacter les Δ_{47} obtenus dans cette étude (sous condition qu'ils soient à l'équilibre isotopique en Δ_{47}).

4.5.1.3 Sources de contamination possibles : la matière organique et les argiles

Nous avons envisagé l'hypothèse que les constituants non carbonatés présents dans les échantillons (matière organique, argiles, autres) puissent affecter les Δ_{47} mesurés. Concernant la matière organique, les fractions coccolithes obtenues par micro-séparation ont été traitées à H_2O_2 pour l'éliminer, ce qui n'est pas le cas des fractions coccolithes obtenues par centrifugation. Ces deux types de fractions présentant les mêmes Δ_{47} (Tableau 4. 4 ; Figure 4. 8), cette hypothèse semble peu probable. En parallèle, nous présentons en Annexe 1 un détail des tests effectués sur les potentiels effets de la matière organique ou des autres constituants non carbonatés (argiles y compris) sur des échantillons de sédiments Néogènes (ceux investigués chapitre 5). L'ensemble de ces observations indique que nous pouvons éliminer l'hypothèse de leur impact significatif sur la mesure de Δ_{47} .

En résumé de cette partie, il semblerait que les Δ_{47} mesurés dans cette étude soient bien représentatifs des Δ_{47} enregistrés par les carbonates toarciens. Nous discutons donc par la suite de l'implication de tels résultats, notamment en terme de température et de l'évolution du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer au cours de l'intervalle de temps étudié.

4.5.2 Comparaison avec les résultats issus des autres proxies de température

4.5.2.1 Comparaison avec les températures issues de la littérature

Les températures obtenues à partir du Δ_{47} sont de $34 \pm 2^\circ\text{C}$ (1SE) pour la période pré-shift de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, de $39 \pm 2^\circ\text{C}$ (1SE) pour la période syn-shift (348,60 – 345,00m) et de $36 \pm 2^\circ\text{C}$ (1SE) pour la période post-shift (Tableau 4. 5). Ces températures sont supérieures à celles de la littérature pour la période pré-shift, c'est-à-dire les enregistrements correspondant à la Zone à *tenuicostatum* (entre 10 et 27°C d'après la littérature ; Tableau 4. 1 ; Figure 4. 2), et font partie des estimations hautes pour la période post-shift (entre 20 et 33°C; Tableau 4. 1 ; Figure 4. 2). Cependant, nous faisons remarquer ici que depuis la publication des données de $\delta^{18}\text{O}_{\text{apatite}}$ sur dents de poisson par Dera et al., (2009), l'équation de fractionnement des isotopes de l'oxygène entre phosphate et eau a été réévaluée (Pucéat et al., 2010). Ceci implique que toutes les paléo-températures calculées sur la base des données de $\delta^{18}\text{O}$ des apatites auraient été sous-évaluées de plusieurs degrés. Ainsi, les températures calculées à partir de la géochimie des dent de poisson, et en gardant une hypothèse de l'eau avec $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}} = -1\text{‰}$, augmentent toutes de l'ordre de $\sim 9^\circ\text{C}$, atteignant maintenant un maximum de 42°C dans les bassins NW européens. (Figure 4. 11). Ainsi, nous observons donc une bonne cohérence entre ces données et les températures Δ_{47} obtenues ici alors qu'elles ont été déterminées sur la base d'hypothèses de travail différentes (et indépendantes) concernant notamment l'habitat des organismes considérés, la préservation des signaux isotopiques, les calibrations de thermo-dépendance, les effets vitaux ou encore les valeurs locales de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$.

En termes de variations relatives de température (ΔT) accompagnant la mise en place des faciès black shales à Sancerre, nos données de Δ_{47} suggèrent que la température augmenterait de 5°C durant le shift de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ puis diminuerait de 3°C par la suite ; ce qui

donnerait un ΔT total de $+5^{\circ}\text{C}$ lors de l'épisode du shift de $\delta^{18}\text{O}$ et un ΔT entre les périodes pré- et post-shift de l'ordre de $+2^{\circ}\text{C}$ (Tableau 4. 5). La thermométrie Mg/Ca sur bélemnite estime un ΔT supérieur, de l'ordre de $+6$ à 7°C (Tableau 4. 1 ; Bailey et al., 2003) et aucune diminution des températures après le shift des $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$. Mais là encore des problèmes de calibration et de transposition des relations empiriques $T - \text{Mg/Ca}$ peuvent rendre un tel résultat discutable. Notamment, ce proxy s'est montré très sensible aux variations de concentrations en CO_3^{2-} de l'eau de mer sur foraminifères (Elderfield et al., 2006). Les perturbations du cycle du carbone contemporaines (et probablement génétiquement liées) du shift de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ permettent en effet d'émettre des réserves quant à la fiabilité de ce résultat.

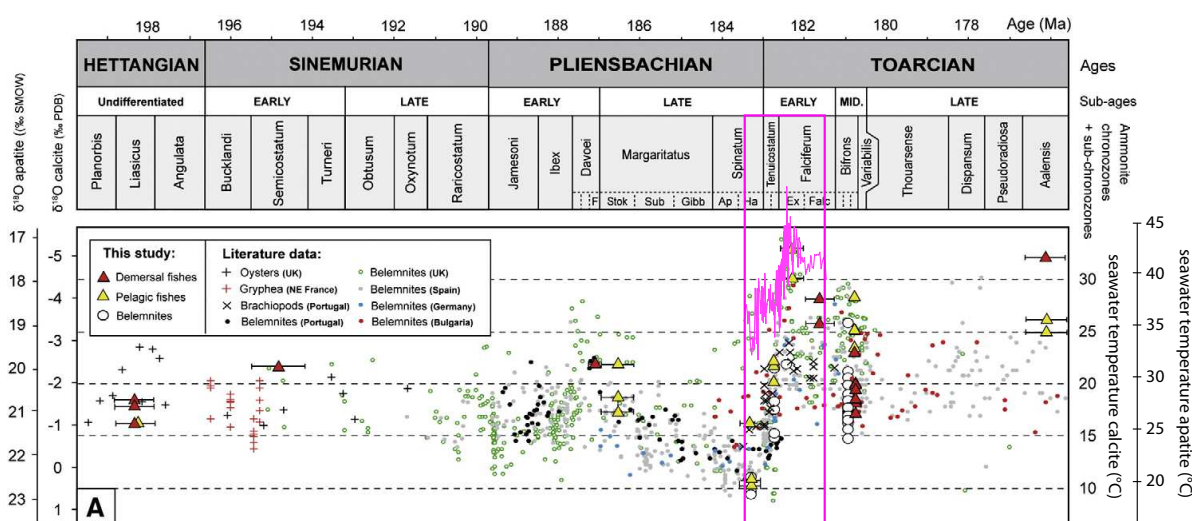


Figure 4. 11 : Figure identique à la Figure 4. 2 à laquelle deux informations ont été ajoutées : 1/les $\delta^{18}\text{O}$ des bulk mesuré à Sancerre (courbe rose) et 2/ un axe de température spécifique à l'apatite a été rajouté à droite pour prendre en compte la réévaluation des températures à partir de l'équation de fractionnement des isotopes de l'oxygène entre apatite et eau de Pucéat et al. (2010). L'ensemble des estimations de températures sont faites en prenant un $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}} = -1\text{‰}$.

4.5.2.2 Estimation des températures enregistrées dans les sédiments de Sancerre via les données de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ des bulk

Ici, nous estimons des températures enregistrées dans les sédiments de Sancerre via les données de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ des bulk. Nous avons tout à fait conscience que cette démarche nécessite des hypothèses fortes difficilement vérifiables (c'est notamment ce qui a motivé notre étude Δ_{47}), mais ne pas faire l'exercice nous couperait d'un test de cohérence qu'il est important de réaliser. Pour calculer des températures de surface à partir du $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ de

Sancerre, nous faisons des hypothèses sur : i) le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer ($\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$) et ii) les estimations des effets vitaux en oxygène exprimés par les espèces de coccolithes présentes au Toarcien.

i) A l'échelle globale, le $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ de l'océan global en l'absence de calotte glaciaire est de -1‰ (Shackleton et Kennett, 1976; Marshall, 1992). Cependant, comme vu précédemment, à Sancerre, le dépôt des sédiments s'est fait au sein d'un bassin restreint peu profond propice à l'évaporation, mais également proche des côtes donc avec des apports d'eau douce probablement conséquents des continents. Il est donc difficile de déterminer la balance entre les deux phénomènes et quel a été le facteur prépondérant dans la signature du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$. Nous utiliserons comme hypothèse de travail un $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ de -1‰ , une valeur largement reprise dans la littérature pour le Toarcien et pour d'autres périodes estimées sans calotte glaciaire (Marshall, 1992; Spicer et Corfield, 1992; Sælen et al., 1996; Price et Sellwood, 1997; Podlaha et al., 1998; Röhl et al., 2001; Rosales et al., 2004). [A noter cependant qu'une estimation du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ au Pliensbachien, période précédant le Toarcien, propose une valeur de 0‰ (Armendáriz et al., 2013). Si nous prenons une valeur de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ de 0‰ , les températures présentées en Figure 4. 12 augmenteraient de l'ordre de 4°C].

ii) Les effets vitaux du carbone et de l'oxygène des coccolithes dépendent de la limitation en carbone dans la cellule de coccolithophoridé et donc, *in fine*, de la pCO_2 (Rickaby et al., 2010 ; Hermoso et al., 2016a). Des données de culture indiquent qu'à partir d'un certain seuil ($\text{pCO}_2 > 500 \text{ ppm}$), les cellules ne sont pas limitées en carbone ($\text{CO}_2 \text{ aq}$) et les effets vitaux exprimés par les différentes espèces sont bien moindres que dans les conditions actuelles avec typiquement des pCO_2 inférieures à 400 ppm (Hermoso et al., 2016a). Pour les pCO_2 élevées qui existaient au Jurassique, les effets vitaux de l'oxygène seraient compris entre 0 et $0,7\text{‰}$ pour l'ensemble des espèces (Hermoso et al., 2016a). Pour nos calculs de température, nous utiliserons ces deux valeurs comme effet vital minimal et maximal. Nous utilisons la même approche biogéochimique et la même équation que dans le travail de Tremblin et al. (2016) qui a porté sur la transition Eocène – Oligocène.

Malgré toutes ces hypothèses faites sur les compositions de $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer et sur l'effet vital en $\delta^{18}\text{O}$ dans des espèces éteintes (néanmoins indépendantes de celles faites pour le Δ_{47} qui n'est pas affecté par ces paramètres) et le fait que nous gardons ces paramètres constants au cours de l'intervalle étudié (alors qu'ils peuvent varier), il est

remarquable que les températures minimales reconstruites à partir d'environ 350 données de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ sur la carotte de Sancerre soient du même ordre de grandeur que celles estimées à partir de quelques données de Δ_{47} . Ces températures sont, comme nous venons de le voir, également cohérentes avec celles estimées à partir du $\delta^{18}\text{O}_{\text{apatite}}$ des dents de poissons provenant d'un site proche.

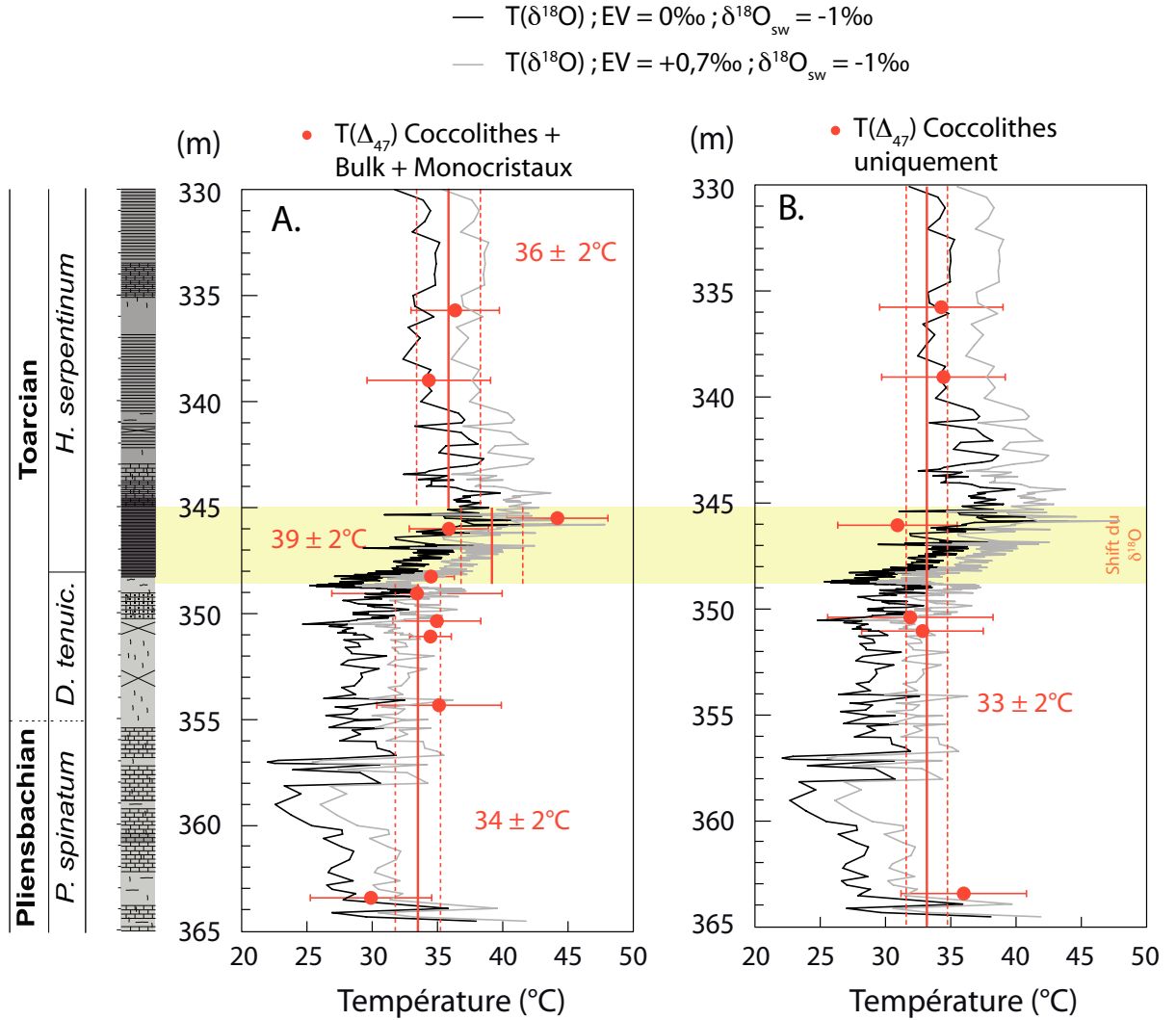


Figure 4. 12 : Températures isotopiques apparentes calculées à partir des mesures de $\delta^{18}\text{O}$ des bulk en gris et noir (Hermoso et al., 2012) et des mesures de Δ_{47} en rouge de toutes les fractions (A.) et des fractions enrichies en coccolithes uniquement (B.) en fonction de la profondeur. La conversion en température des données de Δ_{47} a été réalisée à partir de la calibration de Bonifacie et al. (2017). Les barres d'erreur sur la température représentent l'erreur sur la moyenne (1S.E.). La conversion en température des données de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ a été réalisée à partir de l'équation de Tremblin et al. (2016) avec un $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}} = -1\text{‰}$ et un effet vital compris en $\delta^{18}\text{O}$ des coccolithes entre 0 et 0,7‰ (en noir et gris respectivement) (les détails de ce calcul sont donnés partie 4.5.2.2).

4.5.2.3 Variabilité des données climato-sensibles (T et $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$) à l'échelle des bassins Ouest-téthysiens

En intégrant nos résultats à ceux recalculés à partir des données de la littérature, quand les données sont regroupées par région, nous observons que les températures reconstruites à partir des Δ_{47} sont globalement comparables à celles déjà proposées en faisant l'hypothèse d'un $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}} = -1\text{‰}$ à l'échelle régionale. En effet pour les sites situés en Europe du Nord (et plus précisément la France, l'Allemagne, le Luxembourg et la Belgique) toutes les températures reconstruites sont cohérentes entre elles (entre 30 et 42 °C) bien que provenant de proxies différents (Δ_{47} des coccolithes, $\delta^{18}\text{O}$ des bulk / coccolithes, $\delta^{18}\text{O}$ des dents de poissons). En parallèle, les températures reconstruites à partir des sites situés en Europe du Sud (Espagne et Portugal) sont également cohérentes entre elles (températures entre 15 et 30°C) avec d'autres proxies ($\delta^{18}\text{O}$ des bélemnites et $\delta^{18}\text{O}$ des brachiopodes). Cette observation souligne l'hypothèse d'une variabilité à l'échelle du domaine Ouest-téthysien de certains paramètres comme par exemple la température ou le $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$, comme déjà suggéré par Dera et al. (2009).

Durant cette période, le sud de l'Europe correspond à un environnement plus ouvert que le Nord, formé de bassins plus restreints (voir les profils de bathymétrie Figure 7 (Dera et al., 2009). Ces différences de température isotopique entre le sud et le nord pourraient alors refléter : soit une différence réelle de température, soit une différence de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$, soit une combinaison des deux paramètres en rappelant qu'ils sont intrinsèquement liés. L'hypothèse d'une différence de température entre les sites du Nord et du Sud est effectivement envisageable car les environnements de type mer épicontinentale restreinte avec des hauts-fonds montrent de faibles profondeurs d'eau et peu d'échange avec des réservoirs d'eau plus larges, favorisant des températures plus élevées. Alternativement, l'hypothèse d'une différence de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ semble également envisageable car si un environnement plus ouvert pourrait effectivement avoir un $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ proche de la valeur de l'océan global, un environnement restreint sera probablement plus sujet aux variations locales dues aux apports d'eau douce des fleuves et/ou d'eaux arctiques qui descendent du Corridor de Viking qui s'ouvre (Dera et Donnadiou, 2012). Ces deux apports résulteraient en effet en un $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ localement plus négatif que celui estimé pour l'océan global (donc $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}} < -1\text{‰}$).

4.5.3 Estimations des variations de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ sur le site de Sancerre

Ici, nous tentons de quantifier les variations de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ localement sur le site de Sancerre. En faisant l'hypothèse que les températures déduites du Δ_{47} sont représentatives des conditions de surface de l'époque dans le Bassin de Paris, nous pouvons alors estimer les $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer ($\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$) en fonction des $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ observés sur la carotte de Sancerre. Là encore, nous avons conscience que cette démarche nécessite des hypothèses fortes et difficilement quantifiables (notamment l'absence ou la constance des effets vitaux en $\delta^{18}\text{O}$ au cours de l'intervalle considéré). Il est aussi à noter que cette démarche nécessite que la contribution de dolomite dans les bulk soit minime (car il existe des différences significatives de fractionnement isotopiques de l'oxygène entre dolomite et calcite et, *a fortiori*, coccolithes). Cependant, les $\delta^{18}\text{O}$ des bulk n'étant pas très différents des $\delta^{18}\text{O}$ de fractions coccolithes cette approximation nous semble justifiée.

Les valeurs $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ ont été estimées à partir de plusieurs paramètres (Figure 4. 13). Pour les estimations de température, nous discutons des deux cas de figure évoqués précédemment : A - une température variable, de 34°C pré-shift pour atteindre 39°C pendant le shift et revenir à 36°C post-shift, et B - une température constante de 33°C sur l'ensemble de l'intervalle (estimée sur la base des fractions enrichies en coccolithes. Enfin, comme vu précédemment pour les calculs de température à partir du $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (partie 4.5.2.2), l'effet vital du $\delta^{18}\text{O}$ varie entre 0 et 0,7‰ et nous utilisons comme équation de fractionnement entre le $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ et l'eau l'équation de Tremblin et al. (2016).

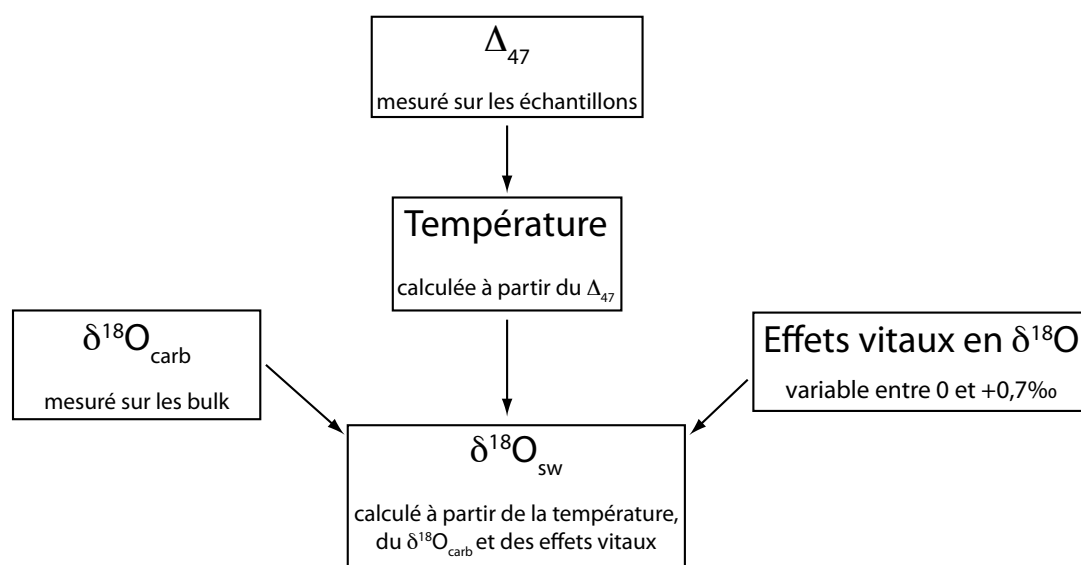


Figure 4. 13 : Diagramme illustrant la démarche permettant de calculer le $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$

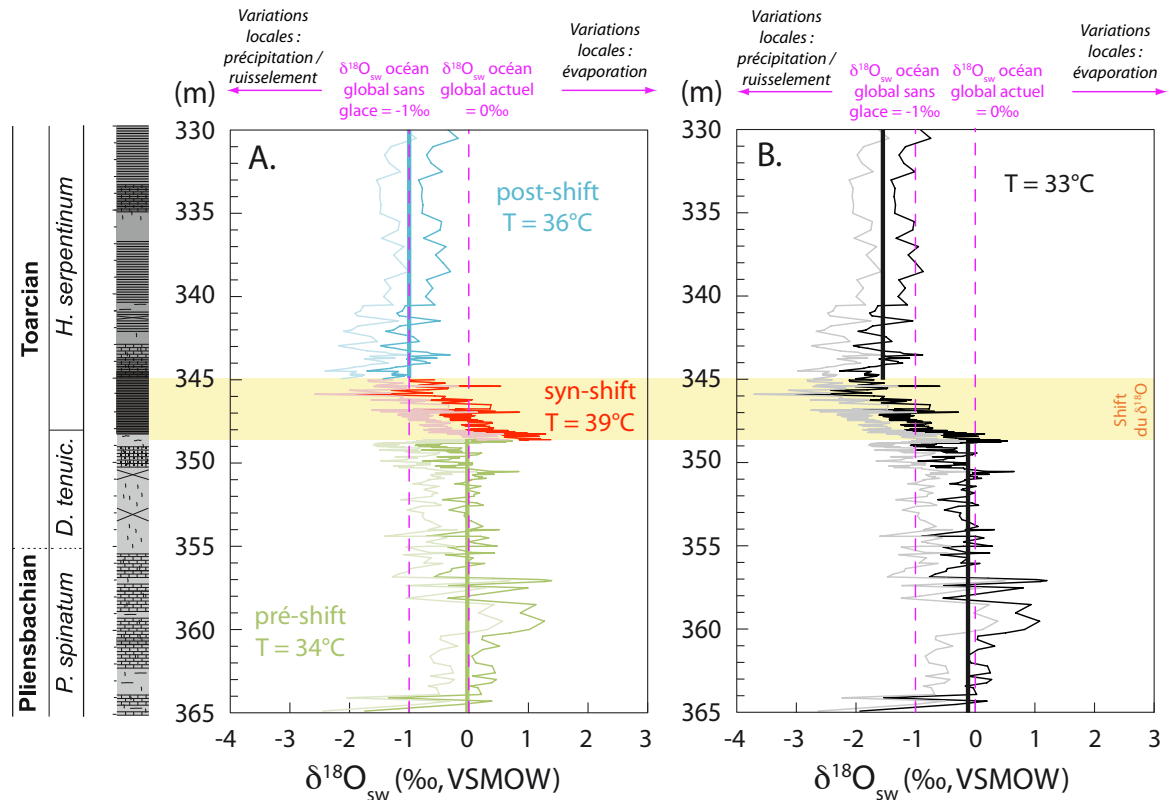


Figure 4. 14 : Variations du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ calculées en prenant des températures constantes lors des 3 intervalles considéré (pré-, syn-, et post shift $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$) en fonction de deux hypothèses: cas A (à gauche) une température variable partant de 34, passant par 39°C et finissant à 26°C et cas B (à droite) une température constante de 33°C sur l'ensemble des intervalles étudiés. La couleur foncée correspond aux valeurs calculées pour un effet vital en $\delta^{18}\text{O}$ des coccolithes de 0‰ et les couleurs claires à un effet vital de +0,7‰. (N.B. les variations abruptes de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ visibles sur le panel A sont dues aux variations abruptes de température que nous avons imposées).

Sur tout l'intervalle considéré, les $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ calculés varient globalement entre ~ -1.5 et ~ 0 ‰ (en lissant les données de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ pour ne pas prendre en compte la variabilité haute résolution de l'ordre de ~ 0.5 ‰) dans les cas A et B indifféremment (Figure 4. 14) Ceci semble donc valider les fortes variations de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ quel que soit le scénario envisagé (A ou B). Pour remettre ces observations dans un contexte océanographique actuel, le $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ variant actuellement entre -4 et $+2,5$ ‰ dans les premiers mètres de la colonne d'eau (Figure 4. 3), ces valeurs sont cohérentes. Maintenant, si nous discutons en termes de variations relatives de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ observées entre la période pré- et post-shift : le $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ varierait de l'ordre de plus de 1‰ vers des valeurs plus négatives. Des variations locales aussi importantes du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ impliqueraient un changement drastique du régime hydrographique local avec une forte augmentation des apports présentant un rapport isotopique en oxygène relativement négatif, comme c'est le cas de l'eau douce. Une augmentation de ces apports est probable au vu de l'augmentation des

précipitations/altérations/ruissellement estimée grâce à des variations observées dans les profils de traceurs d'apport d'eau douce aux océans comme les isotopes de l'osmium (Cohen et al., 2004) et les cortèges argileux (Hermoso et Pellenard, 2014). Il serait important de tester par les modèles si de telles variations sont possibles sur un laps de temps de 100 000 à 500 000 ans. Si ces résultats se confirmaient, le shift du $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ serait alors principalement dû à une variation du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$.

Hermoso (2007) avait observé que les $\delta^{18}\text{O}$ des fractions coccolithes (eaux de surface) et des fractions protodolomitiques (eaux de fond) divergent d'environ 1,5‰ lors du shift du $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (Figure 4. 15). De manière indépendante, nous observons ici que les Δ_{47} des fractions coccolithes et des fractions monocristaux sont comparables (Tableau 4. 4 ; Figure 4. 8 ; Figure 4. 9) suggérant que les températures de surface sont comparables aux températures de fond sur le site étudié (hypothèse compatible avec les observations faites en mer de Marmara – voir partie 4.3.3). La différence de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ de 1,5‰ observée entre ces deux types de fractions pourrait résulter de deux facteurs. Le premier étant un effet de minéralogie car le fractionnement entre carbonate et eau n'est pas le même pour la dolomite et la calcite (ou encore les coccolithes). Cependant, cette hypothèse peut être *a priori* évacuée car avant et après le shift, nous observons que les fractions coccolithes et des fractions monocristaux ont des $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ comparables (Figure 4. 15). La seconde hypothèse envisagée serait une différence de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ de 1,5‰ entre les eaux de surface et les eaux de fond lors de la mise en place des black shales à 348,25 m dans la carotte. Cette variation de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ en fonction de la profondeur est compatible avec celles observées à l'actuel dans des bassins restreints stratifiés comme la Mer Noire ou la Mer de Marmara (jusqu'à 2‰ de variation du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ en fonction de la profondeur ; Swart, 1991; Rank et al., 1999). De plus, le $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ des eaux de surface serait inférieur au $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ des eaux de fond ce qui est également observé dans ces environnements restreints (Swart, 1991; Rank et al., 1999). Le fait d'avoir deux masses d'eau de compositions isotopiques différentes en fonction de la profondeur (avec probablement les eaux moins salées au dessus comme en mer Noire et en mer de Marmara) plaide en faveur d'une stratification de la colonne d'eau, synchrone du shift du $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ sur le site de Sancerre. L'arrivée d'une masse d'eau douce (moins dense que les eaux plus salines du fond (avec $\delta^{18}\text{O}$ plus bas) engendrerait une stratification favorisant l'anoxie et renforcerait notre précédente hypothèse (ie., que le shift du $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ serait dès lors principalement attribuable à une variation du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$).

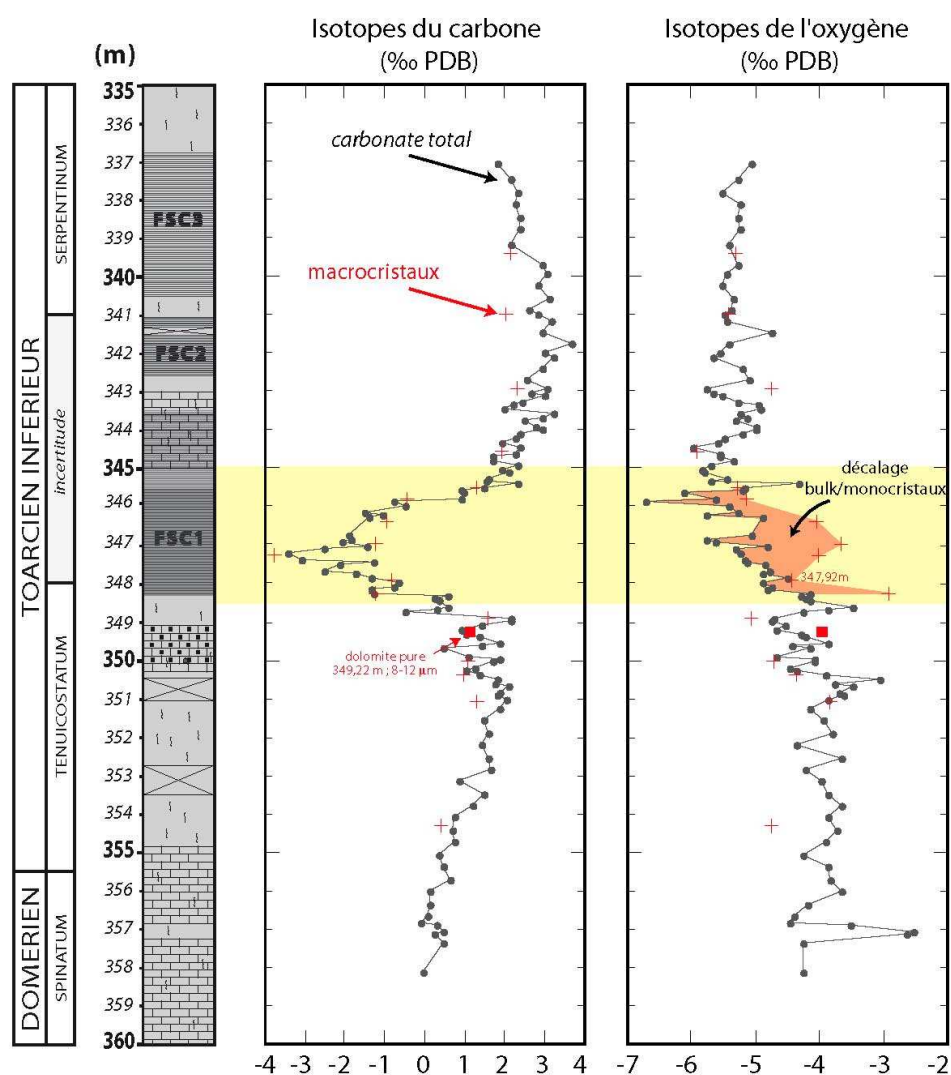


Figure 4. 15 : Comparaison des $\delta^{13}\text{C}$ et des $\delta^{18}\text{O}$ des bulk (ronds noirs) et des fractions monocristaux (croix rouges). Figure issue de (Hermoso, 2007)

4.6 Conclusions

Pour réaliser les reconstructions des températures lors de l'événement d'anoxie océanique du Toarcien, nous avons analysé plusieurs types de fraction des sédiments provenant de la carotte de Sancerre (Bassin de Paris) : les bulk, les fractions riches en coccolithes enregistrant les paramètres physico-chimiques des eaux de surface et les fractions monocristaux, à composition plus variable, mais enregistrant majoritairement les paramètres physico-chimiques des eaux de fond. Nous avons observé que pour un même niveau, ces trois types de fractions enregistrent des Δ_{47} comparables et avons alors utilisé les Δ_{47} moyennés acquis sur ces fractions pour reconstruire les températures. Les

températures ainsi obtenues sont de $34 \pm 2^\circ\text{C}$ pour la période pré-shift, $39 \pm 2^\circ\text{C}$ pour la période syn-shift et $36 \pm 2^\circ\text{C}$ pour la période post-shift. En réalisant le même travail, mais en ne considérant que les fractions coccolithes, nous obtenons une température constante de $33 \pm 2^\circ\text{C}$ sur l'ensemble de l'intervalle (ceci est dû au fait que les fractions ayant enregistré les températures les plus élevées sont sur des niveaux où nous n'avons pas de température pour les fractions coccolithes).

Les températures estimées dans cette étude sont relativement élevées par rapport à celles estimées sur la base des $\delta^{18}\text{O}$ (en faisant l'hypothèse d'un $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}} = -1\text{‰}$) des bélemnites et des brachiopodes venant de localités plus au sud (notamment coupes espagnoles) mais elles sont cohérentes avec les températures estimées à partir du $\delta^{18}\text{O}$ des coccolithes et des dents de poisson venant de localités plus septentrionales (notamment au sein du Bassin de Paris). Les résultats obtenus ici suggèrent des compositions isotopiques en oxygène de l'eau de mer variables en fonction de la localisation des sites étudiés, ce qui est une caractéristique des environnements peu profonds et proximaux par rapport à l'océan ouvert. Nos résultats suggèrent également la présence d'une stratification des masses d'eau (eaux avec $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ et salinités plus faibles en surface qu'au fond) au moment du shift du $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$.

Enfin, il nous semble important de compléter notre jeu de données en utilisant une technique d'analyse adaptée aux petites quantités de carbonate pour maximiser le nombre de répliquats de mesures Δ_{47} , et ceci pour consolider nos données et étayer nos hypothèses.

CHAPITRE 5 ÉTUDE DÉTAILLÉE DE SÉDIMENTS PÉLAGIQUES RÉCENTS

5.1 Introduction

Nous avons déterminé à partir des cultures en laboratoire que les Δ_{47} des coccolithes dépendaient principalement de leur température de précipitation. Néanmoins, lorsque nous avons étudié une période plus ancienne sur des sédiments naturels *de facto* plus complexe (car possédant différents constituants carbonatés ou non), les résultats obtenus ont soulevé plusieurs questions. Notamment, pour les échantillons datés du Toarcien, nous avons obtenu des valeurs de Δ_{47} plus dispersées que celles obtenues sur les échantillons de culture. Ceci suggère une hétérogénéité des Δ_{47} enregistrés par les différents constituants carbonatés d'un sédiment, ou encore un impact des constituants non carbonatés sur la qualité et la reproductibilité des mesures de Δ_{47} .

Pour poursuivre le développement du thermomètre Δ_{47} appliqué aux coccolithes, nous proposons ici une étape « intermédiaire » via l'étude détaillée de sédiments pélagiques récents (core top). Cette étude nous permet d'aborder en détail plusieurs questions, notamment : *i/* est-il nécessaire de séparer les différents composants d'un échantillon sédimentaire pour reconstruire les températures de surface des océans ? mais aussi *ii/* la calibration déterminée en laboratoire est-elle adaptée aux environnements naturels ?

i/ En effet, les sédiments pélagiques étudiés sont, comme la plupart des sédiments naturels, des échantillons complexes composés de divers éléments. Ils comportent une part non carbonatée (généralement constituée de matière organique, d'argiles et de particules siliceuses comme les radiolaires et les diatomées) et une part carbonatée. Cette part carbonatée est globalement constituée de carbonates non biogéniques (cristaux de carbonates détritiques et diagénétiques, et de micarbs, des microparticules de carbonates d'origine non identifiée ; Minoletti et al., 2009) et de carbonates biogéniques (e.g., foraminifères, dinoflagellés calcaires et coccolithes) (Tableau 5. 5 ; Minoletti et al., 2009). Afin de vérifier si le mélange de ces constituants pouvait compliquer les reconstitutions de

température sur la base des Δ_{47} (et notamment vérifier l'hypothèse de travail du Chapitre 4 à ce sujet), nous avons effectué un travail de préparation des échantillons avant analyse pour séparer les différents composants carbonatés via une micro-séparation granulométrique (Minoletti et al., 2009). Il est à noter que la quantité de sédiments disponible étant supérieure à celle disponible pour les échantillons du chapitre précédent, nous avons pu faire ici cette comparaison sur une statistique plus rigoureuse (i.e. avec un nombre de répliques par fraction beaucoup plus conséquent présenté ici). Cette étude détaillée nous a permis de nous pencher sur les questions suivantes. Quelle est le fraction de l'échantillon à analyser pour obtenir la température des eaux de surface : (1) l'intégralité de l'échantillon (appelé « bulk ») généralement dominé par les coccolithes mais contenant aussi d'autres particules carbonatées (cette option permet de « gagner » du temps de préparation), (2) des fractions inférieures à 20 μm contenant l'ensemble des coccolithes mais aussi des fragments d'autres organismes (notamment les foraminifères), ou (3) des fractions purement composées de coccolithes ? En parallèle, est ce que les différents composants carbonatés de l'échantillon enregistrent la même température ? Nous étudierons également l'effet potentiel de la présence de matière organique ou d'argile sur les mesures de Δ_{47} , cette dernière question analytique restant encore très peu abordée dans la littérature.

TABLE 1 | Main calcareous components encountered in presented samples with their respective size spectra and microstructures.

