

GÉOCHIMIE SÉDIMENTAIRE : CHIMIOSTRATIGRAPHIE

MOTS-CLÉS

- Rapport isotopique de l'oxygène, isotopes stables, fractionnement isotopique.
- $\delta^{18}\text{O}$, SMOW, PDB, paléotempératures isotopiques, alcénones.
- Effet glaciaire, effet de continentalité, effet d'altitude.
- Stades isotopiques, Vostock, Mindel, Riss, Würm, théorie de Milankovitch.
- Carbone, gaz carbonique, méthane.
- Paléocéanographie, circulations haline et thermo-haline.
- Rapport isotopique du carbone, matière organique.
- Photosynthèse, plantes en C3 et C4, régimes alimentaires.
- Hydrates de gaz, *bottom simulating reflectors* (BSR).
- Rapport isotopique du strontium.
- Éléments traces, strontium, manganèse, stratigraphie séquentielle.

La géochimie est devenue un outil incontournable de la géologie tant dans le domaine endogène que dans celui des processus externes. Pour le domaine endogène, l'apport de la géochimie (*géochimie* « *chaude* ») à la caractérisation des magmas et de leurs sources ainsi que les méthodes de datation (radiochronologie) ont été traitées au chapitre 5. La géochimie sédimentaire (*géochimie* « *froide* ») présente deux aspects : un aspect faciès géochimiques qui en fait un outil de reconstitution des paléoenvironnements et un aspect temporel et événementiel qui en fait une discipline à part entière de la stratigraphie : la **chimiostratigraphie**. Cette méthode est basée sur le fait que l'hydrosphère et l'atmosphère ont connu, au cours du temps, des fluctuations de leurs paramètres physiques ou chimiques qui sont susceptibles d'être enregistrées par les sédiments et les roches dans leur composition. Une première approche a été présentée à propos de la sédimentation pélagique dont les fluctuations de teneurs en CaCO_3 au cours du Quaternaire sont utilisées comme marqueurs stratigraphiques et outil pour la *cyclostratigraphie*. La méthode

s'est développée en utilisant des marqueurs plus fins comme les rapports d'isotopes stables ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) ou radiogéniques ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), et les teneurs en éléments traces (strontium, magnésium, manganèse, iridium...) dont les fluctuations peuvent être liées à un événement significatif à l'échelle régionale ou mondiale. On parlera de pics, d'accidents, d'anomalies (quand les valeurs absolues sont très différentes de la « normale » de l'époque) ou d'événements géochimiques pour les fluctuations brusques, d'excursions (positives ou négatives) quand le signal fait une double variation sur un temps plus important et de tendances (positives ou négatives) pour les évolutions à long terme. Nous présenterons quelques exemples dans ce chapitre.

36.1 SIGNAL GÉOCHIMIQUE PRIMAIRE VS. SIGNAL DIAGÉNÉTIQUE

La géochimie a eu une certaine difficulté à s'implanter dans le domaine sédimentaire au cours des années 1960, d'une part, du fait de la complexité des roches sédimentaires (mélange de phases minéralogiques provenant de lieux différents et n'ayant pas eu des évolutions forcément contemporaines) et, d'autre part, d'une surévaluation des processus diagénétiques susceptibles de perturber ou d'effacer le signal originel. Le premier point a conduit à analyser des phases purifiées (carbonates, argiles, matière organique...) ou des fractions biogènes isolées lorsque cela est possible (foraminifères planctoniques, benthiques, ostracodes, mollusques, coraux et plus récemment nannofossiles).

Le problème de l'impact de la diagenèse a été en partie résolu en travaillant sur les carbonates du domaine pélagique. Ce faciès présente, par rapport aux faciès néritiques (plate-forme) l'avantage de ne comporter qu'un nombre limité de types de producteurs de carbonates (foraminifères planctoniques et nannofossiles), une minéralogie homogène (calcite peu magnésienne) et une diagenèse toujours sous contrôle d'eaux marines. L'absence de minéraux métastables (aragonite, calcite magnésienne) et d'intervention d'eaux continentales au cours de la diagenèse comme dans les plates-formes limitent l'ampleur des transformations diagénétiques dans les carbonates pélagiques (fig. 36.1, 36.15 et 36.19).

 Voir chap. 34

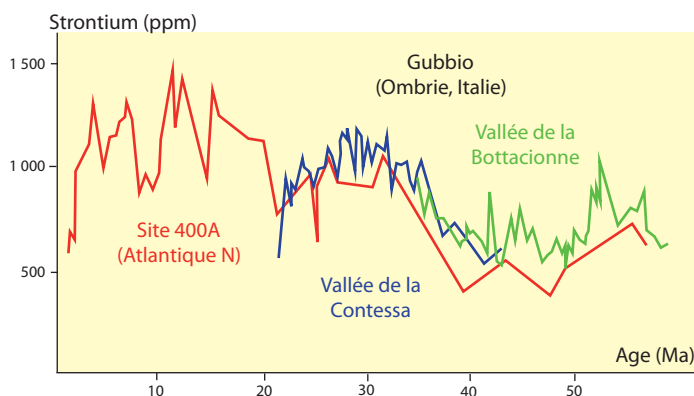


Figure 36.1 Mise en évidence du faible impact de la diagenèse sur la géochimie des carbonates pélagiques.

Comparaison de l'évolution à long terme des teneurs en strontium au cours du Tertiaire dans les sédiments d'un sondage océanique (site 400A, Atlantique Nord) et dans deux coupes des Apennins d'Ombrie (Gubbio, Italie). Malgré une diagenèse différente, les sédiments océaniques (boues et craies) présentent des teneurs et des évolutions semblables à celles enregistrées dans les faciès Scaglia italiens (calcaires indurés, silicifiés, et ayant subi l'orogénèse alpine).

36.2 LE RAPPORT ISOTOPIQUE DE L'OXYGÈNE

Les isotopes sont des atomes présentant le même nombre de protons et d'électrons mais dont le noyau comporte un nombre différent de neutrons. Les isotopes sont dits *stables* lorsqu'ils ne sont ni radioactifs (ils ne se désintègrent pas) ni radiogéniques (ils ne proviennent pas de désintégrations radioactives). Les isotopes stables sont des traceurs de processus naturels et des échanges entre les différents réservoirs géochimiques (océan, atmosphère, sédiments, matière organique...).

36.2.1 La mesure du rapport isotopique de l'oxygène

Pour l'oxygène, il existe 3 isotopes : ^{16}O l'isotope le plus fréquent qui représente 99,763 % de l'oxygène présent dans la nature et deux autres formes, plus lourdes, ^{17}O (0,0375 %) et ^{18}O (0,1905). En hydrologie, climatologie et géologie sédimentaire c'est le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ qui est couramment utilisé comme marqueur (le rapport $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ est utilisé en cosmochimie).

Les mesures des abondances isotopiques de l'oxygène se font sur un spectromètre de masse, instrument qui, sous vide, sépare et détecte les mouvements et trajets d'ions de masses différentes sous l'action de champs magnétiques et électriques (fig. 36.2).

L'échantillon est introduit sous forme gazeuse et un faisceau d'ions est généré par un bombardement d'électrons. Ce faisceau monoénergétique est séparé en ses différents constituants isotopiques par un champ magnétique qui modifie plus ou moins la trajectoire des particules en fonction de leur masse. Ainsi, dans le cas du gaz carbonique les ions comportant les isotopes ^{13}C et ^{18}O auront une déflexion différente de celle des ions comportant ^{12}C et ^{16}O .

Les mesures peuvent se faire sur tous les matériaux susceptibles de dégager un gaz contenant des atomes d'oxygène. C'est le cas des eaux (continentales et marines), de la neige et des glaces (H_2O), des carbonates et de la matière organique (CO_2).

- Pour les eaux et les glaces, la méthode la plus commune est de mesurer le rapport isotopique d'un CO_2 mis en équilibre avec l'échantillon d'eau à température constante, en général 25 °C.
- Pour les carbonates la composition isotopique de l'oxygène est déterminée par l'analyse du CO_2 généré par la réaction de l'échantillon avec de l'acide phosphorique 100 % à une température comprise entre 25 et 75 °C suivant le dispositif utilisé.

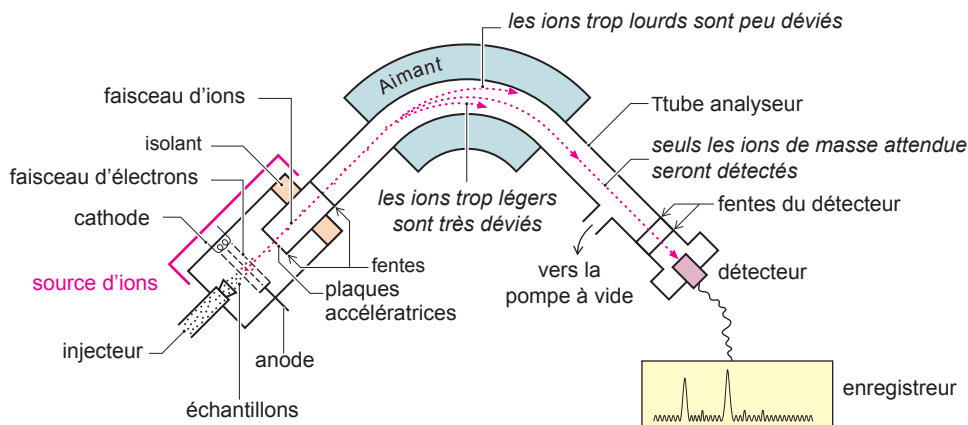


Figure 36.2 Schéma d'un spectromètre de masse.



Voir fig. 3.7

Encart 36.1 – La notation pour exprimer les compositions isotopiques ($\delta^{18}\text{O}$) et les standards de référence (SMOW et PDB1)

Les spectromètres de masse sont assez peu performants pour mesurer les valeurs absolues des rapports isotopiques mais très sensibles aux différences existant entre deux rapports isotopiques aussi compare-t-on le rapport de l'échantillon à celui d'un standard de référence.

Ainsi pour l'oxygène, pour caractériser la composition isotopique d'un constituant on utilise la notation du $\delta^{18}\text{O}$ ainsi définie :

$$\delta^{18}\text{O} = \left[\frac{(\text{^{18}O/^{16}O})_{\text{échantillon}} - (\text{^{18}O/^{16}O})_{\text{standard}}}{(\text{^{18}O/^{16}O})_{\text{standard}}} \right] \times 10^3$$

Pour les eaux, le standard utilisé est le **SMOW** (*Standard Mean Oceanic Water*), une eau de mer ayant un rapport isotopique proche de la moyenne des eaux océaniques. Pour les carbonates, le standard est le **PDB1**, carbonate d'un rostre de Bélemnite (*Belemnitella* de la Pee Dee formation de Caroline aux États-Unis) qui fut utilisé dans le laboratoire de H.C. Urey, dans les années 1950, lors de la mise au point de la méthode des **paléotempératures isotopiques**. Actuellement les différents laboratoires utilisent des standards internes qui sont calibrés, au niveau international, par rapport à ces standards historiques.

La relation entre les deux échelles de standards a été établie, pour une calcite, par Craig (1961) :

$$\delta^{18}\text{O}_{(\text{calcite vs SMOW})} = 1,03091 \times \delta^{18}\text{O}_{(\text{calcite vs PDB})} + 30,91$$

36.2.2 Le fractionnement isotopique entre l'eau et le carbonate : le principe de la méthode des paléotempératures isotopiques

Ayant le même nombre d'électrons, les isotopes d'un même élément, ont les mêmes propriétés chimiques. Toutefois les différences de masse entraînent des comportements différents lorsqu'ils sont impliqués dans des processus physiques (changement de phases) ou biologiques (processus métaboliques impliquant des passages au travers de membranes). Ainsi pour l'oxygène, lors de l'évaporation de l'eau, l'isotope léger (^{16}O) passera plus facilement en phase vapeur. Au contraire, lors de la condensation d'un nuage, c'est l'isotope lourd qui passera préférentiellement dans l'eau de pluie. On dit qu'il y a **fractionnement isotopique** c'est-à-dire choix préférentiel d'un des isotopes de l'élément lors d'un processus donné. Le fractionnement isotopique ne concerne que les éléments « légers ». Au-delà d'un numéro atomique de l'ordre de 40, on considère que la différence de masse existant entre les isotopes est insuffisante par rapport au poids de l'élément pour jouer un rôle fractionnant.

Pour les carbonates biogènes, les différents processus métaboliques mis en jeu dans la production de carbonate et les modes de production (intracellulaire, intratissulaire, extratissulaire) peuvent induire des fractionnements isotopiques variables d'un type (espèce, genre ou groupe) d'organisme à un autre. On parle alors d'**effet vital**. Les cultures, élevages et expériences *in vitro* permettent de quantifier l'importance des effets vitaux et de proposer des corrections.

Lors de la (bio)précipitation d'un carbonate il se produit un fractionnement isotopique de l'oxygène qui est dépendant de la température. Cette thermodépendance a été déterminée, pour la calcite, par Epstein *et al.* (1953) et légèrement modifiée par Craig (1965) sous la forme :

$$T^{\circ}\text{C} = 16,9 - 4,2 (\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}) + 0,13 (\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{eau}})^2 \quad [\text{Eq 1}]$$

Une équation simplifiée a été proposée par Shackleton (1975) pour les températures inférieures à 16 °C :

$$T^{\circ}\text{C} = 16,9 - 4 (\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}) \quad [\text{Eq 2}]$$

$\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate}}$: composition isotopique de l'oxygène du carbonate.

$\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$: composition isotopique de l'oxygène du CO_2 en équilibre avec l'eau où a eu lieu la précipitation du carbonate.

On constate donc en première approximation, qu'une diminution du rapport isotopique enregistrée dans les carbonates ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate}}$) correspond à un réchauffement tandis qu'une augmentation



Voir fig. 36.4 et 36.16



Voir § 36.2.4

du $\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate}}$ correspond à un refroidissement. Toutefois cette équation de paléotempérature n'est pas univoque puisque le rapport isotopique de l'eau de mer ($\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$) intervient aussi. Actuellement, ce rapport est voisin de zéro, mais il a pu changer au cours des temps. Le phénomène principal susceptible de le faire varier est l'*effet glaciaire*.

36.2.3 Le rapport isotopique de l'oxygène dans les eaux et les glaces : effets de la température, de la latitude, de la continentalité et de l'altitude

Les rapports isotopiques des eaux naturelles sont directement liés à ceux des précipitations (pluies et neiges) qui sont commandés par les fractionnements isotopiques survenant lors de la succession des phases d'évaporation (fractionnement en faveur de l'isotope léger ^{16}O) et de condensation (fractionnement en faveur de l'isotope lourd ^{18}O) qui caractérise le cycle de l'eau. Il existe donc deux types de gradients isotopiques pour les précipitations sur Terre : un gradient latitudinal équateur-pôles et un gradient de continentalité (océan-continent-montagnes).

a) Le gradient latitudinal depuis l'équateur vers les pôles

La plus grande part de l'évaporation de l'eau de mer se produit aux basses latitudes, les nuages qui en résultent sont légèrement appauvris en ^{18}O et enrichis en ^{16}O (qui passe plus facilement en phase vapeur) par rapport à l'océan. Du fait des circulations atmosphériques les nuages vont migrer vers les pôles N ou S suivant l'hémisphère. Lors des premières précipitations, les pluies seront légèrement enrichies en ^{18}O (qui passe préférentiellement dans les eaux lors de la phase de condensation) et les

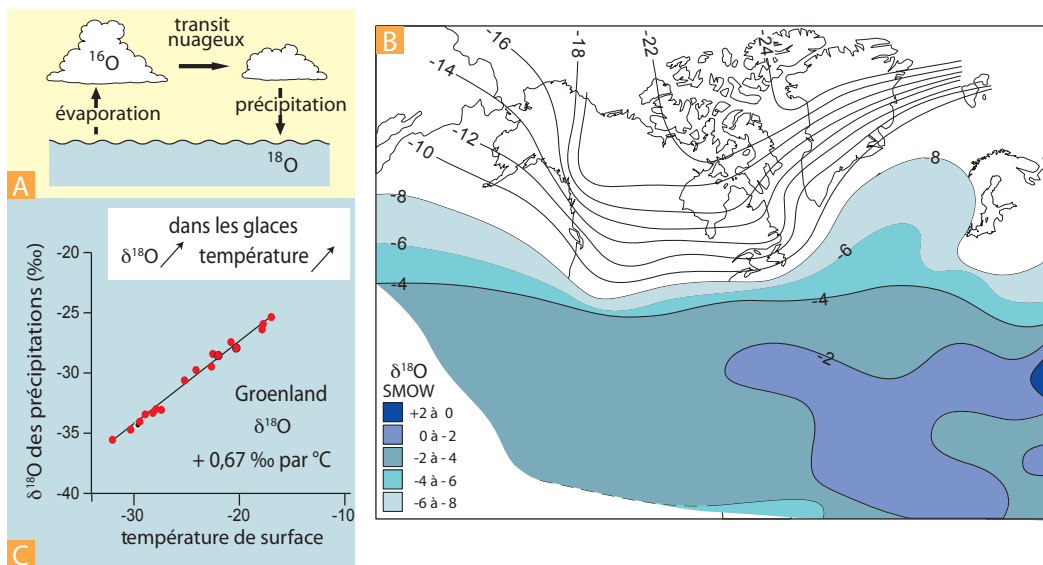


Figure 36.3 La thermodépendance du rapport isotopique de l'oxygène des précipitations.

A. Dans les régions tropicales, le fractionnement isotopique lors de l'évaporation enrichit les nuages en isotopes légers (^{16}O) et par effet de bilan l'océan s'enrichit en isotopes lourds (^{18}O). Au cours du transit des nuages vers les pôles, l'isotope lourd passe préférentiellement dans les précipitations et les nuages sont de plus en plus riches en isotopes légers.

B. Gradient latitudinal des valeurs moyennes annuelles du $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations (pluies et neiges) dans l'hémisphère nord.

C. Relation températures de surface et $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations sur le Groenland. Cela induit une thermodépendance du $\delta^{18}\text{O}$ dans les glaces inverse de celle observée pour les carbonates : plus la température est basse, plus le $\delta^{18}\text{O}$ des glaces est négatif.

nuages s'appauvriront d'autant en cet isotope (fig. 36.3A). Ainsi au cours de leur migration vers les pôles les nuages s'appauvrissent de plus en plus en oxygène lourd et s'enrichissent en ^{16}O à la suite des condensations et des précipitations successives. Il en résulte un très fort gradient latitudinal du $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations (en moyenne 0,5 ‰ par degré de latitude sur l'Amérique du Nord, fig. 36.3B). Ainsi le $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations, qui est de l'ordre de 0 à -2 ‰ dans la zone équatoriale, peut atteindre des valeurs largement inférieures à -24 ‰ dans le Nord du Groenland et les régions polaires.

Ce processus, qui explique pourquoi les glaces des calottes polaires présentent des $\delta^{18}\text{O}$ très négatifs, est exacerbé par la température, **plus il fait froid plus le $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations, et donc des glaces qui en résultent, est négatif**. Ainsi pour le Groenland, il a été observé, en moyenne, une diminution de 0,67 ‰ du $\delta^{18}\text{O}$ des glaces par baisse de température de 1 °C (fig. 36.3C).

Encart 36.2 – Rapport isotopique de l'eau de mer et salinité

Le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau étant très sensible aux cycles évaporation/précipitation (fig. 36.3A), il existe une corrélation entre ce paramètre et la salinité qui dépend elle aussi du rapport évaporation/précipitation. Cette corrélation n'est pas simple et dépend de la taille du bassin océanique et de la zone climatique considérée. Ainsi, pour la Méditerranée, C. Pierre (1999) a proposé une relation du type :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}} (\text{‰ SMOW}) = [0,25 * \text{Salinité} (\text{‰}) - 8,23] + \delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer globale}} (\text{‰})$$

où $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer globale}}$ correspond au $\delta^{18}\text{O}$ moyen de l'eau de mer de l'époque (donc incluant un éventuel effet glaciaire).

Voir chap. 23,
fig. 23.7

b) Le gradient de continentalité (océan-continent-montagnes)

De la même façon que lors de la migration vers les pôles, les nuages sont progressivement appauvris en oxygène 18, lors de leur traversée d'un continent, par les pluies successives (**effet de continentalité**). De ce fait, pour une latitude donnée, les précipitations marines présentent un rapport isotopique de l'oxygène plus lourd que celui des précipitations continentales. Ce phénomène est exacerbé lors de la rencontre d'un relief du fait des modifications de tension de vapeur et de température (**effet d'altitude**). L'amplitude de l'effet d'altitude est fonction du climat local et de la topographie mais des gradients de l'ordre de -0,15 à -0,5 ‰ du $\delta^{18}\text{O}$ par élévation de 100 m sont classiques (fig. 36.4A).

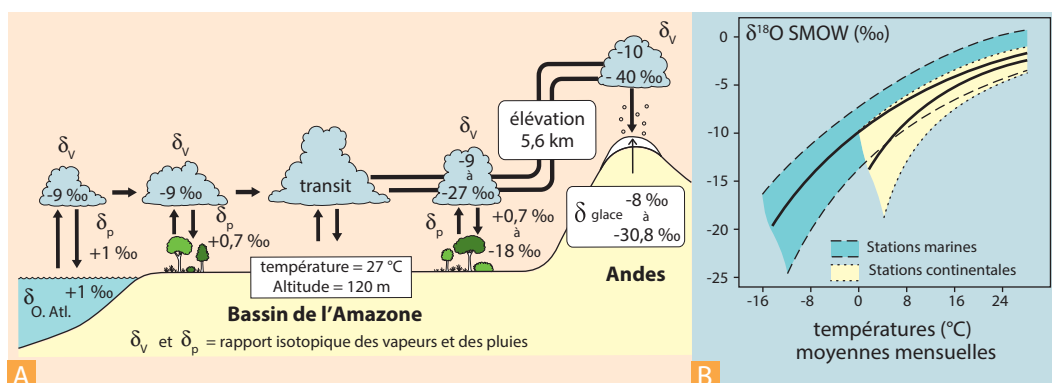


Figure 36.4 L'effet de continentalité et d'altitude.

A. Modélisation de l'effet de continentalité et d'altitude pour le Bassin de l'Amazone et les Andes. Le $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations, de l'ordre de +1 ‰ sur l'Atlantique, fluctue de 0,7 ‰ en zone côtière à environ -17 ‰ au pied des Andes tandis que les glaciers andins reçoivent des précipitations à $\delta^{18}\text{O}$ de l'ordre de -30 ‰.

B. Relation température et rapport isotopique de l'oxygène des précipitations. On remarquera l'étendue importante de fluctuation, la non-linéarité de la relation et l'importance de l'effet de continentalité.

La combinaison de ces deux gradients, latitudinal et continental, complique donc la relation du $\delta^{18}\text{O}_{\text{précipitations}}$ avec la température. Contrairement aux premières données de Dansgaard (1964) qui sont encore souvent présentées comme la référence, cette relation n'est pas linéaire (fig. 36.4B).

Encart 36.3 – Le paléothermomètre isotopique : fonctionnement pour les glaces et pour les carbonates

Le thermomètre isotopique **fonctionne en sens inverse** pour les carbonates et pour les glaces. En première approximation le $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates est d'autant plus négatif que la température de formation du carbonate est élevée. Celui des glaces est d'autant plus négatif que la température est basse.

36.2.4 L'effet glaciaire

L'isotope léger ^{16}O étant préférentiellement piégé dans les glaces, le rapport isotopique de l'eau de mer dépend fortement du développement des calottes polaires (**effet glaciaire** qui, par effet de bilan, enrichit l'océan en ^{18}O). Il convient donc de distinguer 3 cas dans l'histoire de la Terre (fig. 36.5):

- Celui d'un maximum glaciaire (« **période ice house** ») où les calottes sont très développées et durant lequel les glaces présentent, du fait de la baisse de température, un $\delta^{18}\text{O}$ très négatif. Une grande quantité d'oxygène 16 étant piégé dans les glaces, l'océan s'enrichit en oxygène 18 et le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer devient d'autant plus positif que la calotte se développe. **On estime ainsi que le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer était de l'ordre de +1,3‰ au maximum des glaciations quaternaires.**
- Celui d'un interglaciaire (état actuel de la Terre) où les calottes sont moins développées et où les glaces présentent, du fait de températures moins rigoureuses, un $\delta^{18}\text{O}$ moins négatif. Une moins grande quantité d'oxygène 16 est piégée dans les glaces et l'océan moins enrichi en oxygène 18. **Le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer actuelle est ainsi proche de 0‰ (valeur du SMOW).**
- Celui d'une période « **green house** » durant laquelle il y a absence ou très faible développement des calottes glaciaires polaires. L'oxygène 16 prélevé à l'océan lors de l'évaporation est rétrocedé rapidement à l'océan par le ruissellement à la suite des précipitations puisqu'il n'y a pas (ou peu) de stockage de cet isotope sous forme de glace. Le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer reste alors plus ou moins constant et plus négatif qu'actuellement. **On estime ainsi que le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer au Miocène moyen avant la grande phase de croissance de la calotte antarctique aurait été de l'ordre de -1,28‰.**



Voir fig. 24.4

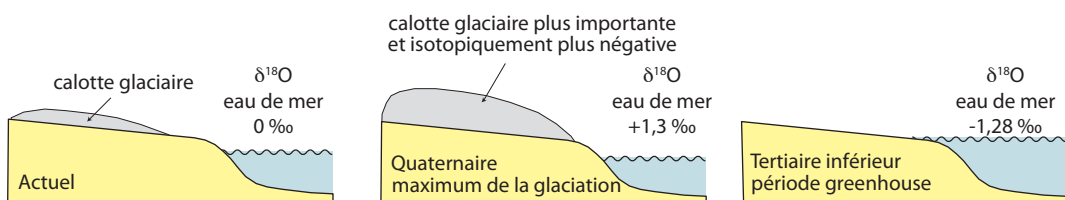


Figure 36.5 Représentation schématique de l'effet glaciaire.