Producers	Sedimentary components	Size spectra (μm)	Microstructures
Foraminifera	Foraminiferal tests	63	Multilayered wall chambers
	Foraminiferal fragments	5	
Coccolithophorids	Coccoliths	2–12	Imbricated calcite platelets (V/R model)
Discoasterids	Discoasters	7–15	Nonoverlapping monocrystalline rays
Calcareous Dinoflagellates	Calcispheres	10–25	Slightly overlapping crystals arranged in a hollow sphere
(Nonbiogenic?)	Rhombs and xenomorphic crystals	3–30	Monocrystalline
	Micarbs	3	

Tableau 5. 1 : Exemple des principaux composants carbonatés rencontrés dans les échantillons de sédiments pélagiques étudiés dans ce chapitre avec leurs tailles respectives en μm et leurs microstructures. (Tableau de Minoletti et al., 2009).

ii/ D'autre part, les données acquises en laboratoire ne sont pas toujours directement transférables aux environnements naturels. En effet dans de nombreux cas, des auteurs rapportent une cohérence entre les compositions isotopiques en oxygène enregistrées pour certains biocarbonates cultivés en laboratoire et ces mêmes espèces

prélevées dans leur milieu naturel (Candelier et al., 2013 pour l'espèce *Calcidiscus leptoporus* des coccolithophoridés, Minoletti et al., 2014 pour l'espèce *Thoracosphaera heimii* des dinoflagellés calcaires ou encore Bouvier-Soumagnac et Duplessy (1985) pour l'espèce *Orbulina universa* des foraminifères). Mais dans d'autres cas, une différence de comportement est observée (Hermoso et al., 2015 pour les espèces *Emiliania huxleyi* et *Gephyrocapsa oceanica* des coccolithophoridés ; Figure 5. 1). Cette différence pourrait s'expliquer par une modulation de l'effet vital en fonction des conditions environnementales, outre la température, qui impacteraient la dynamique de croissance des algues, et donc l'expression des effets vitaux (Hermoso et al., 2015). En outre, les taux de division cellulaire de ces deux espèces de la famille des Noelaerhabdaceae très abondantes voire dominantes dans les sédiments récents, dépendent de l'énergie lumineuse reçue avec comme conséquence de modifier le temps de résidence du DIC dans la cellule (Hermoso et al., 2015). En fonction du temps de résidence, le $\delta^{18}\text{O}$ de l'espèce du DIC utilisée pour la minéralisation serait plus ou moins proche de l'équilibre isotopique, ce qui expliquerait la gamme d'effet vital en oxygène observée (de -1 à $2,5\text{‰}$; Figure 5. 1) pour ces deux espèces en milieu océanique. Il a été proposé qu'en laboratoire, l'énergie lumineuse étant constante et forte, les effets vitaux enregistrés sont maximaux (Hermoso et al., 2015). Il nous a donc paru fondamental de vérifier ici que les conclusions obtenues à partir des cultures (*in vitro*) présentant une intensité lumineuse constante, des nutriments présents en excès et une absence de compétition écologique avec d'autres organismes pour l'ensemble des ressources (lumière, DIC, nutriments) soient aussi applicables aux environnements naturels.

Ce chapitre présente une étude basée sur l'analyse de sédiments pélagiques récents, prélevés sur les premiers centimètres des carottes sédimentaires (appelé « core top »). Ces sédiments ont un âge inférieur à 6000 ans, c'est à dire qu'ils sont de l'Holocène récent et formés dans une colonne d'eau similaire à l'actuel et à celle des bases de données océanographiques (détails des âges et des références associées dans Candelier et al., 2013). Les âges les plus anciens sont liés aux localisations où les taux de sédimentation sont les plus faibles. Les échantillons déjà préparés proviennent de la thèse de Candelier (2013). Grâce aux caractéristiques de ces environnements connus, nous pouvons connaître les températures de précipitation des carbonates biogéniques des échantillons, les compositions isotopiques en oxygène des eaux ($\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$) de surface dans lesquelles ils évoluent ainsi que de nombreux autres paramètres caractérisant les milieux de vie des

coccolithophoridés (e.g., World Ocean Atlas Locarnini et al., 2010 ; LeGrande et Schmidt, 2006). A partir de ces deux paramètres (température et $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$), nous pouvons calculer le Δ_{47} et le $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite inorganique pour chacun de nos sites d'échantillonnage nous permettant d'estimer de potentiels écarts possibles. (N.B. la valeur de la calcite inorganique n'est pas nécessairement la valeur de la calcite à l'équilibre, voir Watkins et al. (2013) pour le $\delta^{18}\text{O}$. Cependant, comme nous utilisons la même référence pour les données de cultures et les données de sédiments pélagiques, cette incertitude s'annule).

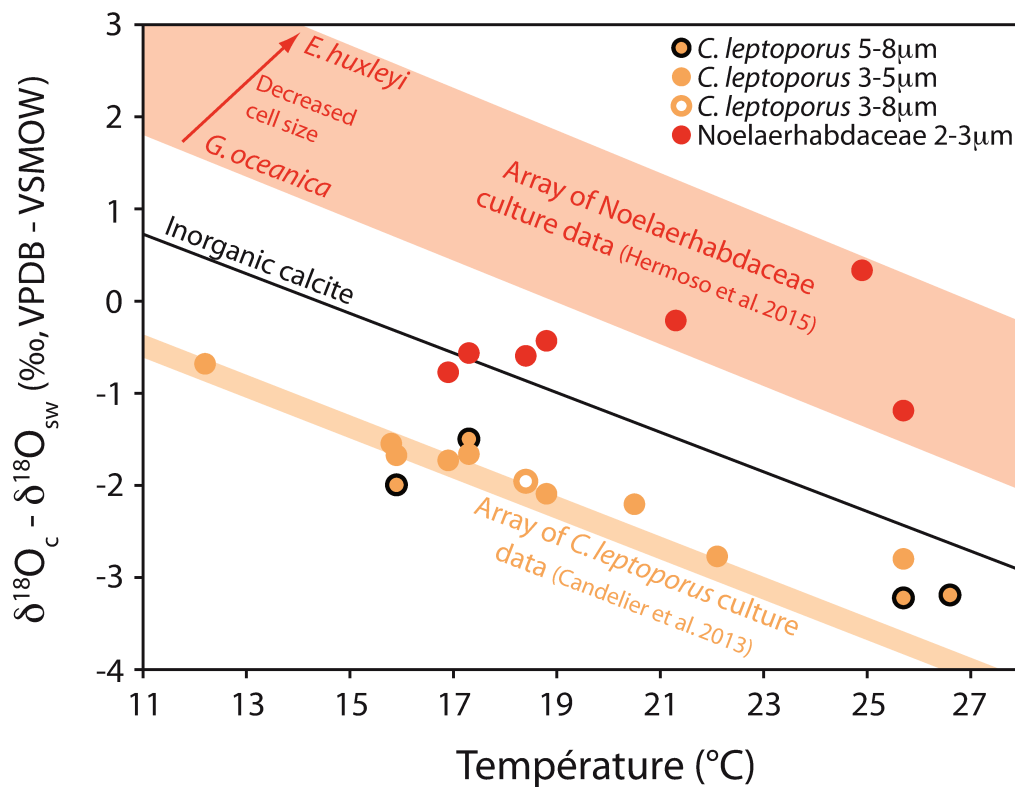


Figure 5. 1 : Relation entre la composition isotopique en oxygène des fractions enrichies en coccolithes (exprimée comme l'écart entre le $\delta^{18}\text{O}_c$ et le $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$, Tableau 5. 5) et la température. Le $\delta^{18}\text{O}_c$ correspond au $\delta^{18}\text{O}$ de la fraction enrichie en coccolithes (aussi reporté dans le Tableau 5. 5) et le $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ correspond au $\delta^{18}\text{O}$ de la masse d'eau (couche de mélange) sus-jacente à la surface au niveau du site étudié (Tableau 5. 2). La ligne noire représente la calcite inorganique de Kim et O'Neil (1997). L'espèce *C. leptoporus* est représentée en orange tandis que la famille des Noelaerhabdaceae est en rouge. Les bandes correspondent aux calibrations de culture publiées pour ces mêmes espèces (Candelier et al., 2013; Hermoso et al., 2015). Cette représentation permet d'observer que les données venant des fractions enrichies en Noelaerhabdaceae sortent significativement de la bande représentant les valeurs observées en culture. (Figure réalisée à partir de Candelier et al., 2013 et Hermoso et al., 2015)

Outre pour l'étude préalable « disséquant » le Δ_{47} de chaque composés carbonatés pour un échantillon donné, deux types de fractions ont été choisies pour cette étude : les fractions enrichies en l'espèce *Calcidiscus leptoporus* (5-8 μm et 3-5 μm) et les fractions enrichies en la famille des Noelaerhabdaceae avec les espèces *Emiliana huxleyi* et *Gephyrocapsa oceanica* (2-3 μm). Toutes ces fractions ont été préparées au cours de la thèse de Yaël Candelier (2013). Les fractions à *C. leptoporus* ont été choisies car le Δ_{47} de cette espèce a été étudié sur les coccolithes cultivés en laboratoire (Katz et al., 2017, Chapitre 3) et donc permettent une comparaison directe des données en milieu de culture et en environnement naturel. De plus, *C. leptoporus* présente un effet vital en oxygène similaire entre le milieu de culture et les environnements naturels (Figure 5. 1 ; Candelier et al., 2013). Les fractions à Noelaerhabdaceae ont été sélectionnées car le Δ_{47} de l'une des espèces de cette famille (*E. huxleyi*) a également été étudié sur les coccolithes cultivés en laboratoire (Katz et al., 2017, Chapitre 3) et contrairement aux *C. leptoporus*, cette famille ne présente pas les mêmes effets vitaux en oxygène en culture et en milieu naturel (Figure 5. 1 ; Hermoso et al., 2015). L'espèce *Coccolithus pelagicus* spp. *braarudii* étudiée en culture ne sera pas présente dans cette étude car nous n'avons pas obtenu de fractions suffisamment représentatives de cette espèce, bien qu'elle soit présente dans les échantillons. Enfin, nous avons également entrepris une analyse détaillée d'un échantillon pour comparer les Δ_{47} des différentes fractions séparées à partir d'un même échantillon.

En résumé, les objectifs de cette étude sont multiples : 1/ déterminer quelle fraction de l'échantillon analyser pour reconstruire les températures de surface des océans ; 2/ déterminer si le Δ_{47} des coccolithes provenant de sédiments pélagiques est bien dépendant de la température ; 3/ confirmer que le Δ_{47} des ces mêmes coccolithes enregistrent bien la même relation Δ_{47} -T que les coccolithes cultivés en laboratoire que nous avons démontré être exempt d'effet vital en Δ_{47} (Katz et al., 2017). Et sinon, identifier et quantifier les paramètres régissant les effets vitaux.

5.2 Matériels et méthodes

5.2.1 Localisation des échantillons et paramètres physico-chimique de la couche de mélange

Les sédiments pélagiques étudiés proviennent de treize localisations distinctes (Figure 5. 2) : dix proviennent de l'océan Atlantique nord (SU90-39, SU81-28, SU90-08, VM30-97, SU90-03, MD95-2038, VM04-08, VM30-76, NO75-14 et VM16-206), un de l'océan Atlantique sud (MD82-449) et deux de l'océan Indien ouest (MD104-27 et MD104-24). Ces sites ont été sélectionnés pour la diversité de leurs températures de surface 12 à 27°C (Tableau 5. 2) et la diversité de leurs climats (climat tempéré en Atlantique nord à climat chaud avec des périodes de mousson pour l'océan indien). Les onze sites atlantiques sont localisés au niveau des gyres océaniques. Les deux sites indiens sont localisés au niveau de l'offshore de Somalie avec la présence d'upwelling saisonniers liée à un régime de mousson (Fischer et al., 1996; Schott et McCreary, 2001; Peeters et al., 2002).

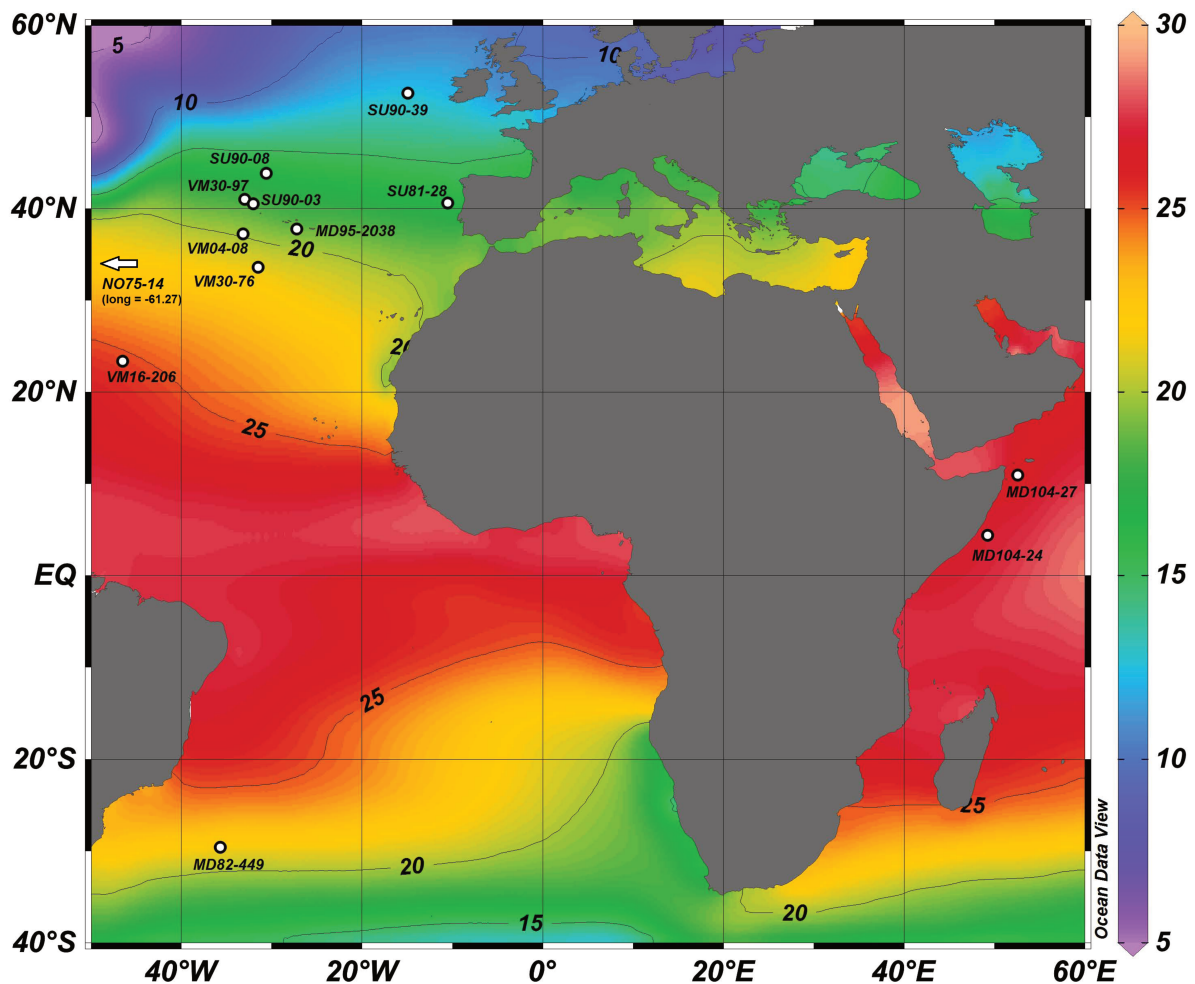


Figure 5. 2 : Carte des températures moyennes des eaux de surface avec la localisation des 13 sites où ont été prélevés les échantillons de cette étude. Cette carte a été générée avec Ocean Data view (<http://odv.awi.de>).

Les paramètres (e.g., température, $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$...) de l'eau de la couche de mélange, également appelée « mixed-layer » (correspondant environ aux 50 premiers mètres de la colonne d'eau, cf Chapitre 1 ; Balch, 2004) dans laquelle les coccolithophoridés vivent et calcifient viennent d'une compilation de données océanographiques réalisée à partir du World Ocean Atlas 2009 (Locarnini et al., 2010) et du modèle de LeGrande et Schmidt (2006). Nous avons accès à la moyenne annuelle pour chacun des paramètres du Tableau 5. 2 en fonction de la profondeur dans la colonne d'eau. Il n'est pas possible d'estimer précisément pour chaque espèce de coccolithes et pour chaque site, la profondeur de calcification exacte des coccolithes. A la place, nous avons choisi de prendre les moyennes annuelles des paramètres au centre de la couche limite de surface, c'est à dire à 25m de profondeur pour l'ensemble des sites (sauf pour la température). Pour la température, nous avons voulu faire une estimation plus précise. Pour cela, nous avons calculé la moyenne de températures annuelles de différentes profondeurs de la « mixed-layer ». Les paramètres obtenus sont présentés Tableau 5. 2. La température de la couche de mélange des sites étudiés varie de 12 à 27 °C en fonction des localisations et le $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (correspond à la composition isotopique en oxygène des eaux de surface des océans) de 0,49 à 1,27‰ (VSMOW). Les incertitudes sur les températures ont été discutées par Hermoso et al. (2015) en comparant trois techniques de calculs de température : la température moyenne annuelle, la moyenne des températures de chaque mois pondérées par la production mensuelle de matière organique et la moyenne des températures de chaque mois pondérées par la production mensuelle de calcite (méthodes et données dans Hermoso et al., 2015). L'incertitude sur la température prise pour chaque site correspond au plus grand écart entre ces trois calculs de température pour chaque site (Tableau 5. 2).

Nom	Long (deg)	Lat (deg)	T _{océano} (°C)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (‰. V-SMOW)	Salinité (psu)	Oxygène (mL/L)	Phosphate ($\mu\text{mol/L}$)	Nitrate ($\mu\text{mol/L}$)	Silicate ($\mu\text{mol/L}$)	TCO2 ($\mu\text{mol/kg}$)	TALK ($\mu\text{mol/kg}$)	pH	P _{CO2 water} (ppm)	Profondeur (m)	$\Delta(\text{CO}_3^{2-})$ ($\mu\text{mol/kg}$)
SU90-39	-14,93	52,57	12,2 ± 0,4	0,52	35,5	6,04	0,43	6,13	2,6	2079,3	2313,0	8,10	350,5	3955	23,9
SU81-28	-10,51	40,59	15,8 ± 0,4	0,77	35,8	5,65	0,13	1,55	0,9	2068,6	2291,0	8,02	428,4	4020	36,8
SU90-08	-30,58	43,83	15,9 ± 0,4	0,74	35,9	5,74	0,18	0,91	1,9	2056,7	2318,0	8,09	358,9	3080	33,7
VM30-97	-32,93	41,00	16,9 ± 0,4	0,80	36,0	5,65	0,13	1,03	1,6	2059,5	2323,7	8,08	371,4	3371	26,8
SU90-03	-32,00	40,50	17,3 ± 0,4	0,82	36,0	5,64	0,12	0,87	1,5	2058,1	2322,3	8,07	377,4	2475	40,6
MD95-2038	-27,18	37,75	18,4 ± 0,5	0,91	36,1	5,51	0,10	0,31	1,5	2052,9	2333,4	8,08	367,9	2310	-4,7
VM04-08	-33,13	37,23	18,8 ± 0,5	0,94	36,2	5,51	0,08	0,26	1,1	2055,4	2335,6	8,07	376,4	1697	44,6
VM30-76	-31,48	33,60	20,5 ± 0,8	1,08	36,6	5,32	0,07	0,17	1,5	2047,9	2355,4	8,09	362,4	3567	30,3
MD82-449	-35,65	-29,61	21,3 ± 0,8	0,86	36,1	5,05	0,07	0,29	1,3	2019,3	2338,0	8,10	345,1	3028	16,5
NO75-14	-61,27	34,41	22,1 ± 0,6	1,07	36,5	5,05	0,05	0,37	1,1	2023,4	2344,1	8,09	359,2	4355	3,9
VM16-206	-46,48	23,33	24,9 ± 0,6	1,27	37,4	4,81	0,04	0,13	0,6	2057,1	2401,7	8,06	387,5	3733	23,7
MD104-27	52,61	10,93	25,7 ± 0,2	0,54	35,8	4,59	0,55	4,05	6,3	2017,8	2319,8	8,02	433,6	3140	-1,1
MD104-24	49,26	4,35	26,6 ± 0,2	0,49	35,4	4,75	0,30	1,48	4,7	1983,4	2296,8	8,03	412,3	2576	-2,6

Tableau 5. 2 : Paramètres océanographiques (longitude, latitude, température, $\delta^{18}\text{O}$ des eaux de surface, salinité, concentration en oxygène, phosphate, nitrate et silicate, DIC (TCO₂), alcalinité totale (TALK), profondeur des fonds océaniques, concentration en CO₃²⁻ des eaux de fond (ΔCO_3^{2-})) pour les treize sites étudiés. Ils proviennent du World Ocean Atlas 2009 (Locarnini et al., 2010), plus d'une compilation globale avec des mailles de 1°x1° (LeGrande et Schmidt, 2006). Ces paramètres correspondent à la moyenne annuelle au centre de la couche limite de surface (i.e. 25m de profondeur).

5.2.2 *Micro-séparation des constituants des sédiments pélagiques*

Les diverses particules carbonatées qui constituent les sédiments pélagiques en général étudiés (Tableau 5. 1 ; Minoletti et al., 2009) peuvent être séparées à l'aide de protocoles établis (Stoll et Ziveri, 2002; Minoletti et al., 2009; Halloran et al., 2009). Avant la mise en place de ces protocoles, deux possibilités existaient pour obtenir un signal correspondant aux coccolithes : analyser l'intégralité de l'échantillon (appelé bulk) ou faire un tamisage pour ne garder que la fraction fine (inférieure à 20µm) des échantillons. Ces deux méthodes entraînent des incertitudes sur les résultats obtenus liés à la présence d'autres composants carbonatés dans l'échantillon qui peuvent interférer avec le signal des coccolithes. Dans cette étude, nous avons repris des fractions composés essentiellement de coccolithes (pour la partie de la fraction composée de carbonate) préalablement séparées (Candelier, 2013) en utilisant le protocole mis au point par Minoletti et al. (2009). L'unique exception est l'échantillon MD95-2038 que j'ai moi-même préparé (voir procédure complète partie 5.2.2.4).

5.2.2.1 *Principes de la méthode*

Le protocole développé par Minoletti et al. (2009) et utilisé par Yaël Candelier et moi-même dans cette étude exploite les différences de tailles des particules carbonatées (Tableau 5. 1) ce qui permet de les séparer grâce à un tri granulométrique (voir Figure 5. 3). Brièvement, le principe de cette méthode repose sur des séparations granulométriques par filtration en cascade avec des membranes présentant des perforations de granulométrie décroissante (160µm, 20µm, 8µm, 5µm, 3µm, 2µm, et 1µm). Les échantillons sont mis en suspension dans de l'eau distillée neutralisée à pH 8 puis versés dans la colonne en pyrex placée en haut du dispositif (Figure 5. 3). Une membrane perforée est placée à la base de cette colonne. Les particules plus petites que les perforations passent au travers la membrane et sont collectées dans le bécher en dessous tandis que les particules plus grossières restent sur la membrane. L'ensemble du dispositif est soumis à des ultrasons car en leur absence, toutes les particules s'accumuleraient sur la membrane et celles de tailles inférieures aux perforations ne pourraient plus passer au travers. Les différentes fractions obtenues sont ensuite filtrées pour éliminer l'eau ajoutée lors des étapes de filtration dans le but d'éviter au maximum toute recristallisation de carbonates *a posteriori*. Elles sont

ensuite séchées à l'étuve à 60°C (avec une exception pour l'échantillon MD95-2038 séché au dessiccateur à température ambiante, soit environ 20°C).

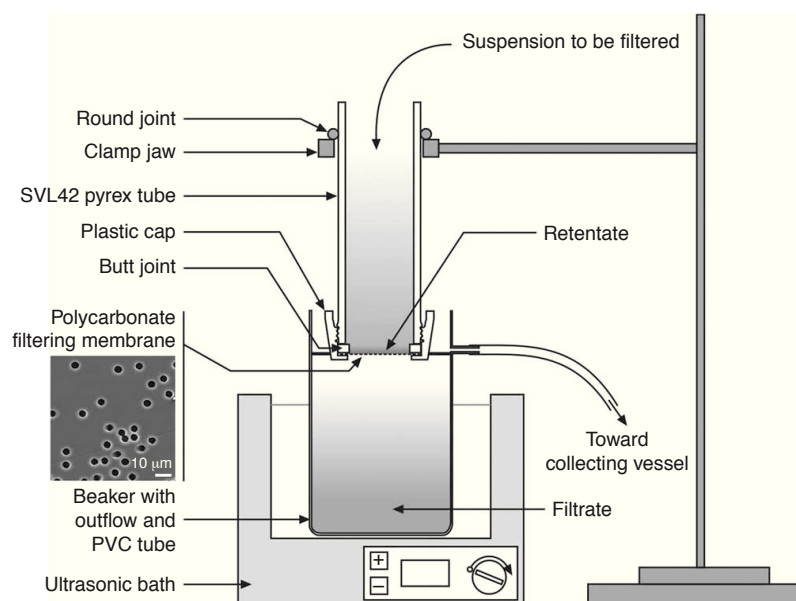


Figure 5. 3 : Montage expérimental utilisé dans cette étude (Figure issue de Minoletti et al., 2009).

5.2.2.2 Pureté des fractions obtenues

Trois types de fractions ont été étudiées (Candelier 2013) : deux fractions enrichies en l'espèce *Calcidiscus leptoporus* (5-8µm et 3-5µm ; Tableau 5. 3) et une fraction enrichie en coccolithes de la famille des Noelaerhabdaceae (2-3µm, composée principalement des espèces *Emiliania huxleyi* et *Gephyrocapsa oceanica* ; Tableau 5. 4). Ces granulométries ont été sélectionnées sur la base des enrichissements en coccolithes des différentes fractions. Les fractions enrichies en *C. leptoporus* de 5-8µm et de 3-5µm contiennent au minimum 50% de coccolithes de l'espèce *C. leptoporus* (Tableau 5. 3). Le reste de la fraction carbonatée est composé principalement d'autres espèces de coccolithes, de fragments de foraminifères et de dinoflagellés calcaires. Les détails de ces constituants est donné dans le Tableau 5. 3. Les fractions enrichies en Noelaerhabdaceae de 2-3µm contiennent au minimum 85% de coccolithes des espèces *Emiliania huxleyi* et *Gephyrocapsa oceanica* (Tableau 5. 4). Le reste de la fraction carbonatée est composé principalement d'autres espèces de coccolithes, de dinoflagellés calcaires et de micarbs.

Pour la fraction MD95-2038, il est à noter que la moitié des particules carbonatées de la catégorie « autre » est composée de coccolithes de l'espèce *C. leptoporus*.

Site	Taille [µm]	Source	Abondance relative en <i>C. leptoporus</i> [%]	Composants secondaires des fractions (par ordre d'abondance)
SU90-39	3-5	Candelier, 2013	57	<i>C. pelagicus</i> (29%), <i>Helicosphaera</i> spp., <i>Gephyrocapsa</i> spp.
SU81-28	3-5	Candelier et al., 2013	61	<i>Gephyrocapsa</i> spp., <i>Helicosphaera</i> spp., Fragments de foraminifères
SU90-08	5-8	Candelier et al., 2013	82	<i>Helicosphaera</i> spp., <i>C. pelagicus</i> , <i>Pontosphaera</i> spp.
SU90-08	3-5	Candelier et al., 2013	85	<i>Gephyrocapsa</i> spp., <i>E. huxleyi</i>
VM30-97	3-5	Candelier et al., 2013	71	<i>Gephyrocapsa</i> spp., <i>E. huxleyi</i> , <i>Umbilicosphaera</i> spp.
SU90-03	5-8	Candelier et al., 2013	86	<i>C. pelagicus</i> , <i>Helicosphaera</i> spp., <i>Pontosphaera</i> spp.
SU90-03	3-5	Candelier et al., 2013	80	<i>Gephyrocapsa</i> spp., <i>E. huxleyi</i>
VM04-08	3-5	Candelier et al., 2013	78	<i>Helicosphaera</i> spp., <i>Umbilicosphaera</i> spp., <i>Gephyrocapsa</i> spp.
VM30-76	3-5	Candelier et al., 2013	68	<i>Umbilicosphaera</i> spp., <i>Gephyrocapsa</i> spp.
NO75-14	3-5	Candelier et al., 2013	50	<i>Helicosphaera</i> spp., <i>Umbilicosphaera</i> spp., Fragments de foraminifères
MD104-27	5-8	Candelier et al., 2013	80	Fragments de foraminifères, <i>Helicosphaera</i> spp.
MD104-27	3-5	Candelier et al., 2013	60	<i>Gephyrocapsa</i> spp., <i>E. huxleyi</i> , Fragments de foraminifères
MD104-24	5-8	Candelier et al., 2013	65	Fragments de foraminifères, <i>Helicosphaera</i> spp.
MD95-2038	3-8	cette étude	83	<i>Helicosphaera</i> spp., <i>Pontosphaera</i> spp., <i>Gephyrocapsa</i> spp.

Tableau 5. 3 : Liste des fractions enrichies en *C. leptoporus* étudiée en Δ_{47} . Pour chaque fraction, l'abondance relative en *C. leptoporus* a été estimée à partir de comptage sur des frottis observés au microscope en lumière polarisée et analysée dans le but d'assurer une représentativité statistique des valeurs présentées. Un comptage de 500 particules minimum a été effectué dans l'étude de Candelier et al. (2013) et par moi-même pour les deux fractions restantes. Les composants carbonatés secondaires également identifiés sur les frottis sont précisés dans la dernière colonne de la Tableau 5. 3.

Site	Source	<i>G. oceanica</i>	<i>E. huxleyi</i>	autre	comptage [n]
		abondance relative			
VM30-97	Hermoso et al., 2015	49	42	9	345
SU90-03	Hermoso et al., 2015	73	18	9	1221
VM04-08	Hermoso et al., 2015	78	18	4	533
MD82-449	Hermoso et al., 2015	65	24	11	652
VM16-206	Hermoso et al., 2015	60	36	4	580
MD104-27	Hermoso et al., 2015	84	11	5	292
MD95-2038	cette étude	63	22	15	241

Tableau 5. 4 : Liste des fractions enrichies en Noelaerhabdaceae représentée par les espèces *E. huxleyi* et *G. oceanica* étudiées en Δ_{47} . Pour chaque fraction, les abondances relatives en *E. huxleyi* et *G. oceanica* ont été estimées à partir de comptage sur des lames minces observées au microscope polarisé.

5.2.2.3 Etat de préservation des coccolithes

Si les coccolithes subissent des réactions de dissolution/recristallisation, le Δ_{47} mesuré ne correspondra pas au signal d'origine. Pour éviter au maximum ces problèmes, les sites choisis se trouvent à une profondeur inférieure à la CCD (Carbonate Compensation Depth pour seuil de compensation des carbonates), profondeur à partir de laquelle la dissolution des carbonates devient thermodynamiquement favorable. Seuls quatre sites ne possèdent pas des eaux de fond sursaturées vis à vis de la calcite (Tableau 5. 2 dernière colonne). De plus, l'étape de micro-séparation dissout légèrement les

coccolithes. Si des minéraux carbonatés ont précipité sur les coccolithes pendant la diagénèse précoce (Adelseck et al., 1973; Hover et al., 2001) ces carbonates seraient les plus exposés aux réactions de dissolution lors de cette étape. A la fin du protocole de micro-séparation, les échantillons ont été observés au MEB (Microscope Electronique à Balayage). Quelques dissolutions ont été notées mais aucune recristallisation n'était visible (voir Candelier et al., 2013). L'absence de dissolution / recristallisation ou de surcroissance est cohérente avec les valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ de l'espèce *C. leptoporus* qui corrélaient avec la température.

5.2.2.4 Etude détaillée d'un échantillon

Dans le but d'être formée à la technique de micro-séparation développée par Minoletti et al. (2009), j'ai micro-séparé l'échantillon MD95-2038 venant d'Atlantique nord (Tableau 5. 2) avec le concours de Fabrice Minoletti (Laboratoire de Biominéralisation et Environnements Sédimentaires, IStEP, UPMC, Paris). Cet échantillon a été sélectionné car il présentait des fractions suffisamment enrichies en coccolithes pour une période plus ancienne (i.e. plus enfouie dans l'empilement sédimentaire) déjà étudiée (Candelier, 2013). J'ai donc réalisé le même travail mais cette fois-ci en prenant les premiers cm pour avoir l'échantillon le plus récent possible. Sur cet échantillon, nous avons obtenu sept fractions (<160µm, 20-160µm, 8-20µm, 3-8µm, 2-3µm, 1-2µm, <1µm) variables en quantité (i.e. entre 0 et 21 wt.% du total ; Figure 5. 4). Seules les fractions 3-8µm et 2-3µm sont considérées comme fractions enrichies en coccolithes, soit en réalité uniquement 25% de l'échantillon (Tableau 5. 3 ; Tableau 5. 4 et Figure 5. 4). Les fractions obtenues ont ensuite été observées au microscope optique afin d'identifier les différents composants de l'échantillon et en particulier, les composants carbonatés majoritaires et minoritaires (Figure 5. 5).

Dans le but de comparer l'enregistrement isotopique des différents carbonates présents dans cet échantillon et déterminer quelles fractions peuvent être utilisées pour reconstruire les températures des eaux de surface, nous avons sélectionné cinq fractions en plus du bulk (échantillon total). Les fractions sélectionnées sont : une fraction à foraminifères planctoniques piqués dans la fraction 350-200µm (i.e. contenant plusieurs espèces de foraminifères planctoniques), la fraction inférieure à 20µm, appelée « fraction fine », la fraction 3-8µm (enrichie en *C. leptoporus*), la fraction 2-3µm (enrichie en Noelaerhabdaceae) et pour finir, la fraction inférieure à 1µm (enrichie en micarbs, des

microparticules de carbonates d'origine non identifiée ; Minoletti et al., 2009) (Figure 5. 5).

Pour obtenir la fraction fine, nous avons mis un aliquote de la fraction $<20\mu\text{m}$ de côté avant de procéder à la filtration à $8\mu\text{m}$. Cette fraction représente un grand intérêt car elle est *a priori* principalement composée de coccolithes (bien qu'elle contienne également des fragments de foraminifères et des micarbs). Si cette fraction enregistre un Δ_{47} identique aux fractions enrichies en coccolithes, le travail de micro-séparation devient inutile ce qui représenterait un vrai gain de temps dans la préparation des échantillons (une journée au lieu d'une semaine pour deux échantillons).

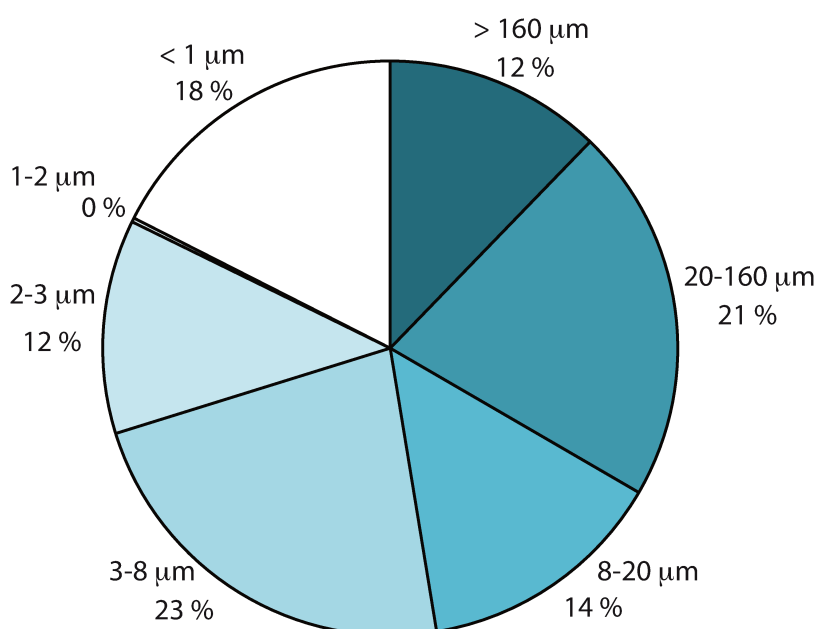
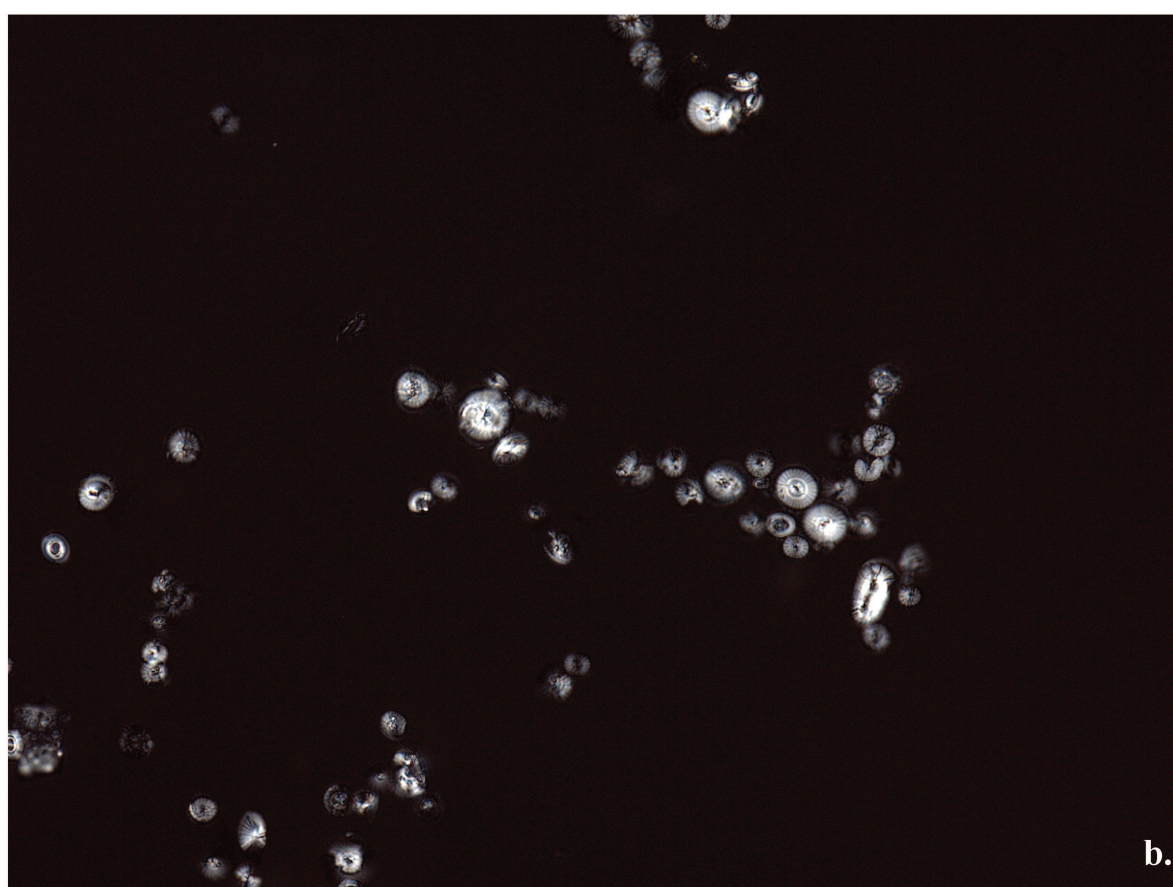
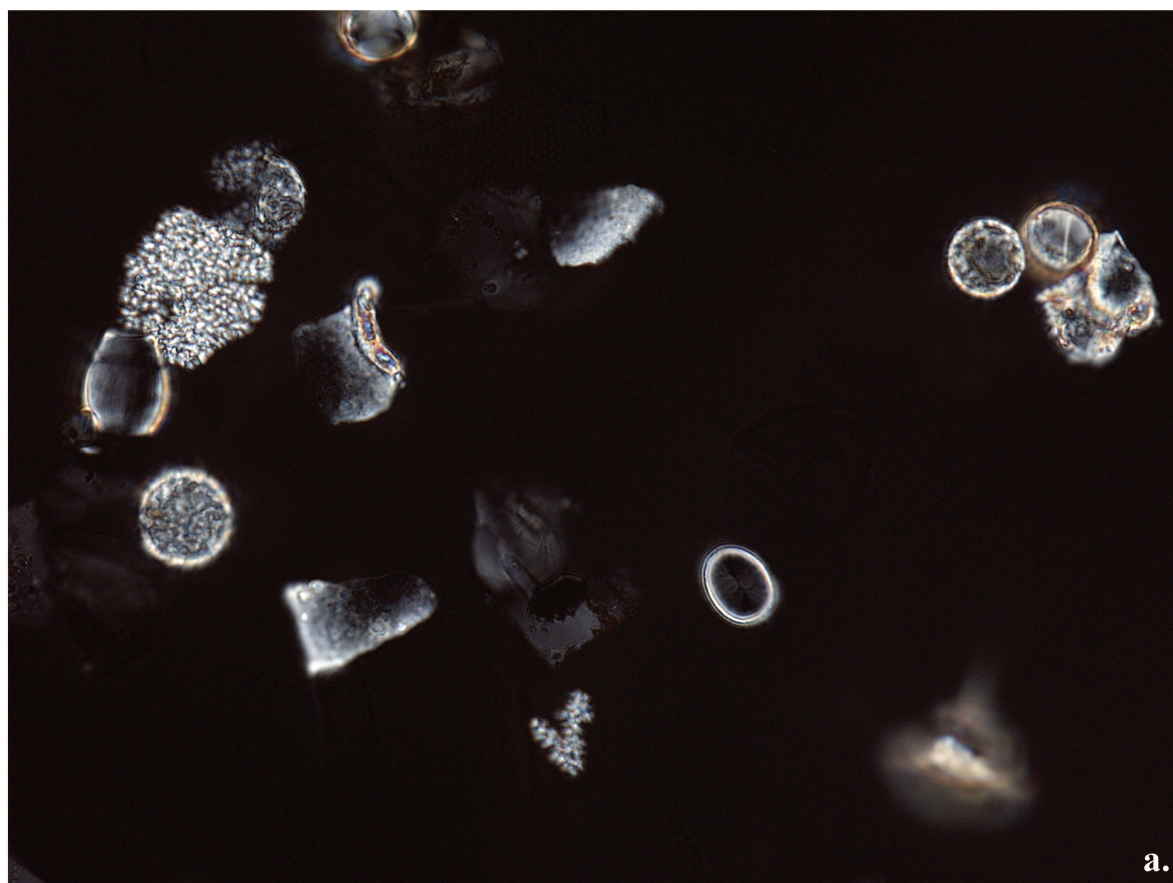


Figure 5. 4 : Proportion en % massique de chaque fraction de l'échantillon MD95-2038. Seules les teneurs en carbonate des fractions analysées ne sont connues : 66% pour la fraction 3-8 μm , 80% pour la fraction 2-3 μm et 76% pour la fraction $<1\mu\text{m}$ (Tableau 5. 6).