Du Jurassique jusqu'à l'Éocène moyen (absence de calottes), on peut retracer l'histoire thermique de l'océan à partir du $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates ; à partir de l'Éocène supérieur, il devient difficile de séparer l'effet purement thermique de l'effet glaciaire.

Ainsi au cours du Crétacé Supérieur et du Tertiaire (fig. 36.13 et 14), avant le Miocène, il serait possible de retracer l'histoire thermique des eaux océaniques à partir de l'étude du $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates puisque le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer, même si celui-ci est mal connu, serait plus ou moins « constant » tandis qu'après cette période, il devient difficile de séparer les effets purement thermiques (estimés à 25 % du signal isotopique) des effets glaciaires (estimés à 75 % du signal). Le développement récent

d'un nouveau paléothermomètre, basé sur des biomarqueurs organiques (**les alcénones**), qui paraît indépendant de la salinité et de l'effet glaciaire, semble permettre de lever cette ambiguïté.

Encart 36.4 – Un nouveau paléothermomètre, les alcénones

Les biomarqueurs moléculaires ont pris progressivement une place importante dans l'étude des paléoclimats. Les alcénones sont des molécules organiques constituées de longues chaînes carbonées comprenant de 37 à 39 atomes de carbone. Elles sont photosynthétisées dans la zone euphotique par certaines espèces de coccolithophoridés (algues haptophytes) dont la principale est *Emiliana huxleyi*. La synthèse de ces molécules dépend principalement de la température des eaux dans lesquelles vivent les organismes. En

particulier, la production des composés insaturés à 37 atomes de carbones comprenant deux et trois doubles liaisons (dit C37:2 et C37:3) augmente à basse température. Un indice d'insaturation des alcénones, U_{37}^k , est défini de la façon suivante :

$$U_{37}^k = C37:2 / (C37:2 + C37:3)$$

Les résultats obtenus en culture ont montré que U_{37}^k est lié linéairement à la température pour une gamme comprise entre 5 et 28 °C (fig. 36.6).

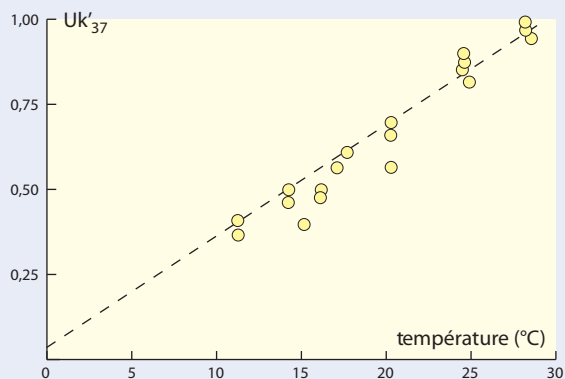


Figure 36.6 Relation de la valeur de l'indice d'insaturation des alcénones (U_{37}^k) à la température.

L'indice d'insaturation des alcénones constitue un outil efficace pour la reconstitution des températures de surface de l'eau de mer. Il présente les avantages d'être fonctionnel dans une large zone géographique, d'être réfractaire à la dégradation de la matière organique, tant dans la colonne d'eau et que dans les sédiments

au cours de la diagenèse et d'être, au contraire du $\delta^{18}O$, **indépendant de la salinité et de l'effet glaciaire**. De plus, les études récentes montrent qu'il est sans doute possible d'estimer la paléo- pCO_2 à partir des mesures de $\delta^{13}C$ des alcénones.

36.2.5 Apports des données isotopiques de l'oxygène à la connaissance du climat au Quaternaire

a) Les rapports isotopiques dans les carbonates

Malgré la complexité de la relation existant entre la température et le rapport isotopique des carbonates, les variations du $\delta^{18}O$ (mesuré dans le test des Foraminifères planctoniques) apportent des précisions sur les climats du Quaternaire. En mettant en évidence l'existence de très nombreuses fluctuations climatiques au cours de la période magnétique Brunhes (700 000 ans, fig. 36.7), Emiliani (1955) modifia profondément notre vision du Quaternaire puisque l'on n'y plaçait jusqu'alors que trois glaciations, Mindel, Riss et Würm. En définissant ainsi des **stades isotopiques**, à partir des fluctuations du rapport isotopique de l'oxygène, Emiliani a été le précurseur de la *chimiostatigraphie* (en fait Emiliani parlait d'étages isotopiques, terme qu'il faut bannir au profit de stades car il crée une confusion avec les étages stratigraphiques classiques).

 Voir fig. 38.1

 Voir chap. 38

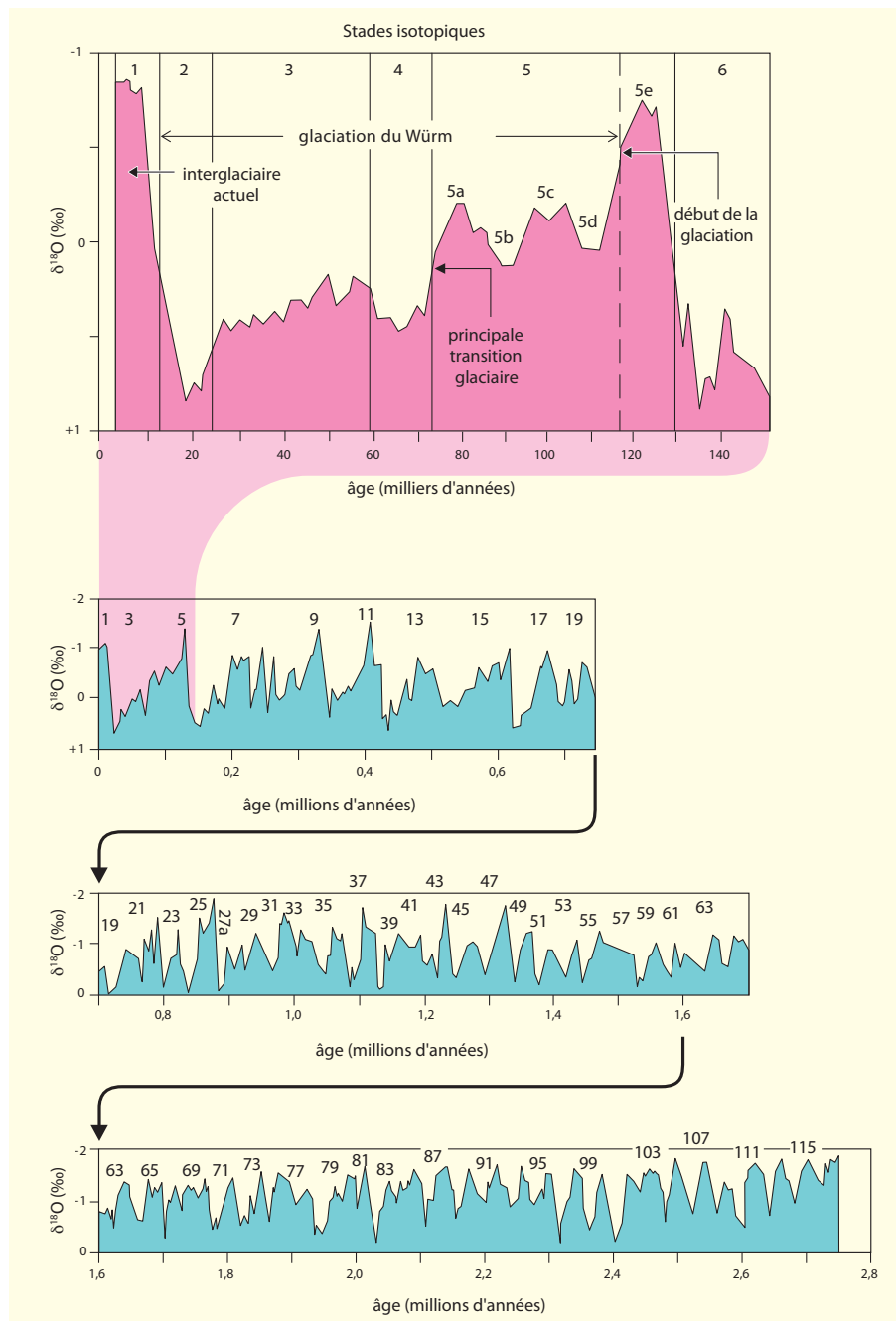


Figure 36.7 Les stades isotopiques : évolution, au cours des derniers 2,8 Ma, du rapport isotopique de l'oxygène des carbonates (mesuré sur la calcite des foraminifères planctoniques).

On notera le passage d'une fréquence de fluctuation de 40 000 ans entre $-2,8$ Ma et $-1,5$ Ma à une fréquence de l'ordre de 100 000 ans au cours des 700 000 dernières années. Pour ces derniers cycles, on notera aussi l'augmentation très progressive du $\delta^{18}\text{O}$ au cours du développement de la calotte glaciaire (glaciation du Würm par exemple) et l'évolution brutale lors de la fonte (interglaciaire). Les chiffres au-dessus de la courbe représentent les stades isotopiques. **Prendre garde à l'inversion de l'axe des ordonnées, les valeurs négatives du $\delta^{18}\text{O}$ sont mises en haut (épisodes chauds).** Le cycle 103, maintenant recalibré à 2,588 Ma sur la nouvelle échelle stratigraphique, correspond à la limite basale du Quaternaire telle que définie par l'IUGS en 2009, le cycle 63 (recalibré à 1,8 Ma) à l'ancienne limite du Quaternaire (Gélasien/Calabrien, événement Olduvai) et le cycle 19 (0,781 Ma) à la limite Calabrien/Ionien (voir fig. 38.1).

Actuellement, 115 stades isotopiques ont été reconnus au cours des 2,8 derniers Ma (fig. 36.7).

Le détail de la dernière glaciation (Würm), qui dure environ 100 000 ans, est maintenant bien connu (fig. 36.7). La glaciation débute vers – 115 000 ans (transition des stades isotopiques 5e/5d) mais le climat reste encore clément avec notamment un épisode chaud vers – 80 000 ans (stade 5a). La principale transition glaciaire survient lors du passage au stade isotopique 4 vers – 75 000 ans. La sortie de la glaciation est très rapide vers – 12 000 ans. Elle s'accompagne d'une montée rapide du niveau marin de l'ordre de 140 m en 3 000 à 4 000 ans. Du point de vue isotopique un cycle glaciaire paraît très dissymétrique avec une évolution progressive lors de l'installation et du développement de la calotte et une évolution brutale lors de la fonte (cf. *infra*).

L'analyse spectrale (fig. 36.8A) des fluctuations du rapport isotopique de l'oxygène dans le carbonate des tests des foraminifères des carottes océaniques ou dans les glaces des calottes (*sondage de Vostok en Antarctique, fig. 36.11*), en mettant en évidence des périodicités de type Milankovitch (20 000, 40 000 et 100 000 ans), a **confirmé la théorie astronomique du climat** (chap. 22).

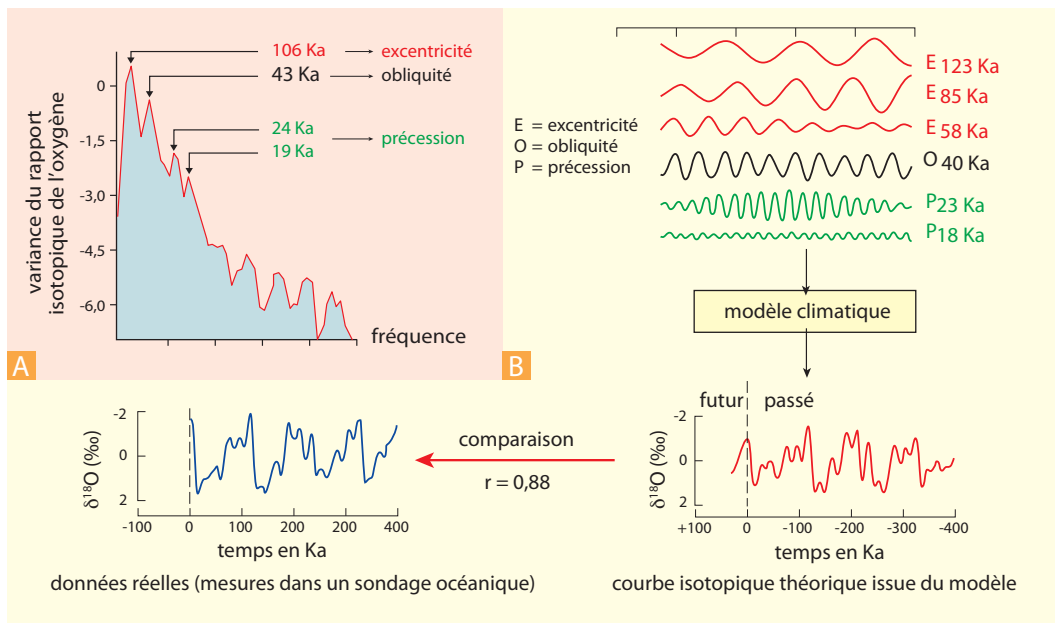


Figure 36.8 Isotopes de l'oxygène et théorie de Milankovitch.

A. Analyse spectrale d'une courbe d'évolution du rapport isotopique de l'oxygène mesuré sur le carbonate de foraminifères planctoniques du Quaternaire (voir fig. 36.7). La variabilité du rapport isotopique montre clairement des périodicités de type Milankovitch (100 000, 40 000, 23 000 et 19 000 ans). Ka = 10^3 années.

B. Modélisation de l'évolution du rapport isotopique de l'oxygène des carbonates au cours du Quaternaire récent à partir des fluctuations des paramètres orbitaux terrestres et comparaison avec les données réelles.

Le modèle utilise plusieurs fréquences de variation de l'excentricité (E), de l'obliquité (O) et la précession (P) pour en déduire une courbe d'insolation. La transposition en valeurs isotopiques nécessite un modèle climatique dissymétrique d'installation progressive de la calotte (accumulation progressive de neige faisant varier l'albédo) et de destruction rapide (par fonte mais surtout par fragmentation mécanique et largage d'icebergs). On notera la concordance entre la courbe théorique issue du modèle et les données isotopiques effectivement mesurées à partir des foraminifères.

Les fluctuations isotopiques ne sont cependant pas une simple reproduction de celles de l'ensoleillement et des fluctuations orbitales. Pour rendre compte de l'évolution du rapport isotopique de l'oxygène et de sa dissymétrie lors d'un cycle glaciaire, il est nécessaire d'utiliser un **modèle climatique** où intervient la vitesse différentielle de développement et de fonte des calottes glaciaires (fig. 36.8B). Le développement est progressif et lent puisqu'il s'agit de l'accumulation, années après années, de précipitations neigeuses tandis que la destruction de la calotte est rapide car des processus mécaniques de fragmentation avec largage d'icebergs interviennent.

Au-delà de son aspect marqueur climatique, le rapport isotopique de l'oxygène du carbonate des foraminifères planctoniques représente l'un des meilleurs outils de corrélation pour les séries quaternaires océaniques (fig. 36.9).

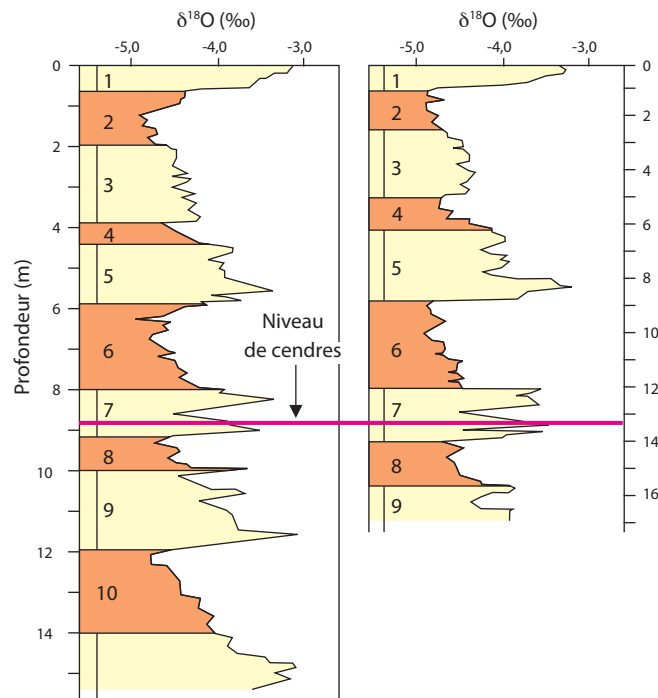


Figure 36.9 Exemple de corrélations stratigraphiques entre deux carottes quaternaires du Pacifique est-équatorial.

Les corrélations sont basées sur la reconnaissance des stades isotopiques dans les deux carottes. L'échelle des profondeurs pour chaque carotte a été choisie pour faire correspondre le niveau de cendres qui assure un autre calage stratigraphique (téphrochronologie).

b) Effet glaciaire vs. température : comparaison des enregistrements isotopiques sur foraminifères benthiques et pélagiques

L'impact respectif de l'effet glaciaire (via le $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$) et de la température sur le rapport isotopique de l'oxygène des carbonates a longtemps été l'objet de débats. Emiliani (1952) pensait que l'effet thermique était prépondérant par rapport à l'effet glaciaire. Actuellement, on pense l'inverse : dans les variations isotopiques enregistrées par le carbonate des foraminifères au cours du Quaternaire, 2/3 serait dû à l'effet glaciaire et seulement 1/3 à la température. Ceci est en partie basé sur le parallélisme existant entre les courbes isotopiques des foraminifères benthiques profonds et celles des pélagiques

(fig. 36.10). Si la température était le paramètre dominant, il devrait y avoir un décalage temporel entre l'enregistrement des pélagiques (vivant dans les couches superficielles de l'océan immédiatement sensibles aux fluctuations de température) et celui des benthiques (vivant sur le fond dans un milieu thermiquement tamponné).

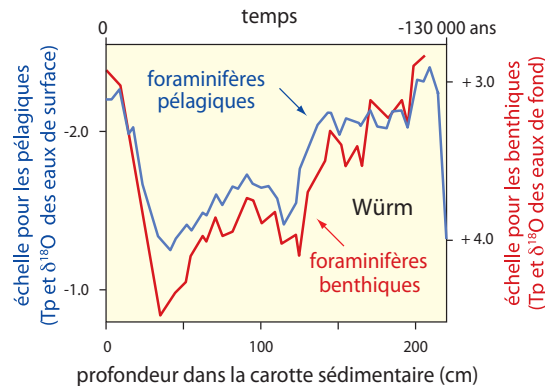


Figure 36.10 Évolution du rapport isotopique de l'oxygène au cours de la dernière glaciation (Würm). Enregistrement dans les tests des foraminifères benthiques (courbe rouge) et pélagiques (courbe bleue) d'une carotte du Pacifique oriental.

On notera à la fois le parallélisme des courbes traduisant l'importance de l'effet glaciaire au cours du temps et la différence d'échelle utilisée pour les deux types de foraminifères traduisant les différences de température entre la surface et le fond de l'océan.

Il ne faut pas en déduire, comme cela est trop souvent fait hâtivement, que la température ne joue aucun rôle. Stockage de glaces et température jouent en parallèle et, suivant les milieux, la latitude et la période, les carbonates enregistrent dans leur $\delta^{18}\text{O}$, soit principalement l'effet glaciaire (domaine benthique profond), soit une composante plus partagée des deux effets (domaine pélagique). Dans cet esprit, les géochimistes transforment souvent l'équation 2 du chapitre 36.2.2 sous une forme plus fonctionnelle :

$$\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate}} = \Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}} - 0,23 \Delta T_p$$

où Δ signifie variation. Cette forme de l'équation des paléotempératures nous rappelle que le changement mesuré dans les rapports isotopiques des tests de foraminifères résulte à la fois du changement du rapport isotopique moyen de l'eau de mer ($\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$) et de la température du milieu où l'organisme a fabriqué sa coquille.

c) Les rapports isotopiques de l'oxygène dans les glaces

Les études des sondages dans les calottes glaciaires, notamment le sondage international de Vostok en Antarctique (fig. 36.11) ont montré une similitude entre l'évolution du rapport isotopique de l'oxygène des glaces et celle du rapport mesuré sur les foraminifères planctoniques des sondages océaniques (fig. 36.7). De plus, on observe un parallélisme étroit entre la courbe isotopique des glaces (qui fluctue entre -54 à -63 ‰, ces teneurs très négatives sont liées au gradient latitudinal, fig. 36.3) et celle des teneurs en CO_2 et en CH_4 de l'air piégé dans la glace (qui fluctuent respectivement entre 180 et 290 ppm et entre 300 et 700 ppb, avant la période industrielle).

On peut donc se poser le problème de savoir quel facteur pilote le système climatique (température et volume des glaces) : la teneur en CO_2 et en CH_4 de l'atmosphère ou l'insolation.



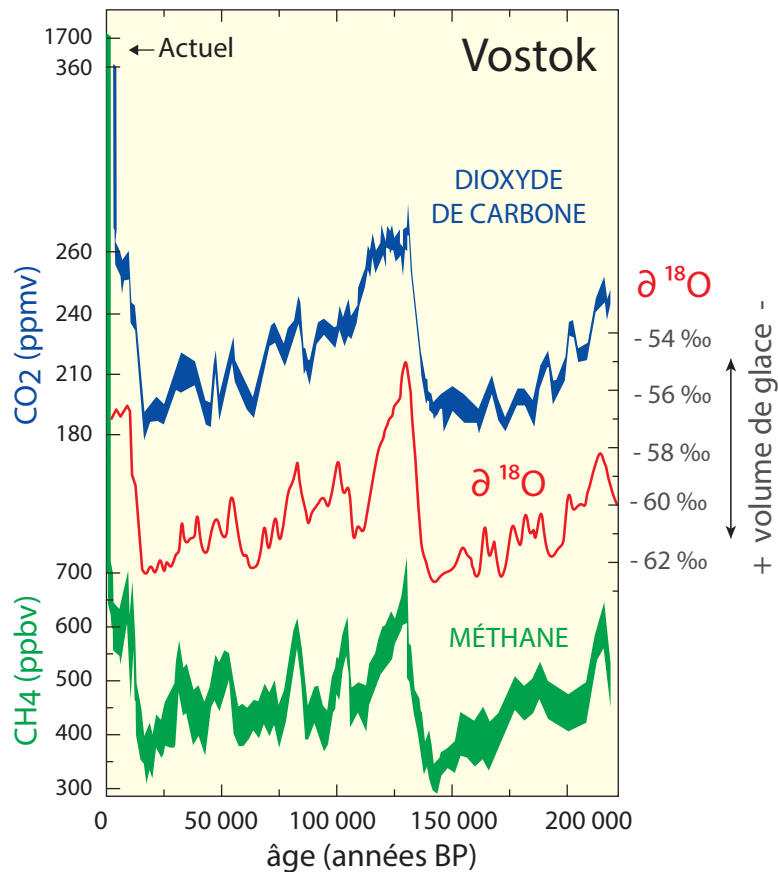


Figure 36.11 Teneur en CO₂ et CH₄ des bulles d'air piégées dans les glaces et rapport isotopique de l'oxygène de la glace de la carotte de Vostok (calotte antarctique).

L'allure de la courbe isotopique enregistrée dans la glace est similaire à celle obtenue à partir des foraminifères planctoniques (*fig. 36.7*) mais les valeurs absolues sont beaucoup plus négatives (-54 à -63 ‰). La remontée d'origine anthropique au cours des deux derniers siècles des concentrations en CO₂ et en CH₄ est spectaculaire (280 à 360 ppm pour le CO₂, 700 à 1700 ppb pour le CH₄). Actuel signifie fin du xx^e siècle (les données de 2020 sont respectivement de 412 ppm pour le CO₂ et de 1870 ppm pour le CH₄).

Comme le CO₂ et le CH₄ sont des gaz à effet de serre, il est tentant de postuler, dans un premier temps, que la teneur atmosphérique de ces gaz pilote la température et le volume des calottes glaciaires. Cette idée ne tient pas à l'analyse car du fait de la progressivité de la mise en place des calottes, il devrait y avoir un retard entre l'évolution de la teneur en CO₂ et CH₄ et celle du δ¹⁸O (qui en première approximation mesure le volume des glaces), alors que le parallélisme entre les deux types de courbes est strict (*fig. 36.11*). L'inverse paraît plus vraisemblable, la température et les fluctuations des calottes glaciaires (commandées par les variations de l'insolation et des paramètres orbitaux de la Terre) doivent piloter les fluctuations des teneurs en CO₂ et en CH₄ de l'atmosphère en modifiant la solubilité des gaz dans l'eau de mer, les circulations et le stockage du carbone et des carbonates dans l'océan profond. En revanche, l'évolution de la teneur en CO₂ et en CH₄ joue une « action en retour » positive importante : la baisse de la teneur atmosphérique en gaz à effet de serre, induit par le développement des calottes glaciaires, favorise à son tour, le climat froid qui provoque un surdéveloppement des calottes et inversement.