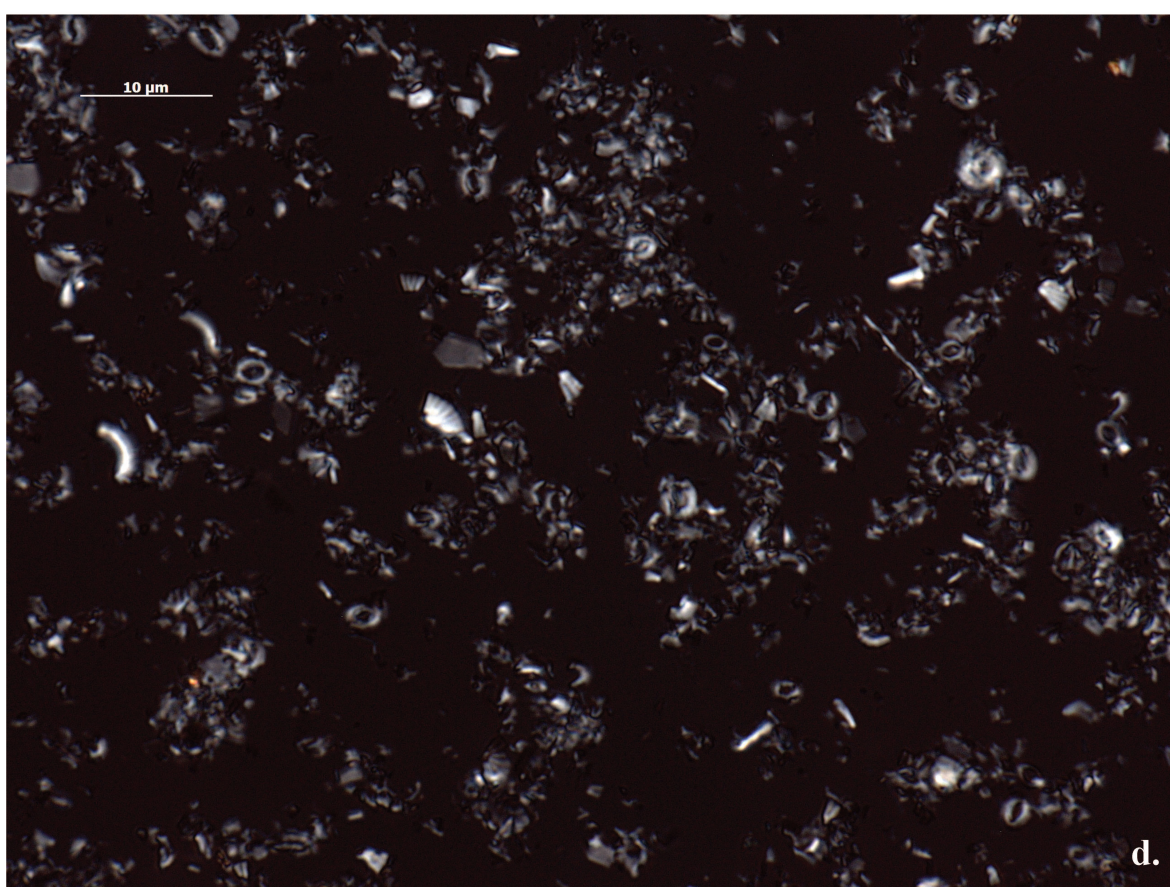
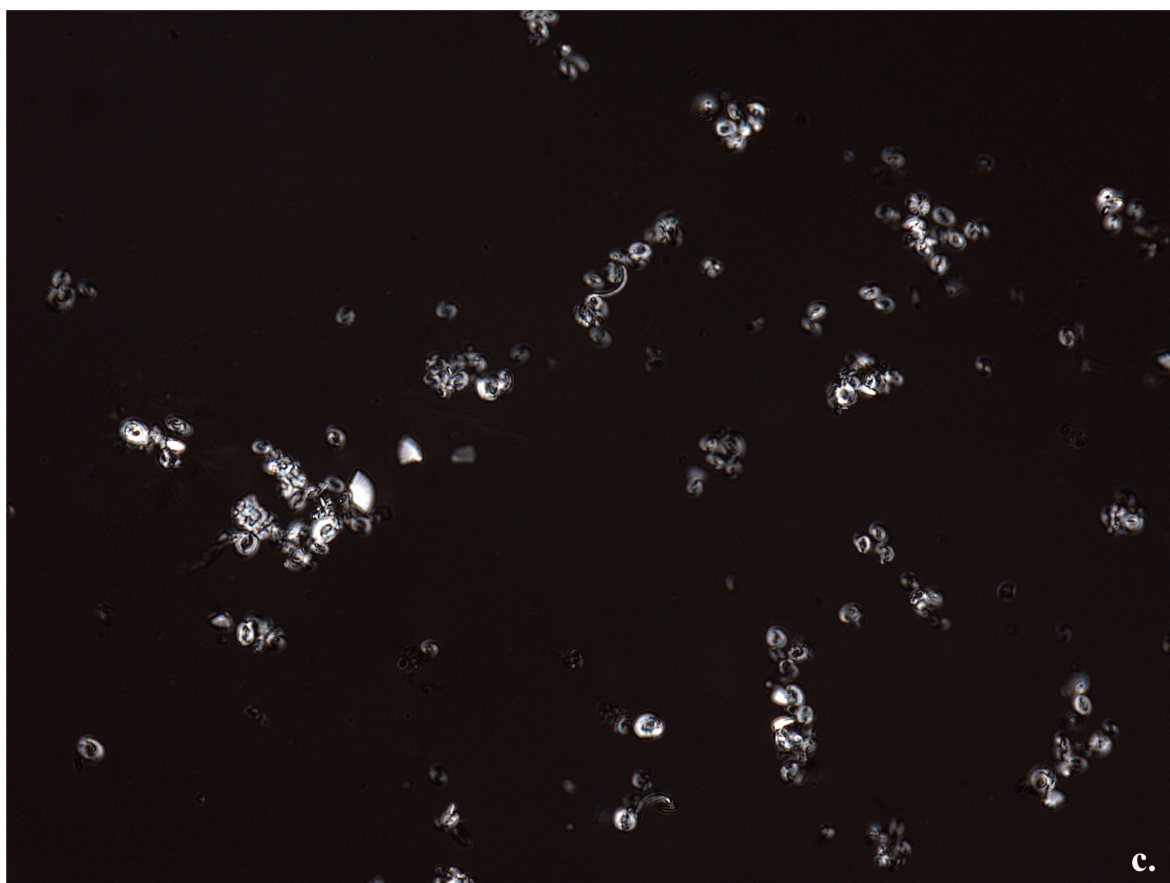


Figure 5. 5 : Clichés des différentes fractions de l'échantillon MD95-2038 observées au microscope optique en LPA (lumière polarisée analysée) avec un polariseur circulaire. Les échelles des photographies sont placées sur chacune d'elles. **a.** Fraction 8-20 μ m : principalement des calcisphères et des fragments de dinoflagellés calcaires, des fragments de foraminifères et des coccolithes de l'espèce *Pontosphaera japonica*. Sont présents également des radiolaires, des diatomées et de la matière organique non visible sur cette image car ces éléments ne sont pas observés en LPNA (lumière polarisée non analysée). **b.** Fraction 3-8 μ m : grande majorité de coccolithes de l'espèce *Calcidiscus leptoporus* ainsi que quelques *Helicosphaera* et *Gephyrocapsa oceanica*. **c.** Fraction 2-3 μ m : majorité de coccolithes des espèces *Gephyrocapsa oceanica* (famille des Noelaerhabdaceae) ainsi que quelques *Florisphaera profunda* et des fragments de *Calcidiscus leptoporus*. **d.** Fraction <1 μ m : majorité de grains carbonatés d'origine non identifiée appelés micarb avec également quelques coccolithes des espèces *Emiliana huxleyi* et *Florisphaera profunda*.

5.2.3 Rappels sur les analyses de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47} à l'IPGP

La méthode d'analyse des échantillons est identique à celle décrite dans le Chapitre 2. Seuls les éléments spécifiques à cette étude sont donnés ci-dessous.

Les échantillons n'étant pas des carbonates purs, la prise d'essai d'échantillon doit être ajustée à la concentration en carbonate de chacun et avoir ainsi ~5mg de carbonate.

Les données ont été acquises au cours de six sessions d'analyses différentes entre octobre 2014 et juillet 2016 pour éviter les biais de corrections (voir Chapitre 2). Les répliques de chaque échantillon ont été analysés dans au moins deux sessions différentes et dans la plupart des cas, dans trois sessions différentes.

Nous avons analysé trois standards carbonates au cours de cette étude : IPGP-Carrara et 102-GC-AZ01 présents dans l'inter-comparaison entre laboratoires faite par Dennis et al. (2011) et ETH 3 proposé par S. Bernasconi comme standard international pour le Δ_{47} (Bernasconi, communication au 4^{ème} workshop international des clumped isotopes, 2014). L'analyse de ces trois standards a été répartie tout au long des différentes sessions intercalées parmi les échantillons. Les valeurs de Δ_{47} obtenues pour ces trois standards au cours de cette étude sont : $\Delta_{47\text{CDES90}} = 0,320 \pm 0,017\text{‰}$ (1SD, n=32) pour IPGP-Carrara ; $\Delta_{47\text{CDES90}} = 0,626 \pm 0,013\text{‰}$ (1SD, n=33) pour 102-GC-AZ01 ; $\Delta_{47\text{CDES90}} = 0,622 \pm 0,013\text{‰}$ (1SD, n=10) pour ETH3. Ces valeurs sont compatibles avec celles publiées par d'autres laboratoires et celles obtenues au cours de 3 ans d'analyses à l'IPGP. De plus, les reproductibilités externes obtenues ici sur une trentaine de répliques de mesure du Δ_{47} de ces standards au cours de ces 6 sessions d'analyse (de octobre 2014 à juillet 2016) sont comparables aux reproductibilités externes à long terme sur ces mêmes standards (i.e. $\pm 0,014\text{‰}$, 1SD, n>300, depuis 2013).

Enfin, ici encore, nous utilisons comme « référence inorganique » la calibration inter-laboratoire récemment publiée (Eq. 3 de Bonifacie et al. 2017 calculée sur la base de 103 échantillons analysés dans différents laboratoires) qui semble être la plus adaptée à ce jour car : i/ elle a été acquise en partie dans notre laboratoire (c'est à dire avec les mêmes méthodes d'analyses et de corrections de données); et ii/ nous avons montré dans le chapitre 3 que les données obtenues sur les coccolithes de cultures sont compatibles avec cette calibration ; Figure 3. 5 ; Katz et al., 2017).

5.3 Résultats

Au total, nous avons analysé 21 fractions enrichies en coccolithes différentes provenant des 13 échantillons de sédiments pélagiques distincts (n = 76 analyses isotopiques ; Tableau 5. 5). Nous avons également analysé pour l'échantillon MD95-2038 quatre autres fractions supplémentaires (le bulk, une fraction de foraminifères planctoniques, la fraction inférieure à 20µm et une fraction enrichies en micarbs (n = 16 analyses supplémentaires ; Tableau 5. 6).

5.3.1 *Compositions isotopiques des fractions enrichies en coccolithes*

Les données isotopiques obtenues sur les 21 fractions enrichies en coccolithes sur un total de 13 échantillons différents sont présentées dans le Tableau 5. 5.

Echantillons	T _{océano} (°C)	[carb] (%)	n	$\delta^{13}\text{C}_c$ (‰ VPDB)	$\pm 1\text{SD}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_c$ (‰ VPDB)	$\pm 1\text{SD}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (‰ VSMOW)	$\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (‰ VPDB - VSMOW)	$\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_{\text{inorg}}$ (‰)	$\Delta_{47\text{DES90}}$ (‰)	$\pm 1\text{SD}$ (‰)	$\pm 1\text{SE}$ (‰)	$\Delta_{47}^{\text{excess}}$ (‰)
C. leptoporus (5-8µm)														
SU90-08	15,9	93	3	-2,10	0,02	-1,25	0,07	0,74	-1,99	-1,64	0,647	0,016	0,009	0,015
SU90-03	17,3	81	3	-1,84	0,01	-0,68	0,06	0,82	-1,50	-0,84	0,638	0,016	0,010	0,011
MD104-27	25,7	65	3	-1,85	0,01	-2,68	0,08	0,54	-3,22	-0,82	0,621	0,003	0,002	0,022
MD104-24	26,6	52	3	-2,06	0,02	-2,70	0,04	0,49	-3,19	-0,60	0,625	0,005	0,003	0,029
C. leptoporus (3-5µm)														
SU90-39	12,2	84	7	-1,36	0,00	-0,16	0,03	0,52	-0,68	-1,15	0,664	0,021	0,008	0,019
SU81-28	15,8	62	4	-1,62	0,01	-0,78	0,04	0,77	-1,55	-1,21	0,647	0,009	0,005	0,015
SU90-08	15,9	96	4	-1,52	0,01	-0,93	0,03	0,74	-1,67	-1,32	0,652	0,012	0,006	0,020
VM30-97	16,9	88	3	-1,53	0,00	-0,93	0,02	0,80	-1,73	-1,16	0,667	0,011	0,007	0,038
SU90-03	17,3	94	3	-1,43	0,00	-0,85	0,01	0,82	-1,67	-1,01	0,666	0,009	0,005	0,039
VM04-08	18,8	91	5	-1,79	0,00	-1,18	0,09	0,94	-2,12	-1,14	0,654	0,022	0,010	0,032
VM30-76	20,5	82	3	-1,70	0,01	-1,12	0,08	1,08	-2,20	-0,87	0,657	0,011	0,006	0,040
NO75-14	22,1	42	4	-1,16	0,01	-1,70	0,01	1,07	-2,77	-1,10	0,645	0,016	0,008	0,034
MD104-27	25,7	70	4	-1,13	0,02	-2,25	0,07	0,54	-2,79	-0,38	0,611	0,027	0,015	0,011
C. leptoporus (3-8µm)														
MD95-2038	18,4	66	3	-1,85	0,01	-1,04	0,02	0,91	-1,95	-1,06	0,653	0,007	0,004	0,029
Noelaerhabdaceae (2-3µm)														
VM30-97	16,9	76	4	0,02	0,01	0,01	0,07	0,80	-0,79	-0,22	0,656	0,017	0,009	0,027
SU90-03	17,3	76	3	0,14	0,02	0,26	0,06	0,82	-0,56	0,09	0,657	0,016	0,009	0,030
MD95-2038	18,4	80	3	0,33	0,01	0,32	0,08	0,91	-0,59	0,30	0,658	0,002	0,001	0,035
VM04-08	18,8	77	4	0,71	0,01	0,51	0,04	0,94	-0,43	0,55	0,654	0,020	0,012	0,031
MD82-449	21,3	85	3	1,02	0,00	0,65	0,06	0,86	-0,21	1,29	0,678	0,016	0,009	0,065
VM16-206	24,9	72	3	1,54	0,02	1,60	0,07	1,27	0,33	2,58	0,663	0,010	0,006	0,061
MD104-27	25,7	72	4	0,02	0,00	-0,66	0,07	0,54	-1,20	1,21	0,621	0,014	0,007	0,022

Tableau 5. 5 : Compositions isotopiques ($\delta^{13}\text{C}_c$, $\delta^{18}\text{O}_c$ et Δ_{47}) des fractions enrichies en coccolithes. Les échantillons sont classés par granulométrie décroissante et à l'intérieur de chaque catégorie granulométrique, par température des eaux de surface croissante. Les températures des eaux de surface ($T_{\text{océano}}$) et les compositions isotopiques en oxygène des eaux de surface ($\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$) sont identiques à ceux reportés Tableau 5. 2. [carb] = concentration en carbonate des échantillons. n = nombre de répliques de mesure isotopique pour une même poudre de départ, et répartis dans différentes sessions d'analyse. Au minimum trois répliques de mesures isotopiques sur une même poudre ont été réalisés. $\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_{\text{inorg}}$ correspond à l'effet vital en oxygène. Le $\delta^{18}\text{O}_{\text{inorg}}$ est calculé d'après Kim et O'Neil (1997). 1S.D. = écart type sur la moyenne du $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47} . 1S.E. = 1S.D. / $\sqrt{n}$.

Le $\delta^{13}\text{C}_c$ présente une gamme de variation de 1‰ (i.e. variant de $-1,13$ à $-2,10$ ‰) pour *C. leptoporus* et de 1,5‰ (i.e. variant de $0,02$ à $1,54$ ‰) pour les Noelaerhabdaceae. La reproductibilité du $\delta^{13}\text{C}_c$ obtenue pour chaque fraction analysée est en moyenne de $\pm 0,010$ ‰ (variant de $\pm 0,002$ à $\pm 0,020$ ‰ ; 1SD) ce qui est compatible avec la reproductibilité obtenue pour le standard IPGP-Carrara ($\pm 0,020$ ‰ ; 1SD ; analysé ici une trentaine de fois) suggérant que chaque fraction analysée montre des $\delta^{13}\text{C}_c$ homogènes. Le $\delta^{18}\text{O}_c$ présente une gamme de variation de 2,5‰ (i.e. variant de $-0,16$ à $-2,70$ ‰) pour *C. leptoporus* et de 2‰ (i.e. variant de $-0,66$ à $1,61$ ‰) pour les Noelaerhabdaceae. La reproductibilité du $\delta^{18}\text{O}_c$ pour chaque fraction analysée est en moyenne de $\pm 0,051$ ‰ (variant de $\pm 0,008$ ‰ à $\pm 0,085$ ‰) ce qui est compatible avec la reproductibilité obtenue pour le standard IPGP-Carrara ($\pm 0,087$ ‰ ; 1SD ; analysé ici une trentaine de fois) suggérant que chaque fraction analysée montre des $\delta^{18}\text{O}_c$ homogènes. L'effet vital en oxygène ($\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_{\text{inorg}}$) présente une gamme de variation de 1,4‰ (i.e. variant de $-0,38$ à $-1,64$ ‰) pour *C. leptoporus* et de 2,7‰ (i.e. variant de $-0,22$ à $2,58$ ‰) pour les Noelaerhabdaceae. Les compositions isotopiques en oxygène sont représentées Figure 5. 1.

Le Δ_{47} varie entre $0,611$ et $0,678$ ‰ pour des températures océanographiques allant de $12,2$ à $26,6^\circ\text{C}$ toutes fractions confondues. Le Δ_{47} des fractions enrichies en *C. leptoporus* présente une gamme de variation de $0,056$ ‰ (i.e. variant de $0,611$ à $0,667$ ‰) pour des températures allant de $12,2$ à $26,6^\circ\text{C}$ et pour les fractions enrichies en Noelaerhabdaceae, une gamme de variation de $0,057$ ‰ (i.e. variant de $0,621$ à $0,678$ ‰) pour des températures allant de $16,9$ à $25,7^\circ\text{C}$. La reproductibilité des répliques de mesure de Δ_{47} est en moyenne de $\pm 0,013$ ‰ (variant de $\pm 0,002$ ‰ à $\pm 0,027$ ‰ pour un total de $3 \leq n \leq 7$; 1SD). Nous n'observons pas de différence significative de reproductibilité externe en fonction des espèces (de $\pm 0,003$ à $\pm 0,027$ ‰ avec une moyenne de $\pm 0,013$ ‰ pour les fractions enrichies en *C. leptoporus*, puis de $\pm 0,002$ à $\pm 0,020$ ‰ avec une moyenne de $\pm 0,014$ ‰ pour les fractions enrichies en Noelaerhabdaceae). En comparaison, les valeurs de reproductibilité externe des mesures de Δ_{47} sont comparables à celles obtenues sur les standards de carbonates homogènes analysés ici conjointement aux échantillons (i.e. de $\pm 0,017$ ‰ ($n=32$) pour IPGP-Carrara, de $\pm 0,013$ ‰ ($n=33$) pour 102-GC-AZ01, et de $\pm 0,013$ ‰ ($n=10$) pour ETH-3) bien que largement supérieures à celles obtenues sur les divers répliques de mesures des coccolithes cultivés en laboratoire (entre $\pm 0,006$ et $\pm 0,016$ ‰ ; $2 \leq n \leq 5$). Nous considérons donc chacune des différentes fractions enrichies en coccolithes comme relativement homogènes.

5.3.2 Compositions isotopiques des différentes fractions de l'échantillon MD95-2038

En parallèle des analyses des fractions enrichies en coccolithes, nous avons analysé plusieurs fractions de l'échantillon MD95-2038 pour comparer les résultats obtenus sur les fractions de coccolithes (*C. leptoporus* et Noelaerhabdaceae) aux résultats obtenus sur d'autres composants carbonatés de l'échantillon (foraminifères et micarbs). Nous avons également analysé le bulk et une fraction dite « fine » (c'est à dire inférieur à 20 μ m). Les compositions isotopiques obtenues sur ces six fractions sont présentées Tableau 5. 6.

Echantillon MD95-2038	[carb]	n	$\delta^{13}\text{C}$	$\pm 1 \text{ SD}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\pm 1 \text{ SD}$	$\Delta_{47}\text{CDE90}$	$\pm 1 \text{ SD}$	$\pm 1 \text{ SE}$
	(%)		(‰ VPDB)	(‰)	(‰ VPDB)	(‰)	(‰)	(‰)	(‰)
Bulk	63	4	-0,16	0,01	0,37	0,04	0,675	0,014	0,007
Bulk foraminifères planctoniques	102	3	0,45	0,02	0,48	0,04	0,657	0,008	0,004
Foraminifère <i>G. Ruber</i> (white)*	—	3	1,5	0,2	-0,2	0,2	—	—	—
Fraction fine (<20 μ m)	63	4	0,25	0,01	0,31	0,06	0,656	0,016	0,008
<i>C. leptoporus</i> (3-8 μ m)	66	3	-1,85	0,01	-1,04	0,02	0,653	0,007	0,004
Noelaerhabdaceae (2-3 μ m)	80	3	0,32	0,08	0,33	0,01	0,658	0,002	0,001
Micarbe (<1 μ m)	76	5	1,25	0,01	0,96	0,03	0,656	0,022	0,010

Tableau 5. 6 : Compositions isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47}) du bulk et de 6 fractions de l'échantillon MD95-2038. Les échantillons sont classés par granulométrie. [carb] = concentration en carbonate des échantillons. n = nombre de répliques. Au minimum trois répliques de mesures isotopiques sur une même poudre ont été réalisés. 1S.D. = écart type sur la moyenne du $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47} respectivement. Pour information, la reproductibilité externe sur les mesures de Δ_{47} obtenue sur plus de 300 mesures de carbonates standards homogènes est de $\pm 0,014\text{‰}$ (1SD). 1S.E. = 1S.D. / $\sqrt{n}$. *Echantillon analysé à l'Université Paris 6 en $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ uniquement.

Seul l'échantillon de foraminifères planctoniques est composé à 100% de carbonate. Les autres fractions présentent entre 63 et 80% de carbonates, la partie restante étant composée d'argiles, de silicates, de matière organique et de pyrite. Le $\delta^{13}\text{C}$ varie de -1,9‰ avec la fraction à *C. leptoporus* à 1,5‰ avec la fraction *G. ruber* (White) (Tableau 5. 6 ; Figure 5. 6). Le $\delta^{18}\text{O}$ varie de -1,0‰ avec la fraction à *C. leptoporus* à 1,0‰ avec la fraction micarbs (Tableau 5. 6 ; Figure 5. 6). Les reproductibilités en $\delta^{13}\text{C}$ et en $\delta^{18}\text{O}$ sont toutes inférieures à celles de notre standard interne IPGP-Carrara ($\pm 0,02\text{‰}$ et $\pm 0,09\text{‰}$, respectivement, 1SD) sauf pour l'échantillon de foraminifères *G. ruber* (White) mais qui a été analysé dans d'autres conditions et sur de très petites quantités (4 foraminifères par analyse). Le Δ_{47} des six fractions mesurées varie quant à lui très peu, de 0,653 à 0,675‰ avec une valeur moyenne de $0,659 \pm 0,008\text{‰}$ (1SD ; n = 22 analyses au total ; Figure 5. 7).

Dans le détail, les reproductibilités externes des répliques de mesures de Δ_{47} sont toutes inférieures à celles de nos standards internes avec l'exception de la fraction à micarb (1SD = 0,022‰ pour n = 5 analyses ; Figure 5. 7) suggérant néanmoins une relativement bonne homogénéité. Notamment, les fractions enrichies en coccolithes (*C. leptoporus* et Noelaerhabdaceae) et la fraction de foraminifères planctoniques montrent les meilleurs reproductibilités en Δ_{47} (i.e. entre $\pm 0,002$ et $\pm 0,008$ ‰, 1SD, n = 3 pour chacune des fractions) suggérant non seulement leur bonne homogénéité mais également le fait que la nature plus diverse des échantillons naturels (en comparaison aux échantillons de culture) ne compliquerait pas nécessairement la qualité des analyses de Δ_{47} .

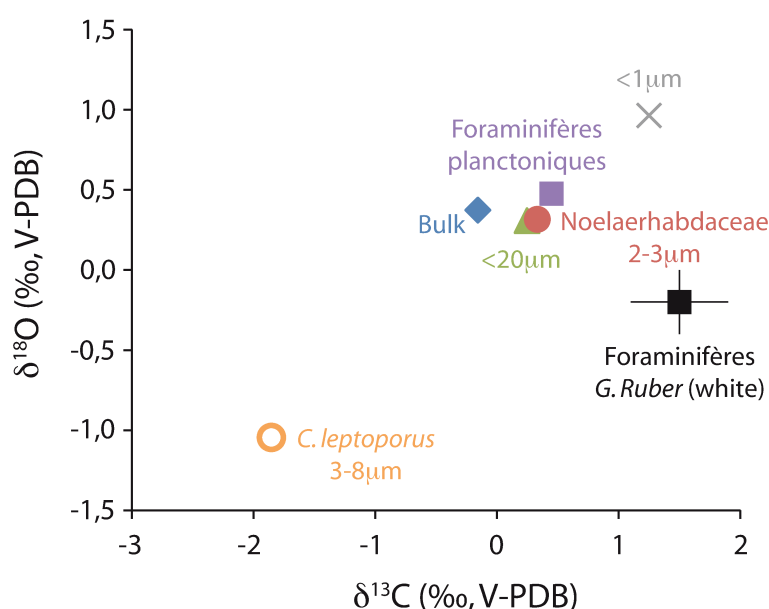


Figure 5. 6 : $\delta^{18}\text{O}$ en fonction du $\delta^{13}\text{C}$ pour les sept échantillons analysés provenant de l'échantillon MD95-2038. Chaque point représente une moyenne d'au moins trois répliques. L'incertitude représentée correspond à l'écart type sur la moyenne en 1SD.

Il est cependant à noter que le bulk semble montrer une valeur des Δ_{47} légèrement supérieure aux autres fractions (Figure 5. 7) qui pourrait suggérer que les composants carbonatés qui enregistrent un Δ_{47} supérieur devraient se trouver dans la fraction supérieure à 20µm (par exemple les foraminifères juvéniles, les foraminifères benthiques). Néanmoins, lorsque les incertitudes analytiques ($\pm 0,014$ ‰) sont considérées, le bulk ne montre pas de différences significatives de Δ_{47} par rapport aux autres fractions. Enfin, les fractions enrichies en coccolithes (*C. leptoporus* et Noelaerhabdaceae) et la fraction de

foraminifères planctoniques montrent les meilleures reproductibilités en Δ_{47} (i.e. entre $\pm 0,002$ et $\pm 0,008\text{‰}$, 1SD, $n = 3$ pour chacune des fractions) suggérant non seulement leur bonne homogénéité mais également le fait que la nature plus diverse des échantillons naturels (en comparaison aux échantillons de culture) ne compliquerait pas nécessairement la qualité des analyses de Δ_{47} .

Ces résultats suggèrent donc que l'ensemble des fractions carbonatées analysées de l'échantillon MD95-2038 (bulk, foraminifères planctoniques, fraction fine, *C. leptoporus*, Noelaerhabdaceae, micarbs) enregistrent le même Δ_{47} , donc *a priori* la même température isotopique. L'ensemble de ces observations semble donc valider l'hypothèse de départ faite dans le Chapitre 4.

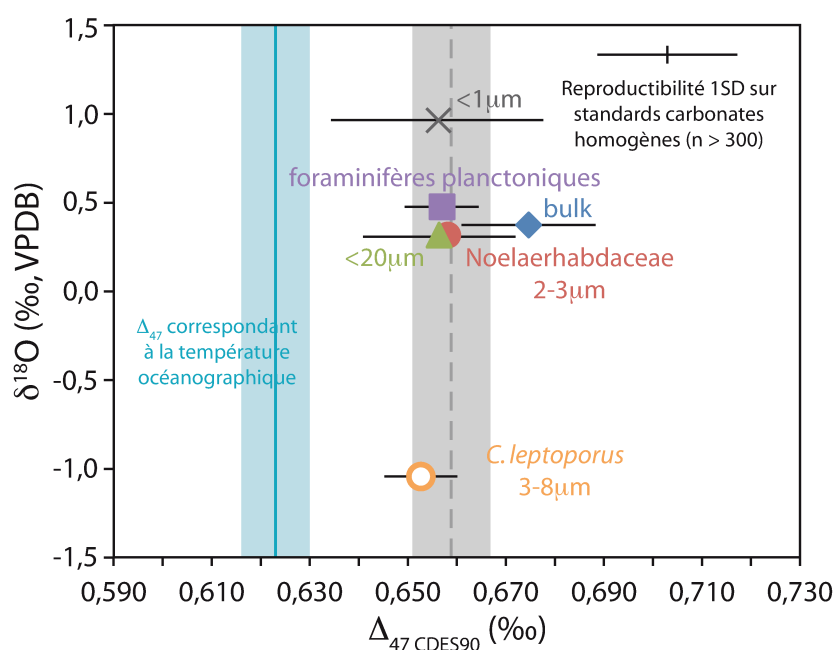


Figure 5. 7 : $\delta^{18}\text{O}$ en fonction du Δ_{47} pour les six échantillons analysés provenant de l'échantillon « core top » du site MD95-2038 localisé en Atlantique Nord (Figure 5. 2). Chaque point représente une moyenne d'au moins trois répliques. Les barres d'erreur en Δ_{47} représentent l'écart type (1SD) sur la moyenne des répliques de mesures ($3 \leq n \leq 5$). L'incertitude en $\delta^{18}\text{O}$ (1SD) est inférieure à la taille des points. La zone grisée représente la valeur moyenne de Δ_{47} ($\pm 1\text{SD}$) calculée pour toutes les fractions ($0,659 \pm 0,008\text{‰}$; 1SD correspondant à une température de $8,4 \pm 2,8\text{ °C}$ selon Bonifacie et al. 2017). La zone bleue représente le Δ_{47} attendu pour la température océanographique de ce site ($18,4 \pm 0,5\text{ °C}$) d'après la référence inorganique choisie (Bonifacie et al., 2017) $\Delta_{47} = 0,623 \pm 0,007\text{‰}$ (incertitude comprenant l'incertitude sur la température océanographique et sur la calibration).

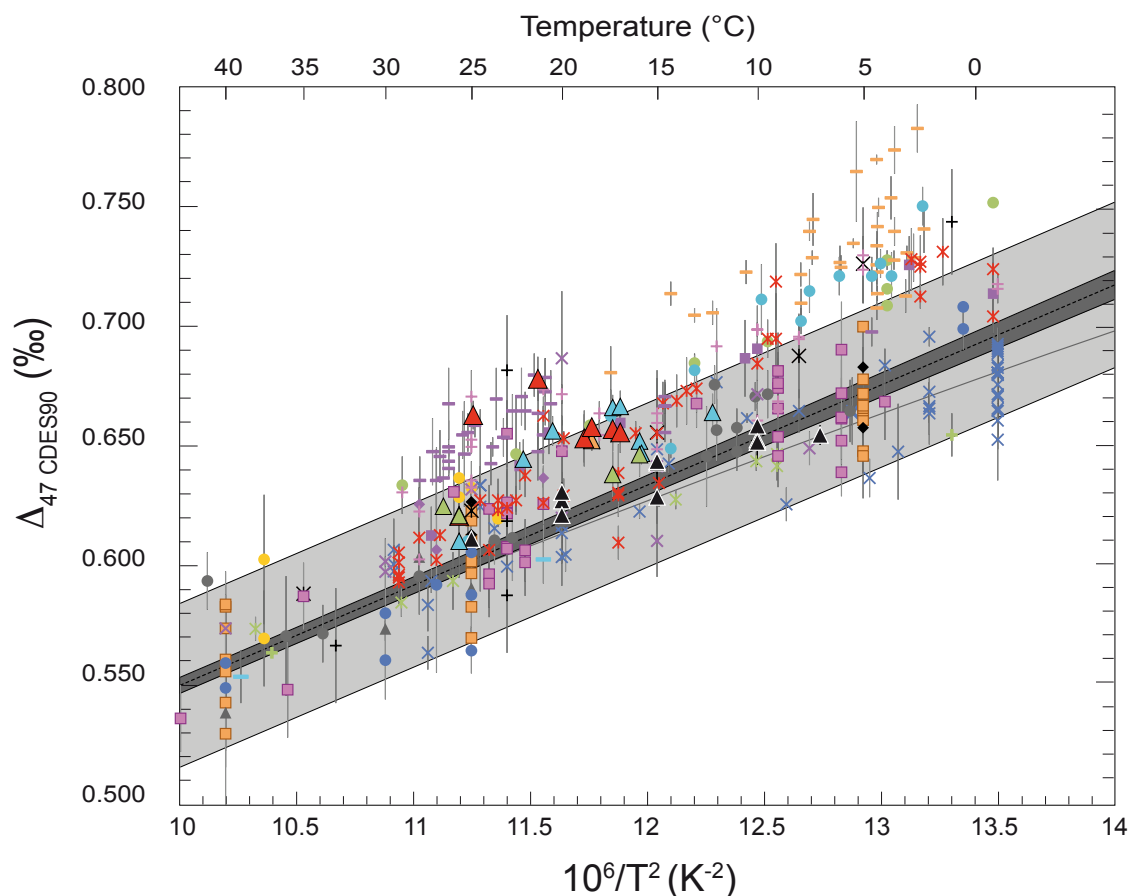
En parallèle, les différentes fractions ont donné des Δ_{47} statistiquement identiques avec une moyenne de $0,659\text{‰}$ calculée pour le total des 22 analyses. L'écart-type sur la

moyenne est de $\pm 0,008\text{‰}$ (1SD) alors que l'erreur standard est de $\pm 0.002\text{‰}$ (1SE). Cette valeur de Δ_{47} convertie en température est égale à $8,3 \pm 0.5$ (1S.E., $n=22$) alors que la température attendue est de $18,4 \pm 0,5$ °C. Nous avons testé si la calibration Δ_{47} -T utilisée ici pour convertir les données de Δ_{47} en température pouvait être la cause de cet écart de température. Cependant nous notons que parmi les calibrations publiées le plus récemment, aucune ne permet de réconcilier les températures Δ_{47} et les températures océanographiques (avec en moyenne par ordre croissant : 8°C ici calculées sur la base de Bonifacie et al., 2017 ; 10°C pour Kelson et al., 2017 ; 13°C pour Kele et al., 2015 et 14°C pour Kluge et al., 2015). Nous reviendrons largement par la suite sur cette différence entre les températures océanographiques et les températures obtenues à partir des données de Δ_{47} des core top des sédiments pélagiques analysés ici en discutant de la viabilité de plusieurs hypothèses incluant les effets des autres constituants des échantillons, incertitudes sur des températures océanographiques et modification du métabolisme des organismes en milieu naturel.