Encart 36.5 – La datation des glaces, la comparaison entre les enregistrements isotopiques des glaces et des foraminifères et des courbes d'insolation

Il est devenu classique de présenter des corrélations entre les fluctuations des rapports isotopiques de l'oxygène mesurés dans les

glaces, dans le test des foraminifères et les courbes d'insolation (*fig. 36.12*).

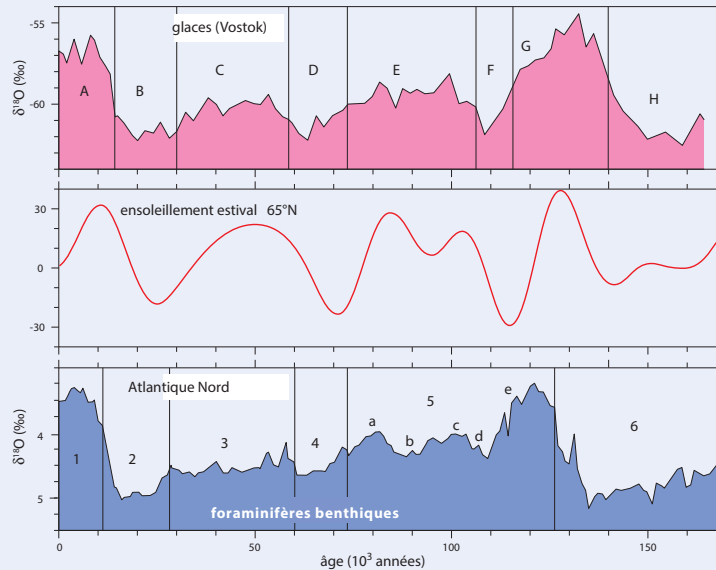


Figure 36.12 Corrélations temporelles entre l'évolution du rapport isotopique de l'oxygène dans les glaces (station de Vostok, Antarctique) et dans le carbonate des tests de foraminifères benthiques profonds d'une carotte océanique (Atlantique Nord) et les fluctuations de l'ensoleillement d'été à 65 °N.

Pourtant de telles corrélations ne sont pas si simples à établir qu'il y paraît, ne serait-ce que parce que chaque type d'enregistrement présente ses propres problèmes et limites. Ainsi les calottes présentent en profondeur des phénomènes de tassement et de fluage latéral de la glace qui perturbent la régularité de l'empilement des strates glaciaires. Les séries océaniques présentent des fluctuations de taux de sédimentation voire des périodes de non-sédimentation. Les datations respectives ne sont pas simples, pour les glaces les stries saisonnières disparaissent assez vite en profondeur et l'on doit utiliser les taux de précipitation et d'accumulation et les corriger par des taux de tassement.

On utilise aussi des isotopes cosmogéniques comme le ¹⁴C ou le ¹⁰Be. Les sédiments océaniques sont datés par les méthodes micropaléontologiques mais il faut aussi utiliser des estimations de taux de

sédimentation. Des niveaux de cendres résultant d'éruptions volcaniques, qui sont repérés aussi bien dans les carottes glaciaires qu'océaniques, peuvent aider aux corrélations. Ainsi, du fait de ces différents problèmes, les fluctuations isotopiques présentées par rapport aux positions des échantillons dans les carottes sont beaucoup moins régulières et évidentes que les courbes temporelles présentées sur la figure 36.12. Ces figures temporelles sont obtenues grâce à des logiciels qui, à partir de quelques points de calages (datations objectives et/ou repérage de pics isotopiques évidents, recalculent un positionnement temporel de l'ensemble des échantillons en « gommant » les fluctuations des taux d'accumulation. Cette approche, qui fait appel à une courbe de référence (modèle SPECMAP), n'est pas totalement exempte de raisonnement circulaire.

36.2.6 Le rapport isotopique de l'oxygène des carbonates des séries anciennes : un marqueur climatique et paléocéanographique

a) Apports des mesures sur foraminifères isolés

Jusqu'au Crétacé Supérieur, les sédiments des sondages océaniques sont peu indurés (faciès boue et craie) et il est possible d'extraire, sans trop de difficulté, les foraminifères pour mesurer les rapports isotopiques de l'oxygène dans les tests. Cette méthode a permis à Shackleton et Kennett (1975) de retracer l'évolution climatique et paléocéanographique du Crétacé Supérieur à l'Actuel (fig. 36.13).

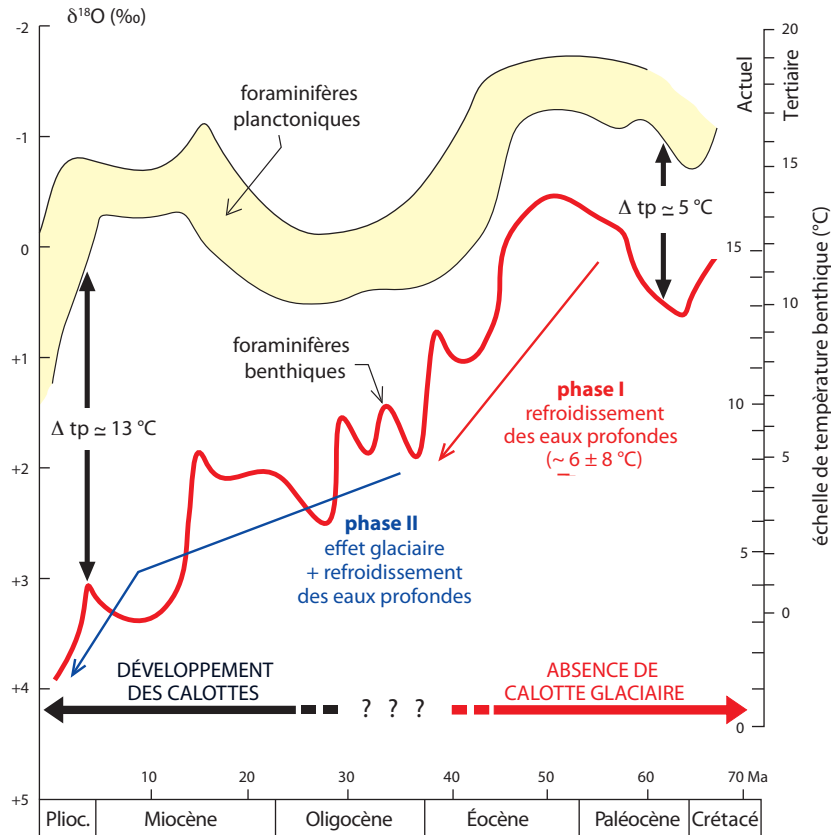


Figure 36.13 Évolution du rapport isotopique de l'oxygène des tests de foraminifères pélagiques (température des eaux de surface) et benthiques (température des eaux de fond) aux basses latitudes du Pacifique Nord.

L'échelle des paléotempératures a été calculée en prenant un rapport isotopique de l'eau de mer de $-0,08\text{‰}$ pour l'Actuel et de -1‰ pour le Tertiaire. L'évolution de la courbe isotopique des foraminifères benthiques vers les valeurs positives traduit, dans la première phase (Crétacé supérieur à Éocène inférieur) le refroidissement des eaux profondes auquel se surajoute, dans la seconde (Oligocène supérieur à Actuel) l'effet glaciaire qui accompagne le développement des calottes. On notera le faible gradient thermique en fonction de la profondeur de l'océan du Tertiaire basal (ΔT_p de l'ordre de 5°C) par rapport au gradient de l'océan du Tertiaire supérieur et actuel (ΔT_p de l'ordre de 13°C).

On observe tout d'abord un refroidissement général au cours du Tertiaire ; l'optimum climatique était survenu au cours du Crétacé (Cénomaniens, fig. 24.20). De plus, en faisant des mesures à la fois sur des foraminifères benthiques et sur des foraminifères pélagiques, on peut avoir une idée des températures des eaux de fond et des eaux de surface. On constate alors, pour les basses latitudes, qu'on passe d'un océan à faible gradient thermique par rapport à la profondeur (ΔT_p de l'ordre de 5°C ,

Crétacé supérieur – Paléocène) à un océan à fort gradient thermique (ΔT_p de l'ordre $13\text{ }^\circ\text{C}$, océan actuel) au cours du Tertiaire supérieur. Cette évolution, qui correspond au passage de la circulation haline latitudinale (dans les basses latitudes) qui prévalait au Crétacé, à la circulation méridienne thermo-haline de l'océan actuel, se fait par plusieurs épisodes de « crises ».

Il existe ainsi un décrochement positif de la courbe des foraminifères benthiques, à la limite Éocène-Oligocène vers 35 Ma, qui traduit un refroidissement des eaux marines profondes de quelques degrés dû à l'initiation de la glaciation antarctique et à la pénétration des eaux polaires profondes dans l'océan mondial, par suite de l'ouverture des détroits de Tasmanie et de Drake, autour du continent antarctique (mise en place de la psychrosphère). Un autre refroidissement très net apparaît au Miocène moyen vers 15 Ma par suite du développement de l'inlandsis antarctique avant les importantes variations climatiques liées aux épisodes glaciaires du Plio-Quaternaire.

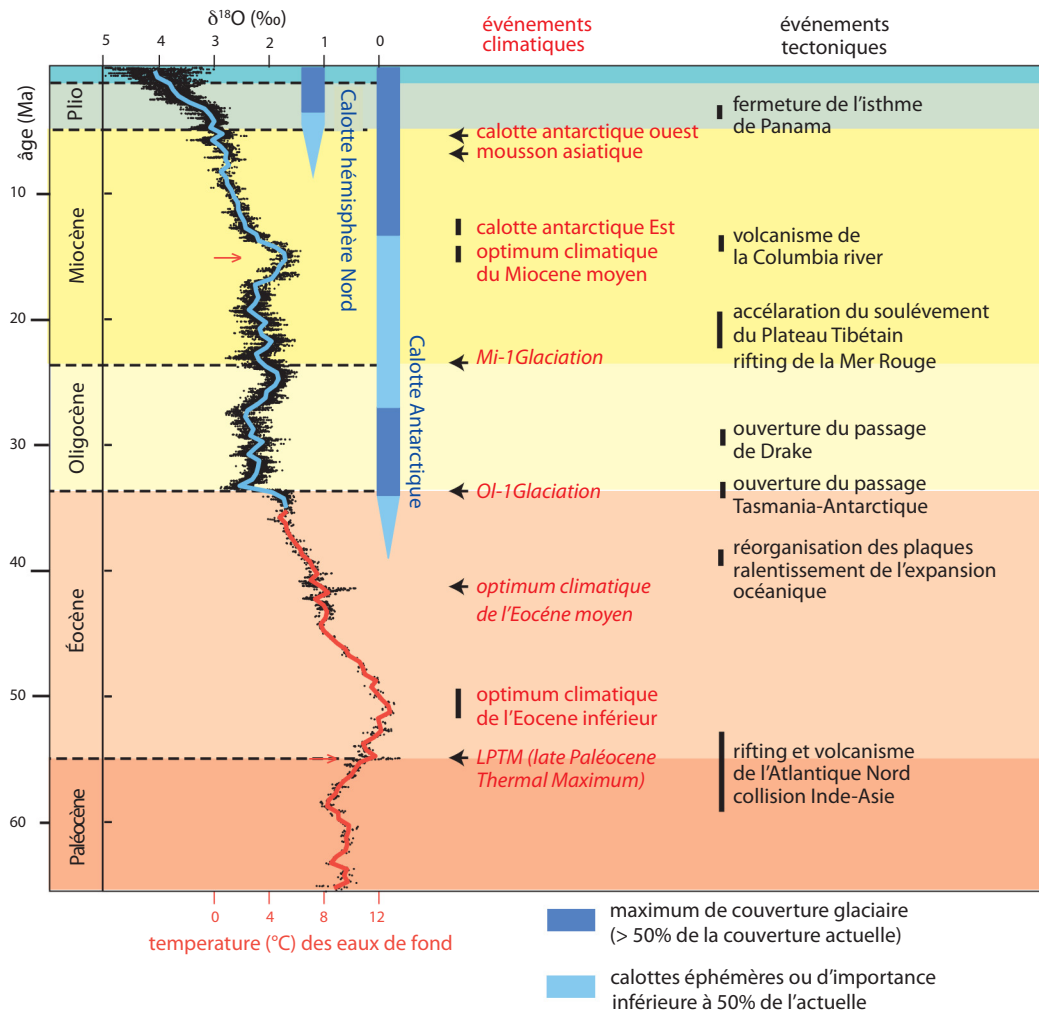


Figure 36.14 Évolution globale des rapports isotopiques de l'oxygène dans l'océan profond (d'après Zachos et al., 2001).

La courbe est principalement basée sur les analyses de deux genres de foraminifères benthiques (Cibicides et Nuttallides) corrigées des effets vitaux respectifs (+ 0,64 et + 0,4 ‰). Les courbes rouge et bleu correspondent à une moyenne mobile sur cinq points. L'échelle des températures a été calculée pour une Terre sans calotte glaciaire ($\delta^{18}\text{O}$ océan = 1,2 ‰) et n'est utilisable que pour la période pré-Oligocène (courbe rouge).

En multipliant les analyses de foraminifères benthiques dans 40 sondages des programmes DSDP et ODP (boues et craies), Zachos *et al.* (2001) ont précisé l'allure de la courbe isotopique des benthiques du Crétacé terminal à l'Actuel (fig. 36.14) et mis en regard les évolutions isotopiques avec divers événements climatiques (développements des calottes antarctiques et de l'hémisphère nord et géodynamiques (réorganisation des plaques, ouvertures et fermetures de communications océaniques, surrections de reliefs, volcanisme).

b) Apports des mesures sur carbonate total

Dans les séries plus anciennes que le Crétacé Supérieur, il est le plus souvent impossible d'isoler les foraminifères, les mesures ne peuvent donc s'effectuer que sur le carbonate total. Nous avons déjà évoqué en début de chapitre les réticences qui existent à utiliser les analyses géochimiques réalisées sur carbonate total pour reconstituer les paléoclimats et la paléocéanographie du fait des modifications susceptibles d'être apportées au signal initial par les processus diagénétiques. Divers travaux au cours des années 1980 ont toutefois montré que le rapport isotopique de l'oxygène (marqueur thermodépendant donc potentiellement fragile par rapport à la diagenèse d'enfouissement) du carbonate total des faciès pélagiques (essentiellement constitué de nannofossiles et de micarb) n'était pas essentiellement différent de celui enregistré par les foraminifères planctoniques (fig. 36.15).

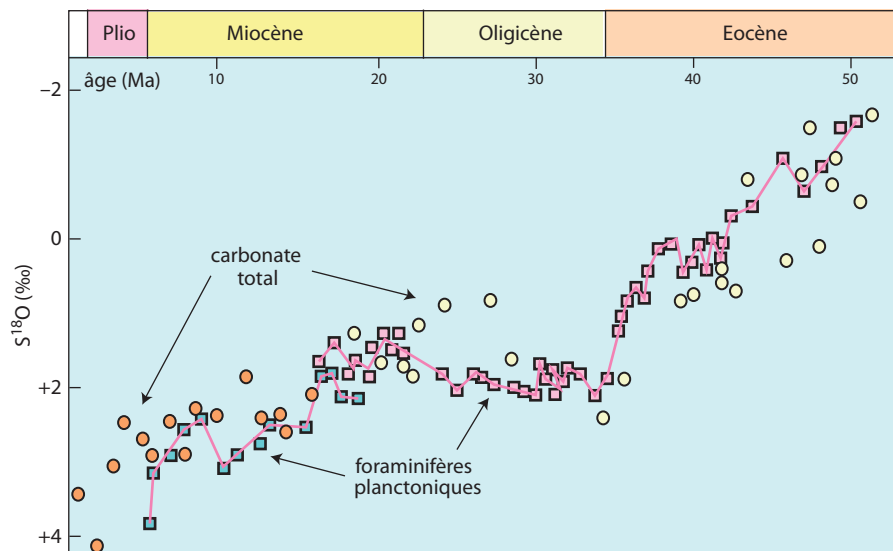


Figure 36.15 Comparaison des rapports isotopiques de l'oxygène mesurés sur foraminifères planctoniques (carrés) et sur carbonate total (cercles) dans deux sondages de l'Atlantique Nord.

On constate que les valeurs et les évolutions sont voisines, ce qui plaide pour un faible impact de la diagenèse sur le signal isotopique du carbonate total en domaine pélagique.

De plus, les travaux récents montrent que les rapports isotopiques du carbonate total des dépôts pélagiques sont beaucoup plus **dépendants des fluctuations de proportion des différents producteurs de carbonate que des transformations diagénétiques**. Ainsi dans le Crétacé inférieur, on a pu mettre en évidence (fig. 36.16) un différentiel isotopique de l'ordre de 1,3‰ entre les $\delta^{18}\text{O}$ des **nannoconus** (plus négatifs) et ceux des **coccolithes** (plus positifs). La nature de ce différentiel est toujours l'objet de débats, soit il s'agit d'un **différentiel écologique** (les deux formes vivaient à des

profondeurs et donc à des températures différentes : nannoconus en zone photique superficielle, coccolithes plus profonds (en fait totalité de la zone photique), soit il s'agit d'un fractionnement d'origine métabolique (**effet vital**).

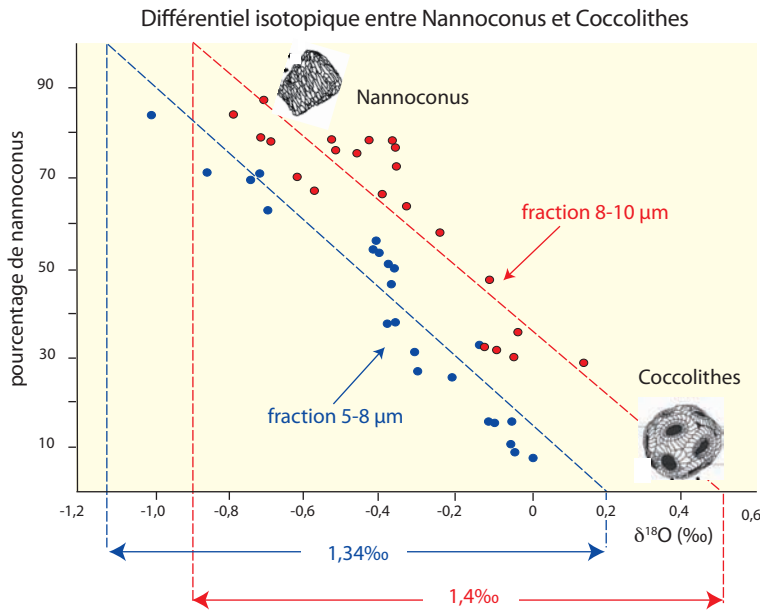


Figure 36.16 Différentiel isotopique observé entre les fractions enrichies en Coccolithes et en Nannoconus dans le Crétacé inférieur de la Fosse Vocontien (Alpes de Haute-Provence) (d'après Gressier, 2010).

Les techniques de filtration permettent d'isoler des fractions granulométriques purifiées (5-8 μm et 8-10 μm), plus ou moins enrichies en Coccolithes ou Nannoconus. Cela permet de calculer graphiquement le différentiel isotopique existant entre les deux types de producteurs de carbonates. Les résultats sont très voisins pour les deux granulométries (1,34 et 1,4 ‰). L'absence de représentants actuels des Nannoconus rend difficile l'interprétation de ce différentiel (effet vital vs. profondeur de vie différente).

En étudiant des sondages et des coupes situées à différentes paléolatitudes du point de vue paléontologique (faune et flore) et géochimique (principalement δ¹⁸O), on peut aussi retracer l'évolution du gradient thermique latitudinal de la Terre. On a ainsi pu montrer que les températures au cours du Crétacé moyen (100 Ma) étaient plus chaudes qu'actuellement à toutes les latitudes (*fig. 36.17A*) mais que le phénomène était particulièrement marqué dans les régions polaires. Dans le détail, les études isotopiques sur la façade ouest-européenne au Crétacé supérieur (*fig. 36.17B*) ont mis en évidence des fluctuations de température : réchauffement au Campanien inférieur et au Maastrichtien inférieur, refroidissement au Campanien supérieur et au Maastrichtien supérieur. De plus, on observe une modification du gradient thermique latitudinal qui devient, au moins aux basses et moyennes latitudes, proche de celui de l'époque actuelle au cours de la phase de refroidissement du Maastrichtien supérieur.

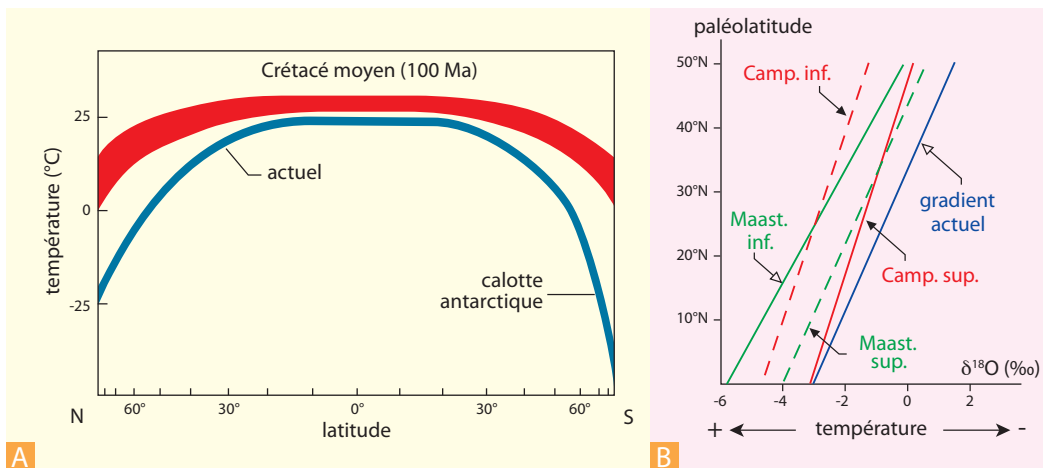


Figure 36.17 Exemples de gradients thermiques latitudinaux terrestres.

A : Comparaison du gradient thermique latitudinal au cours d'une période non glaciaire (*Greenhouse period*) : le Crétacé moyen (100 Ma) et d'une période glaciaire (« *Icehouse period* ») : l'actuel (voir *fig. 24.4*). On notera que les températures sont plus élevées à toutes les latitudes mais que le phénomène est beaucoup plus marqué dans les régions polaires. On notera la dissymétrie de la courbe actuelle provoquée par la calotte antarctique.

B : Évolution du gradient thermique latitudinal de la façade ouest européenne au cours du Crétacé supérieur. Ces courbes sont déduites d'analyses isotopiques ($\delta^{18}\text{O}$) sur carbonate total. Le gradient enregistré au cours du refroidissement du Maastrichtien supérieur est assez proche de celui de l'époque actuelle. La diminution de température pour un déplacement vers le Nord de 10° de latitude serait de $-2,7^\circ\text{C}$ au Campanien, de -4°C au Maastrichtien inférieur et de $-3,4^\circ\text{C}$ au Maastrichtien supérieur tandis que le gradient actuel dans cette région est de $-3,6^\circ\text{C}$.

Dans toutes ces tentatives de reconstitution climatique globale, il convient de ne pas oublier que le référentiel des objets analysés (les séries sédimentaires) est mobile du fait de la tectonique des plaques et que les régions étudiées ont pu changer de zones climatiques au cours des temps géologiques. La figure 36.18 met en regard l'évolution du rapport isotopique du carbonate total des faciès pélagiques de la région de Gubbio (Ombrie, Italie, *fig. 33.5 B* et *37.21*) avec l'évolution de la paléolatitudes du site. On constate qu'une part importante de l'évolution à long terme du rapport isotopique peut s'expliquer par la mobilité lithosphérique. Ainsi, au cours du Jurassique, le rapport isotopique diminue pour atteindre des valeurs de -4‰ , traduisant en première approximation un réchauffement contemporain de la migration vers le sud de l'Ombrie (de 25°N à 10°N). Le $\delta^{18}\text{O}$ moyen augmente ensuite, d'abord rapidement au cours du Crétacé inférieur, puis stagne dans la partie moyenne et poursuit, plus lentement, son augmentation au cours du Crétacé supérieur et du Tertiaire inférieur tandis que l'Ombrie migre vers le nord pour se retrouver à 38°N .

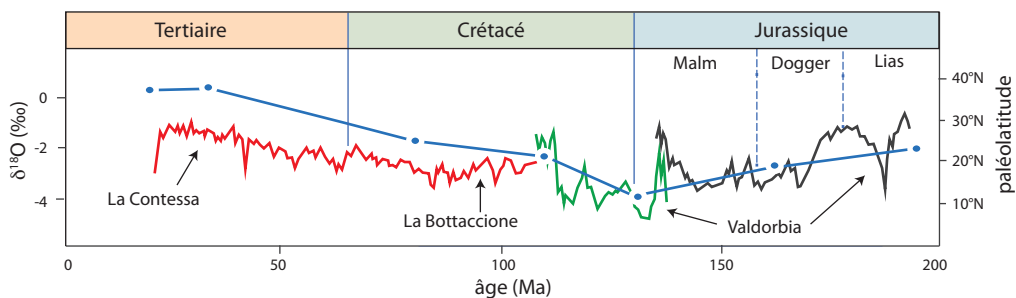


Figure 36.18 Évolution du rapport isotopique des carbonates pélagiques (carbonate total) d'Ombrie (Italie) et de la paléolatitudes du site (courbe bleue) entre le Jurassique et l'Oligocène (d'après Renard, 1985).