5.4 Discussion

Pour déterminer à quel point les Δ_{47} mesurés dans les différentes fractions à coccolithes des 13 échantillons étudiés reflètent leur température de précipitation, nous calculons les régressions linéaires $\Delta_{47}-1/T^2$ et comparons leur coefficient de corrélation. Pour ce calcul, nous avons pris en compte les incertitudes sur les données de Δ_{47} et sur la détermination des températures de calcification (incertitudes reportées Tableau 5. 2) suivant la méthode de Minster et al. (1979) modifiée depuis York (1969). Les régressions $\Delta_{47}-1/T^2$ pour les fractions *C. leptoporus* 5-8µm et 3-5µm ont des r^2 de 0,96 et 0,76 respectivement si ces fractions sont prises à part (ou $r^2 = 0,79$ si toutes les fractions *C. leptoporus* sont combinées), montrant une corrélation significative entre la température de calcification et le Δ_{47} enregistré par cette espèce. Le coefficient de corrélation entre le Δ_{47} des Noelaerhabdaceae et la température est beaucoup plus faible ($r^2 = 0,36$) suggérant que pour cette espèce, la température n'est pas le paramètre majeur déterminant l'enregistrement du Δ_{47} . Ainsi nous observons la même systématique en Δ_{47} que précédemment observée pour les $\delta^{18}\text{O}$ avec des corrélations entre température et $\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_{sw}$, qui sont relativement bonnes pour les fractions *C. leptoporus* (Candelier et al., 2013) et faibles pour la famille des Noelaerhabdaceae (Hermoso et al., 2015).

5.4.1 Comparaison des Δ_{47} des fractions enrichies en coccolithes avec les données de calibrations publiées



Modèle théorique

— Theoretical Δ_{47} CO₂ from calcite (Schauble 06 + Guo 09)

Carbonates inorganiques

- Calcites
Aragonites
- + Inorg. calc. (Ghosh 06)
 - × Inorg. calc. (Dennis & Schrag 10)
 - × Inorg. calc. (Zaenur 13)
 - Inorg. calc. (Tang 14)
 - ◆ Inorg. calc. + arag. (Defliese 15)
 - Travertine calc. + arag. (Kele 15)
 - Inorg. calc. (Kluge 15)
 - Inorg. calc. (Tripathi 15)
 - Inorg. calc. (Kelson 17)
- Sidérites — Inorg. siderite (Fernandez 14)
- Dolomites { ◆ Dolomite (Winkelstein 16)
▲ Dolomite (Bonifacie 17)

Calibration

Inter-laboratory Δ_{47} -T calibration with associated uncertainties (Bonifacie 17)

Carbonates biogéniques

- Foraminifères × Calc. + arag. foraminifera (Tripathi 10)
- Coraux { ● Calc. + arag. corals (Thiagarajan 11)
— Arag. corals (Saenger 12)
— Arag. corals (Spoonor 16)
- Mollusques { + Calc. + arag. mollusks (Eagle 13)
× Calc. + arag. mollusks & brachio. (Henkes 13)
- Brachiopodes { ● Calc. brachio. (Came 14)
- Bivalves { ■ Calc. + arag. bivalves (Douglas 14)
- Divers × Biogenic calc. various origins (Wacker 14)
- Bio-apatites + Apatite (Wacker 16)
- Coccolithes { ▲ Cultured coccoliths (Chap 3, Article 1)
▲ C. leptoporus 3-8μm
▲ C. leptoporus 5-8μm
▲ C. leptoporus 3-5μm
▲ Noelaerhabdaceae 2-3μm

Figure 5. 8 : Compilation des données publiées dans les calibrations $\Delta_{47} - 1/T^2$ avec les données obtenues dans cette étude sur les fractions enrichies en coccolithes des sédiments pélagiques (triangles colorés) et les coccolithes cultivés en laboratoire (triangles noirs). Les données sont représentées dans le référentiel CDES pour une température de digestion à 90°C. Toutes les données acquises à une autre température ont été transférées dans ce référentiel grâce aux facteurs de fractionnement déterminés par Defliese et al. (2015) : $\Delta_{25-90}^* = -0,082\text{‰}$, $\Delta_{70-90}^* = -0,020\text{‰}$ et $\Delta_{100-90}^* = +0,019\text{‰}$. La droite grise représente la référence pour un Δ_{47} à l'équilibre obtenue en ajoutant la valeur du fractionnement lors de la digestion à l'acide phosphorique $\Delta^* = 0,268\text{‰}$ (Guo et al., 2009) à la prédiction théorique Δ_{63} de la calcite (Schauble et al., 2006). La droite noire en pointillé représente la référence inorganique (Bonifacie et al., 2017) avec son intervalle de confiance à 95% pour la calibration en gris foncé et son intervalle de prédiction à 95% pour une valeur unique en gris clair. Les intervalles de confiance correspondent à des hyperboles calculées sur une gamme de température allant de -1 à 350°C ce qui explique que nous avons l'impression d'observer des droites sur notre gamme réduite en température.

Nous comparons tout d'abord les Δ_{47} obtenus ici pour les fractions enrichies en coccolithes des sédiments pélagiques (Tableau 5. 5) à l'ensemble des calibrations $\Delta_{47} - 1/T^2$ publiées (Figure 5. 8 ; . Nous focalisons plus particulièrement (Figure 5. 9) sur la comparaison avec les données des coccolithes cultivées en laboratoire (Katz et al., 2017, Chapitre 3), car ces données sont les plus proches en terme de type de carbonates (tous sont des coccolithes) et en terme de protocole d'analyse (puisqu'acquises dans le même laboratoire).

Sur les figures Figure 5. 8 et Figure 5. 9, nous observons que :

- les données de Δ_{47} des fractions enrichies en coccolithes sont incluses dans l'ensemble des données de Δ_{47} publiées (Figure 5. 8), i.e. on n'observe donc pas de couple $\Delta_{47} - T$ inédit.
- pour les fractions enrichies en *C. leptoporus* (triangles verts, bleus et oranges Figure 5. 8) tous les points sont compris dans le même champ que les carbonates inorganiques et/ou biogéniques considérés comme ne présentant pas d'effets vitaux.
- cependant deux de nos échantillons/fractions enrichies en Noelaerhabdaceae (triangles rouges dans la Figure 5. 8) se trouvent dans le champ défini par certains coraux connus comme présentant des effets vitaux en Δ_{47} (tirets violets et oranges Figure 5. 8 ; Saenger et al., 2012; Spooner et al., 2016).

Considérant la variabilité des Δ_{47} des coccolithes des fractions enrichies en *C. leptoporus* et Noelaerhabdaceae (toute granulométrie confondue, triangles verts, bleus, oranges et rouges), il est cependant remarquable que celle-ci reste inférieure à la variabilité

des données de Δ_{47} des brachiopodes et mollusques naturels (Henkes et al. 2013) ou encore à celle de certaines calcites inorganiques précipitées en laboratoire (par exemple Tang et al., 2014 ou Kelson et al., 2017) (Figure 5. 8). Ceci suggère que la variabilité observée sur les données de la littérature puisse être soit naturelle dans le cas des carbonates naturels uniquement (e.g., saisonnalité, effet vital, etc) soit résulter d'une mauvaise précision sur les données de Δ_{47} dans le cas des carbonates synthétiques et naturels (car *a priori* les calcites inorganiques devraient être relativement homogènes). Cependant, comme précédemment noté, les cultures en laboratoire des trois espèces différentes de coccolithes analysées dans notre laboratoire présentent une variabilité de leur Δ_{47} beaucoup plus restreinte pour une température donnée (triangle noirs sur Figure 5. 8 ; Katz et al., 2017, Chapitre 3). Ceci suggère que la variabilité observée des Δ_{47} des coccolithes des fractions enrichies des sédiments pélagiques reflèterait donc bien une caractéristique propre à ces échantillons. En parallèle, basé sur le fait que les Δ_{47} des fractions enrichies en Noelaerhabdaceae ne montrent pas de relation avec leurs températures de précipitation (et qu'ils se trouvent dans le champ défini par des carbonates présentant des effets vitaux en Δ_{47}), nous proposons que cette famille présente des effets vitaux en Δ_{47} , comme c'est le cas pour leur $\delta^{18}\text{O}$ (Hermoso et al., 2015). Nous tenterons d'en expliquer l'origine dans la suite de la discussion (partie 5.4.3.1).

Nous calculons pour chaque fraction à coccolithe séparée, le « $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ » (Tableau 5. 5 et Figure 5. 9) qui correspond à la différence entre le Δ_{47} mesuré sur les fractions enrichies en coccolithes et le Δ_{47} calculé en injectant la température océanographique de chaque site dans notre référence inorganique choisie (compatible avec la calibration obtenue sur les coccolithes cultivés en laboratoire). Plusieurs observations peuvent être mises en avant :

- l'ensemble des points se trouve au dessus de la référence inorganique et donc avec des $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ positifs (Tableau 5. 5 ; Figure 5. 9).
- la fraction *C. leptoporus* 5-8 μm présente des $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ compris entre +0,011 et +0,029‰ (Panel A, Figure 5. 9).
- la fraction plus fine de *C. leptoporus* 3-5 μm présente des Δ_{47} plus dispersés que ceux de *C. leptoporus* 5-8 μm , et des $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ globalement plus importants entre +0,011 et +0,040‰ (Panel B, Figure 5. 9).

- les Noelaerhabdaceae (2-3 μ m) montrent les $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ les plus extrêmes, avec des valeurs allant de +0,022 à +0,065‰ (Panel C, Figure 5. 9)
- il semblerait que plus les fractions présentent des granulométries fines, plus les données de Δ_{47} correspondantes montrent une déviation importante vis-à-vis des données de culture (Panel D, Figure 5. 9).

A titre de comparaison, les Δ_{47} d'autres fractions coccolithes obtenues récemment avec une méthode différente (centrifugation) à partir de sédiments plus anciens (datés de la fin du Miocène – début du Pliocène ; Drury et John, 2016) sont aussi représentés Panel D, Figure 5. 9. La température de précipitation de ces coccolithes a été estimée à partir du thermomètre $U^{k'}_{37}$, un proxy de température basé sur l'étude de molécules organiques, les alkenones. Comme dans notre étude, nous observons pour ces données une différence entre les Δ_{47} des différentes fractions et la référence inorganique, avec un $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ systématiquement positif, mais aussi une augmentation du $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ avec la diminution de la granulométrie (Panel D, Figure 5. 9). Le fait que les résultats soient cohérents entre ces deux études suggère que ces deux observations puissent représenter des caractéristiques générales de ce type d'échantillon.

Enfin, il est à noter que nous avons choisi d'utiliser différents symboles en fonction de l'océan de prélèvement des sédiments pélagiques sur la Figure 5. 9 (océan Atlantique nord et sud, océan Indien) dans le but de pouvoir identifier graphiquement si les $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ observés peuvent être liés à la provenance des échantillons.

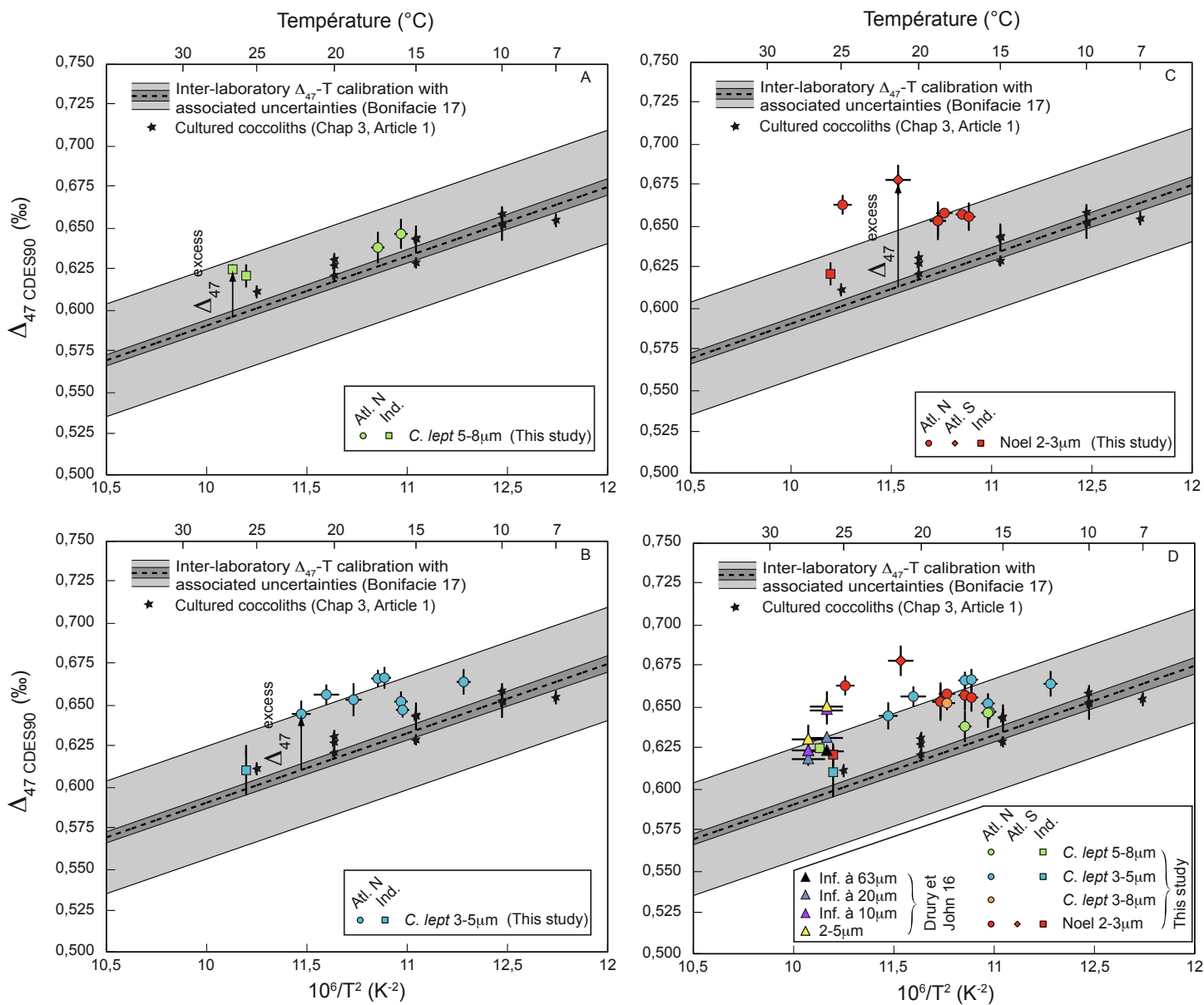


Figure 5. 9 : Relation entre le Δ_{47} des coccolithes (fractions enrichies provenant de sédiments pélagiques et données de spécimens cultivés en laboratoire) en fonction de la température supposée de croissance. Les données de Δ_{47} sont reportées dans le référentiel CDES90. Les données sont réparties en quatre panneaux pour une meilleure lisibilité (la même échelle est utilisée pour les quatre panneaux): A. Fractions enrichies en *C. leptoporus* 5-8 μ m ; B. Fractions enrichies en *C. leptoporus* 3-5 μ m ; C. Fractions enrichies en Noelaerhabdaceae 2-3 μ m ; D. l'ensemble des données de cette étude plus les données des fractions coccolithes de l'étude de Drury et John (2016). La droite noire en pointillé représente la référence inorganique (Bonifacie et al., 2017) avec son intervalle de confiance à 95% pour la calibration en gris foncé et son intervalle de prédiction à 95% pour une valeur unique en gris clair. Les barres d'erreur en x correspondent aux incertitudes sur la température de calcification (Tableau 5. 2). Les barres d'erreur en y correspondent à la « standard erreur » sur la moyenne des répliques selon la coutume de la communauté Δ_{47} (1SE ; Tableau 5. 5). Les flèches noires représentent le $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ pour quelques fractions (voir texte pour définition).

En résumé, nos fractions à coccolithes des sédiments pélagiques présentent des Δ_{47} inclus dans le champ décrit par les échantillons de la littérature et présentent, comme observé pour certains carbonates biogéniques ou inorganiques, des variations de Δ_{47} allant jusqu'à 62 ppm pour une température donnée (Figure 5. 8). Cependant les Δ_{47} des coccolithes des sédiments pélagiques sont systématiquement plus élevés que ceux cultivés en laboratoire (Katz et al., 2017) ou que la référence inorganique (la calibration universelle inter-laboratoire récemment proposée : [Eq. 3] de (Bonifacie et al., 2017)). Nous notons également que les Δ_{47} enregistrés par les coccolithes semblent dépendre des espèces (avec les Noelaerhabdaceae montrant des $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ généralement supérieurs aux *C. leptoporus*) mais également du diamètre des coccolithes (avec un $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ généralement augmentant avec une diminution de la taille des coccolithes au sein des mêmes espèces mais aussi inter-espèce).

Dans la suite de ce chapitre, nous allons discuter de plusieurs hypothèses qui pourraient expliquer ces $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ systématiquement positifs observés dans les fractions enrichies en *C. leptoporus* et en Noelaerhabdaceae. Pour cela, nous envisageons plusieurs hypothèses allant des biais sur les données de Δ_{47} (e.g., due à la présence de matière organique, d'argile, ou d'autres carbonates) ou sur l'estimation des températures océanographiques (e.g., variations saisonnières de la température, profondeur de calcification) à l'influence de paramètres environnementaux sur les métabolismes (e.g., l'intensité lumineuse, les concentrations en nutriments). [L'hypothèse d'une « mauvaise référence inorganique » est rejetée car quelle que soit la référence inorganique choisie, l'écart entre les coccolithes cultivés en laboratoire et les coccolithes des sédiments pélagiques ne changera pas].

5.4.2 Potentiels biais sur les données de Δ_{47} ou les estimations des températures océanographiques

Ici, nous postulons que les écarts observés entre les Δ_{47} des fractions enrichies en coccolithes et la référence inorganique ($=\Delta_{47}^{\text{excess}}$) ou encore les données obtenues sur les coccolithes cultivés en laboratoire reposent autant sur la « validité / représentativité » des données de Δ_{47} acquises que sur la température attribuée à chaque site d'échantillonnage. Nous allons dans cette partie discuter des différentes hypothèses pouvant conduire à des erreurs sur ces deux paramètres, le Δ_{47} en premier puis la température en deuxième.

5.4.2.1 Représentativité des données de Δ_{47}

Dans cette partie, nous allons discuter l'impact potentiel du mélange de différents composants carbonatés, de la matière organique et des argiles, composants carbonatés (autres que les coccolithes), présents dans les échantillons, et qui pourraient interférer avec le signal Δ_{47} porté par les coccolithes. En effet, si ces autres composants réagissent lors de la digestion à l'acide phosphorique (en produisant du CO_2 , ou d'autres composants pouvant réagir avec le CO_2 ou encore pouvant interféré sur les masses 44 à 47 sur lesquelles les données de Δ_{47} sont acquises), le Δ_{47} mesuré pourrait être différent du Δ_{47} des coccolithes. Enfin, nous ré-estimerons si les dernières recommandations pour la correction des abondances de ^{17}O (Brand et al., 2010; Daëron et al., 2016; Schauer et al., 2016) affectent significativement les Δ_{47} obtenus dans cette étude.

A. Effets sur le Δ_{47} du mélange entre différents types de carbonates ayant des Δ_{47} identiques mais des $\delta^{13}\text{C}$ et des $\delta^{18}\text{O}$ différents

Pour rappel, lors du mélange de deux carbonates de compositions isotopiques différentes, les $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ finaux dépendent d'une loi de mélange classique prenant en compte les compositions isotopiques et les proportions massiques de chacun des carbonates mélangés (Chapitre 1, Partie 1.4.5). Dans le cas du Δ_{47} , le calcul est complexe et doit prendre en compte le fait que la référence utilisée (la distribution aléatoire) n'est pas un espace plan, mais une surface courbe (Eiler, 2007). Les détails sur les surestimations ou les sous-estimations du Δ_{47} lors d'un mélange sont donnés Partie 1.4.5. L'information

importante à retenir est que même si deux carbonates ont les mêmes Δ_{47} , leur mélange peut donner un Δ_{47} (appelé $\Delta_{47\text{Modèle}}$) significativement différent (inférieur ou supérieur) du $\Delta_{47\text{Linéaire}}$, en fonction de leurs $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ respectifs [Nous testerons dans la partie B le cas d'un mélange entre des composants avec différents Δ_{47}]. L'écart entre le $\Delta_{47\text{Modèle}}$ et le $\Delta_{47\text{Linéaire}}$ est appelé Γ_{47} (Partie 1.4.5).

Les fractions obtenues sont enrichies en certaines espèces de coccolithes mais elles peuvent également contenir des micarbs (i.e. des microparticules de carbonates d'origine non identifiée ; Minoletti et al., 2009), d'autres espèces de coccolithes et des débris de foraminifères, ces carbonates ayant différents $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ (Figure 5. 8). Nous allons donc tester l'impact potentiel du mélange entre les coccolithes et (a) les micarbs, (b) différentes espèces de coccolithes, et enfin (c) les foraminifères. Pour cela, nous avons pris comme exemple l'échantillon MD95-2038, échantillon pour lequel nous connaissons les compositions isotopiques de la fraction enrichie en micarb (inférieur à $1\mu\text{m}$) et des foraminifères en plus des fractions enrichies en *C. leptoporus* ($3\text{--}8\mu\text{m}$) et Noelaerhabdaceae ($2\text{--}3\mu\text{m}$) (Tableau 5. 6). Cet exemple est parfait puisque nous avons montré que ces différents carbonates possèdent des $\delta^{13}\text{C}$ et des $\delta^{18}\text{O}$ différents (Figure 5. 8) mais des Δ_{47} comparables (Figure 5. 8). Nous faisons le choix de faire les calculs pour un mélange en proportion équivalente (50:50) entre les deux pôles car les effets du mélange y sont maximum (Partie 1.2.5), et représentent donc des cas hypothétiques extrêmes.

(a) Nous pourrions envisager que l'augmentation du $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ avec la diminution de la granulométrie soit due à une augmentation de la proportion de micarbs dans les fractions les plus fines. Pour un mélange entre 50% de *C. leptoporus* et 50% de micarb, nous calculons un $\Delta_{47\text{Modèle}}$ de 0,751‰, au lieu d'un $\Delta_{47\text{Linéaire}}$ de 0,748‰ ; soit une différence $\Gamma_{47} = +0,003\text{‰}$. Pour un mélange entre 50% de Noelaerhabdaceae et 50% de micarb, nous obtenons un $\Delta_{47\text{Modèle}}$ et un $\Delta_{47\text{Linéaire}}$ de 0,751‰ ; soit un $\Gamma_{47} = 0\text{‰}$. La présence de micarb n'induirait donc pas de biais significatifs sur les Δ_{47} mesurés (i.e. $\Gamma_{47} \text{ max} = +0,003\text{‰}$ pour des reproductibilités externes sur nos standard carbonates de 0,014‰). De plus, la technique de micro-séparation permet d'éliminer les micarbs de l'ensemble des fractions enrichies en *C. leptoporus* et leur abondance reste très faible dans les fractions enrichies en Noelaerhabdaceae. Ces deux éléments nous permettent d'éliminer cette possibilité.

(b) Les écarts de $\delta^{18}\text{O}$ et de $\delta^{13}\text{C}$ entre les espèces *C. leptoporus* et Noelaerhabdaceae sont inférieurs aux écarts entre *C. leptoporus* et le micarb (Tableau 5. 6 ; Figure 5. 8). Le Γ_{47} potentiel dû à un mélange entre *C. leptoporus* et les

Noelaerhabdaceae devrait donc également être non détectable. Sachant que ce sont les familles de coccolithes qui présentent les compositions isotopiques les plus extrêmes (Hermoso, 2014), un mélange entre plusieurs autres espèces de coccolithes n'aurait donc pas de conséquence sur les Δ_{47} mesurés.

(c) Les foraminifères ont un $\delta^{18}\text{O}$ et un $\delta^{13}\text{C}$ très proche des Noelaerhabdaceae (Figure 5. 8). Par conséquent, un mélange entre *C. leptoporus* et foraminifères ou Noelaerhabdaceae et foraminifères n'aurait donc pas davantage de conséquence sur les Δ_{47} mesurés.

En conclusion, les compositions isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$) des divers composants carbonatés de nos échantillons ne peuvent pas influencer sur les Δ_{47} mesurés (ou expliquer les $\Delta_{47}^{\text{excess}}$) des fractions enrichies en coccolithes.

B. Puretés des fractions enrichies en coccolithes : effets du mélange de carbonates avec différents Δ_{47}

Sur l'échantillon MD95-2038 que nous avons étudié en détail, les différentes fractions carbonatées enregistrent des Δ_{47} comparables (Figure 5. 8). Cependant, il est possible que ce ne soit pas le cas pour l'ensemble des échantillons. Nous émettons cette hypothèse car les $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ calculés pour les fractions enrichies en Noelaerhabdaceae sont en moyenne supérieurs aux $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ calculés pour les fractions enrichies en *C. leptoporus* (Tableau 5. 5 ; Figure 5. 9). Dans le cas d'un mélange entre des carbonates possédant des Δ_{47} différents, le Δ_{47} du mélange dépendra uniquement des Δ_{47} et des proportions de chacun des carbonates, puisque nous avons discuté dans la partie précédente que les effets non linéaires dus aux $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ sur le Δ_{47} étaient ici non significatifs).

Nous avons remarqué précédemment (partie 5.4.1) que plus la granulométrie des fractions coccolithes diminue, plus les $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ augmentent. En conséquence, les $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ des fractions *C. leptoporus* pourraient résulter d'une contamination par les espèces de Noelaerhabdaceae plus petites. Cependant, la quantité de Noelaerhabdaceae (ainsi que la quantité de foraminifère ou bien d'autres espèces de coccolithes) présente dans les fractions n'a pas été quantifiée (Tableau 5. 3), il est donc difficile de tester cette hypothèse. Quantitativement, nous avons pu déterminer que les $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ des fractions enrichies en *C. leptoporus* ne sont pas liés à :

- la concentration en carbonate des échantillons
- au pourcentage de *C. leptoporus* parmi la fraction carbonatée
- au pourcentage de *C. leptoporus* sur la masse totale de l'échantillon.

Maintenant, si nous réalisons un calcul de mélange dans les plus mauvaises conditions : uniquement 50% de *C. leptoporus* (% minimum observé sur les fractions Tableau 5. 3) avec un Δ_{47} correspondant à la référence inorganique ($(\Delta_{47}^{\text{excess}} = 0\text{‰})$) et 50% de Noelaerhabdaceae avec un Δ_{47} supérieur à la référence inorganique de +0,065‰ ($\Delta_{47}^{\text{excess}}$ le plus élevé enregistré ; Tableau 5. 5). Pour ces conditions, le $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ mesuré pour ce mélange serait alors de +0,032‰ ce qui est compatible avec certaines de nos données de *C. leptoporus*. L'hypothèse d'une contamination des fractions *C. leptoporus* par les Noelaerhabdaceae pourrait donc être réaliste et il serait utile de quantifier les pourcentages de Noelaerhabdaceae présents dans les différentes fractions pour pouvoir estimer leur influence réelle sur le Δ_{47} . Ce travail sera cependant difficile à mener jusqu'au bout car les fractions possèdent également d'autres espèces de coccolithes, dont nous ne connaissons pas la composition isotopique en Δ_{47} . Quoi qu'il en soit, en attendant de confirmer ou de réfuter cette hypothèse, il serait plus prudent de privilégier les fractions 5-8µm.

C. Potentiel impact de la présence de matière organique dans les échantillons analysés

Les échantillons comprennent une part, non quantifiable et non analysable isotopiquement parlant, de matière organique visible au microscope optique. La matière organique peut avoir différentes origines et pourrait aboutir à une augmentation ou diminution du Δ_{47} . Il est admis que la présence de matière organique doit être visible sur les données de Δ_{48} (un échantillon contaminé aura-il un $\Delta_{48}^{\text{excess}}$ très positif, voir chapitre 2, partie 2.1.4). Nous avons cherché à déceler une possible influence de la matière organique sur le Δ_{47} mesuré avec trois tests : l'oxydation de la matière organique par H_2O_2 , l'oxydation de la matière organique au four à plasma et une analyse du $\Delta_{48}^{\text{excess}}$. Les descriptions des tests et le détail des résultats sont donnés en Annexe 1 et 2 et ne sont que brièvement résumés ici.

Pour les échantillons traités à H_2O_2 , nous observons que la moitié des échantillons présente des valeurs de Δ_{47} significativement différentes avant et après traitement mais que l'autre moitié non (Figure 5. 10). Dans trois cas, le $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ augmente (de +0,015‰ à

+0,029‰) et dans un cas il diminue (de -0,031‰). Cependant, l'autre moitié des échantillons ne montre pas de différence entre les Δ_{47} mesurés avant et après traitement.

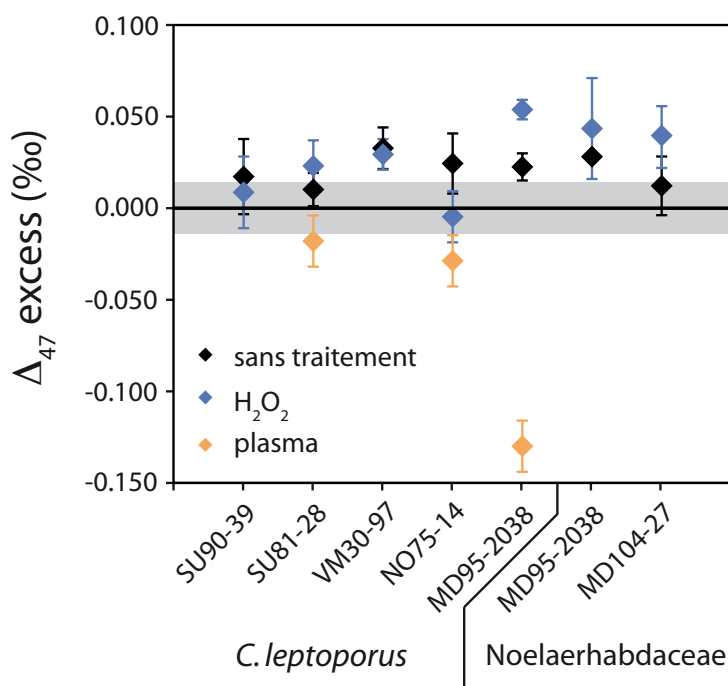


Figure 5. 10 : Ecart entre le Δ_{47} mesuré et le Δ_{47} attendu calculé d'après la température océanographique et la référence inorganique (Δ_{47}^{excess}) pour chacun des échantillons utilisés lors des tests d'oxydation de la matière organique. Les cinq fractions enrichies en *C. leptoporus* sont à gauche et les deux fractions enrichies en Noelaerhabdaceae à droite. La zone grise représente la reproductibilité à long terme des mesures de Δ_{47} dans notre laboratoire ($\pm 0,014\text{‰}$; 1SD). Le détail des valeurs représentées sont données en Annexe 1. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart type calculé sur la moyenne des réplicas de mesure de Δ_{47} ($\pm 1SD$). Cependant, lorsqu'aucun réplicas n'a été mesuré, une erreur de 0,014‰ est attribuée.

Dans le cas du four à plasma, bien que les résultats soient variables, les Δ_{47} obtenus après passage au four sont toujours inférieurs aux Δ_{47} sans traitement mais également inférieurs (parfois très largement) aux Δ_{47} prédit par la référence inorganique (i.e. $\Delta_{47}^{excess} < 0$; Figure 5. 10). Ceci suggère une rééquilibration des liaisons $^{13}C-^{18}O$ dans le four par diffusion à l'état solide. A cause de la grande variabilité des premiers résultats obtenus sur seulement trois fractions démontrant, non seulement un changement significatif du Δ_{47} , mais aussi une mauvaise reproductibilité de ces changements (i.e., caractère « incontrôlable »), nous n'avons pas poursuivi l'utilisation du four à plasma.

Enfin, comme décrit dans le chapitre 2, les mesures de Δ_{48} servent d'indicateur pour détecter d'éventuelles pollutions (Chapitre 2). Une contamination des échantillons devrait théoriquement se traduire par des Δ_{48}^{excess} élevés. Dans cette étude, quelques échantillons

analysés présentent des $\Delta_{48}^{\text{excess}}$ élevés (16 analyses sur 119 au total), mais aucune corrélation entre le $\Delta_{48}^{\text{excess}}$ et le $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ n'est observée (voir Annexe 2).

En conclusion, ces trois tests ne permettent pas de souligner que la matière organique aboutit aux $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ mesurés dans les sédiments pélagiques.

D. Potentiel impact des autres constituants non carbonatés

Ici, nous testons l'hypothèse que les autres constituants non carbonatés présents dans nos échantillons puissent impacter les mesures de Δ_{47} . Nous avons tout d'abord entrepris des tests spécifiques en mélangeant un standard carbonate avec un sédiment marin très riche en argiles (tests décrits en Annexe 1). Ces tests n'ont pas été concluants notamment car les sédiments mélangés avec le standard étaient différents des sédiments typiques des échantillons de sédiments pélagiques, mais aussi car les mesures ont été « polluées » (voir Annexe 1). Nous pensons cependant que l'hypothèse que les constituants non carbonatés présents dans les échantillons de sédiments pélagiques puissent impacter les mesures de Δ_{47} de ces échantillons est peu probable. En effet la fraction contenant des foraminifères planctoniques de l'échantillon MD95-2038 enregistre le même Δ_{47} que les deux fractions coccolithes du même échantillon (Tableau 5. 6 ; Figure 5. 7) alors que la fraction foraminifères planctoniques ne contient rien d'autre que du carbonate (i.e. [carb] = 100% ; Tableau 5. 6). En effet, elle a été préparée à partir d'un piquage de foraminifères sous loupe binoculaire et les foraminifères ont ensuite été nettoyés au méthanol.

E. Test de l'impact de la correction des abondances de ^{17}O sur les données de Δ_{47}

Récemment, deux études ont montré que les corrections des abondances du ^{17}O choisies pouvaient avoir un impact significatif, dans certaines conditions, sur les calculs des Δ_{47} (Daëron et al., 2016; Schauer et al., 2016). En effet, dans les spectromètres de masse actuels, le ^{17}O ($^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$) ne peut pas être séparé du $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ (interférence isobare) puisque tous deux sont collectés à $m/z = 45$. Une correction est réalisée lors du calcul du $\delta^{13}\text{C}$ pour prendre en compte les interférences du ^{17}O sur la masse 45 (Santrock et al., 1985; Brand et al., 2010). La détermination du $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 de l'échantillon va avoir un impact sur le calcul du $\Delta_{47}^{\text{stochastique}}$ et donc *in fine*, sur le Δ_{47} de l'échantillon. Nous

avons testé l'effet de ces corrections (Santrock versus Brand) sur nos échantillons (Figure 5. 11). Nous observons que, quel que soit le type de correction appliquée, les valeurs absolues de Δ_{47} ne changent que très peu (maximum de 11ppm et en moyenne de 3ppm) et ne sont pas systématiques (augmentation ou diminution du Δ_{47}). Plus important, les différences entre coccolithes cultivés en laboratoire et les fractions enrichies en coccolithes des sédiments pélagiques ($\Delta_{47}^{\text{excess}}$) persistent tout comme les différences entre *C. leptoporus* et Noelaerhabdaceae persistent.

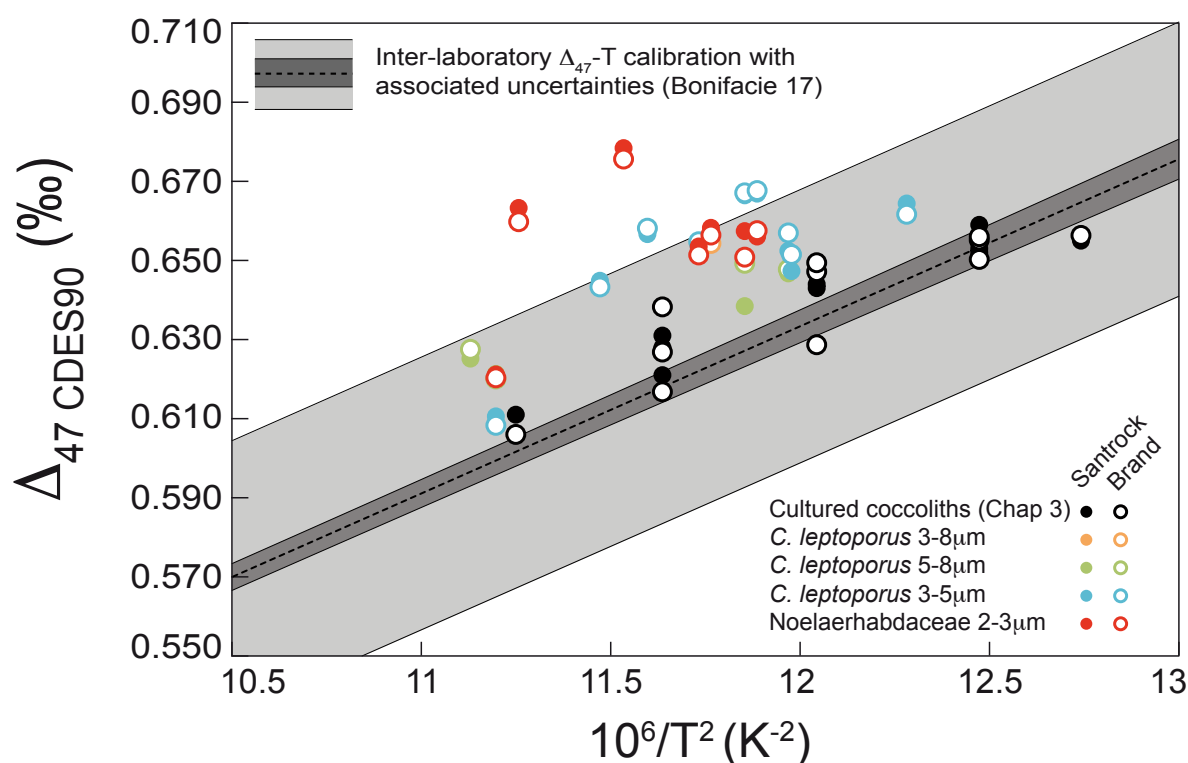


Figure 5. 11 : Comparaison des Δ_{47} mesurés sur les coccolithes (cultivés en laboratoire ou venant des sédiments pélagiques) en fonction du type de corrections appliquées pour prendre en compte l'effet du ^{17}O sur les mesures de $\delta^{13}\text{C}$ (Santrock et al., 1985; Brand et al., 2010).

5.4.2.2 Incertitude sur la température de calcification

La température est un paramètre *a priori* « facile » à déterminer grâce aux compilations existantes de données océanographiques (LeGrande et Schmidt, 2006; Locarnini et al., 2010). Cependant, tout auteur ne fait pas exactement les mêmes choix quant à sa détermination. En effet, pour connaître la température de calcification des biocarbonates, il est possible de considérer la température moyenne annuelle ou bien de

pondérer la température en fonction des périodes de production des biominéraux étudiés si celles-ci sont connues. Ces températures varieront en fonction des espèces, et de la profondeur où elles se développent dans la couche de mélange. Tous ces choix ne sont pas évidents à faire car les informations exactes sur les lieux de vies de chaque espèce dans chaque région du monde sont le plus souvent inconnues (Partie A). Pour cela, nous tentons ici d'estimer l'erreur que nous pouvons faire en prenant la température moyenne annuelle (Partie A) et également moyennée sur l'ensemble de la couche limite de surface (Partie B). Enfin, nous déterminons si un mélange de coccolithes ayant calcifié à différentes périodes de l'année peut biaiser le Δ_{47} mesuré dans les fractions enrichies en coccolithes (Partie C).

A. Erreur possible en prenant la température moyenne annuelle

Des études montrent une productivité primaire variable en fonction des saisons et de la localisation, c'est à dire des courants, vents, températures, nutriments, etc, et des espèces (Broerse et al., 2000a pour l'Atlantique nord ; Broerse et al., 2000b pour l'upwelling au large de la Somalie ; Ziveri et al., 1995 pour l'upwelling au sud de la Californie ; Ziveri et Thunell, 2000 pour le golf de la Californie). Nous allons donc considérer les incertitudes en température en fonction des lieux de prélèvement des échantillons.

Huit de nos échantillons sont localisés en Atlantique Nord, autour des deux localisations analysées dans Broerse et al. (2000a) (site subtropical : 34°N 21°W et site tempéré : 48°N 21°W). Leur étude est réalisée grâce à des pièges à sédiments placés à 1000m de profondeur et avec des prélèvements effectués environ toutes les deux semaines pendant un an. Pour ces deux sites, les auteurs observent une production saisonnière des coccolithophoridés : de janvier à avril pour le site subtropical et de mars à juin pour le site tempéré. Deux espèces de coccolithophoridés sont communes entre cette étude et la notre : *E. huxleyi* (famille des Noelaerhabdaceae) et *C. leptoporus*. Ces deux espèces présentent la même variabilité saisonnière dans l'étude de Broerse et al. (2000a). La température moyenne annuelle pour le site subtropical est de 20,0°C tandis que la température moyenne sur les 4 mois de productivité primaire est de 17,4°C soit un écart 2,7°C. La température moyenne annuelle pour le site tempéré est de 14,1°C tandis que la température moyenne sur les 4 mois de productivité primaire est de 12,8°C soit un écart 1,4°C. En conséquence,

d'après cette étude, nous surestimons la température de croissance des coccolithophoridés en Atlantique Nord en prenant la moyenne annuelle, surestimation pouvant atteindre 2,7°C.

Une autre approche utilisée par Hermoso et al. (2015) et explicitée dans Muller et al. (1998) consiste à pondérer la température moyenne de chaque mois soit par la quantité de chlorophylle produite, soit par la quantité de carbonate présente dans les eaux de surface. Quatre des sites présents dans l'étude de Hermoso et al. (2015) sont localisés en Atlantique Nord. En moyenne, prendre la température moyenne annuelle sous-estimerait la température réelle de calcification de 0,1°C par rapport à la température pondérée par la production de chlorophylle mais surestimerait la température de 0,5°C par rapport à la température pondérée de la quantité de calcite.

Dans le cas de l'Atlantique Nord, la correction à apporter sur la température moyenne annuelle ne fait pas consensus sachant que l'erreur peut atteindre 2,7°C d'après l'étude de Broerse et al. (2000a) mais se limite à 0,5°C selon les théories de Muller et al. (1998).

Broerse et al. (2000b) a réalisé une étude similaire au large de la Somalie dans une région où se trouvent deux autres de nos sites d'échantillonnage. Ils observent deux épisodes de production liée aux deux épisodes de mousson, cette région montre donc également un pic de productivité primaire saisonnière. Ce pic de production de l'espèce *C. leptoporus* est décalé d'un mois et demi par rapport au pic des espèces *G. oceanica* et *E. huxleyi* (les deux espèces de la famille des Noelaerhabdaceae). Ce décalage signifie que la température moyenne de calcification à considérer est différente en fonction des espèces dans cette région. Malheureusement, cette étude n'a pas réalisé un suivi sur une année entière (uniquement neuf mois) ce que ne permet pas d'estimer précisément l'erreur réalisée en prenant la température moyenne annuelle.

Deux autres localisations ont été évaluées par Hermoso et al. (2015). Une dans l'océan indien à l'est de la Somalie où choisir la température moyenne annuelle surestimerait la température de 0,2°C en comparaison avec la température pondérée de la production de chlorophylle ou de calcite. La dernière se trouve en Atlantique sud où prendre la température moyenne annuelle sous-estimerait la température de 0,8°C en comparaison avec la température pondérée de la production calcite et de 0,4°C pour la chlorophylle.

En conclusion, estimer la température moyenne de calcification est loin d'être trivial. Il semble nécessaire de faire du cas par cas, aussi bien pour la localisation géographique (un ou plusieurs épisodes de productivité, époque de productivité variable) que pour le type d'espèce (pic de production similaire ou différent des différentes espèces en fonction de la localisation). Peu d'études traitent de ce sujet et elles ne couvrent pas toutes nos régions d'étude. De plus, toutes les techniques utilisées pour estimer les variabilités saisonnières de productivité primaire ne donnent pas les mêmes résultats. Dans notre cas, il est donc difficile de faire une estimation précise de l'erreur faite en prenant la température moyenne actuelle. Cette incertitude pourrait expliquer une partie de l'erreur observée sur nos données (max 2,7°C d'après Broerse et al., 2000a) mais elle ne peut pas en être l'unique cause, il est donc nécessaire d'envisager d'autres sources d'incertitude.

B. Erreur possible en prenant la température moyenne sur la couche de mélange

Dans leur étude, Hermoso et al. (2015) a reporté pour chacun des sites étudiés les températures au sommet, au centre et à la base, les températures moyennes sur l'ensemble de la couche de mélange. Les écarts de température entre le sommet et la base sont compris entre 0,6 et 2,1°C. Si les coccolithes calcifient au sommet ou à la base de cette couche de mélange nous pouvons au maximum, faire une erreur de $\pm 1^\circ\text{C}$. Convertis en Δ_{47} , une incertitude de 1°C correspond à une incertitude de 0,003‰ donc cette incertitude est largement inférieure à notre reproductibilité externe (0,014‰) et ne pourra pas être identifiée. De plus, la couche de mélange est considérée comme homogène du point de vue de la répartition verticale des coccolithophoridés au sein de cette couche, il est donc cohérent de prendre la température moyenne.

C. Calcul du possible biais sur le Δ_{47} résultant du mélange entre des coccolithes calcifiant à différentes saisons

Les coccolithophoridés peuvent calcifier à différentes périodes de l'année en fonction des espèces, des latitudes et de la mise en place de conditions particulières comme les upwelling saisonniers (Ziveri et al., 1995; A. T. C. Broerse et al., 2000; A. T. C. Broerse et al., 2000; Ziveri et Thunell, 2000). Les $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47} des coccolithes formés

vont en conséquence varier en fonction de la température et du $\delta^{18}\text{O}$ des eaux de surface au cours de l'année. Dans l'archive sédimentaire, ces différents coccolithes sont mélangés. Nous souhaitons vérifier si le fait d'avoir un mélange de coccolithes d'une même espèce mais ayant des compositions isotopiques différentes liées à la période de calcification peut créer un biais, comme testé précédemment pour des mélanges entre différents biocarbonates.

Nous avons pris comme exemple l'échantillon VM0408 (température moyenne annuelle = $18,8^\circ\text{C}$; $\delta^{18}\text{O}_c = -1,179\text{‰}$; $\delta^{13}\text{C}_c = -1,786\text{‰}$; Tableau 5. 5). Nous avons modélisé les compositions isotopiques qui résulteraient de variations annuelles de température de 10°C , de $\delta^{13}\text{C}_c$ de 1‰ et de $\delta^{18}\text{O}_c$ de 3‰ . Les paramètres utilisés pour ce calcul sont listés dans le Tableau 5. 7. Ce « biais » étant maximum pour un mélange contenant 50% de chacun des deux carbonates différents, nous avons considéré que 50% des coccolithes avaient précipité en hiver (carbonates 1) et 50% en été (carbonate 2). Dans ces conditions, nous calculons un $\Delta_{47\text{Mélange}}$ de $0,623\text{‰}$ soit un Γ_{47} de $+0,001\text{‰}$ puisque le Δ_{47} correspondant à une température de $18,8^\circ\text{C}$ est de $0,622\text{‰}$ (calculé avec l'Eq. 3 de Bonifacie et al. 2017). Comme pour les cas précédents, cette différence n'est pas significative (i.e. reproductibilité externe de nos mesures de $\Delta_{47} = \pm 0,014\text{‰}$) et ne peut donc pas expliquer l'écart observé avec la référence inorganique pour cet échantillon ($\Delta_{47}^{\text{excess}} = +0,029\text{‰}$ pour la fraction *C. leptoporus* et $+0,035\text{‰}$ pour la fraction Noelaerhabdaceae).

En conclusion, même si les coccolithes précipitent sous différentes conditions de température, les $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ n'auront pas d'impact significatif sur la valeur de Δ_{47} . Ainsi, considérer les coccolithes comme ayant tous précipités à la température moyenne annuelle est une simplification justifiée.

	Carbonate 1	Carbonate 2
Température ($^\circ\text{C}$)	13,8	23,8
Δ_{47} (‰, calculé avec la calibration inter-laboratoires)	0,639	0,605
$\delta^{18}\text{O}_c$ (‰, V-PDB)	0,379	-2,679
$\delta^{13}\text{C}_c$ (‰, V-PDB)	-1,386	-2,386

Tableau 5. 7 : Températures et compositions isotopiques estimées ($\delta^{13}\text{C}_c$, $\delta^{18}\text{O}_c$ et Δ_{47}) pour des coccolithes formés en hiver (Carbonate 1) et en été (Carbonate 2) sur le site VM04-08.

Résumé de la partie « Potentiels biais sur les Δ_{47} et les températures océanographiques »

Des cinq causes « analytiques » envisagées dans cette partie pour expliquer les différences de Δ_{47} entre les cultures et les sédiments pélagiques (perturbation des mesures par la présence de matière organique ou d'argiles, mélange de différents types de carbonate, ou paramètres de correction du ^{17}O utilisés dans le traitement des données), l'hypothèse d'une contamination des *C. leptoporus* par les Noelaerhabdaceae nous semblent à approfondir. En parallèle, nous avons estimé une incertitude maximum de 2°C pour la moyenne annuelle et de 1°C pour la moyenne sur la profondeur de la couche de mélange. Ces incertitudes sont cependant à moduler puisque les $\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ de l'espèce *C. leptoporus* sont cohérents avec les températures océanographiques utilisées (Candelier et al., 2013) montrant que les erreurs potentielles faites sur les températures océanographiques ne peuvent qu'être faibles. De plus, ces incertitudes restent toujours insuffisantes pour expliquer les $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ observés.

5.4.3 Hypothèses environnementales

Nous discutons ici de la possibilité d'un impact des différents paramètres environnementaux (la température, le $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$, la salinité, la concentration en oxygène, phosphate, nitrate, silicate et DIC (TCO_2) et enfin l'alcalinité (TALK)) sur les $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ observés pour les fractions enrichies en coccolithes des sédiments pélagiques. Notamment, nous avons cherché si un lien existait entre les $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ observés et les paramètres suivants :

- la température de la couche de mélange. Certes, le $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ est calculé pour être indépendant de la température de précipitation du carbonate (pour rappel, $\Delta_{47}^{\text{excess}} = \Delta_{47}^{\text{mesuré}} - \Delta_{47}^{\text{attendu avec la référence inorganique}}$), signifiant que l'impact « connu » de la température sur le fractionnement isotopique lors de la précipitation a déjà été pris en compte. Il est cependant possible que la température joue sur d'autres paramètres qui, à leurs tours, peuvent jouer sur le Δ_{47} enregistré (détails dans la discussion).
- $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$, salinité et température de la couche de mélange, trois paramètres liés. Bien que le Δ_{47} ne semble pas dépendre du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (Ghosh et al., 2006a; Katz et al., 2017) et de la salinité du fluide à partir duquel le carbonate a précipité (Kluge et John, 2015), il reste important de vérifier que cela soit également vrai dans le contexte de notre étude.

- le taux de croissance qui peut être modifié par la concentration en nutriments (phosphate, nitrate, silicate), en DIC (TCO_2), par l'alcalinité et l'intensité lumineuse. En effet, si l'algue dispose de ces molécules en excès ou si au contraire, la cellule est « stressée », son métabolisme sera différent.
- $\delta^{18}\text{O}_c$, $\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$, $\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_{\text{inorg}}$ (l'effet vital en oxygène) et le $\delta^{13}\text{C}$ des coccolithes car ces paramètres sont étudiés par ailleurs dans la littérature et pourraient nous aider à interpréter les données de Δ_{47} (et inversement)

Contrairement aux isotopes de l'oxygène pour lesquels nous pouvons obtenir le $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ et donc calculer l'effet vital en oxygène ($\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_{\text{inorg}}$), nous ne pouvons calculer l'effet vital en carbone car nous ne connaissons pas le $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ pour les différents sites de prélèvement. En effet, la base de données disponible pour le $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ des océans est insuffisante pour pouvoir extraire cette donnée pour nos différentes localisations (Tagliabue et Bopp, 2008). De plus, depuis l'ère industrielle, le $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 émis dans l'atmosphère ne peut plus être approximé au $\delta^{13}\text{C}$ des émissions volcaniques (-5‰, Cartigny, 2005) puisqu'une partie de ces émissions vient de la matière organique fossile qui possède un $\delta^{13}\text{C}$ plus négatif (en moyenne -25‰, Schidlowski, 2001). Ces émissions de compositions isotopiques différentes modifient le $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ des océans puisque ces deux réservoirs (l'atmosphère et l'océan) s'équilibrent entre eux sur des courtes échelles de temps (une centaine d'années ; Gruber et al., 1999). Ces modifications récentes du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ compliquent l'estimation des valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ pour une période préindustrielle. Sans cette information, il ne nous est pas possible de déterminer avec certitude si le $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ mesuré correspond à des variations venant du métabolisme des coccolithes, influençant le $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ des coccolithes formés (autrement dit, à un effet vital en carbone) ou s'il reflète les variations du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$. Les variations du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ dépendent de la localisation (en fonction des gyres océaniques et des zones d'upwelling à l'échelle globale et des apports d'eau douce aux océans à l'échelle locale) et également de la température. A l'équilibre thermodynamique et pour une gamme de variation de température de 9°C (gamme de variation des Noelaerhabdaceae étudié ici), le $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ varie de moins de 1‰ (Mook et al., 1974; Lynch-Stieglitz et al., 1995). L'influence de la température est trop faible pour pouvoir expliquer l'ensemble de la gamme de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ observée (1,6‰ ; Tableau 5. 5). Pour pouvoir tout de même étudier les effets vitaux du carbone, et les comparer à ceux des cultures, nous prendrons un $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = 0\text{‰}$ pour les points situés au sein des gyres océaniques de l'océan Atlantique. Les variations maximales de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ au sein des ces

gyres sont de 0,3‰ (Tagliabue et Bopp, 2008) ce qui est largement inférieures aux variations de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ observée (1,6‰, Tableau 5. 5). Dans les cas des échantillons situés dans une zone d'upwelling ou proche des côtes, nous ne discuterons pas l'effet vital en carbone pour les raisons citées ci-dessus.

5.4.3.1 Fractions enrichies en la famille des Noelaerhabdaceae

Cette partie faisant appel à de nombreux paramètres, nous les avons répertoriés dans le Tableau 5. 8 pour faciliter le suivi de notre discussion

Paramètres utilisés dans cette partie	
Valeurs mesurés	$\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (thermo-dépendant) Δ_{47} (thermo-dépendant)
Paramètres océanographiques	Température Intensité lumineuse (exprimé en PAR, rayonnement photosynthétique actif) $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$
Paramètres estimés	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$
Calibrations utilisées pour la calcite inorganique	Kim et O'Neil (1997) pour le $\delta^{18}\text{O}$ Bonifacie et al. (2017) pour le Δ_{47}
Paramètres calculés	$\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (thermo-dépendant) $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{inorg}}$ (non thermo-dépendant) = effet vital en $\delta^{18}\text{O}$ $\Delta_{47}^{\text{excess}} = \Delta_{47}^{\text{mesuré}} - \Delta_{47}^{\text{inorg}}$ (non thermo-dépendant) = effet vital en Δ_{47}

Tableau 5. 8 : Résumé des paramètres utilisés ici (pour faciliter la compréhension de la discussion).

Pour les deux paramètres thermo-dépendants que sont Δ_{47} et $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (Figure 5. 13 ; Panel a), nous observons une relation entre ces deux paramètres, le Δ_{47} augmente quand le $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ augmente également. Cependant, deux relations distinctes sont observables : l'une décrite par les données de culture de l'espèce *E. huxleyi* (avec un coefficient de corrélation $r^2 = 0,99$) et l'autre décrite par les fractions enrichies en Noelaerhabdaceae des sédiments pélagiques ($r^2 = 0,58$; Figure 5. 13 ; Panel a) ce qui ne semble pas conciliable puisque ce sont les mêmes espèces dans les deux cas. De plus

contrairement aux cultures, nous n'observons pas de relations entre le Δ_{47} et la température dans le cas des sédiments pélagiques (Figure 5. 13 ; Panel c). Cette absence de thermodépendance pour les coccolithes de la famille des Noelaerhabdaceae issus de sédiments pélagiques indique qu'il n'est pour le moment pas possible d'envisager des reconstructions de température à partir de cette famille.

Pour aller plus loin, nous étudions plus précisément les effets vitaux en $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{inorg}}$) et en Δ_{47} ($\Delta_{47}^{\text{excess}}$) et leurs corrélations potentielles avec d'autres paramètres. Nous observons que l'effet vital en oxygène et en Δ_{47} sont corrélés avec la température (Figure 5. 13 ; Panel d et e) et la quantité de lumière reçue par les coccolithophoridés (Figure 5. 13 ; Panel f et g). Dans Katz et al. (2017), nous avons évoqué deux hypothèses permettant expliquer l'excès en ^{18}O présenté par cette famille de coccolithophoridés relativement à la calcite inorganique : une signature héritée du CO_2 ou du HCO_3^- (Figure 5. 12). Avec les données de Δ_{47} acquises sur les fractions enrichies en Noelaerhabdaceae des sédiments pélagiques nous pouvons éliminer l'hypothèse d'une signature héritée du HCO_3^- car les $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ mesurés (de +0,022‰ à +0,065‰ ; Figure 5. 12) sont largement supérieurs au $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ de HCO_3^- (de +0,011 à +0,017‰ en fonction des études ; Hill et al., 2014; Tripathi et al., 2015 ; Figure 5. 12). En revanche, l'hypothèse d'une signature héritée du CO_2 reste tout à fait cohérente avec nos observations car le CO_2 montre un Δ_{47} beaucoup plus élevé que le Δ_{47} de la calcite inorganique (+0,280‰ valeur pour du $\text{CO}_{2(\text{g})}$ la valeur du $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ n'étant pas connue (Wang et al., 2004 ; Figure 5. 12). Cette dernière hypothèse est également celle soutenue par Hermoso et al. (2016) pour expliquer les effets vitaux de l'oxygène observés pour la famille des Noelaerhabdaceae car le CO_2 est la principale source de carbone de la cellule. Les variabilités des effets vitaux observés en $\delta^{18}\text{O}$ (Figure 5. 13, Panel d et f) et en Δ_{47} (Figure 5. 13, Panel e et g) seraient alors dûe à l'état d'avancement de la réaction de rééquilibration isotopique entre les espèces du DIC ($\text{CO}_2 - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$) avec H_2O d'où une signature plus ou moins proche de l'équilibre. Les temps caractéristiques de rééquilibration du DIC seraient dépendants de l'activité métabolique de la cellule qui est reliée, entre autres, à la température et à l'intensité lumineuse du milieu de croissance. Cependant, il est important de noter que le point situé au niveau de l'upwelling au large de la Somalie sort systématiquement des corrélations concernant le Δ_{47} (Figure 5. 13, Panel c, e et g). Cette famille de coccolithophoridés semble donc exprimer une spécificité associée à son développement dans des zones d'upwelling où les conditions de croissance sont très différentes des gyres

océaniques (fortes concentration en nutriments ; Tableau 5. 2, deux périodes de production par an contre une seule au niveau des gyres ; Broerse et al., 2000a; 2000b).

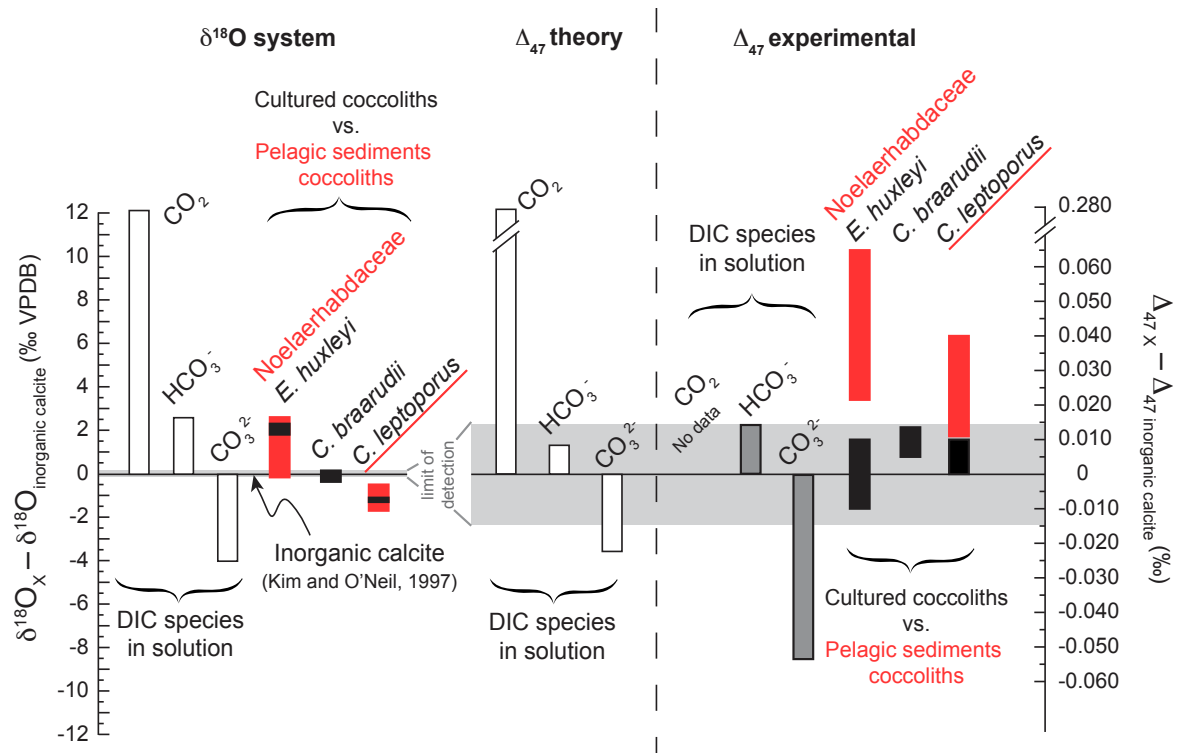


Figure 5. 12 : Comparaison des compositions isotopiques en Δ_{47} et en $\delta^{18}\text{O}$ entre les coccolithes, l'équilibre et les différentes espèces de DIC. Figure 3. 6 de Katz et al. (2017) modifiée pour permettre des comparaisons entre les résultats des cultures (en noir) et des sédiments pélagiques (rouge).

Nous avons représenté Figure 5. 12 et Figure 5. 13 les données de l'espèce d'*E. huxleyi* cultivée en laboratoire avec les données de fractions enrichies en Noelaerhabdaceae des sédiments pélagiques. Nous observons que ces données sont systématiquement différentes. D'ailleurs, dans le chapitre précédent, nous avons favorisé une signature héritée du HCO_3^- et non du CO_2 pour expliquer les résultats des cultures d'*E. huxleyi* (Figure 5. 12). Ceci montre que pour cette famille, le travail réalisé en laboratoire n'est pas nécessairement représentatif du milieu naturel. L'intensité lumineuse semble être un facteur déterminant pour le Δ_{47} , il serait alors intéressant de faire varier ce paramètre en culture et de déterminer précisément son influence sur le Δ_{47} .

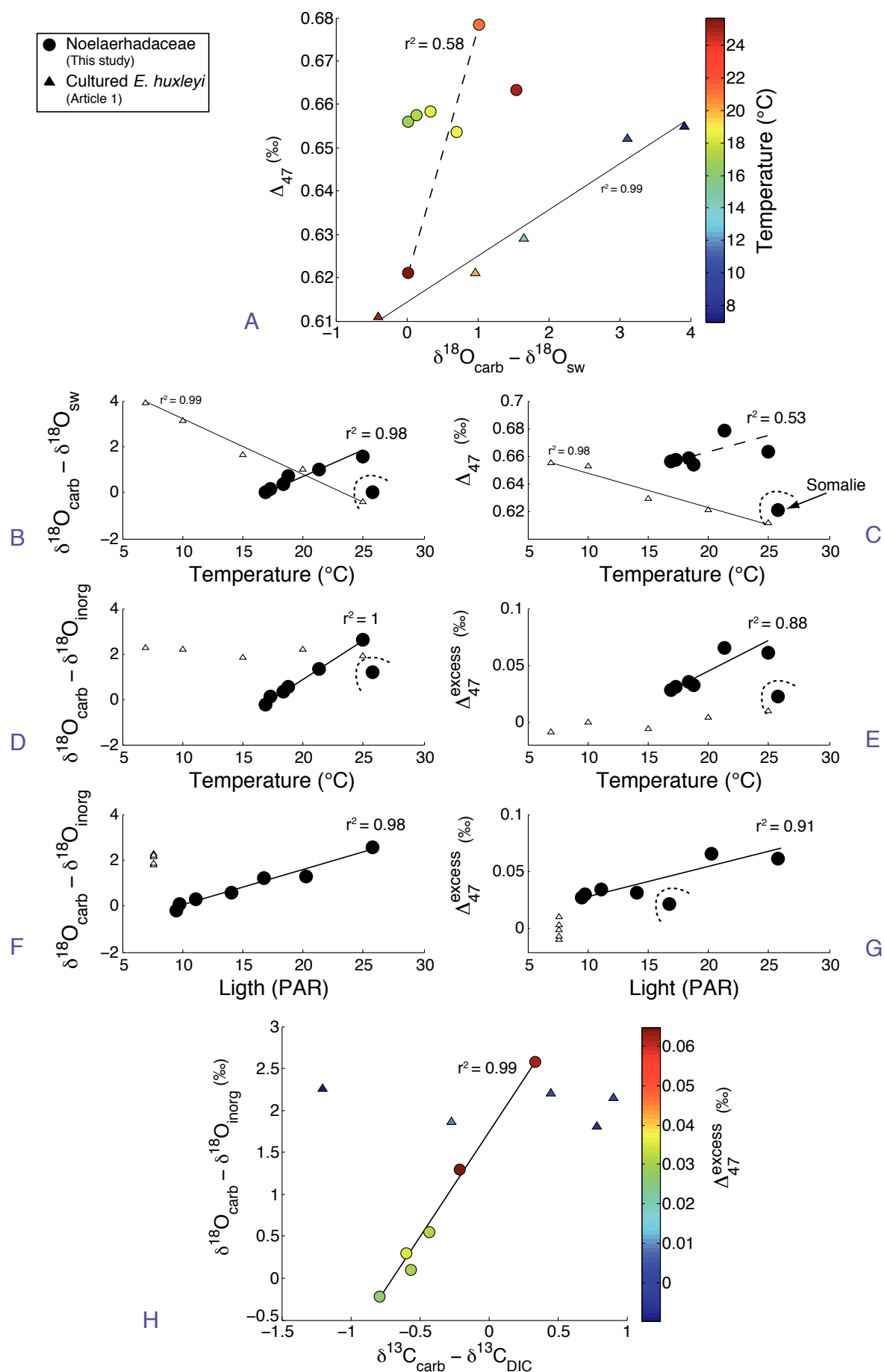


Figure 5. 13 : Comparaison des $\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$, $\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_{\text{inorg}}$ (effet vital en oxygène), Δ_{47} et $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ avec la température de croissance, l'intensité lumineuse et le $\delta^{13}\text{C}_c - \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ des fractions enrichies en Noelaerhabdaceae 2-3 μm (ronds) des sédiments pélagiques et des coccolithes cultivés en laboratoire de l'espèce *E. huxleyi* (triangles). Les corrélations avec un r^2 supérieures à 0,80 sont indiquées en trait plein. Les corrélations avec un r^2 compris entre 0,50 et 0,80 en trait pointillé. Le point exclu de la majorité des corrélations (indiqué par un arc de cercle en pointillé) correspond à l'échantillon MD104-27 situé dans une zone d'upwelling saisonnier au large de la Somalie dans l'océan Indien. Ce point n'est pas représenté sur le dernier panel (H) car nous ne pouvons pas faire la même approximation concernant de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ que pour les autres localisations toutes situées au niveau des gyres océaniques de l'océan Atlantique.

Finalement, si nous comparons les précédents paramètres ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{inorg}}$ et $\Delta_{47}^{\text{excess}}$, paramètres *a priori* non thermo-dépendant) avec le $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, nous observons que ces trois paramètres sont tous liés entre eux ($r^2 = 0,83$ pour $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ versus $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$; $r^2 = 0,87$ pour $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ versus $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{inorg}}$ Figure 5. 13 ; Panel h). [L'échantillon venant de l'upwelling au large de la Somalie ne prend pas part aux corrélations données ci-dessus car le $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ des zones d'upwelling est trop différent des $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ des gyres océaniques ne nous permettant pas de lui attribuer une valeur identique (Tagliabue et Bopp, 2008)]. Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ varie (les sources mises à part) avec l'activité métabolique de la cellule et principalement la photosynthèse (Hermoso, 2014). La réaction de photosynthèse augmente le $\delta^{13}\text{C}$ du DIC interne à la cellule par une distillation de Rayleigh car la RubisCO prélève préférentiellement le ^{12}C . Donc en fonction de l'activité photosynthétique de la cellule, le $\delta^{13}\text{C}$ du DIC va varier. Aujourd'hui, nous ne savons pas si le prélèvement de CO_2 dans le DIC par l'activité photosynthétique de la cellule modifie le Δ_{47} de ce DIC qui servira ensuite à la calcification. Néanmoins, nos données semblent suggérer que ce soit le cas puisque nous observons une corrélation entre le $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ et le $\delta^{13}\text{C}_c - \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ($r^2 = 0,83$). Une fois encore, les résultats obtenus sur les cultures diffèrent (Figure 5. 13 ; Panel h) montrant que ces espèces ont, *a priori*, un métabolisme extrêmement sensible aux conditions environnementales.

5.4.3.2 Fractions enrichies en l'espèce *C. leptoporus*

Nous avons déterminé en début de discussion que le Δ_{47} des fractions enrichies en *C. leptoporus* était relativement bien corrélé avec : i/ les températures de croissances estimées ($r^2 = 0,79$ pour la droite de régression calculée sur la base de toutes les données de *C. leptoporus*) et ii/ le $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ ($r^2 = 0,73$; régression calculée avec la même

méthode et les mêmes fractions que précédemment mais en prenant les données de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ - $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ à la place des données de températures) terme lui même thermo-dépendant. Le $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ n'est, quant à lui, corrélé à aucun de ces paramètres.

Dans le chapitre précédent (Katz et al., 2017), nous avons discuté deux hypothèses de la littérature permettant d'expliquer l'effet vital de -1‰ en $\delta^{18}\text{O}$ exprimé par cette espèce, c'est à dire une signature héritée du CO_3^{2-} (Ziveri et al., 2012) ou un fractionnement cinétique lors de la précipitation (Hermoso, 2014). Les données acquises sur les *C. leptoporus* cultivés en laboratoire ne nous ont pas permis de favoriser l'une de ces hypothèses car l'impact d'un fractionnement cinétique est inférieur à notre reproductibilité externe (maximum $0,010\text{‰}$ selon Watkins et Hunt, 2015 contre $\pm 0,014\text{‰}$; 1SD ; $n=300$) le rendant difficilement détectable et parce que le Δ_{47} du CO_3^{2-} est encore mal connu (Figure 5. 12). Maintenant, dans le cas des coccolithes *C. leptoporus* venant des sédiments pélagiques, nous observons que l'hypothèse d'une signature héritée du CO_3^{2-} ne peut pas expliquer les valeurs de Δ_{47} que nous obtenons. En effet, le Δ_{47} du CO_3^{2-} est inférieur au Δ_{47} de la calcite inorganique (Figure 5. 12 ; Hill et al., 2014; Tripathi et al., 2015) alors que les Δ_{47} de nos fractions *C. leptoporus* sont supérieurs au Δ_{47} de la calcite inorganique (Figure 5. 12). Ensuite, l'impact théorique d'un effet cinétique au moment de la précipitation est estimé à $+0,010\text{‰}$ (Watkins et Hunt, 2015). Dans notre cas, nous observons des écarts allant de $+0,011\text{‰}$ à $+0,040\text{‰}$ (Figure 5. 12). Un effet cinétique peut avoir eu lieu, mais il reste largement insuffisant pour expliquer nos données.

Jusqu'à présent, nous avons mis en évidence que les Δ_{47} des fractions enrichies en *C. leptoporus* ne corrélaient qu'avec les températures de précipitation (régression avec un $r^2 = 0,79$). Si nous envisageons de réaliser des reconstructions de températures de surface à partir du Δ_{47} enregistré par cette espèce (comme il est possible de le faire avec le thermomètre $\delta^{18}\text{O}$ sur cette même espèce ; Candelier et al., 2013), nous observons que les températures reconstruites montrent : 1/ des différences variant de -3 à $+3^\circ\text{C}$ pour le $\delta^{18}\text{O}$ alors qu'elles varient de -3 à -12°C pour le Δ_{47} (Figure 5. 14) ; et 2/ que la valeur moyenne de ces différences est de 0°C pour le $\delta^{18}\text{O}$ alors qu'elle est de -8°C pour le Δ_{47} . Ainsi, bien que nous n'ayons pas trouvé d'explication claire aux $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ observés pour cette espèce (e.g. résultant d'une contamination pour les Noelaerhabdaceae), nous proposons néanmoins de ne pas utiliser la calibration inter-laboratoire telle quelle car ceci entraînerait une erreur importante sur les températures reconstruites. Nous avons vu dans le chapitre précédent que déterminer les pentes et les ordonnées à l'origine des calibrations sur une

trop petite gamme de température entraînait de larges incertitudes sur des paramètres ainsi obtenus (Bonifacie et al., 2017; Kelson et al., 2017). Pour les reconstructions de température avec l'espèce *C. leptoporus*, nous proposons donc comme solution temporaire (i.e. avant de comprendre l'origine de cet écart) d'utiliser l'équation

$$\Delta_{47}^{\text{CDES90}} = 0,0422 \times 10^6/T^2 + 0,1512 \quad \text{Eq. [5. 1]}$$

(avec T, la température en Kelvin). Cette équation correspond à l'équation inter-laboratoire de Bonifacie et al. (2017) (très proche de celle de Kelson et al., 2017 pour la calcite) à laquelle nous ajoutons 0,025‰, la valeur moyenne des $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ mesuré pour *C. leptoporus*.

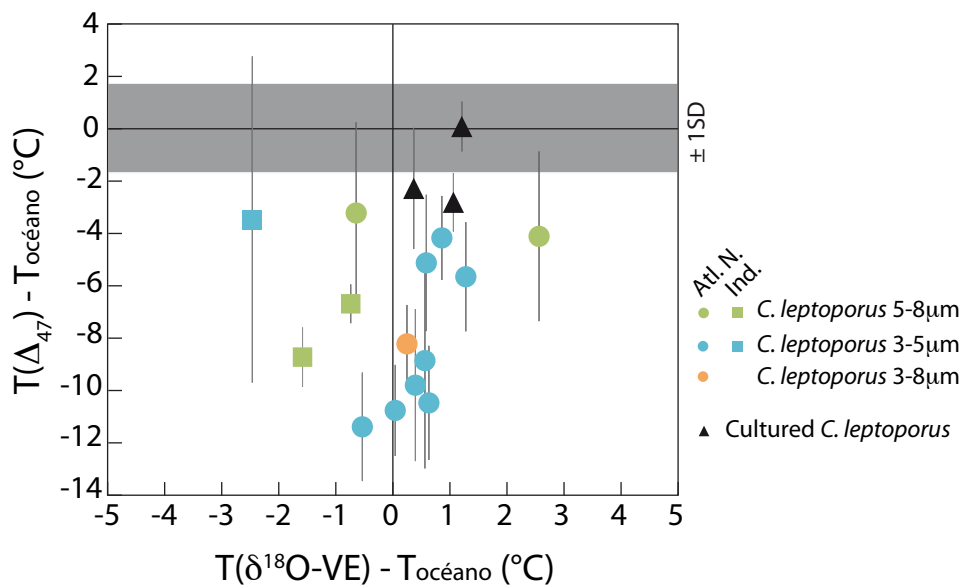


Figure 5. 14 : Comparaison des températures isotopiques apparentes entre le $\delta^{18}\text{O}$ et le Δ_{47} pour les fractions enrichies en *C. leptoporus* et les coccolithes cultivés en laboratoire de la même espèce. Axe x : différence entre la température océanographique et la température isotopique apparente calculée à partir du $\delta^{18}\text{O}_c$ mesuré, de l'effet vital de -1‰ déterminé pour cette famille (Candelier et al., 2013) et de l'équation de transfert pour la calcite inorganique de Kim et O'Neil (1997). Axe y : différence entre la température océanographique et la température isotopique apparente calculée à partir du Δ_{47} mesuré et de la référence inorganique de Bonifacie et al. (2017). Les barres d'erreur correspondent à l'erreur standard (1SE) sur la moyenne des répliques (Tableau 5. 5).