36.3 LE RAPPORT ISOTOPIQUE DU CARBONE

Longtemps négligé en stratigraphie, ce marqueur est devenu un outil majeur d'une part car il est peu sensible à la diagenèse (fig. 36.19) et d'autre part parce qu'il permet des corrélations entre les séries marines et continentales. On définit le $\delta^{13}\text{C}$ de la même façon que le $\delta^{18}\text{O}$ par rapport au standard PDB1 (encart 36.1).

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\left(\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}}{\text{échantillon}} - \frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}}{\text{standard}} \right) / \left(\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}}{\text{standard}} \right) \right] \times 10^3$$

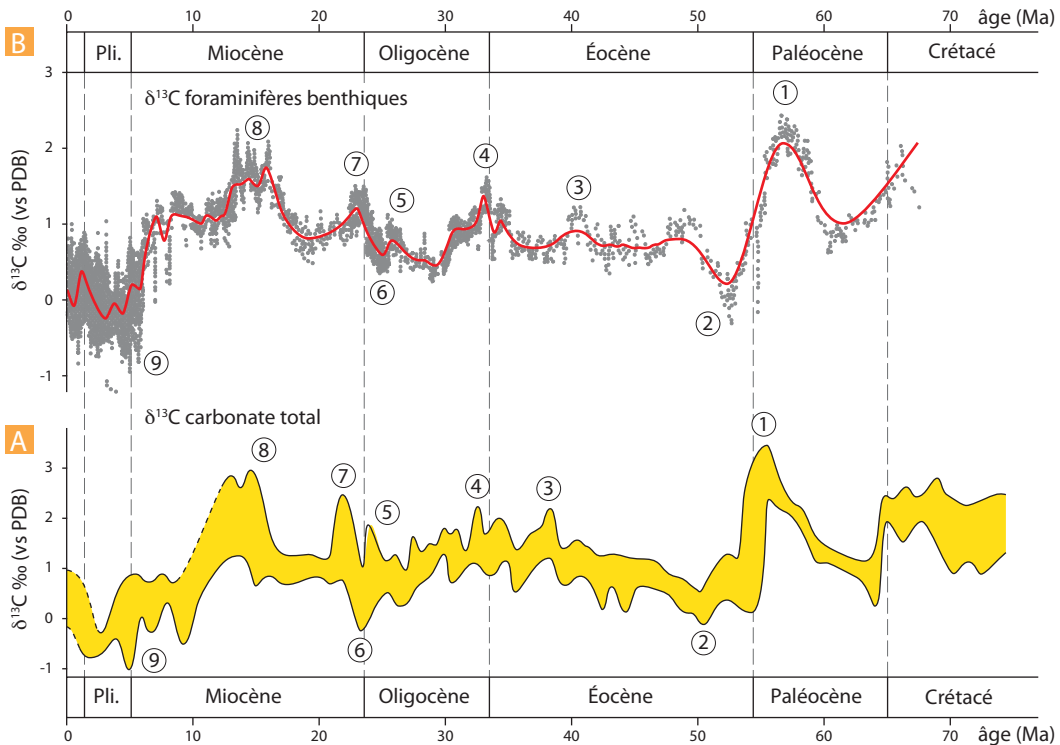


Figure 36.19 Évolution du rapport isotopique du carbone au cours du Tertiaire.

A. Mesures sur le carbonate total des faciès pélagiques : courbes enveloppes réalisées à partir de l'analyse de différents sondages de l'Atlantique et de coupes de séries pélagiques continentalisées (Pays basque français et espagnol ; Ombrie, d'après Renard, 1985).

B. Mesures sur foraminifères benthiques isolés de sondages océaniques (courbe rouge = moyenne mobile sur 5 points, d'après Zachos et al., 2001).

La similitude des courbes montre le faible impact de la diagenèse sur ce marqueur. On notera toutefois que les événements de la limite Crétacé/Paléocène se marquent très peu dans le rapport isotopique des benthiques alors qu'ils produisent un accident négatif très net dans l'enregistrement du carbonate total et des formes pélagiques (fig. 36.22 A).

36.3.1 Le $\delta^{13}\text{C}$ des différents réservoirs de carbone : l'importance de la matière organique

Le $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates est le résultat des échanges existant entre les différents réservoirs de carbone : un petit réservoir, l'atmosphère ($0,00054 \times 10^{20}$ moles de C, $\delta^{13}\text{C} = -7 \text{ ‰}$), un énorme réservoir, les carbonates ($50,8 \times 10^{20}$ moles de C, $\delta^{13}\text{C} = +2 \text{ ‰}$), l'océan ($0,33 \times 10^{20}$ moles de C, $\delta^{13}\text{C} = +2 \text{ ‰}$) et enfin la matière organique ($10,4 \times 10^{20}$ moles de C, $\delta^{13}\text{C} = -23$ à -25 ‰).

Compte tenu du rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ très négatif de la **matière organique** (la photosynthèse sélectionne préférentiellement le ^{12}C), on comprend que ce soit ce réservoir qui pilote le système. Tout facteur intervenant sur la taille de ce réservoir (variation de la production primaire par exemple) ou sur son flux d'échange avec l'océan (oxydation de la matière organique donc oxygénation du milieu) retentira sur le $\delta^{13}\text{C}$ des eaux océaniques dont les fluctuations seront enregistrées par les carbonates.

Ainsi, en première approximation, le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ des carbonates rend compte à la fois de la production primaire et du devenir de la matière organique dans l'océan.

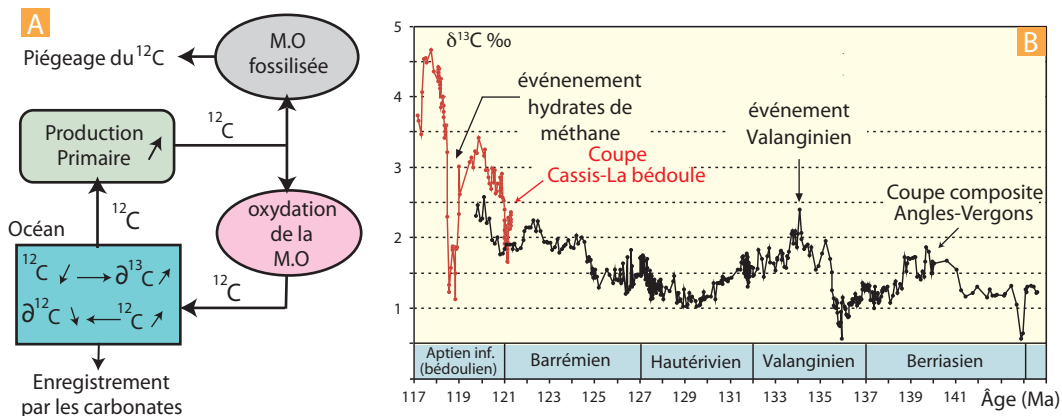


Figure 36.20 Relation état de la matière organique et évolution rapport isotopique des carbonates.

A. Schématisation des relations matière organique- $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates. Explication dans le texte.

B. Évolution du rapport isotopique du carbone des carbonates pélagiques dans le bassin du Sud-Est de la France au cours du Crétacé inférieur (d'après Emmanuel, 1993 et Renard et al., 2005).

Il s'agit d'une courbe composite, construite à partir de l'étude des coupes de Vergons et Angles (Alpes de Haute-Provence) et de La Bédoule-Cassis (Bouches-du-Rhône). On notera l'existence de fluctuations à moyen terme, comme l'événement positif du Valanginien ou l'augmentation du rapport au cours de l'Aptien inférieur (liée à l'anoxie) et celle d'accidents à court terme comme celui, négatif, de la zone à Desaheysi (Aptien inférieur). Ces deux types d'événements isotopiques ont une signification globale et permettent des corrélations à grande distance. L'accident négatif de la zone à Desaheysi serait dû à une libération brutale de méthane gazeux (à très faible $^{13}\text{C} = 60 \text{ ‰}$) à la suite d'une déstabilisation d'une partie des hydrates de méthane piégés dans les sédiments. Dans le cas de l'Aptien, la déstabilisation des hydrates paraît d'origine tectonique (restructuration des marges téthysiennes). Un autre événement hydrates est suspecté à la fin du Paléocène (fig. 36.22 A), la déstabilisation serait cette fois d'origine thermique (fig. 36.22 B).

En cas d'augmentation de la production primaire, si la MO est fossilisée, le ^{12}C reste piégé et sort du système (fig. 36.20A). Par effet de bilan le $\delta^{13}\text{C}$ de l'eau de mer et des carbonates augmentent. Si le milieu est suffisamment oxygéné, l'oxydation de la MO réintroduit le ^{12}C dans le cycle océanique et le $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates peut rester stable ou chuter suivant la quantité de MO oxydée. **Le $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates est donc un excellent marqueur des crises biologiques (limite Crétacé/Tertiaire, fig. 36.22) et des conditions anoxiques de l'océan (OAE).** Ainsi, les fortes valeurs observées dans l'Aptien (fig. 36.20B) traduisent à la fois une forte productivité (la photosynthèse consomme préférentiellement le ^{12}C) et une tendance à l'anoxie dans l'océan qui favorise la fossilisation de la matière organique (donc aussi du ^{12}C).

Voir encart 31.1 et § 33.3.3

Voir fig. 23.11 et encart 23.5

Encart 36.6 – Accidents négatifs du $\delta^{13}\text{C}$ et hydrates de méthane

L'océan paraît être le siège d'émissions périodiques de méthane gazeux à très faible rapport isotopique du carbone (-60‰) qui seraient responsables des accidents négatifs souvent observés au cours des périodes anoxiques. La conjonction de rapports isotopiques très forts et d'accidents négatifs importants dans une période de temps relativement courte (fig. 36.20B et 36.22) a été difficile à interpréter jusqu'à la découverte des **BSR** (*bottom simulating reflectors*), pseudo-réfecteurs sismiques montrant la présence en quantité importante d'hydrates de méthane

piégés dans les sédiments océaniques. Ces hydrates ne sont stables que sous certaines conditions de température et de pression (fig. 36.22 B) et leur déstabilisation aboutit à l'émission de grande quantité de méthane gazeux dans l'eau de mer. Son oxydation, qui consomme de l'oxygène et renforce l'anoxie, conduit à un CO_2 à faible rapport isotopique. Ce CO_2 participe à la production carbonatée et induit un accident négatif. De tels événements sont connus dans le Toarcien, l'Aptien (fig. 36.20B), le Paléocène (fig. 36.22) et sont suspectés dans l'Oxfordien.



De plus, du fait des interactions existant entre les différents réservoirs (fig. 36.21), les grandes modifications du cycle du CO_2 (origine, bilan) survenant dans le domaine océanique retentissent par effet de bilan sur le $\delta^{13}\text{C}$ de l'atmosphère. Par son intermédiaire, ils sont aussi enregistrés dans la végétation continentale, les carbonates continentaux (lacs, concrétions carbonatées des paléosols) et les bioprécipitations (coquilles d'invertébrés, œufs, dents et os de vertébrés), ce qui permet **des corrélations fines entre séries marines et continentales**.

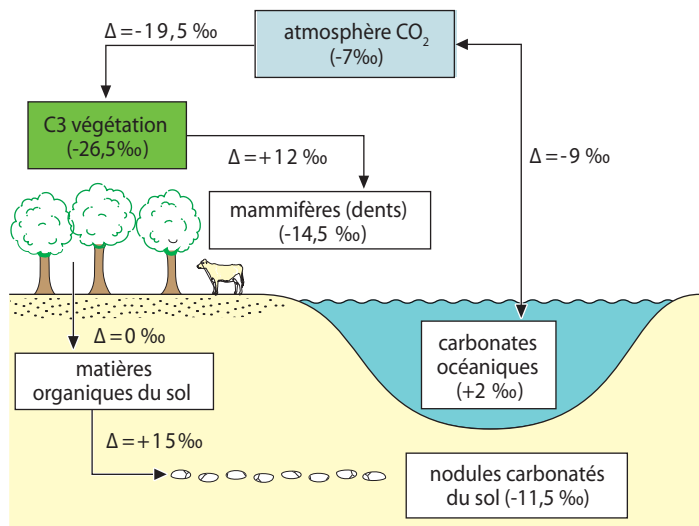


Figure 36.21 Équilibres isotopiques et fractionnements (Δ) existant entre les différents réservoirs de carbone.

Du fait des échanges, via l'atmosphère, un événement isotopique du carbone survenant dans l'océan pourra être enregistré dans les sols et dans les tissus (collagène) et les productions minéralisées des animaux continentaux [dents (apatite), coquilles d'invertébrés, œufs d'oiseaux et de Dinosaures (calcite) ou des plantes (oogones de charophytes)].