Résumé de la partie « Hypothèses environnementales »

Pour les fractions enrichies en Noelaerhabdaceae, le Δ_{47} ne dépend pas uniquement de la température ($r^2 = 0,36$) et nous notons des corrélations entre le $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ et les paramètres suivant : $\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_{\text{inorg}}$ ($r^2 = 0,87$), $\delta^{13}\text{C}_c - \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ($r^2 = 0,83$), température ($r^2 = 0,88$) et intensité lumineuse ($r^2 = 0,91$). Le Δ_{47} de cette famille serait donc sensible aux mêmes paramètres que les isotopes du carbone et de l'oxygène. Nous proposons que l'intensité lumineuse et la température influencent le métabolisme des coccolithophoridés

de cette famille modifiant l'intensité de la photosynthèse, le taux de division cellulaire et le temps de résidence du DIC dans la cellule. Le $\delta^{18}\text{O}$ et le Δ_{47} du DIC dans la cellule seront plus ou moins proche de l'équilibre en fonction du temps laissé pour la rééquilibration isotopique. Si l'équilibre n'est pas atteint, le $\delta^{18}\text{O}$ et le Δ_{47} du DIC porteront une part de leur signature héritée du CO_2 entrant dans la cellule.

Pour les fractions enrichies en *C. leptoporus*, nous avons observé une relation entre Δ_{47} et la température. Cependant, les températures déduites montrent un écart moyen de 8°C par rapport aux températures océanographiques (avec un $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ moyen de $+0,025\text{‰}$). Bien que nous ne sommes pas encore en mesure d'expliquer cette observation, nous proposons pour les reconstructions de températures avec les coccolithes de l'espèce *C. leptoporus* des sédiments naturels uniquement l'utilisation d'une calibration spécifique, pour laquelle les paramètres physiologiques environnementaux restent à préciser.

5.5 Résumé et conclusions

Nous avons étudié dans ce chapitre plusieurs fractions enrichies en coccolithes obtenues à partir des premiers centimètres des sédiments pélagiques (i.e. core top) pour notamment : 1/ déterminer quelle(s) fraction(s) de l'échantillon analyser pour des reconstructions de température ; 2/ identifier si la calibration déterminée sur les coccolithes cultivés en laboratoire est adaptée aux environnements naturels et aux espèces étudiées ici ; et 3/ déterminer si les différents constituants des sédiments (constituants carbonatés et non carbonatés) pouvaient influencer le Δ_{47} mesuré (et donc les températures reconstruites).

1/ L'ensemble des fractions carbonatées analysées d'un même échantillon (bulk, foraminifères planctoniques, fraction fine, *C. leptoporus*, Noelaerhabdaceae, micarbs) ont donné des Δ_{47} statistiquement identiques avec une moyenne de $0,659\text{‰} \pm 0,002\text{‰}$ (1SE, $n = 22$ analyses). Ces résultats suggèrent non seulement une bonne homogénéité des diverses fractions analysées, mais également le fait que la nature plus diverse (en comparaison aux échantillons de culture) des échantillons naturels ne compliquerait pas nécessairement la qualité des analyses de Δ_{47} (validant ainsi l'hypothèse de départ faite dans le Chapitre 4).

2/ Cependant, le Δ_{47} enregistré par l'ensemble des fractions est significativement différent (plus élevé) du Δ_{47} attendu pour la température océanique connue pour le site étudié ($\Delta_{47}^{\text{excess}} \sim 0,030\text{‰}$). Cette observation de $\Delta_{47}^{\text{excess}} > 0$ est aussi faite sur plusieurs autres échantillons étudiés pour lesquels nous avons analysé les Δ_{47} des fractions enrichies

en coccolithes uniquement. Les fractions enrichies en *C. leptoporus* montrent une relation entre le Δ_{47} et la température de calcification même si celle-ci présentent un écart ($\Delta_{47}^{\text{excess}}$ positif et en moyenne de +0,025‰) avec les données des coccolithes cultivés en laboratoire d'une part et la référence inorganique d'autre part. Les fractions enrichies en Noelaerhabdaceae montrent quant à elles des $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ plus forts (de +0,022 à +0,065‰) et ne présentent pas de relations fortes avec la température de précipitation. Nous observons néanmoins des corrélations entre le $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ et les paramètres suivant : $\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_{\text{inorg}}$, $\delta^{13}\text{C}_c - \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, température et intensité lumineuse.

3/ Dans le but d'expliquer ces observations, nous avons effectué une série de tests qui peuvent s'appliquer à l'ensemble de nos fractions enrichies en coccolithes (résumé Tableau 5. 9). Le cumul de ces potentiels « effets / biais » impactant le Δ_{47} pourrait être suffisant pour expliquer les $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ des fractions enrichies en *C. leptoporus* (en particulier la piste de la présence de Noelaerhabdaceae dans les fractions *C. leptoporus* reste à approfondir). En revanche le cumul de ces effets reste insuffisant pour expliquer les plus forts $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ observés sur les fractions enrichies en Noelaerhabdaceae.

Source d'incertitude	Erreur maximum sur le Δ_{47} associée	Probabilité
Préservation des coccolithes	non quantifié	Faible
Effet de la matière organique	non quantifié (en théorie positif)	Faible
Effet des constituants non carbonatés (argiles, pyrites, gypses)	+0,028‰	Faible
Mélanges entre ≠ types de carbonates avec des $\delta^{13}\text{C}$ et des $\delta^{18}\text{O}$ ≠	+0,003‰	Variable en fonction de la pureté des fractions
Présence de Noelaerhabdaceae dans les fractions <i>C. leptoporus</i>	+0,035‰	Variable en fonction de la pureté des fractions
Impact de la correction du ^{17}O	±0,011‰ (en moyenne 0‰)	Faible
Incertitudes sur la température de calcification	±0,008‰	Faible
Mélanges entre des coccolithes ayant précipité à différentes saisons	+0,001‰	Haute

Tableau 5. 9 : Listes des hypothèses testées pour expliquer les $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ observés sur les fractions coccolithes des sédiments pélagiques avec estimation des erreurs maximales associées ainsi que leur probabilité.

Le fait que les Δ_{47} des fractions enrichies en Noelaerhabdaceae ne montrent pas de corrélation forte avec la température semble pour le moment compromettre les reconstructions de température à partir d'analyses de Δ_{47} effectuées sur cette famille. Néanmoins, ces effets vitaux sont corrélés aux valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et aux effets vitaux sur le $\delta^{18}\text{O}$, suggérant des origines communes. L'activité métabolique de la cellule (photosynthèse et calcification) dépend de la température et de l'intensité lumineuse du milieu et nous avons montré qu'en fonction de ces paramètres, le $\delta^{18}\text{O}$ et le Δ_{47} enregistraient des effets vitaux variables. Nous suggérons alors que les cultures réalisées sur l'espèce *E. huxleyi* ne sont pas représentatives du milieu naturel. Comme perspective

de recherche, nous proposons aujourd'hui de faire varier le paramètre « intensité lumineuse » en culture pour essayer de mieux contraindre son impact sur le Δ_{47} .

Plus globalement, sur la base de cette étude détaillée, il semble pour le moment encore ambitieux de ne pas sélectionner les espèces analysées puisque toutes n'enregistrent apparemment pas le même signal Δ_{47} , contrairement à ce que nous avons envisagé à partir des résultats des coccolithes cultivés en laboratoire. Jusqu'à ce que l'origine de ces $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ soit bien identifiée, nous recommandons de travailler avec des fractions contenant l'espèce *C. leptoporus* et d'éviter les espèces de la famille des Noelaerhabdaceae pour des reconstructions de température pour la période Cénozoïque où ces espèces sont représentées. Néanmoins, pour le Mésozoïque, les espèces de coccolithes présentes dans l'enregistrement sédimentaire sont différentes. Comme il a été démontré que les effets vitaux du $\delta^{18}\text{O}$ diminuent avec l'augmentation de la pCO_2 (Rickaby et al., 2010; Hermoso et al., 2016a), il est possible qu'aux périodes présentant des pCO_2 élevées (cas du Toarcien), la calibration $\Delta_{47} - T$ la plus adaptée soit la calibration inter-laboratoire puisqu'elle est compatible avec les données de Δ_{47} de l'espèce *C. braarudii* cultivé en culture, espèce qui n'exprime aucun effet vital en $\delta^{18}\text{O}$.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Cette thèse avait pour objectif d'étudier l'applicabilité du thermomètre Δ_{47} aux coccolithes pour réaliser des reconstructions de paléo-température au travers de trois cas d'études depuis le milieu contrôlé du laboratoire jusqu'à la "réalité" du registre sédimentaire.

Ce travail nous permet de conclure sur plusieurs points importants :

À partir des cultures en laboratoire, nous avons établi une relation empirique entre le Δ_{47} enregistré par des coccolithes et leurs températures de calcification. Les Δ_{47} enregistrés par les coccolithes sont comparables aux Δ_{47} publiés pour les carbonates inorganiques (calcite, aragonite, dolomite, sidérite) et la majorité des carbonates biogéniques (foraminifères, brachiopodes, mollusques, bivalves). Ces deux niveaux d'observation (interspécifique et absolue) nous ont permis de conclure à l'absence d'effet vital dépendant de la température pour le Δ_{47} des coccolithes, tout du moins dans les conditions dans lesquelles les cultures ont été réalisées.

Nous avons ensuite observé qu'en environnement naturel, les coccolithes de la famille des Noelaerhabdaceae (comprenant *Emiliana huxleyi* et *Gephyrocapsa* sp.) montraient une faible relation entre le Δ_{47} et la température. Pour cette famille, les potentiels effets vitaux calculés présentent une relation avec la température elle-même, et l'intensité lumineuse reçue par les cellules en environnement naturel, comme cela avait été établi pour l'effet vital en $\delta^{18}\text{O}$. Nous suggérons que ces paramètres environnementaux qui peuvent différer entre le laboratoire et le milieu naturel puissent avoir une influence sur les vitesses des différentes réactions métaboliques des coccolithophoridés influençant les états d'équilibres isotopiques, l'intensité des effets vitaux et *in fine* les compositions isotopiques des coccolithes. Ces résultats démontrent certes que le Δ_{47} est un proxy thermo-dépendant, mais que lorsqu'il est appliqué à des biocarbonates naturels, d'autres paramètres environnementaux peuvent également l'impacter.

Pour la première fois, nous avons appliqué le thermomètre Δ_{47} à l'événement d'anoxie océanique du Toarcien (−183Ma). Les températures isotopiques des fractions coccolithes et du bulk (majoritairement des coccolithes et des dinoflagellés calcaires)

déduites des données de Δ_{47} obtenues sur des échantillons carottés dans le Bassin de Paris sont comprises entre 33 et 39°C en fonction des intervalles de temps définis par rapport à la mise en place des faciès de black shales et des fractions du sédiments considérées. Ces températures sont équivalentes aux températures déduites du $\delta^{18}\text{O}$ de l'apatite des dents de poissons provenant également du Bassin de Paris (Dera et al., 2009), mais supérieures aux températures estimées à partir du $\delta^{18}\text{O}$ des bélemnites et des brachiopodes provenant de localités plus au sud et d'environnements de dépôts plus ouverts. Ces résultats suggèrent une variabilité régionale des $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ et/ou des températures. Avec ces températures isotopiques et les variations du $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ du bulk, nous avons estimé (moyennant des hypothèses sur les effets vitaux des coccolithes) les variations du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ qui seraient au minimum de -1‰ au cours du shift du $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$. Ces résultats nécessitent néanmoins confirmation avec un plus grand nombre d'analyses sur le site de Sancerre, mais également d'autres sites. Si ces résultats venaient à être confirmés, ils impliqueraient que le shift de 1.5‰ du $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ lors de la mise en place des faciès black shales serait majoritairement dû à une variation du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ et, dans une moindre mesure, à une variation de la température. Cette hypothèse est cohérente avec l'ouverture du Corridor des Viking suggéré par Dera et Donnadiou (2012) qui permettrait un apport de masses d'eau à faible $\delta^{18}\text{O}$. De plus, les compositions isotopiques des coccolithes (précipités dans les eaux de surface) et des protodolomites (précipitées à partir des eaux de fond) semblent mettre en évidence une stratification de la colonne d'eau à l'échelle de Sancerre. Cette observation pourrait être expliquée par l'arrivée d'une masse d'eau douce (également à très faible $\delta^{18}\text{O}$) en surface de densité moindre que les eaux plus salées du fond ce qui serait également cohérent avec l'ouverture du Corridor de Viking.

En parallèle, mais de façon complémentaire aux questions concernant les reconstructions de températures, nous nous sommes intéressés à un volet plus biogéochimique en cherchant à expliquer l'origine des effets vitaux observés en $\delta^{18}\text{O}$ à la lumière de nos résultats en Δ_{47} . Pour l'espèce *C. leptoporus*, les résultats obtenus sur les cultures et les sédiments pélagiques permettent de privilégier l'hypothèse d'un fractionnement cinétique au moment de la précipitation pour l'origine de l'effet vital observé en $\delta^{18}\text{O}$. Cette hypothèse permet d'expliquer l'intégralité des données de culture, sans exception. En revanche, certaines fractions des sédiments pélagiques présentent des $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ trop élevés pour être expliqués uniquement par cette hypothèse. Pour la famille des Noelaerhabdaceae, l'hypothèse d'une signature héritée du CO_2 permet à la fois d'expliquer

les effets vitaux notés en Δ_{47} et en $\delta^{18}\text{O}$ pour les sédiments pélagiques. En revanche, cette hypothèse semble ne pas pouvoir expliquer les résultats des cultures. A ce jour, nous n'avons pas encore trouvé d'explication permettant de réconcilier l'ensemble des observations effectuées sur la famille des Noelaerhabdaceae.

En outre, nous observons que la variabilité des résultats de Δ_{47} obtenus dans chacune de nos études sur les coccolithes est inférieure à la variabilité observée dans plusieurs autres études sur des foraminifères, bivalves, mollusques et brachiopodes conduisant à l'absence d'effets vitaux pour les espèces étudiées (Figure 6. 1) (Tripathi et al., 2010; Thiagarajan et al., 2011; Saenger et al., 2012; Eagle et al., 2013; Grauel et al., 2013; Henkes et al., 2013; Came et al., 2014; Douglas et al., 2014; Wacker et al., 2014; Spooner et al., 2016). À partir de cette observation, nous émettons l'hypothèse qu'il reste possible que certaines espèces de foraminifères, bivalves, mollusques et brachiopodes enregistrent des effets vitaux, mais qu'ils soient pour le moment masqués par les incertitudes. Une possibilité serait de cultiver ces espèces en laboratoire (quand cela est possible) pour étudier spécifiquement l'influence de la température sur chacune des espèces.

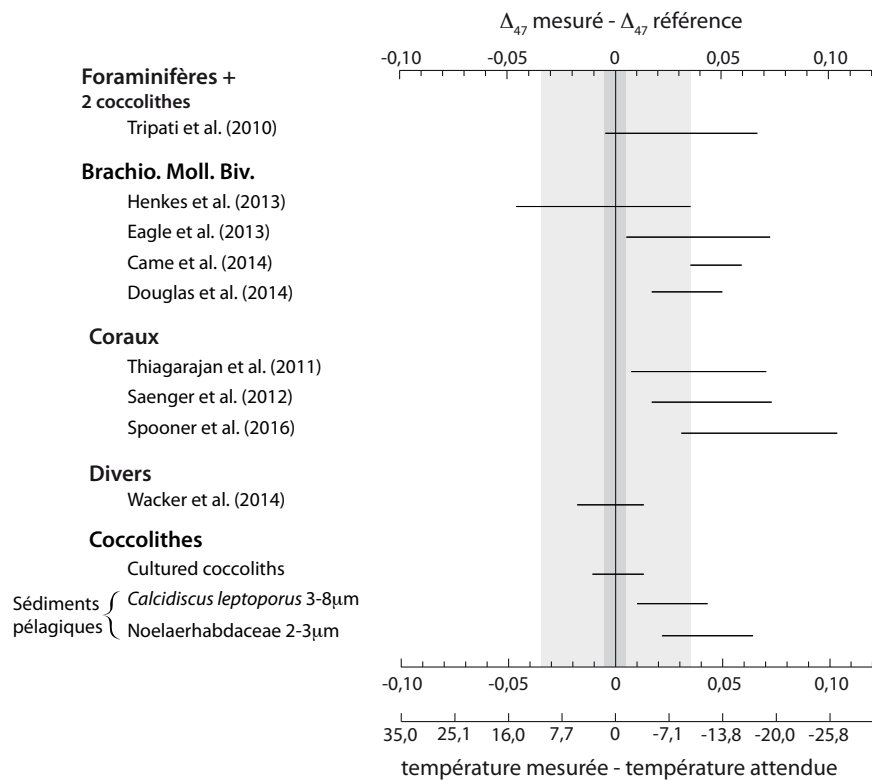


Figure 6. 1 : Comparaison des Δ_{47} des biocarbonates au Δ_{47} des carbonates inorganiques (ici la calibration de Bonifacie et al., 2017 fait office de référence inorganique).

Arrivée au terme de ce travail doctoral, je propose plusieurs autres pistes de recherche qui me paraissent intéressantes :

D'une part, conforter les éléments de discussion apportés dans notre étude de l'événement anoxique océanique du Toarcien avec de nouvelles analyses, notamment sur de nouvelles coupes et, d'autre part, envisager une étude de comparaison des signatures coccolithes et d'autres biominéraux produits par des métazoaires. Ces études seraient envisageables grâce à des mesures de Δ_{47} réalisées sur des petites quantités, à cause des très faibles teneurs en carbonate des sédiments du Toarcien. Le système de préparation en ligne Thermo Scientific Kiel Device IV couplée à la méthode LIDI ou encore l'utilisation de micro-volume semblent permettre de telles mesures avec la précision nécessaire (Petersen et Schrag, 2014; Müller et al., 2017a)

D'autre part, réaliser de nouvelles expériences de culture : 1/ sur l'espèce *Emiliania huxleyi* avec une intensité lumineuse variable pour "fertiliser" la croissance de cette espèce, et déterminer et quantifier l'influence de ce paramètre sur le Δ_{47} puisque les effets vitaux observés sur les coccolithes des sédiments pélagiques de cette espèce ont montré une corrélation avec intensité lumineuse. Et 2/ dans des conditions caractéristiques du Cénozoïque (hautes températures, pCO_2 élevées, pH relativement bas). Ceci permettrait de déterminer l'impact des autres variables des environnements naturels sur les compositions isotopiques enregistrées par les coccolithes, tout en se concentrant sur une période plus large, le Cénozoïque.

Enfin et à plus long terme, il serait tout à fait souhaitable et bénéfique pour des développements ultérieurs plus larges qu'un effort d'intercalibration des proxies (Δ_{47} , $\delta^{18}O$, Mg/Ca , $U^{k'}_{37}$, TEX_{86}) sur différents biocarbonates (coccolithes, foraminifères, brachiopodes, etc) soit réalisés conjointement sur divers intervalles de temps afin de mieux définir les potentiels et limites (reproductibilité, fiabilité, précision) de chaque couple thermomètre / biocarbonate.

BIBLIOGRAPHIE

- Adelseck C. G., Geehan G. W. et Peter H. (1973) Experimental Evidence for the Selective Dissolution and Overgrowth of Calcareous Nannofossils During Diagenesis. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 2755-2762.
- Adkins J. F., Boyle E. a., Curry W. B. et Lutringer a. (2003) Stable isotopes in deep-sea corals and a new mechanism for « vital effects ». *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 1129-1143.
- Affek H. P. (2013) Clumped isotopic equilibrium and the rate of isotope exchange between CO₂ and water. *Am. J. Sci.* **313**, 309-325.
- Affek H. P. et Eiler J. M. (2006) Abundance of mass 47 CO₂ in urban air, car exhaust, and human breath. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 1-12.
- Armendáriz M., Rosales I., Bádenas B., Piñuela L., Aurell M. et García-Ramos J. C. (2013) An approach to estimate Lower Jurassic seawater oxygen-isotope composition using $\delta^{18}\text{O}$ and Mg/Ca ratios of belemnite calcites (Early Pliensbachian, northern Spain). *Terra Nov.* **25**, 439-445.
- Arvidson R. S. et Morse J. W. (2014) Formation and Diagenesis of Carbonate Sediments. In *Vol. 9 of Treatise on Geochemistry* p. 61-101.
- Auclair A. C., Joachimski M. M. et Lécuyer C. (2003) Deciphering kinetic, metabolic and environmental controls on stable isotope fractionations between seawater and the shell of *Terebratalia transversa* (Brachiopoda). *Chem. Geol.* **202**, 59-78.
- Bailey T. R., Rosenthal Y., McArthur J. M., van de Schootbrugge B. et Thirlwall M. F. (2003) Paleooceanographic changes of the Late Pliensbachian-Early Toarcian interval: A possible link to the genesis of an Oceanic Anoxic Event. *Earth Planet. Sci. Lett.* **212**, 307-320.
- Balch W. M. (2004) Re-evaluation of the physiological ecology of coccolithophores. In *Coccolithophores : From Molecular Processes to Global Impact* (éd. H. R. Thierstein et J. R. Young). Springer Berlin Heidelberg. p. 567.
- Barry J. P., Hall-Spencer J. M. et Tyrell T. (2010) In situ perturbation experiments: natural venting sites, spatial/temporal gradients in ocean pH, manipulative in situ pCO₂ perturbations. In *Guid. to Best Pract. Ocean Acidif. Res. Data Report.* (éd. U. Riebesell, V. J. Fabry, L. Hansson, et J. P. Gatuso). Publications Office of the European Union, Luxembourg. p. 123-136.

-
- Baumann K., Andruseit H., Bockel B., Geisen M. et Kinkel H. (2005) The significance of extant coccolithophores as indicators of ocean water masses, surface water temperature, and palaeoproductivity: a review. *Paläontologische Zeitschrift Am Handel.* **7**, 93-112.
- Beck W. C., Grossman E. L. et Morse J. W. (2005) Experimental studies of oxygen isotope fractionation in the carbonic acid system at 15°, 25°, and 40°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3493-3503.
- Beerling D. J., Lomas M. R. et Gröcke D. R. (2002) On the nature of methane gas-hydrate dissociation during the Toarcian and Aptian Oceanic anoxic events. *Am. J. Sci.* **302**, 28-49.
- Bemis B. E., Spero H. J., Bijma J. et Lea D. W. (1998) Reevaluation of the oxygen isotopic composition of planktonic foraminifera: Experimental results and revised paleotemperature equations. *Paleoceanography* **13**, 150-160.
- Bernasconi S. M. (2014) Interlaboratory comparison of clumped isotope measurements of 4 carbonate samples: towards the establishment of carbonate standards for clumped isotope analysis. In *4th International Workshop on Clumped Isotopes* Zurich.
- Bernasconi S. M., Hu B., Wacker U., Fiebig J., Breitenbach S. F. M. et Rutz T. (2013) Background effects on Faraday collectors in gas-source mass spectrometry and implications for clumped isotope measurements. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **27**, 603-612.
- Bidigare R., Flügge A., Freeman K. H., Hanson K. L., Hayes J. M., Hollander D., Jasper J. P., King L. L., Laws E. A., Milder J., Millero F. J., Pancost R., Popp B. N., Steinberg P. A., Wakeham S. G., Popp N., Steinberg A. et Wakeham G. (1997) Consistent fractionation of ¹³C in nature and in the laboratory: growth-rate effects in some haptophyte algae. *Global Biogeochem. Cycles* **11**, 279-292.
- Bigeleisen J. et Mayer M. G. (1947) Calculation of Equilibrium Constants for Isotopic Exchange Reactions. *J. Chem. Phys.* **15**, 261-267.
- Bigeleisen J. et Wolfsberg M. (1958) Theoretical and Experimental Aspects of Isotope Effects in Chemical Kinetics. *Adv. Chem. Phys.* **1**, 15-76.
- Billard C. et Inouye I. (2004) What is new in coccolithophore biology? In *Coccolithophores: From Molecular Processes to Global Impact* (éd. H. R. Thierstein et J. R. Young). Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. p. 1-29.
- Bolton C. T. et Stoll H. M. (2013) Late Miocene threshold response of marine algae to

-
- carbon dioxide limitation. *Nature* **500**, 558–62.
- Bolton C. T., Stoll H. M. et Mendez-Vicente A. (2012) Vital effects in coccolith calcite: Cenozoic climate-pCO₂ drove the diversity of carbon acquisition strategies in coccolithophores? *Paleoceanography* **27**, 1–16.
- Bonifacie M., Calmels D., Eiler J. M., Horita J., Chaduteau C., Vasconcelos C., Katz A., Passey B. H. et Ferry J. M. (2017) Experimental calibration of the dolomite clumped isotope thermometer from 25 to 350°C, and implications for the temperature estimates for all (Ca, Mg, Fe) CO₃ carbonates digested at high temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **200**, 255–279.
- Borman A. H., de Jong E. W., Huizinga M., Kok D. J., Westbroek P. et Bosch L. (1982) The role in CaCO₃ crystallization of an acid Ca²⁺-binding polysaccharide associated with coccoliths of *Emiliania huxleyi*. *Eur. J. Biochem.* **129**, 179–183.
- Boulila S., Galbrun B., Huret E., Hinnov L. A., Rouget I., Gardin S. et Bartolini A. (2014) Astronomical calibration of the Toarcian Stage: Implications for sequence stratigraphy and duration of the early Toarcian OAE. *Earth Planet. Sci. Lett.* **386**, 98–111.
- Bouvier-Soumagnac Y. et Duplessy J.-C. (1985) Carbon and oxygen isotopic composition of planktonic foraminifera from laboratory culture, plankton tows and recent sediment: implications for the reconstruction of paleoclimatic conditions and the global carbon cycle. *J. Foraminifer. Res.* **15**, 302–320.
- Bown P. (1998) *Calcareous nannofossil biostratigraphy*. éd. P. Bown, Chapman & Hall, London.
- Bown P. R., Lees J. A. et Young J. R. (2004) Calcareous nannoplankton evolution and diversity through time. In *Coccolithophores: From Molecular Processes to Global Impact* (éd. H. R. Thierstein et J. R. Young). Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. p. 481–508.
- de Boyer Montégut C., Mignot J., Lazar A. et Cravatte S. (2007) Control of salinity on the mixed layer depth in the world ocean: 1. General description. *J. Geophys. Res. Ocean.* **112**, 1–12.
- Brand W. a., Assonov S. S. et Coplen T. B. (2010) Correction for the ¹⁷O interference in δ(¹³C) measurements when analyzing CO₂ with stable isotope mass spectrometry (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **82**, 1719–1733.
- Brassell S. C., Eglinton G., Marlowe I. T., Pflaumann U. et Sarnthein M. (1986) Molecular

-
- stratigraphy: a new tool for climatic assessment. *Nature* **320**, 129-133.
- Brenninkmeijer C. a. M., Kraft P. et Mook W. G. (1983) Oxygen isotope fractionation between CO₂ and H₂O. *Chem. Geol.* **41**, 181-190.
- Bristow T. F., Bonifacie M., Derkowski A., Eiler J. M. et Grotzinger J. P. (2011) A hydrothermal origin for isotopically anomalous cap dolostone cements from south China. *Nature* **474**, 68-71.
- Broecker W. et Clark E. (2009) Ratio of coccolith CaCO₃ to foraminifera CaCO₃ in late Holocene deep sea sediments. *Paleoceanography* **24**.
- Broerse A. T. . C., Ziveri P., van Hinte J. E. et Honjo S. (2000) Coccolithophore export production, species composition, and coccolith-CaCO₃ fluxes in the NE Atlantic (34°N 21°W and 48°N 21°W). *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* **47**, 1877-1905.
- Broerse A. T. C., Brummer G. J. et Hinte J. E. Van (2000) Coccolithophore export production in response to monsoonal upwelling off Somalia (northwestern Indian Ocean). *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* **47**, 2179-2205.
- Brownlee C., Wheeler G. L. et Taylor A. R. (2016) Coccolithophore biomineralization: new questions, new answers. *Semin. Cell Dev. Biol* **46**, 11-16.
- Came R. E., Brand U. et Affek H. P. (2014) Clumped isotope signatures in modern brachiopod carbonate. *Chem. Geol.* **377**, 20-30.
- Came R. E., Eiler J. M., Veizer J., Azmy K., Brand U. et Weidman C. R. (2007) Coupling of surface temperatures and atmospheric CO₂ concentrations during the Palaeozoic era. *Nature* **449**, 198-201.
- Candelier Y. (2013) Fractionnement isotopique de l'oxygène dans la calcite des coccolithes. UPMC Paris 06.
- Candelier Y., Minoletti F., Probert I. et Hermoso M. (2013) Temperature dependence of oxygen isotope fractionation in coccolith calcite: A culture and core top calibration of the genus *Calcidiscus*. *Geochim. Cosmochim. Acta* **100**, 264-281.
- Caron D. a., Roger Anderson O., Lindsey J. L., Faber W. W. et Lin Lim E. E. (1990) Effects of gametogenesis on test structure and dissolution of some spinose planktonic foraminifera and implications for test preservation. *Mar. Micropaleontol.* **16**, 93-116.
- Cartigny P. (2005) Stable Isotopes and the Origin of Diamond. *Elements* **1**, 79-84.
- Chave K. E. (1954) Aspects of the Biogeochemistry of Magnesium 1 . Calcareous Marine Organisms. *J. Geol.* **62**, 266-283.

-
- Chiu T. C. et Broecker W. S. (2008) Toward better paleocarbonate ion reconstructions: New insights regarding the CaCO₃ size index. *Paleoceanography* **23**, 1-7.
- Clayton R. N., Grossman L. et Mayeda T. K. (1973) A component of primitive nuclear composition in carbonaceous meteorites. *Science* **182**, 485-488.
- Clémence M.-E., Gardin S. et Bartolini A. (2015) New insights in the pattern and timing of the Early Jurassic calcareous nannofossil crisis. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **427**, 100-108.
- Clog M., Stolper D. et Eiler J. M. (2015) Kinetics of CO₂(g)-H₂O(l) isotopic exchange, including mass 47 isotopologues. *Chem. Geol.* **395**, 1-10.
- Cohen A. S., Coe A. L., Harding S. M. et Schwark L. (2004) Osmium isotope evidence for the regulation of atmospheric CO₂ by continental weathering. *Geology* **32**, 157-160.
- Conte M. H., Thompson A., Lesley D. et Harris R. P. (1998) Genetic and Physiological Influences on the Alkenone/Alkenoate Versus Growth Temperature Relationship in *Emiliania huxleyi* and *Gephyrocapsa Oceanica*. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 51-68.
- Cook H. E. et Egbert R. M. (1979) Diagenesis of deep-sea carbonates. *Dev. Sedimentol.* **25**, 213-288.
- Coplen T. B. (2007) Calibration of the calcite-water oxygen-isotope geothermometer at Devils Hole, Nevada, a natural laboratory. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 3948-3957.
- Coplen T. B., Hopple J. a, Böhlke J. K., Peiser H. S., Rieder S. E., Krouse H. R., Rosman K. J. R., Ding T., Vocke R. D. J., Révész K. M., Lamberty A., Taylor P. et Bièvre P. De (2002) Compilation of minimum and maximum isotope ratios of selected elements in naturally occurring terrestrial materials and reagents. *Usgs*, 110.
- Craig H. (1957) Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* **12**, 133-149.
- Craig H. (1961) Standard for Reporting Concentrations of Deuterium and Oxygen-18 in Natural Waters. *Science* **133**, 1833-1834.
- Craig H. (1953) The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **3**, 53-92.
- Cramer B. S., Toggweiler J. R., Wright J. D., Katz M. E. et Miller K. G. (2009) Ocean overturning since the late Cretaceous: Inferences from a new benthic foraminiferal isotope compilation. *Paleoceanography* **24**, PA4216.

-
- Cros L., Kleijne A., Zeltner A., Billard C. et Young J. R. (2000) New examples of holococcolith-heterococcolith combination coccospheres and their implications for coccolithophorid biology. *Mar. Micropaleontol.* **39**, 1-34.
- Cummins R. C., Finnegan S., Fike D. A., Eiler J. M. et Fischer W. W. (2014) Carbonate clumped isotope constraints on Silurian ocean temperature and seawater $\delta^{18}\text{O}$. *Geochim. Cosmochim. Acta* **140**, 241-258.
- Daëron M., Blamart D., Peral M. et Affek H. P. (2016) Absolute isotopic abundance ratios and the accuracy of $\Delta 47$ measurements. *Chem. Geol.* **442**, 83-96.
- Dale A., John C. M., Mozley P. S., Smalley P. C. et Muggeridge A. H. (2014) Time-capsule concretions: Unlocking burial diagenetic processes in the Mancos Shale using carbonate clumped isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **394**, 30-37.
- Defliese W. F., Hren M. T. et Lohmann K. C. (2015) Compositional and temperature effects of phosphoric acid fractionation on $\Delta 47$ analysis and implications for discrepant calibrations. *Chem. Geol.* **396**, 51-60.
- Defliese W. F. et Lohmann K. C. (2015) Non-linear mixing effects on mass-47 CO_2 clumped isotope thermometry: Patterns and implications. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **29**, 901-909.
- Dennis K. J., Affek H. P., Passey B. H., Schrag D. P. et Eiler J. M. (2011) Defining an absolute reference frame for «clumped» isotope studies of CO_2 . *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 7117-7131.
- Dennis K. J., Cochran J. K., Landman N. H. et Schrag D. P. (2013) The climate of the Late Cretaceous: New insights from the application of the carbonate clumped isotope thermometer to Western Interior Seaway macrofossil. *Earth Planet. Sci. Lett.* **362**, 51-65.
- Dennis K. J. et Schrag D. P. (2010) Clumped isotope thermometry of carbonatites as an indicator of diagenetic alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 4110-4122.
- Dera G. et Donnadiou Y. (2012) Modeling evidences for global warming, Arctic seawater freshening, and sluggish oceanic circulation during the Early Toarcian anoxic event. *Paleoceanography* **27**, 1-15.
- Dera G., Pucéat E., Pellenard P., Neige P., Delsate D., Joachimski M. M., Reisberg L. et Martinez M. (2009) Water mass exchange and variations in seawater temperature in the NW Tethys during the Early Jurassic: Evidence from neodymium and oxygen isotopes of fish teeth and belemnites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **286**, 198-207.

-
- Dietzel M., Tang J., Leis A. et Köhler S. J. (2009) Oxygen isotopic fractionation during inorganic calcite precipitation - Effects of temperature, precipitation rate and pH. *Chem. Geol.* **268**, 107-115.
- Disnar J. R., Farjanel G. et Fikri A. (1996) Sédimentation de la matière organique dans le nord-est du Bassin de Paris : conséquences sur le dépôt des argilites carbonés du Toarcien inférieur (Organic matter sedimentation in the northeast of the Paris Basin : consequences on the deposit of the lower. *Chem. Geol.* **1**, 15-35.
- Douglas P. M. J., Affek H. P., Ivany L. C., Houben A. J. P., Sijp W. P., Sluijs A., Schouten S. et Pagani M. (2014) Pronounced zonal heterogeneity in Eocene southern high-latitude sea surface temperatures. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **111**, 1-6.
- Drury A. J. et John C. M. (2016) Exploring the potential of clumped isotope thermometry on coccolith-rich sediments as a sea surface temperature proxy. *Geochemistry Geophys. Geosystems* **17**, 4092-4104.
- Dudley W. C., Blackwelder P., Brand L. et Duplessy J.-C. (1986) Stable isotopic composition of coccoliths. *Mar. Micropaleontol.* **10**, 1-8.
- Eagle R. a., Eiler J. M., Tripathi A. K., Ries J. B., Freitas P. S., Hiebenthal C., Wanamaker a. D., Taviani M., Elliot M., Marensi S., Nakamura K., Ramirez P. et Roy K. (2013) The influence of temperature and seawater carbonate saturation state on ^{13}C - ^{18}O bond ordering in bivalve mollusks. *Biogeosciences* **10**, 4591-4606.
- Eagle R. a, Schauble E. a, Tripathi A. K., Tütken T., Hulbert R. C. et Eiler J. M. (2010) Body temperatures of modern and extinct vertebrates from (^{13}C) - (^{18}O) bond abundances in bioapatite. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **107**, 10377-10382.
- Edwardsen B., Eikrem W., Green J. C., Andersen R. A., Moon-van der Staay S. Y. et Medlin L. K. (2000) Phylogenetic reconstructions of the Haptophyta inferred from 18S ribosomal DNA sequences and available morphological data. *Phycologia* **39**, 19-35.
- Eiler J. M. (2007) « Clumped-isotope » geochemistry-The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues. *Earth Planet. Sci. Lett.* **262**, 309-327.
- Eiler J. M. (2011) Paleoclimate reconstruction using carbonate clumped isotope thermometry. *Quat. Sci. Rev.* **30**, 3575-3588.
- Eiler J. M. et Schauble E. (2004) ^{18}O ^{13}C ^{16}O in Earth's atmosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4767-4777.
- Elderfield H. et Ganssen G. (2000) Past temperature and $\delta^{18}\text{O}$ of surface ocean waters

-
- inferred from foraminiferal Mg/Ca ratios. *Nature* **405**, 442–445.
- Elderfield H., Yu J., Anand P., Kiefer T. et Nyland B. (2006) Calibrations for benthic foraminiferal Mg/Ca paleothermometry and the carbonate ion hypothesis. *Earth Planet. Sci. Lett.* **250**, 633–649.
- Emiliani C. (1966) Isotopic Paleotemperatures. *Science* **154**, 851–857.
- Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H. A. et Urey H. C. (1953) Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Bull. Geol. Soc. Am.* **64**, 1315–1326.
- Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H. et Urey H. C. (1951) Carbonate-water isotopic temperature scale. *Geol. Soc. Am. Bull.* **62**, 417–426.
- Farquhar G. D., Ehleringer J. R. et Hubick K. T. (1989) Carbon isotope discrimination and photosynthesis. *Annu. Rev. Plant Physiol.* **40**, 503–537.
- Fernandez A., Tang J. et Rosenheim B. E. (2014) Siderite « clumped » isotope thermometry: A new paleoclimate proxy for humid continental environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **126**, 411–421.
- Fiebig J., Hofmann S., Löffler N., Lüdecke T., Methner K. et Wacker U. (2015) Slight pressure imbalances can affect accuracy and precision of dual inlet-based clumped isotope analysis. *Isotopes Environ. Health Stud.*, 1–17.
- Finnegan S., Bergmann K., Eiler J. M., Jones D. S., Fike D. a, Eisenman I., Hughes N. C., Tripathi A. K. et Fischer W. W. (2011) The magnitude and duration of Late Ordovician-Early Silurian glaciation. *Science* **331**, 903–906.
- Fischer G. et Karakaş G. (2009) Sinking rates and ballast composition of particles in the Atlantic Ocean: implications for the organic carbon fluxes to the deep ocean. *Biogeosciences* **6**, 85–102.
- Fischer J., Schott F. et Stramma L. (1996) Currents and transports of the Great Whirl-Socotra Gyre system during the summer monsoon, August 1993. *J. Geophys. Res. Ocean.* **101**, 3573–3587.
- Friedman I. et O’Neil J. R. (1977) *Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest.*, Fleischer, M. (Ed.), Data of Geochemistry. U.S. Geological Survey Professional Paper.
- Furla P., Galgani I., Durand I. et Allemand D. (2000) Sources and mechanisms of inorganic carbon transport for coral calcification and photosynthesis. *J. Exp. Biol.* **203**, 3445–3457.
- Gabitov R. I., Watson E. B. et Sadekov A. (2012) Oxygen isotope fractionation between

-
- calcite and fluid as a function of growth rate and temperature: An in situ study. *Chem. Geol.* **306-307**, 92-102.
- Gély J.-P., Lorenz C. et Lorenz J. (1996) Jurassic Formations in the Couy Borehole (Cher Department, France). Their detailed sequential analysis from the core sample descriptions and well-logging curves. *Rev. Inst. Fr. Pet.*, 319-331.
- Ghosh P., Adkins J., Affek H., Balta B., Guo W., Schauble E. a., Schrag D. et Eiler J. M. (2006) ^{13}C - ^{18}O bonds in carbonate minerals: A new kind of paleothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 1439-1456.
- Ghosh P., Eiler J., Campana S. E. et Feeney R. F. (2007) Calibration of the carbonate « clumped isotope » paleothermometer for otoliths. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 2736-2744.
- Ghosh P., Garzzone C. N. et Eiler J. M. (2006) Rapid uplift of the Altiplano revealed through ^{13}C - ^{18}O bonds in paleosol carbonates. *Science* (80-.). **311**, 511-515.
- Gómez J. J., Goy A. et Canales M. L. (2008) Seawater temperature and carbon isotope variations in belemnites linked to mass extinction during the Toarcian (Early Jurassic) in Central and Northern Spain. Comparison with other European sections. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **258**, 28-58.
- Grauel A.-L., Hodell D. A. et Bernasconi S. M. (2016) Quantitative estimates of tropical temperature change in lowland Central America during the last 42 ka. *Earth Planet. Sci. Lett.* **438**, 37-46.
- Grauel A. L., Schmid T. W., Hu B., Bergami C., Capotondi L., Zhou L. et Bernasconi S. M. (2013) Calibration and application of the « clumped isotope » thermometer to foraminifera for high-resolution climate reconstructions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **108**, 125-140.
- Green M. et Taube H. (1963) Isotopic fractionation in the OH^- - H_2O exchange reaction. *J. Phys. Chem.* **67**, 1565-1566.
- Gröcke D. R., Rimmer S. M., Yoksoulian L. E., Cairncross B., Tsikos H. et van Hunen J. (2009) No evidence for thermogenic methane release in coal from the Karoo-Ferrar large igneous province. *Earth Planet. Sci. Lett.* **277**, 204-212.
- Grossman E. L. (1987) Stable isotopes in modern benthic foraminifera; a study of vital effect. *J. Foraminifer. Res.* **17**, 48-61.
- Gruber N., Keeling C. D., Bacastow R. B., Guenther P. R., Lueker T. J., Wahlen M., Meijer H. a J., Mook W. G. et Stocker T. F. (1999) Spatiotemporal patterns of carbon-

-
- 13 in the global surface oceans and the oceanic Suess effect. *Global Biogeochem. Cycles* **13**, 307-335.
- Guillard R. (1975) Culture of phytoplankton for feeding marine invertebrates. *Cult. Mar. Invertebr. Anim.*, 20-60.
- Guo W. et Eiler J. M. (2007) Temperatures of aqueous alteration and evidence for methane generation on the parent bodies of the CM chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 5565-5575.
- Guo W., Mosenfelder J. L., Goddard W. a. et Eiler J. M. (2009) Isotopic fractionations associated with phosphoric acid digestion of carbonate minerals: Insights from first-principles theoretical modeling and clumped isotope measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 7203-7225.
- Haidar A. T. et Thierstein H. R. (2001) Coccolithophore dynamics off Bermuda (N. Atlantic). *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* **48**, 1925-1956.
- Halloran P. R., Rust N. et Rickaby R. E. M. (2009) Isolating coccoliths from sediment for geochemical analysis. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* **10**.
- Henderson G. M. (2002) New oceanic proxies for paleoclimate. *Earth Planet. Sci. Lett.* **203**, 1-13.
- Henkes G. a., Passey B. H., Grossman E. L., Shenton B. J., Pérez-Huerta A. et Yancey T. E. (2014) Temperature limits for preservation of primary calcite clumped isotope paleotemperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **139**, 362-382.
- Henkes G. a., Passey B. H., Wanamaker A. D., Grossman E. L., Ambrose W. G. et Carroll M. L. (2013) Carbonate clumped isotope compositions of modern marine mollusk and brachiopod shells. *Geochim. Cosmochim. Acta* **106**, 307-325.
- Herbert T. D. (2014) Alkenone Paleotemperature Determination. In *Vol. 8 of Treatise on Geochemistry* Elsevier Ltd. p. 398-451.
- Hermoso M. (2014) Coccolith-Derived Isotopic Proxies in Palaeoceanography: Where Geologists Need Biologists. *Cryptogam. Algal.* **35**, 323-351.
- Hermoso M. (2015) Control of ambient pH on growth and stable isotopes in phytoplanktonic calcifying algae. *Paleoceanography* **30**, 1100-1112.
- Hermoso M. (2016) Isotopic record of Pleistocene glacial/interglacial cycles in pelagic biocarbonates : Revisiting historical data from Caribbean Sea. *Quat. Sci. Rev.* **137**, 69-78.
- Hermoso M. (2007) Les perturbations environnementales au cours du Toarcien inférieur.

Apport de l'étude sédimentologique et géochimique de séries boréales et ouest-téthysiennes. .

- Hermoso M., Le Callonnec L., Minoletti F., Renard M. et Hesselbo S. P. (2009) Expression of the Early Toarcian negative carbon-isotope excursion in separated carbonate microfractions (Jurassic, Paris Basin). *Earth Planet. Sci. Lett.* **277**, 194-203.
- Hermoso M., Candelier Y., Browning T. J. et Minoletti F. (2015) Environmental control of the isotopic composition of subfossil coccolith calcite : Are laboratory culture data transferable to the natural environment ? *GeoResJ* **7**, 35-42.
- Hermoso M., Chan I. Z. X., McClelland H. L. O., Heures a. M. C. et Rickaby R. E. M. (2016) Vanishing coccolith vital effects with alleviated CO₂ limitation. *Biogeosciences Discuss.* **12**, 15835-15866.
- Hermoso M., Horner T. J., Minoletti F. et Rickaby R. E. M. (2014) Constraints on the vital effect in coccolithophore and dinoflagellate calcite by oxygen isotopic modification of seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **141**, 612-627.
- Hermoso M., Minoletti F., Aloisi G., Bonifacie M., McClelland H. L. O., Labourdette N., Renforth P., Chaduteau C. et Rickaby R. E. M. (2016) An explanation for the 18O excess in Noelaerhabdaceae coccolith calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **189**, 132-142.
- Hermoso M., Minoletti F., Callonnec L. Le, Jenkyns H. C., Hesselbo S. P., Rickaby R. E. M., Renard M., De Rafélis M. et Emmanuel L. (2009) Global and local forcing of early toarcian seawater chemistry: A comparative study of different paleoceanographic settings (Paris and Lusitanian basins). *Paleoceanography* **24**, 1-15.
- Hermoso M., Minoletti F. et Pellenard P. (2013) Black shale deposition during Toarcian super-greenhouse driven by sea level. *Clim. Past* **9**, 2703-2712.
- Hermoso M., Minoletti F., Rickaby R. E. M., Hesselbo S. P., Baudin F. et Jenkyns H. C. (2012) Dynamics of a stepped carbon-isotope excursion: Ultra high-resolution study of Early Toarcian environmental change. *Earth Planet. Sci. Lett.* **319-320**, 45-54.
- Hermoso M. et Pellenard P. (2014) Continental weathering and climatic changes inferred from clay mineralogy and paired carbon isotopes across the early to middle Toarcian in the Paris Basin. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **399**, 385-393.
- Hesselbo S. P., Gröcke D. R., Jenkyns H. C., Bjerrum C. J., Farrimond P., Morgans Bell H. S. et Green O. R. (2000) Massive dissociation of gas hydrate during a Jurassic oceanic

-
- anoxic event. *Nature* **406**, 392-395.
- Hibbert D. J. (1976) The ultrastructure and taxonomy of the Chrysophyceae and Prymnesiophyceae (Haptophyceae): a survey with some new observations on the ultrastructure of the Chrysophyceae. *Bot. J. Linn. Soc.* **72**, 55-80.
- Hidalgo-González R. M. et Alvarez-Borrego S. (2001) Chlorophyll profiles and the water column structure in the Gulf of California. *Oceanol. Acta* **24**, 19-28.
- Hill P. S., Tripathi A. K. et Schauble E. a. (2014) Theoretical constraints on the effects of pH, salinity, and temperature on clumped isotope signatures of dissolved inorganic carbon species and precipitating carbonate minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **125**, 610-652.
- Hoffman P. F., Kaufman A. J., Halverson G. P. et Schrag D. P. (1998) A Neoproterozoic Snowball Earth. *Source Sci. New Ser.* **281**, 1342-1346.
- Hönisch B., Hemming N. G., Grotoli A. G., Amat A., Hanson G. N. et Bijma J. (2004) Assessing scleractinian corals as recorders for paleo-pH: Empirical calibration and vital effects. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 3675-3685.
- Hönisch B., Ridgwell A., Schmidt D. N., Thomas E., Gibbs S. J., Sluijs A., Zeebe R., Kump L., Martindale R. C., Greene S. E., Kiessling W., Ries J., Zachos J. C., Royer D. L., Barker S., Marchitto T. M., Moyer R., Pelejero C., Ziveri P., Foster G. L. et Williams B. (2012) The Geological record of ocean acidification. *Science* **335**, 1058-1063.
- Honjo S. (1976) Coccoliths: Production, transportation and sedimentation. *Mar. Micropaleontol.* **1**, 65-79.
- Hover V. C., Walter L. M. et Peacor D. R. (2001) Early marine diagenesis of biogenic aragonite and Mg-calcite: New constraints from high-resolution STEM and AEM analyses of modern platform carbonates. *Chem. Geol.* **175**, 221-248.
- Hu B., Radke J., Schlüter H. J., Heine F. T., Zhou L. et Bernasconi S. M. (2014) A modified procedure for gas-source isotope ratio mass spectrometry: The long-integration dual-inlet (LIDI) methodology and implications for clumped isotope measurements. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **28**, 1413-1425.
- Huntington K. W., Eiler J. M., Affek H. P., Guo W., Bonifacie M., Yeung L. Y., Thiagarajan N., Passey B., Tripathi a., Daëron M. et Came R. (2009) Methods and limitations of « clumped » CO₂ isotope ($\Delta 47$) analysis by gas-source isotope ratiomass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* **44**, 1318-1329.

-
- Huxley T. H. (1868) On some Organisms living at Great Depths in the North Atlantic Ocean. *Q. J. Microsc. Sci.* **8**, 203-212.
- Jenkyns H. C. (2010) Geochemistry of oceanic anoxic events. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* **11**, 1-30.
- Jenkyns H. C. (1985) The early Toarcian and Cenomanian-Turonian anoxic events in Europe: comparisons and contrasts. *Geol. Rundschau* **74**, 505-518.
- Jenkyns H. C. (1988) The Early Toarcian Anoxic event: Stratigraphic, sedimentary, and geochemical evidence. *Am. J. Sci.* **288**, 101-151.
- Jenkyns H. C., Jones C. E., Grocke D. R., Hesselbo S. P. et Parkinson D. N. (2002) Chemostratigraphy of the Jurassic System: applications, limitations and implications for palaeoceanography. *J. Geol. Soc. London.* **159**, 351-378.
- Jiménez A. P., Jiménez de Cisneros C., Rivas P. et Vera J. A. (1996) The Early Toarcian Anoxic Event in the Westernmost Tethys (Subbetic): Paleogeographic and Paleobiogeographic Significance. *J. Geol.* **104**, 399-416.
- Katz A. (2013) *Le géothermomètre des carbonates $\Delta 47$: Calibration des fractionnements analytiques lors de la transformation carbonate - CO₂ pour trois types de carbonates (calcite, aragonite et dolomite).*.
- Katz A., Bonifacie M., Hermoso M., Cartigny P. et Calmels D. (2017) Laboratory-grown coccoliths exhibit no vital effect in clumped isotope ($\Delta 47$) composition on a range of geologically relevant temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **208**, 335-353.
- Kele S., Breitenbach S. F. M., Capezzuoli E., Nele Meckler A., Ziegler M., Millan I. M., Kluge T., Deák J., Hanselmann K., John C. M., Yan H., Liu Z. et Bernasconi S. M. (2015) Temperature dependence of oxygen- and clumped isotope fractionation in carbonates: a study of travertines and tufas in the 6-95°C temperature range. *Geochim. Cosmochim. Acta* **168**, 172-192.
- Keller M. D., Selvin R. C., Claus W. et Guillard R. R. L. (1987) Media for the culture of oceanic ultraphytoplankton. *J. Phycol.* **23**, 633-638.
- Kelson J. R., Huntington K. W., Schauer A. J., Saenger C. et Lechler A. R. (2017) Toward a universal carbonate clumped isotope calibration: diverse synthesis and preparatory methods suggest a single temperature relationship. *Geochim. Cosmochim. Acta* **197**, 104-131.
- Kemp D. B., Coe A. L., Cohen A. S. et Schwark L. (2005) Astronomical pacing of methane release in the Early Jurassic period. *Nature* **437**, 396-399.

-
- Kemp D. B., Coe A. L., Cohen A. S. et Weedon G. P. (2011) Astronomical forcing and chronology of the early Toarcian (Early Jurassic) oceanic anoxic event in Yorkshire, UK. *Paleoceanography* **26**, 1–17.
- Kim S. T. et O’Neil J. R. (1997) Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 3461–3475.
- Kluge T. et John C. M. (2015) Effects of brine chemistry and polymorphism on clumped isotopes revealed by laboratory precipitation of mono- and multiphase calcium carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **160**, 155–168.
- Kluge T., John C. M., Jourdan A.-L., Davis S. et Crawshaw J. (2015) Laboratory calibration of the calcium carbonate clumped isotope thermometer in the 25–250°C temperature range. *Geochim. Cosmochim. Acta* **157**, 213–227.
- Knoll a H., Hayes J. M., Kaufman a J., Swett K. et Lambert I. B. (1986) Secular variation in carbon isotope ratios from Upper Proterozoic successions of Svalbard and East Greenland. *Nature* **321**, 832–838.
- Kucera M. (2007) Chapter six planktonic foraminifera as tracers of past oceanic environments. *Dev. Mar. Geol.*, 213–262.
- Lea D. W. (2014) Elemental and Isotopic Proxies of Past Ocean Temperatures. In *Vol. 8 of Treatise on Geochemistry* Elsevier Ltd. p. 373–397.
- Lea D. W., Mashiotta T. A. et Spero H. J. (1999) Controls on magnesium and strontium uptake in planktonic foraminifera determined by live culturing. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2369–2379.
- LeGrande A. N. et Schmidt G. A. (2006) Global gridded data set of the oxygen isotopic composition in seawater. *Geophys. Res. Lett.* **33**, 1–5.
- Lloyd M. K., Eiler J. M. et Nabelek P. I. (2017) Clumped isotope thermometry of calcite and dolomite in a contact metamorphic environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **197**, 323–344.
- Locarnini R. A., Mishonov A. V., Antonov J. I., Boyer T. P., Garcia H. E., Baranova O. K., Zweng M. M. et Johnson D. R. (2010) *World Ocean Atlas 2009 Volume 1: Temperature*. U.S. Gov.,
- Lorenz C., Lefavrais A., Lorenz J., Marchand D. et Million R. (1991) Calage stratigraphique des diagraphies du Jurassique du sud du Bassin parisien à partir du sondage de Sancerre–Couy (Programme Géologie profonde de la France). *Bull. Soc. Geol. Fr.*, 947–952.

-
- Lowenstam H. A. (1964) Sr/Ca ratio of skeletal aragonites from the recent marine biota at Palau and from fossil gastropods. In *Isotopic and Cosmic Chemistry* Wasserburg GJ (eds), North Holland Publishing Co, Amsterdam. p. 114-132.
- Lynch-Stieglitz J., Stocker T. F., Broecker W. S. et Fairbanks R. G. (1995) The influence of air-sea exchange on the isotopic composition of oceanic carbon : Observations and modeling. *Global Biogeochem. Cycles* **9**, 653-665.
- Macintyre I. G. et Reid R. P. (1992) Comment on the origin of aragonite needle mud: a picture os worth a thousand words. *J. Sediment. Petrol.* **6**, 1095-1097.
- Mangenot X., Bonifacie M., Gasparrini M., Götz A., Chaduteau C., Ader M. et Rouchon V. Coupling $\Delta 47$ and fluid inclusion thermometry on carbonate cements to precisely reconstruct the temperature, salinity and $\delta 18\text{O}$ of paleo-ground water in sedimentary basins. *Chem. Geol.*
- Marsh M. E. (2003) Regulation of CaCO_3 formation in coccolithophores. *Comp. Biochem. Physiol. - B Biochem. Mol. Biol.* **136**, 743-754.
- Marshall J. D. (1992) Climatic and oceanographic isotopic signals from the carbonate rock record and their preservation. *Geol. Mag.* **129**, 143.
- McArthur J. M., Cohen A. S., Coe A. L., Kemp D. B., Bailey R. J. et Smith D. G. (2008) Discussion on the Late Paleocene - Early Eocene and Toarcien (Early Jurassic) carbon isotope excursions: A comparison of their time scales, associated environmental change, causes and consequences. *J. Geol. Soc. London.* **165**, 875-880.
- Mcarthur J. M. Y., Donovan D. T., Thirlwall M. F., Fouke B. W. et Matthey D. (2000) Strontium isotope profile of the early Toarcian (Jurassic) oceanic anoxic event, the duration of ammonite biozones, and belemnite palaeotemperatures. *Earth Planet. Sci. Lett.* **179**, 269-285.
- McClelland H. L. O., Bruggeman J., Hermoso M. et Rickaby R. E. M. (2017) The origin of carbon isotope vital effects in coccolith calcite. *Nat. Commun.* **8**, 14511.
- McConnaughey T. (1989a) ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 151-162.
- McConnaughey T. (1989b) ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: II. In vitro simulation of kinetic isotope effects. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 151-162.
- McConnaughey T. a, Burdett J., Whelan J. F. et Paull C. K. (1997) Carobon isotopes in biological carbonates: respiration and photosynthesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**,

- McCrea J. M. (1950) On the Isotopic Chemistry of Carbonates and a Paleotemperature Scale. *J. Chem. Phys.* **18**, 849-857.
- McInerney F. A. et Wing S. L. (2011) The Paleocene-Eocene Thermal Maximum: A Perturbation of Carbon Cycle, Climate, and Biosphere with Implications for the Future OF STUDY. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci* **39**, 489-516.
- McIntyre A. et McIntyre R. (1971) Coccolith concentrations and differential solution in oceanic sediments. In *Micropaleontology of the oceans* Cambridge Univ. Press, London. p. 253-261.
- Meckler A. N., Affolter S., Dublyansky Y. V., Krüger Y., Vogel N., Bernasconi S. M., Frenz M., Kipfer R., Leuenberger M., Spötl C., Carolin S., Cobb K. M., Moerman J., Adkins J. F. et Fleitmann D. (2015) Glacial-interglacial temperature change in the tropical West Pacific: A comparison of stalagmite-based paleo-thermometers. *Quat. Sci. Rev.* **127**, 90-116.
- Meckler a. N., Ziegler M., Millán M. I., Breitenbach S. F. M. et Bernasconi S. M. (2014) Long-term performance of the Kiel carbonate device with a new correction scheme for clumped isotope measurements. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **28**, 1705-1715.
- Ménétrier C., Élie M., Martinez L., Le Solleuz A., Disnar J. R., Robin C., Guillocheau F. et Rigollet C. (2005) Estimation de la température maximale d'enfouissement du Toarcien et du Callovo-Oxfordien au centre du bassin de Paris par les marqueurs organiques. *Comptes Rendus - Geosci.* **337**, 1323-1330.
- Metodiev L. et Koleva-Rekalova E. (2008) Stable isotope records (d18O and d13C) of Lower-Middle Jurassic belemnites from the Western Balkan mountains (Bulgaria): Palaeoenvironmental application. *Appl. Geochemistry* **23**, 2845-2856.
- Milliman J. D., Freile D., Steinen R. P. et Wilber R. J. (1993) Great-Bahama Bank aragonitic muds; mostly inorganically precipitated, mostly exported. *J. Sediment. Res.* **63**, 589-595.
- Minoletti F. (2001) Mise au point d'un protocole experimental de separation granulometrique d'assemblages de nannofossiles calcaires; applications paleoecologiques et geochimiques. *Bull. la Société Géologique Fr.* **172**, 437-446.
- Minoletti F., Hermoso M., Candelier Y. et Probert I. (2014) Calibration of stable isotope composition of *Thoracosphaera heimii* (dinoflagellate) calcite for reconstructing paleotemperatures in the intermediate photic zone. *Paleoceanography* **29**, 1111-1126.

-
- Minoletti F., Hermoso M. et Gressier V. (2009) Separation of sedimentary micron-sized particles for palaeoceanography and calcareous nannoplankton biogeochemistry. *Nat. Protoc.* **4**, 14–24.
- Minster J. F., Ricard L. P. et Allègre C. J. (1979) ^{87}Rb - ^{87}Sr chronology of enstatite meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **44**, 420–440.
- Mook W. G., Bommerson J. C. et Staverman W. H. (1974) Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth Planet. Sci. Lett.* **22**, 169–176.
- Morse J. W. et He S. (1993) Influences of T, S and PCO_2 on the pseudo-homogeneous nucleation of calcium carbonate from seawater: implications for whiting formation. *Mar. Chem.* **41**, 291–298.
- Müller I. A., Fernandez A., Radke J., Van J. D., Bowen D., Johannes S. et Bernasconi S. M. (2017) Carbonate clumped isotope analyses with the long-integration dual-inlet (LIDI) workflow: scratching at the lower sample weight boundaries. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*
- Müller I. A., Violay M. E. S., Storck J.-C., Fernandez A., van Dijk J., Madonna C. et Bernasconi S. M. (2017) Clumped isotope fractionation during phosphoric acid digestion of carbonates at 70°C. *Chem. Geol.* **449**, 1–14.
- Muller P. J., Kirst G., Ruhland G., von Storch I. et Rosell-Mele A. (1998) Calibration of the alkenone paleotemperature index $\text{U}_{37}(\text{K}')$ based on core-tops from the eastern South Atlantic and the global ocean (60 degrees N–60 degrees S). *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 1757–1772.
- Nürnberg D., Bijma J. et Hemleben C. (1996) Assessing the reliability of magnesium in foraminiferal calcite as a proxy for water mass temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 803–814.
- O’Neil J. R., Clayton R. N. et Toshiko M. K. (1969) Oxygen Isotope Fractionation in Divalent Metal Carbonates. *J. Chem. Phys.* **51**, 5547.
- Pagani M. (2014) *Biomarker-Based Inferences of Past Climate: The Alkenone $p\text{CO}_2$ Proxy*. 2^e éd., Elsevier Ltd.
- Pagani M., Zachos J. C., Freeman K. H., Tipple B. et Bohaty S. (2005) Marked Decline in Atmospheric Carbon Dioxide Concentrations During the Paleogene. *Science* **309**, 600–603.
- Pálffy J. et Smith P. L. (2000) Synchrony between Early Jurassic extinction, oceanic anoxic

-
- event, and the Karoo-Ferrar flood basalt volcanism. *Geology* **28**, 747-750.
- Passey B. H. et Henkes G. a. (2012) Carbonate clumped isotope bond reordering and geospeedometry. *Earth Planet. Sci. Lett.* **351-352**, 223-236.
- Passey B. H., Levin N. E., Cerling T. E., Brown F. H. et Eiler J. M. (2010) High-temperature environments of human evolution in East Africa based on bond ordering in paleosol carbonates. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **107**, 11245-11249.
- Pearson P. N., Ditchfield P. W., Singano J., Harcourt-Brown K. G., Nicholas C. J., Olsson R. K., Shackleton N. J. et Hall M. A. (2001) Warm tropical sea surface temperatures in the Late Cretaceous and Eocene epochs. *Nature* **413**, 481-487.
- Peeters F. J. C., Brummer G. J. A. et Ganssen G. (2002) The effect of upwelling on the distribution and stable isotope composition of *Globigerina bulloides* and *Globigerinoides ruber* (planktic foraminifera) in modern surface waters of the NW Arabian Sea. *Glob. Planet. Change* **34**, 269-291.
- Petersen S. V. et Schrag D. P. (2014) Clumped isotope measurements of small carbonate samples using a high-efficiency dual-reservoir technique. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **28**, 2371-2381.
- Petersen S. V., Winkelstern I. Z., Lohmann K. C. et Meyer K. W. (2015) The effects of Porapak(TM) trap temperature on $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, and Δ^{47} values in preparing samples for clumped isotope analysis. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **30**, 1-10.
- Petit R. J., Raynaud D., Basile I., Chappellaz J., Ritz C., Delmotte M., Legrand M., Lorius C. et Pe L. (1999) Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature* **399**, 429-413.
- Pienaar R. N. (1994) Ultrastructure and calcification of coccolithophores. In *Coccolithophores* (éd. A. Winter et W. G. Siesser). Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK. p. 13-37.
- Podlaha O. G., Mutterlose J. et Veizer J. (1998) Preservation of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ in belemnite rostra from the Jurassic/Early Cretaceous successions. *Am. J. Sci.* **298**, 324-347.
- Popp B. N., Laws E. a., Bidigare R. R., Dore J. E., Hanson K. L. et Wakeham S. G. (1998) Effect of phytoplankton cell geometry on carbon isotopic fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 69-77.
- Prahl F. G., Muehlhausen L. a et Zahnle D. L. (1988) Further evaluation of long-chain alkenones as indicators of paleoceanographic conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*

- Prentice K., Jones T. D., Lees J., Young J., Bown P., Langer G. et Fearn S. (2014) Trace metal (Mg/Ca and Sr/Ca) analyses of single coccoliths by Secondary Ion Mass Spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **146**, 90–106.
- Price G. D. et Passey B. H. (2013) Dynamic polar climates in a greenhouse world: Evidence from clumped isotope thermometry of early cretaceous belemnites. *Geology* **41**, 923–926.
- Price G. D. et Sellwood B. W. (1997) « Warm » palaeotemperatures for high Late Jurassic palaeolatitudes (Kalkland Plateau): Ecological, environmental or diagenetic controls? *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **129**, 315–327.
- Pucéat E., Joachimski M. M., Bouilloux A., Monna F., Bonin A., Motreuil S., Morinière P., Hénard S., Mourin J., Dera G. et Quesne D. (2010) Revised phosphate-water fractionation equation reassessing paleotemperatures derived from biogenic apatite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **298**, 135–142.
- Quinn P. S., Cortés M. Y. et Bollmann J. (2005) Morphological variation in the deep ocean-dwelling coccolithophore *Florisphaera profunda* (Haptophyta). *Eur. J. Phycol.* **40**, 123–133.
- Rank D., Özsoy E. et Salihoğlu I. (1999) Oxygen-18, deuterium and tritium in the Black Sea and the Sea of Marmara. *J. Environ. Radioact.* **43**, 231–245.
- Rexfort A. et Mutterlose J. (2006) Stable isotope records from *Sepia officinalis*—a key to understanding the ecology of belemnites? *Earth Planet. Sci. Lett.* **247**, 212–221.
- Rickaby R. E. M., Henderiks J. et Young J. N. (2010) Perturbing phytoplankton: Response and isotopic fractionation with changing carbonate chemistry in two coccolithophore species. *Clim. Past* **6**, 771–785.
- Rickaby R. E. M., Hermoso M., Lee R. B. Y., Rae B. D., Heures A. M. C., Balestreri C., Chakravarti L., Schroeder D. C. et Brownlee C. (2016) Environmental carbonate chemistry selects for phenotype of recently isolated strains of *Emiliana huxleyi*. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* **127**, 28–40.
- Ridgwell A. et Zeebe R. E. (2005) The role of the global carbonate cycle in the regulation and evolution of the Earth system. *Earth Planet. Sci. Lett.* **234**, 299–315.
- Röhl H. J., Schmid-Röhl A., Oschmann W., Frimmel A. et Schwark L. (2001) The Posidonia Shale (Lower Toarcian) of SW-Germany: An oxygen-depleted ecosystem controlled by sea level and palaeoclimate. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*

- Rollion-Bard C., Chaussidon M. et France-Lanord C. (2003) pH control on oxygen isotopic composition of symbiotic corals. *Earth Planet. Sci. Lett.* **215**, 275-288.
- Romanek C. S., Grossman E. L. et Morse J. W. (1992) Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 419-430.
- Rosales I., Quesada S. et Robles S. (2004) Paleotemperature variations of Early Jurassic seawater recorded in geochemical trends of belemnites from the Basque-Cantabrian basin, northern Spain. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **203**, 253-275.
- Rosenheim B. E., Tang J. et Fernandez A. (2013) Measurement of multiply substituted isotopologues ('clumped isotopes') of CO₂ using a 5 kV compact isotope ratio mass spectrometer: Performance, reference frame, and carbonate paleothermometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **27**, 1847-1857.
- Rosman K. J. R. et Taylor P. D. P. (1998) Isotopic compositions of the elements 1997 (Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **70**, 217-235.
- Roth P. H. (1986) Mesozoic palaeoceanography of the North Atlantic and Tethys Ocean. *North Atl. Palaeoceanography* **21**, 299-320.
- Roth P. H., Mullin M. M. et Berger W. H. (1975) Coccolith sedimentation by fecal pellets: laboratory experimen and field observations. *Geol. Soc. Am. Bull.* **86** (8), 1079-84.
- Sælen G., Doyle P. et Talbot M. R. (1996) Stable-isotope analyses of belemnite rostra from the Whitby Mudstone Fm., England: surface water conditions during deposition of a marine black shale. *Palaios* **11**, 97-117.
- Saenger C., Affek H. P., Felis T., Thiagarajan N., Lough J. M. et Holcomb M. (2012) Carbonate clumped isotope variability in shallow water corals: Temperature dependence and growth-related vital effects. *Geochim. Cosmochim. Acta* **99**, 224-242.
- Santrock J., Studley S. A. et Hayes J. M. (1985) Isotopic analyses based on the mass spectrum of carbon dioxide. *Anal. Chem.* **57**, 1444-1448.
- Schauble E. a., Ghosh P. et Eiler J. M. (2006) Preferential formation of ¹³C-¹⁸O bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 2510-2529.
- Schauer A. J., Kelson J. R., Saenger C. et Huntington K. W. (2016) Choice of ¹⁷O correction affects clumped isotope (D₄₇) values of CO₂ measured with mass spectrometry. *Rapid Commun. mass Spectrom. RCMS* **30**, 2607-2616.

-
- Schidlowski M. (2001) Carbon isotopes as biogeochemical recorders of life over 3.8 Ga of earth history: Evolution of a concept. *Precambrian Res.* **106**, 117-134.
- Schlanger S. O. et Jenkyns H. C. (1976) Cretaceous oceanic anoxic event: causes and consequences. *Geol. Mijnb* **55**, 179-184.
- Schneidermann N. (1977) Selective dissolution of recent coccoliths in the Atlantic Ocean. *Ocean. Micropaleontol.*, 1009-1053.
- van de Schootbrugge B., Bailey T. R., Rosenthal Y., Katz M. E., Wright J. D., Miller K. G., Feist-Burkhardt S. et Falkowski P. G. (2005) Early Jurassic climate change and the radiation of organic-walled phytoplankton in the Tethys Ocean. *Paleobiology* **31**, 73-97.
- Schott F. A. et McCreary J. P. (2001) The monsoon circulation of the Indian Ocean. *Prog. Oceanogr.* **51**, 1-123.
- Sena C., John C. et Jourdan A. (2014) Dolomitization of lower Cretaceous peritidal carbonates by modified seawater: constraints from clumped isotopic paleothermometry, elemental chemistry, and strontium isotopes. *J. Sediment. ...* **84**, 552-566.
- Shackleton N. J. et Kennett J. P. (1976) Paleotemperature history of the Cenozoic and the initiation of Antarctic glaciation; Oxygen and carbon isotope analyses in DSDP sites 277, 279 and 281. *Initial Reports Deep Sea Drill. Proj.* **29**, 743-755.
- Shenton B. J., Grossman E. L., Passey B. H., Henkes G. a., Becker T. P., Laya J. C., Perez-Huerta A., Becker S. P. et Lawson M. (2015) Clumped isotope thermometry in deeply buried sedimentary carbonates: The effects of bond reordering and recrystallization. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 1-16.
- Le Solleuz A., Doin M. P., Robin C. et Guillocheau F. (2004) From a mountain belt collapse to a sedimentary basin development: 2-D thermal model based on inversion of stratigraphic data in the Paris Basin. *Tectonophysics* **386**, 1-27.
- Spero H. J., Bijma J., Lea D. W. et Bemis B. E. (1997) Effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal carbon and oxygen isotopes. *Nature* **390**, 497-500.
- Spicer R. A. et Corfield R. M. (1992) A review of terrestrial and marine climates in the Cretaceous with implications for modelling the 'Greenhouse Earth'. *Geol. Mag.* **129**, 169-180.
- Spooner P. T., Guo W., Robinson L. F., Thiagarajan N., Hendry K. R., Rosenheim B. E. et Leng M. J. (2016) Clumped isotope composition of cold-water corals: A role for vital

-
- effects? *Geochim. Cosmochim. Acta* **179**, 123-141.
- Stevenson E. I., Hermoso M., Rickaby R. E. M., Tyler J. J., Minoletti F., Parkinson I. J., Mokadem F. et Burton K. W. (2014) Controls on stable strontium isotope fractionation in coccolithophores with implications for the marine Sr cycle. *Geochim. Cosmochim. Acta* **128**, 225-235.
- Stoll H. M. et Ziveri P. (2002) Separation of monospecific and restricted coccolith assemblages from sediments using differential settling velocity. *Mar. Micropaleontol.* **46**, 209-221.
- Stolper D. a. et Eiler J. M. (2015) The kinetics of solid-state isotope-exchange reactions for clumped isotopes: A study of inorganic calcites and apatites from natural and experimental samples. *Am. J. Sci.* **315**, 363-411.
- Suan G., Mattioli E., Pittet B., Mailliot S. et Lécuyer C. (2008) Evidence for major environmental perturbation prior to and during the Toarcian (Early Jurassic) oceanic anoxic event from the Lusitanian Basin, Portugal. *Paleoceanography* **23**, 1-14.
- Suan G., Pittet B., Bour I., Mattioli E., Duarte L. V. et Mailliot S. (2008) Duration of the Early Toarcian carbon isotope excursion deduced from spectral analysis: Consequence for its possible causes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **267**, 666-679.
- Swart P. K. (1983) Carbon and oxygen isotope fractionation in scleractinian corals: a review. *Earth-Science Rev.* **19**, 51-80.
- Swart P. K. (1991) The oxygen and hydrogen isotopic composition of the Black Sea. *Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.* **38**, S761-S772.
- Tagliabue A. et Bopp L. (2008) Towards understanding global variability in ocean carbon-13. *Global Biogeochem. Cycles* **22**, 1-13.
- Tang J., Dietzel M., Fernandez A., Tripathi A. K. et Rosenheim B. E. (2014) Evaluation of kinetic effects on clumped isotope fractionation (D47) during inorganic calcite precipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **134**, 120-136.
- Taylor A. R., Brownlee C. et Wheeler G. L. (2012) Proton channels in algae: Reasons to be excited. *Trends Plant Sci.* **17**, 675-684.
- Thaler C. (2014) Conversion microbienne du CO₂ en carbonates : suivi isotopique des processus. .
- Thiagarajan N., Adkins J. et Eiler J. (2011) Carbonate clumped isotope thermometry of deep-sea corals and implications for vital effects. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 4416-4425.

-
- Thomson J. J. (1913) Bakerian Lecture: Rays of Positive Electricity. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **89**, 1-20.
- Tremblin M., Hermoso M. et Minoletti F. (2016) Equatorial heat accumulation as a long-term trigger of permanent Antarctic ice-sheets during the Cenozoic. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **113**, 11782-11787.
- Tripathi A. K., Eagle R. a., Thiagarajan N., Gagnon A. C., Bauch H., Halloran P. R. et Eiler J. M. (2010) ^{13}C - ^{18}O isotope signatures and « clumped isotope » thermometry in foraminifera and coccoliths. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 5697-5717.
- Tripathi A. K., Hill P. S., Eagle R. a., Mosenfelder J. L., Tang J., Schauble E. a., Eiler J. M., Zeebe R. E., Uchikawa J., Coplen T. B., Ries J. B. et Henry D. (2015) Beyond temperature: Clumped isotope signatures in dissolved inorganic carbon species and the influence of solution chemistry on carbonate mineral composition. *Geochim. Cosmochim. Acta* **166**, 344-371.
- Turner J. T. (2002) Zooplankton fecal pellets, mrine snow and sinking phytoplankton blooms. *Aquat. Microb. Ecol.* **27**, 57-102.
- Urey H. C. (1947) The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc.*, 562-581.
- Urey H. C., Lowenstam H. A., Epstein S. et McKinney C. R. (1951) Measurement of Paleotemperatures and Temperatures and the Southeastern United States. *Bull. Geol. Soc. Am.* **62**, 399-416.
- Uzdowski E. (1982) Reactions and Equilibria in the Systems $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ($0^\circ\text{-}50^\circ\text{ C}$)-A Review. *Neues Jahrb. Für Mineral.* **144**, 148-171.
- Vengosh A., Kolodny Y., Starinsky A., Chivas A. R. et McCulloch M. T. (1991) Coprecipitation and isotopic fractionation of boron in modern biogenic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 2901-2910.
- Vogel J. C. (1980) Fractionation of the carbon isotopes during photosynthesis. *Sitzungsberichte der Heidelberger Akad. der Wissenschaften* **1980**, 111-135.
- de Vrind de Jong E. W. et de Vrind J. P. M. (1997) Algal deposition of carbonates and silicates. *Rev. Mineral.* **35**, 267-307.
- Wacker U., Fiebig J. et Schoene B. R. (2013) Clumped isotope analysis of carbonates: comparison of two different acid digestion techniques. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **27**, 1631-42.
- Wacker U., Fiebig J., Tödter J., Schöne B. R., Bahr A., Friedrich O., Tütken T., Gischler

-
- E. et Joachimski M. M. (2014) Empirical calibration of the clumped isotope paleothermometer using calcites of various origins. *Geochim. Cosmochim. Acta* **141**, 127-144.
- Wacker U., Rutz T., Löffler N., Conrad A. C., Tütken T., Böttcher M. E. et Fiebig J. (2016) Clumped isotope thermometry of carbonate-bearing apatite: Revised sample pre-treatment, acid digestion, and temperature calibration. *Chem. Geol.* **443**, 97-110.
- van der Wal P., de Jong E. W., Westbroek P., de Bruijn W. C. et Mulder-Stapel A. A. (1983a) Polysaccharide localization, coccolith formation, and golgi dynamics in the coccolithophorid *Hymenomonas carterae*. *J. Ultrastructure Res.* **85**, 139-158.
- van der Wal P., de Jong E. W., Westbroek P., de Bruijn W. C. et Mulder-Stapel A. A. (1983b) Ultrastructural polysaccharide localization in calcifying and naked cells of the coccolithophorid *Emiliana huxleyi*. *Protoplasma* **118**, 157-168.
- Wallich G. C. (1861) Remarks on some novel phases of organic Life, and on the boring powers of minute Annelids, at great depths in the sea. *Ann. Mag. Nat. Hist.* **8**, 52-58.
- Wang Z., Schauble E. a. et Eiler J. M. (2004) Equilibrium thermodynamics of multiply substituted isotopologues of molecular gases. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4779-4797.
- Watkins J. M. et Hunt J. D. (2015) A process-based model for non-equilibrium clumped isotope effects in carbonates. *Earth Planet. Sci. Lett.* **432**, 152-165.
- Watkins J. M., Hunt J. D., Ryerson F. J. et DePaolo D. J. (2014) The influence of temperature, pH, and growth rate on the $\delta^{18}\text{O}$ composition of inorganically precipitated calcite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **404**, 332-343.
- Watkins J. M., Nielsen L. C., Ryerson F. J. et DePaolo D. J. (2013) The influence of kinetics on the oxygen isotope composition of calcium carbonate. *Earth Planet. Sci. Lett.* **375**, 349-360.
- Wefer G. et Berger W. H. (1991) Isotope paleontology: growth and composition of extant calcareous species. *Mar. Geol.* **100**, 207-248.
- Weiner S. et Dove P. M. (2003) An overview of biomineralization processes and the problem of the vital effect. *Rev. Mineral. Geochemistry* **54**, 1-29.
- Westbroek P., de Jong E. W., van der Wal P., Borman a. H., de Vrind J. P. M., Kok D., de Bruijn W. C. et Parker S. B. (1984) Mechanism of Calcification in the Marine Alga *Emiliana huxleyi* [and Discussion]. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **304**, 435-444.
- Westbroek P., Young J. R. et Linschooten K. (1989) Coccolith production

-
- (biomineralization) in the marine alga *Emiliania huxleyi*. *J. Protozool.* **36**, 368-373.
- Wignall P. B. (2001) Large igneous provinces and mass extinctions. *Earth Sci. Rev.* **53**, 1-33.
- Wilbur K. M. et Watabe N. (1963) Experimental Studies on Calcification in Molluscs and the Alga *Coccolithus Huxleyi*. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **109**, 82-112.
- Winkelstern I. Z., Kaczmarek S. E., Lohmann K. C. et Humphrey J. D. (2016) Calibration of dolomite clumped isotope thermometry. *Chem. Geol.* **443**, 32-38.
- Winter A., Jordan R. W. et Roth P. H. (1994) Biogeography of living coccolithophores in ocean waters. In *Coccolithophores* (éd. A. Winter et W. Siesser). Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK. p. 161-177.
- York D. (1969) Least squares fitting of a straight line with correlated errors. *Earth Planet. Sci. Lett.* **5**, 320-324.
- Young J. (1994) Function of coccoliths. In *Coccolithophores* (éd. A. Winter et W. Siesser). Cambridge University Press. p. 63-82.
- Young J., Davis S., Bown P. et Mann S. (1999) Coccolith ultrastructure and biomineralisation. *J. Struct. Biol.* **126**, 195-215.
- Young J. R. (1992) The description and analysis of coccolith structure. In *Nannoplankton Research* (éd. B. Hamrsmid et J. R. Young). ZPZ, KNIhovnícha. p. 35-71.
- Young J. R. et Henriksen K. (2003) Biomineralization Within Vesicles : The Calcite of Coccoliths. *Rev. Mineral. Geochemistry* **54**, 189-215.
- Zaarur S., Affek H. P. et Brandon M. T. (2013) A revised calibration of the clumped isotope thermometer. *Earth Planet. Sci. Lett.* **382**, 47-57.
- Zachos J. C. et Arthur M. A. (1986) Paleooceanography of the cretaceous/tertiary boundary event: inferences from stable isotopic and other data. *Paleoceanography* **1**, 5-26.
- Zeebe R. E. (1999) An explanation of the effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal oxygen isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2001-2007.
- Zeebe R. E. (2007) An expression for the overall oxygen isotope fractionation between the sum of dissolved inorganic carbon and water. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* **8**, 1-7.
- Zeebe R. E. et Wolf-Gladrow (2001) *CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes.*, Elsevier.
- Zhang J., Quay P. D. et Wilbur D. O. (1995) Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO₂. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 107-114.

-
- Zhang Y. G., Pagani M. et Wang Z. (2016) Ring Index : A new strategy to evaluate the integrity of TEX86 paleothermometry. *Paleoceanography* **31**, 220–232.
- Ziveri P., Stoll H., Probert I., Klaas C., Geisen M., Ganssen G. et Young J. (2003) Stable isotope « vital effects » in coccolith calcite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **210**, 137–149.
- Ziveri P., Thoms S., Probert I., Geisen M. et Langer G. (2012) A universal carbonate ion effect on stable oxygen isotope ratios in unicellular planktonic calcifying organisms. *Biogeosciences* **9**, 1025–1032.
- Ziveri P. et Thunell R. C. (2000) Coccolithophore export production in Guaymas Basin, Gulf of California: response to climate forcing. *Deep. Res. Part II* **47**, 2073–2100.
- Ziveri P., Thunell R. C. et Rio D. (1995) Export Production of Coccolithophores in an Upwelling Region - Results from San-Pedro Basin, Southern California Borderlands. *Mar. Micropaleontol.* **24**, 335–358.

ANNEXE 1

Protocoles des tests réalisés sur la matière organique et les autres constituants non carbonatés des sédiments

Les protocoles décrits ici ont pour but de tester si la présence de matière organique ou des argiles ou autres constituants carbonatés dans nos échantillons peut avoir un potentiel impact sur les mesures de Δ_{47} réalisées sur les fractions enrichies en coccolithes, et en général sur les échantillons sédimentaires.

Tests de l'impact de la matière organique sur les mesures de Δ_{47}

Pour tester l'impact de la présence de matière organique sur nos mesures, nous avons oxydé la matière organique des échantillons de deux manières différentes avant de les analyser. La première technique, aussi utilisée sur les échantillons de culture (Katz et al., 2017), a consisté à mettre l'échantillon broyé dans une solution d'eau oxygénée (H_2O_2) 10% neutralisée à pH 8 pendant une nuit à température ambiante (Stevenson et al., 2014). La suspension est centrifugée et rincée trois fois à l'eau distillée neutralisée à pH 8 pour enlever toute trace d'eau oxygénée. L'échantillon est ensuite séché au dessiccateur à température ambiante (environ 20°C). La deuxième technique a consisté à placer l'échantillon sous forme de poudre dans un four à plasma où l'échantillon est soumis à un flux d'oxygène pendant 8 heures. La température du four n'a pas pu être déterminée avec précision mais était inférieure à 100 °C.

Pour chaque fraction enrichie en coccolithes traitée, nous avons comparé les résultats obtenus avec ou sans traitements préalables des échantillons (Tableau A. 1, Figure A. 1).

Echantillons	T _{océano} (°C)	[carb] (%)	n	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ VPDB)	$\pm 1 \text{ SD}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ VPDB)	$\pm 1 \text{ SD}$ (‰)	$\Delta_{47\text{CDES90}}$ (‰)	$\pm 1 \text{ SD}$ (‰)
<i>C. leptoporus</i> (3-5µm)									
SU90-39	12,2	84	7	-1,362	0,002	-0,160	0,033	0,664	0,021
SU90-39 H ₂ O ₂	12,2	84	4	-1,342	0,006	-0,184	0,046	0,656	0,020
SU81-28	15,8	62	4	-1,621	0,008	-0,776	0,044	0,647	0,009
SU81-28 H ₂ O ₂	15,8	57	3	-1,652	0,012	-0,792	0,029	0,660	0,014
SU81-28 plasma	15,8	58	1	-1,613		-0,752		0,619	
VM30-97	16,9	88	3	-1,535	0,002	-0,928	0,016	0,667	0,011
VM30-97 H ₂ O ₂	16,9	85	3	-1,637	0,009	-1,107	0,059	0,664	0,008
NO75-14	22,1	42	4	-1,163	0,006	-1,700	0,008	0,645	0,016
NO75-14 H ₂ O ₂	22,1	38	1	-1,129		-2,121		0,616	
NO75-14 plasma	22,1	44	1	-1,144		-1,730		0,592	
<i>C. leptoporus</i> (3-8µm)									
MD95-2038	18,4	66	3	-1,854	0,012	-1,045	0,023	0,653	0,007
MB95-2038 H ₂ O ₂	18,4	57	3	-1,933	0,002	-1,140	0,056	0,684	0,005
MB95-2038 plasma	18,4	67	1	-0,170		0,650		0,500	
Noelaerhabdaceae (2-3µm)									
MD95-2038	18,4	80	3	0,332	0,013	0,316	0,080	0,658	0,002
MB95-2038 H ₂ O ₂	18,4	75	3	0,248	0,057	-0,060	0,538	0,674	0,028
MD104-27	25,7	72	3	0,017	0,005	-0,648	0,080	0,624	0,016
MD104-27 H ₂ O ₂	25,7	67	3	-0,018	0,017	-0,870	0,043	0,651	0,018

Tableau A. 1 : Compositions isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47}) des fractions enrichies en coccolithes (provenant de six échantillons de sédiments pélagiques différents) utilisées pour les tests d'oxydation de la matière organique. Les échantillons sont classés par granulométrie, puis les résultats sont regroupés par échantillons avec en premier (en noir), les résultats sans pré-traitement ; en deuxième (en bleu), les résultats avec une oxydation via H₂O₂ ; et en troisième (en orange) pour trois échantillons, les résultats avec une oxydation au four à plasma. Les températures des eaux de surface (T_{océano}) correspondent à la Table 5.1. [carb] = concentration en carbonate des échantillons. n = nombre de répliques. 1SD = écart type sur la moyenne du $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47} respectivement. L'écart type sur la moyenne n'est pas donné lorsqu'aucun réplique de mesure isotopique n'a été effectué.

Dans le cas d'un traitement à H₂O₂, nous observons sur certains échantillons une différence entre les échantillons traités et non traités pouvant aller jusqu'à 0,1‰ en $\delta^{13}\text{C}$ et 0,5‰ en $\delta^{18}\text{O}$ (Tableau A. 1) soit un ordre de grandeur au dessus des incertitudes analytiques obtenues sur le standard IPGP-Carrara. Les échantillons oxydés à H₂O₂ présentent toujours des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ plus négatives qu'avant traitement (aucune systématique n'est cependant observée pour les écarts des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$). En théorie, la composition isotopique en carbone et en oxygène ne devrait pas être différente avant et après traitement car les carbonates présents dans l'échantillon traité ne sont pas sensé être affecté par le protocole de traitement. Pour le moment, nous n'avons pas d'explications permettant de comprendre les variations observées de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{18}\text{O}$ (Il sera nécessaire

dans le futur de reproduire ce protocole sur des standards pour pouvoir le valider au vu des résultats inattendus obtenus ici).

Les valeurs de Δ_{47} de trois des échantillons montrent des Δ_{47} inférieurs une fois traités tandis que les quatre autres montrent des Δ_{47} supérieurs (Tableau A. 1, Figure A. 1). La moyenne de ces écarts est de -0,007‰ donc en moyenne, les Δ_{47} H_2O_2 sont supérieurs aux Δ_{47} non traités. Les différences entre les deux méthodes sont significatives dans trois cas et non significatives dans les quatre autres cas (Figure A. 1) Les concentrations en carbonate sont identiques avant et après traitement compte-tenu des incertitudes sur leur détermination ($\pm 3\%$) suggérant qu'il n'y a pas de perte ou de précipitation de nouveau carbonate au cours de ce traitement.

Dans le cas d'une oxydation de la matière organique au four à plasma, les échantillons SU81-28 et NO75-14 montrent des variations non significative en $\delta^{13}\text{C}$ et en $\delta^{18}\text{O}$ (maximum 0,02‰ et 0,03‰ respectivement, Tableau A. 1). En revanche, l'échantillon MD95-2038 montre des écarts de compositions isotopiques extrêmes entre les fractions traitées et non traitées : +1,7‰ en $\delta^{13}\text{C}$ et +1,6‰ en $\delta^{18}\text{O}$). Pour les valeurs de Δ_{47} , les trois échantillons montrent des Δ_{47} inférieurs aux Δ_{47} attendus (calculés à partir des températures mesurées pour les eaux de surface de chacun des sites et de la calibration inter-laboratoires, Bonifacie et al., 2017). L'échantillon MD95-2038 montre également une valeur de Δ_{47} extrême (Tableau A. 1, Figure A. 1) correspondant à une hypothétique température aberrante de 63°C.

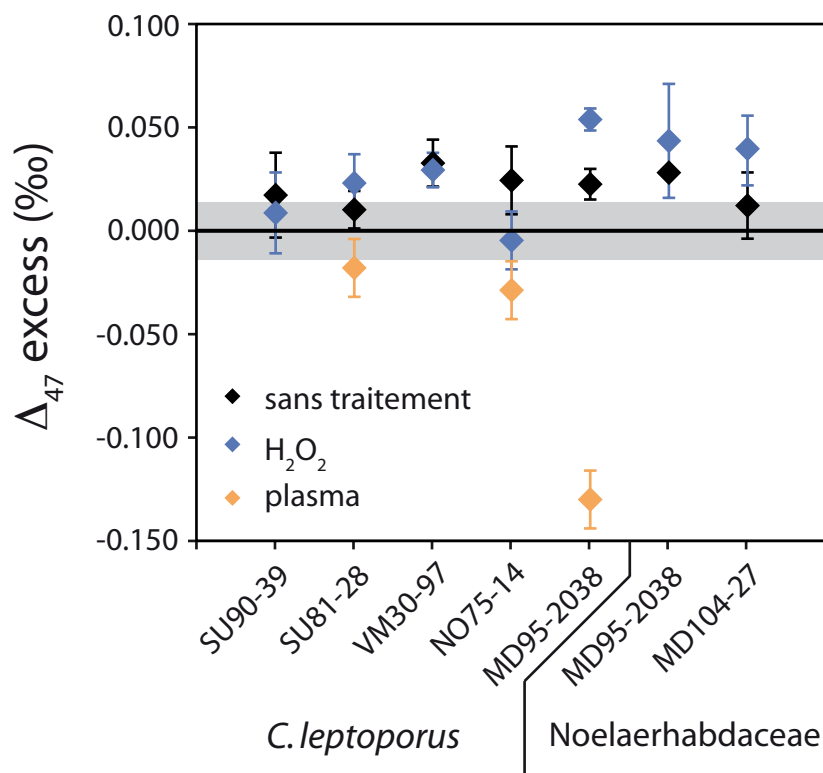


Figure A. 1 : Ecart entre le Δ_{47} mesuré et le Δ_{47} attendu calculé d'après la température océanographique et la calibration inter-laboratoire de Bonifacie et al. (2017) ($=\Delta_{47}^{\text{excess}}$) pour chacun des échantillons utilisés lors des tests d'oxydation de la matière organique. Les cinq fractions enrichies en *C. leptoporus* sont à gauche et les deux fractions enrichies en Noelaerhabdaceae à droite. Le code couleur est donné sur la figure et il est le même que pour le Tableau A. 1. La zone grise représente la reproductibilité à long terme de notre laboratoire ($\pm 0,014\text{‰}$). Les barres d'erreurs correspondent à l'écart type sur la moyenne des répliques ($\pm 1\text{SD}$ reporté dans le Tableau A. 1). Lorsqu'aucun répliques n'a été mesuré, une erreur de $0,014\text{‰}$ est attribuée.

Tests de l'impact des argiles et autres constituants non carbonatés sur les mesures de Δ_{47}

Pour tester l'impact des autres constituants non carbonatés des sédiments et particulièrement des argiles, nous avons décidé de faire des mélanges entre l'un de nos standards internes pour les mesures de Δ_{47} (102-GC-AZ01) et un sédiment naturel riche en argiles mais ne possédant pas de carbonate. Ce sédiment naturel est composé de quartz (13,5%), de pyrite (9%), de gypse (5%) et d'argiles (72,5%), la part argileuse étant composée de kaolinite (95%) et d'illite (4,7%).

Nous envisageons ici deux possibilités : 1/ les argiles pourraient contenir des ions carbonates dans leurs structures (en position inter-foliaire par exemple) qui pourraient réagir avec l'acide phosphorique lors de la digestion et libérer du CO_2 qui « contaminerait » le signal issu des coccolithes ou alors 2/ l'eau contenue dans les argiles

pourrait réagir avec le CO₂ produit lors de la réaction avec l'acide phosphorique et ainsi rééquilibrer ce CO₂ avec une distribution des liaisons reflétant des températures entre 25 et 90°C (respectivement les températures de la pièce et du bain d'acide).

Les résultats obtenus sur les mélanges carbonate /argile sont présentés Tableau A. 2.

Tests de l'impact des argiles	n	[carb]	$\delta^{13}\text{C}$	$\pm 1 \text{ SD}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\pm 1 \text{ SD}$	$\Delta_{47\text{CDES90}}$	$\pm 1 \text{ SD}$	$\Delta_{47 \text{ min}}$	$\Delta_{47 \text{ max}}$	$\Delta_{48}^{\text{excess}}$
		(%)	(‰ VPDB)	(‰)	(‰ VPDB)	(‰)	(‰)	(‰)	(‰)	(‰)	(‰)
102-GC-AZ01b											
moyenne sur 3 ans	92	101	1,040	0,152	-13,841	0,652	0,622	0,016	0,585	0,652	
aliquot mélangé avec les argiles	1	101	0,949		-14,228		0,621				0,036
102-GC-AZ01b + argiles + quartz + pyrites + gypse											
75% de carbonates	1	76	0,967		-14,154		0,639				0,308
50% de carbonates	1	51	0,929		-14,141		0,650				0,393
25% de carbonates	1	26	0,850		-14,112		0,650				5,565
10% de carbonates	1	10	0,624		-13,628		0,635				115,453

Tableau A. 2 : Compositions isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47}) du standard 102-GC-AZ01 mélangé à des sédiments naturels composés d'argiles, de quartz, de pyrites et de gypse mais dépourvu de carbonates. Les proportions de carbonate sont 75, 50, 25 et 10% pour tester l'impact de la quantité d'argile présente. n = nombre de répliques. [carb] = concentration en carbonate des échantillons. 1S.D. = écart type sur la moyenne du $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et Δ_{47} respectivement. L'écart type sur la moyenne n'est pas donné lorsqu'aucun réplique n'a été fait. Les $\Delta_{48}^{\text{excess}}$ ne sont apparemment pas corrélées aux Δ_{47} . NB. Suite à ces tests, nous avons rencontré plusieurs difficultés sur les analyses suivantes malgré un week-end de pompage suivant ces tests et des analyses Oztech versus Oztech validées le lundi suivant. Les carbonates standards analysés ensuite ont montré des offsets allant jusqu'à +195ppm. Ce problème n'a pas été observé sur les standards gaz qui présentent les mêmes valeurs que les gaz analysés avant ces tests. Ces problèmes ont duré 3 semaines pendant laquelle nous avons étuvé toutes les parties possible de la ligne (bain d'acide, passeur à échantillon, tube en U du porapack avec changement du porapack) – sans grand succès. Au bout de 3 semaines, nous avons également étuvé le spectromètre de masse, puis le tout (ligne + spectro) sont restés en pompage sans analyse pendant un mois. Lors de la reprise, les standards carbonates exprimaient de nouveau les valeurs attendues.

Nous observons une diminution du $\delta^{13}\text{C}$ et une augmentation du $\delta^{18}\text{O}$ liées à la diminution de la concentration en carbonate (de 0,97 à 0,62‰ en $\delta^{13}\text{C}$ et de -14,15 à -13,63‰ en $\delta^{18}\text{O}$ pour des pourcentages en carbonate variant de 76 à 11%, montrant que les $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ mesurés peuvent ne pas représenter uniquement la composition isotopique des carbonates (Tableau A. 2). En revanche, nous n'observons pas d'évolution conjointe du Δ_{47} avec la diminution de la proportion en carbonate.

1/ Dans le cas de la première possibilité envisagée, la quantité d'argile présente dans nos échantillons de sédiments pélagiques étant difficilement quantifiable (la proportion non carbonatée est également constituée de matière organique, pyrite et tests siliceux), la quantité de carbonates présente l'est encore moins. Néanmoins, dans ces tests,

nous connaissons la concentration en carbonate attendue (75, 50, 25 et 10%) et la concentration en carbonate mesurée (76, 51, 26 et 10% respectivement). L'apport de carbonate venant des argiles est donc très faible, estimée à 1%. A partir de ces résultats, nous pouvons estimer les proportions carbonate standard / carbonates des argiles qui sont : 98,7 / 1,3% ; 98,0 / 2,0% ; 96,2 / 3,8% ; 90,9 / 9,1% respectivement. Sur la Figure A. 2, nous notons une courbe « en cloche », typique des mélanges (voir chapitre 1). Le sommet de cette cloche correspond théoriquement à un mélange 50/50 entre deux carbonates alors que dans notre cas, nous avons au maximum 90,9 / 9,1%. Nous envisageons alors deux hypothèses, soit cette courbe en cloche est non significative (en considérant les barres d'erreur), soit elle reflète un mélange avec un autre composant présent dans le sédiment, comme la pyrite par exemple. Pour répondre à cette question, nous proposons deux tests : répliquer les analyses effectuées sur ces mélanges et réaliser les mêmes tests mais avec un sédiment naturel uniquement composé d'argile.

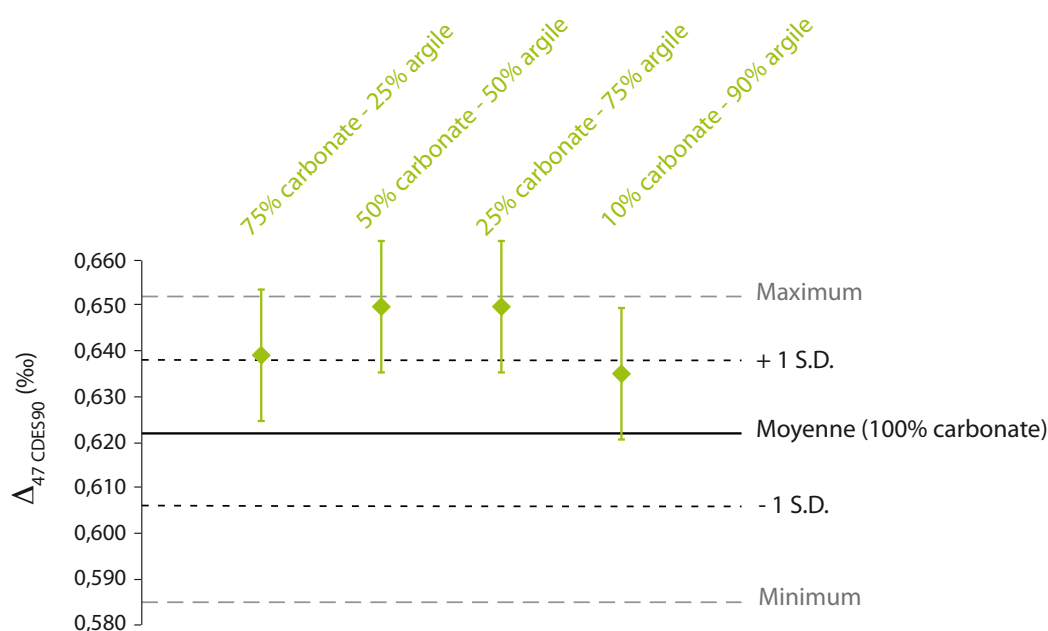


Figure A. 2 : Δ_{47} en fonction de la concentration en carbonate de l'échantillon. Chaque point ne représente qu'une seule mesure, de ce fait, la barre d'erreur correspond notre reproductibilité externe en 1SD obtenue sur les standards carbonates, $\pm 0,014\%$. Les valeurs prises pour la moyenne du standard 102-GC-AZ01 (trait noir), l'écart type sur sa moyenne (tirets noirs) et ses valeurs minimum et maximum (tirets gris) viennent d'une compilation sur trois ans d'analyse de ce standard.

2/ L'autre impact potentiel envisagé ici serait lié à la présence d'argile dans les échantillons qui induirait une rééquilibration entre CO_2 et H_2O dans le bain d'acide et/ou

en amont de leur piégeage dans l'azote liquide. En effet, un apport d'eau rend l'acide phosphorique plus visqueux. Or, plus l'acide est visqueux, plus les gaz produits par la réaction mettent du temps à être extraits de l'acide avant d'être piégés cryogéniquement, ce qui augmente les possibilités de réaction / rééquilibration dans les bulles de gaz « bloquées » dans l'acide. Le Δ_{47} du CO_2 à l'équilibre à 90°C (température de l'acide) étant de 0,651‰ d'après les calculs de Wang et al. (2004) il n'est donc pas exclu que les résultats obtenus sur les mélanges standards carbonates/« argiles » (Δ_{47} compris entre 0,635 et 650‰ ; Figure A. 2) puissent résulter d'une rééquilibration au cours de la digestion. Cependant, ces résultats restent inclus dans les barres d'erreur du standard (Figure A. 2). Pour conclure sur cette hypothèse, les mêmes tests devront par exemple- être réalisés avec un autre standard carbonate ayant un Δ_{47} très différent de 0,651‰, par exemple IPGP-Carrara.

En résumé, il reste donc difficile de conclure définitivement sur l'effet des argiles ou des autres composants comme la pyrite ou le gypse uniquement à partir de ces tests (les sédiments pélagiques ne présente pas de gypse), notamment car les mesures de Δ_{47} ont été « polluées ». Nous retiendrons néanmoins que les argiles sont une cause possible (potentiellement responsable d'un écart de +0,022‰, à confirmer cependant).

Quoiqu'il en soit, nous pensons cependant que l'hypothèse que les constituants non carbonatés présents dans les échantillons de coretop puissent impacter les mesures de Δ_{47} des fractions enrichies en coccolithes de ces échantillons est peu probable, et ce pour deux principales raisons. Premièrement, dans le cas des $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ observés pour ces échantillons il est important de remarquer que les Δ_{47} des fractions enrichies en coccolithes étant compris entre 0,611 et 0,678‰ (chapitre 5), une rééquilibration isotopique à 90°C ne pourrait expliquer tous les $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ observés puisque certaines valeurs « dépassent » la valeur d'équilibre ($\Delta_{47}^{\text{eq}90} = 0,651\text{‰}$; Wang et al., 2004). Deuxièmement, et plus important encore, la fraction contenant des foraminifères planctoniques de l'échantillon MD95-2038 enregistre le même Δ_{47} que les deux fractions coccolithes du même échantillon (chapitre 5) alors que cette fraction ne contient rien d'autre que du carbonate (i.e. [carb] = 100%). En effet, elle a été préparée à partir d'un piquage de foraminifères sous loupe binoculaire et les foraminifères ont ensuite été nettoyés au méthanol.

ANNEXE 2

Contrôle du $\Delta_{48}^{\text{excess}}$

Au cours de notre étude sur les sédiments marins sub-actuels (Chapitre 5), nous avons remarqué que certaines de nos données étaient associées à des $\Delta_{48}^{\text{excess}}$ un peu élevés par rapport aux conditions optimales d'analyses ($\Delta_{48}^{\text{excess}} > 1$; 16 analyses concernées sur les 119 que contiennent cette étude). Le $\Delta_{48}^{\text{excess}}$ est notre indicateur de potentielle pollution des échantillons par la matière organique, la pyrite ou autres (définition chapitre 2). Nous discutons par la suite du potentiel impact de ces « contaminations » sur nos mesures de Δ_{47} .

Nous observons une évolution du $\Delta_{48}^{\text{excess}}$ au cours de la journée pour les sessions 1, 2 et 4 et pas pour les sessions 3 et 5 (Figure A. 3). Ceci est lié au fait que le porapack (servant à « stopper les molécules organiques » sur la ligne, chapitre 2) fut dégazé chaque nuit pour les sessions 1, 2 et 4 alors qu'il fut dégazé après chaque échantillon pour les sessions 3 et 5. Le fait que sur certaines sessions, certains $\Delta_{48}^{\text{excess}}$ soient élevés et augmentent au cours de la journée a-t-il un impact sur les valeurs de Δ_{47} mesuré ? Pour cela nous avons regardé si nous observions une évolution du $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ au cours des journées d'analyses (c'est à dire en fonction du numéro d'analyse journalier) et si les sessions 1, 2 et 4 présentent des $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ plus élevés que les sessions 3 et 5 (Figure A. 4). Pour chacune des sessions, nous n'observons pas de lien entre le numéro de passage journalier et le $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ (Figure A. 4). De plus, nous n'observons pas de lien entre le $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ et le numéro de session (Figure A. 4 dernier graphique). Pour finir, nous n'observons aucune corrélation entre le $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ et le $\Delta_{48}^{\text{excess}}$ (Figure A. 5). Les $\Delta_{48}^{\text{excess}}$ élevés mesurés ne semblent pas avoir eu de conséquence sur les Δ_{47} mesurés dans cette étude et donc nous avons choisi de n'écarter aucune donnée sur la base du $\Delta_{48}^{\text{excess}}$.

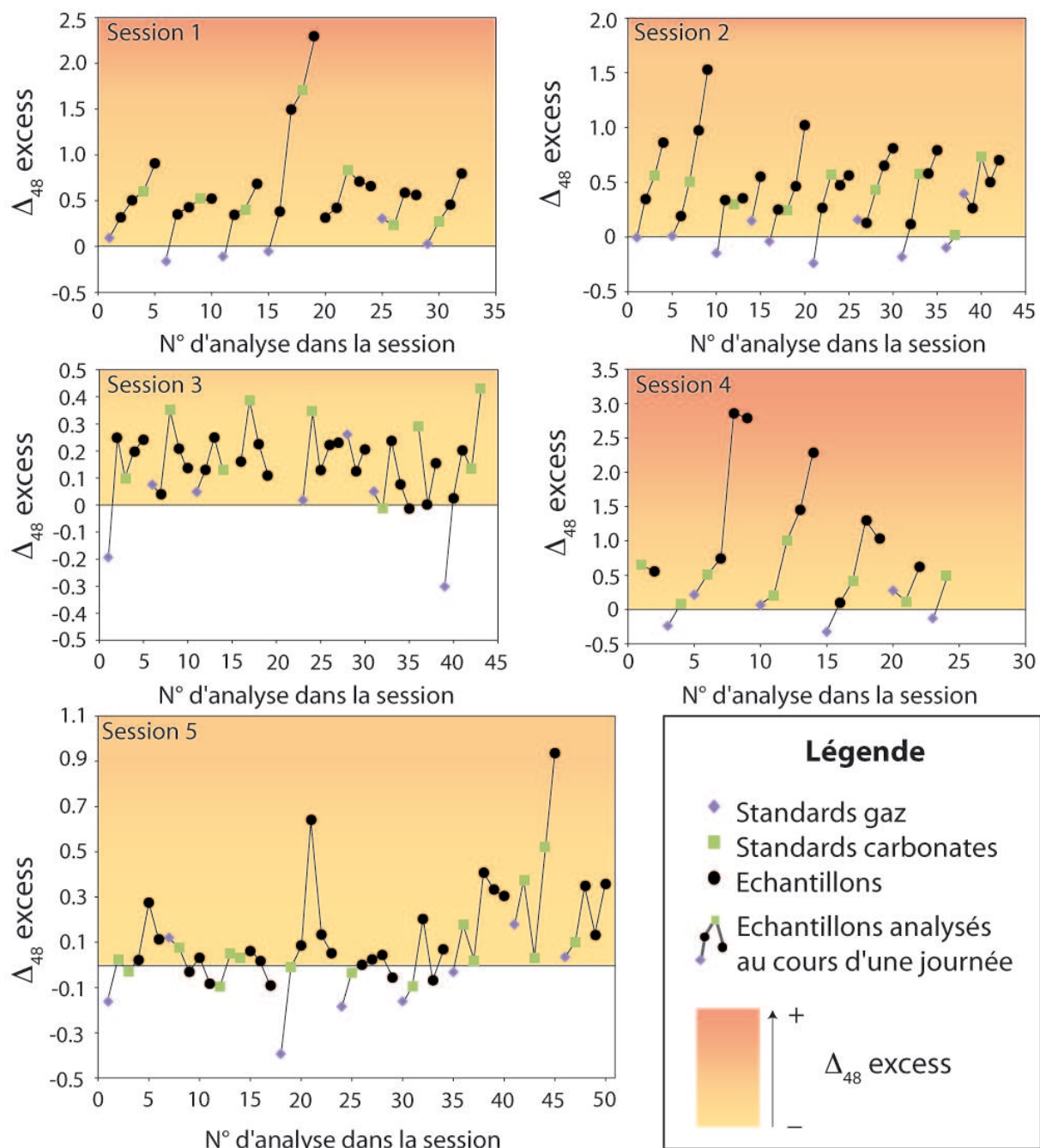


Figure A. 3: Chaque encart représente le Δ_{48}^{excess} du CO_2 analysé (standards gaz, standards carbonates et échantillons) en fonction du numéro d'analyse propre à chaque session (5 sessions d'analyses). Chaque point représente une analyse. Standards gaz = losange violet ; standards carbonates = carré vert et échantillons = rond noir. L'évolution du Δ_{48}^{excess} au cours de chaque journée d'analyse est représentée par un trait noir reliant des analyses réalisées au cours d'une même journée. Le dégradé de couleur représente le Δ_{48}^{excess} (du jaune clair pour un Δ_{48}^{excess} de 0‰ à l'orange foncé pour un Δ_{48}^{excess} de 3,5‰). Cette échelle de couleur permet de comparer visuellement le Δ_{48}^{excess} des différentes sessions.

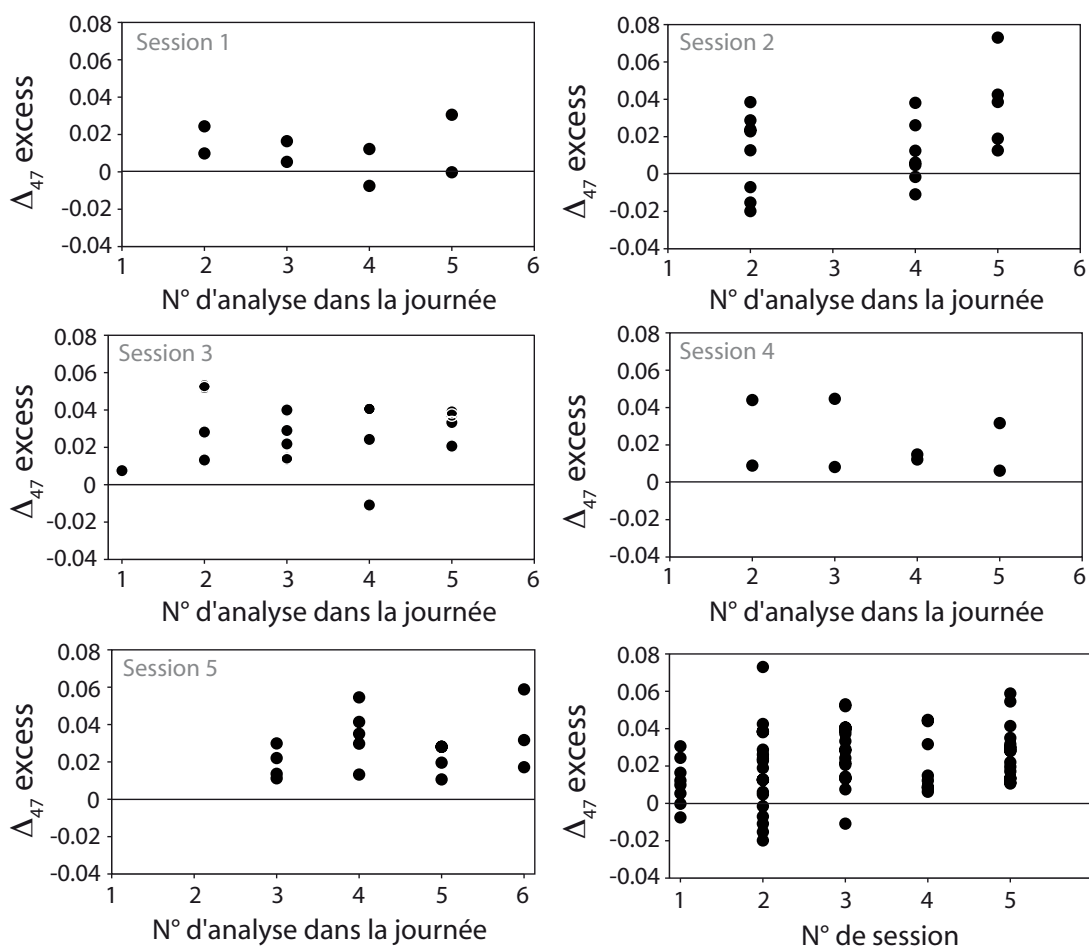


Figure A. 4 : Chaque encart représente les Δ_{47}^{excess} mesurés pour les échantillons. Les cinq premiers encarts représentent chacun une session d'analyse avec l'ordre de passage dans chaque journée d'analyse en x. Le dernier encart représente le Δ_{47}^{excess} en fonction de chaque session. Chaque point représente une analyse d'un échantillon (pas de moyenne). Les standards gaz et les standards carbonates ne sont pas représentés.

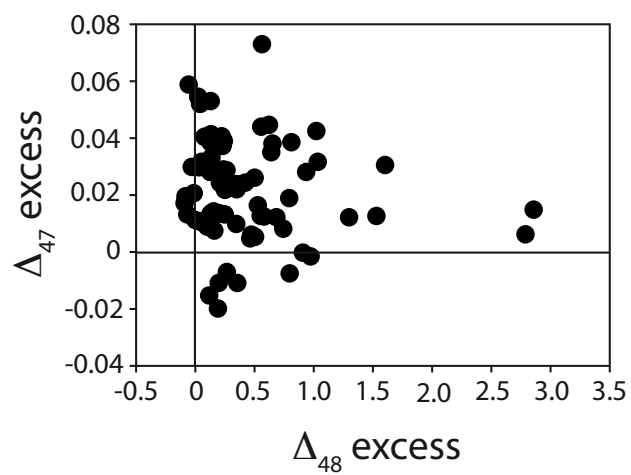


Figure A. 5 : $\Delta_{47}^{\text{excess}}$ en fonction du $\Delta_{48}^{\text{excess}}$. Chaque point représente une analyse d'un échantillon. Les standards gaz et les standards carbonates ne sont pas représentés.