Ainsi, les événements de la limite Paléocène/Éocène, d'abord décrits en milieu océanique (fig. 36.22) ont pu être reconnus dans les faciès fluviaux du Bassin de Paris. Il en est de même pour les événements du Toarcien qui sont mis en évidence dans les faciès marins ouverts, littoraux et continentaux.

36.3.2 Le $\delta^{13}\text{C}$ marqueur des grandes limites stratigraphiques

Dans les séries méso-cénozoïques, le $\delta^{13}\text{C}$ permet des corrélations très précises. Ainsi, deux grandes limites stratigraphiques, la limite Crétacé/Tertiaire et Paléocène/Éocène sont soulignées par des accidents négatifs du rapport isotopique du carbone (fig. 36.22A) qui permettent de **les caractériser même en l'absence de faune et flore caractéristiques**.

L'accident négatif de la **limite Crétacé/Tertiaire** est présent dans tous les sites pélagiques à sédimentation continue étudiés à ce jour. Synchrones de l'anomalie en iridium et de l'enrichissement des sédiments en spinelles nickélicifères, **il traduit la chute de la productivité primaire au cours de la crise**. Cette productivité se rétablit plus ou moins précocement suivant les sites et le $\delta^{13}\text{C}$ atteint au cours du Paléocène supérieur un niveau jamais observé dans l'océan depuis l'Albo-Cénomanién.

Voir fig. 37,14,
37.21 à 23

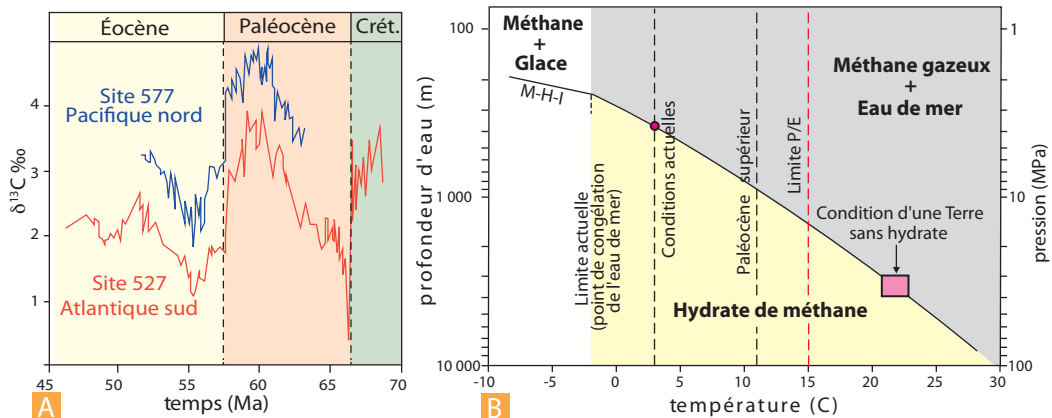


Figure 36.22 Les accidents isotopiques des limites Crétacé/Paléocène et Paléocène/Éocène.

A. Évolution du rapport isotopique du carbone au cours du Paléocène dans l'Atlantique Sud (site 527) et dans le Pacifique (site 577). Des affleurements pélagiques actuellement émergés, telle la coupe de Gubbio en Italie, de Bidart en France (fig. 37.21 et 37.23) ou de El Kef en Tunisie (fig. 37.22) donnent le même type d'enregistrement avec des accidents négatifs aux limites K/T et P/E.

B. Domaines d'équilibres des différentes formes de méthane. Dans les conditions actuelles (Tp moyenne 3,5 °C), les hydrates de méthane sont stables dans tous les fonds en dessous de 300 m de profondeur. Lors de l'événement Paléocène/Éocène, il y a déstabilisation des hydrates de méthane dans les fonds situés au-dessus de 1 500 m de profondeur à la suite du réchauffement (15 °C) des eaux de fond.

L'accident négatif de la **limite Paléocène/Éocène** est tout aussi général ; il est associé à une crise des foraminifères benthiques profonds. Pour expliquer la rapidité et l'importance de cet accident, on pense actuellement qu'il y a eu une libération brutale dans l'océan de CO_2 à $\delta^{13}\text{C}$ très négatif, provenant de l'oxydation de méthane piégé sous forme d'hydrates dans les sédiments océaniques. Ces hydrates de gaz ne sont stables qu'aux fortes pressions et basses températures (fig. 36.22B).

Le scénario de la crise Paléocène/Éocène serait le suivant : il serait survenu un réchauffement des eaux de fonds (**LPTM** (*Late Paleocene Thermal Maximum*), attesté par les données isotopiques de l'oxygène) responsable à la fois de la crise des foraminifères benthiques et de la déstabilisation des hydrates de gaz. L'ensemble du cycle du carbone a été touché et via les modifications du réservoir atmosphérique (fig. 36.21), les carbonates continentaux (lacs, paléosols carbonatés) et les bioproductions (œufs, dents) ont enregistré aussi cet événement. Les événements de la limite P/E ont ainsi pu être aussi retrouvés dans les faciès fluviatiles du Bassin de Paris. Un événement mettant en jeu des hydrates de méthane est aussi fortement suspecté dans l'Aptien (fig. 36.20) mais cette fois-ci la déstabilisation des hydrates serait d'origine tectonique et non thermique.

Voir encart 24.2

36.3.3 $\delta^{13}\text{C}$ et remaniements sédimentaires

Ce marqueur peut aussi aider à résoudre des ambiguïtés biostratigraphiques. Ainsi, les sédiments du Tertiaire basal contiennent très souvent des nannofossiles de type maastrichtien (Crétacé terminal, *fig. 37.22 et 23*). Les paléontologistes poléminent pour savoir s'il faut en faire des formes survivantes à la crise de la fin du secondaire ou des formes remaniées du Crétacé.

Leur isolement et la mesure de leur $\delta^{13}\text{C}$ a montré qu'ils possédaient un fort rapport isotopique de type Crétacé (*fig. 36.23*), ce qui en fait indubitablement des formes remaniées et non des survivants à la crise, ce qui n'est pas sans conséquences sur les scénarios que l'on peut élaborer pour la crise de la fin du Crétacé.

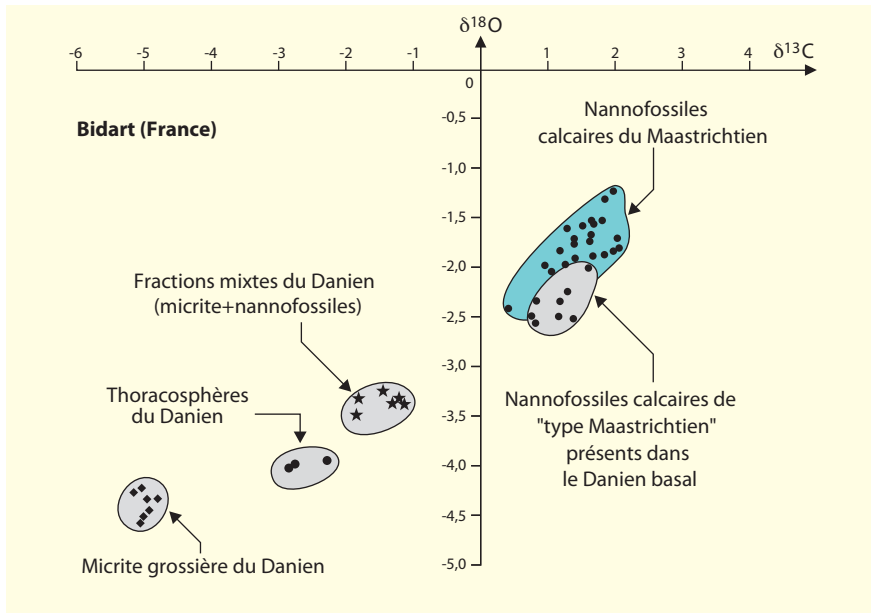


Figure 36.23 Comparaison des rapports isotopiques des fossiles du Paléocène inférieur et du Crétacé terminal (*d'après Minolletti et al., 2005*).

Les nannofossiles d'affinité Crétacé que l'on trouve dans les sédiments du Tertiaire basal (Danien) ne présentent pas un rapport isotopique de type paléocène mais de type crétacé (*figure 36.22A*), ce qui en fait des formes remaniées et non des formes survivantes à la crise Crétacé/Paléocène.

36.3.4 $\delta^{13}\text{C}$: photosynthèse et régime alimentaire

Enfin, suivant le type de photosynthèse (plantes en C3 ou C4) la matière organique produite présente un $\delta^{13}\text{C}$ plus ou moins négatif (C4 : $\delta^{13}\text{C} = -13$ à -15‰ et C3 : $\delta^{13}\text{C} = -25$ à -30‰ , *fig. 36.24*). Pour chaque type de plantes, les fluctuations traduisent l'influence de l'environnement (température, hygrométrie...). De plus, le rapport isotopique du carbone évolue au cours de la chaîne alimentaire (consommateurs primaires, secondaires...). Il est donc possible à partir de mesure du $\delta^{13}\text{C}$, notamment sur le collagène, l'apatite des os ou la calcite des coquilles d'œuf, de retracer les régimes alimentaires des organismes étudiés et d'en tirer des implications climatiques (consommations de plantes en C3 ou C4 (principalement graminées tropicales), qui n'ont pas la même écologie). Des analyses isotopiques de ce type et de certains éléments traces (strontium) ont permis de mettre en évidence un régime très majoritairement carné pour les Néandertaliens.

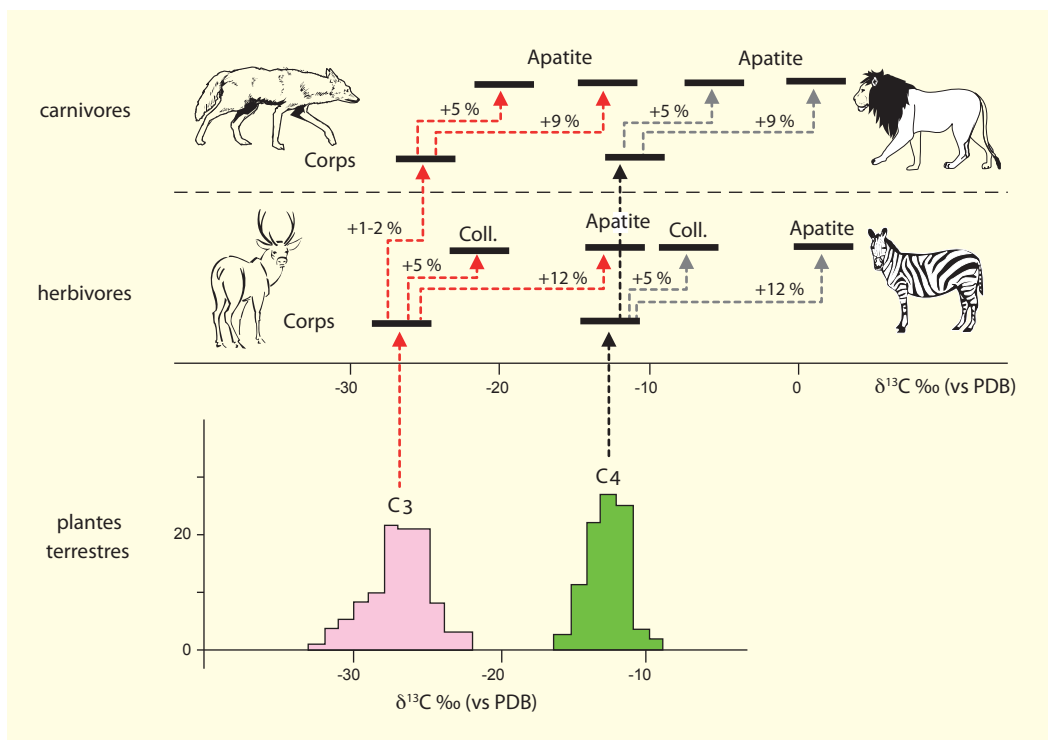


Figure 36.24 Évolution des rapports isotopiques du carbone dans le cas d'une chaîne alimentaire basée sur les plantes en C3 (pointillés rouges) et d'une chaîne utilisant des C4 (pointillés noirs).

Pour chaque type de plante, la variation intratype traduit les contraintes de l'environnement. Pour les herbivores, il n'y a pas de fractionnement entre la nourriture et les tissus mous du consommateur. En revanche il y a un fractionnement pour le collagène (coll.) des os (+ 5 ‰) et pour l'apatite des os et des dents (+ 12 ‰). Le passage aux carnivores se fait avec un léger fractionnement (+ 1 à + 2 ‰). Lorsque les sources sont bien contrastées, il est ainsi possible de reconstituer les régimes alimentaires.

La transcription des régimes alimentaires en terme d'environnement de vie doit cependant être faite avec prudence car les animaux ont des préférences alimentaires qui biaisent la représentativité du milieu par leur nourriture. Ainsi actuellement, on ne retrouve que 40 % de plantes en C4 dans le bol alimentaire d'autruches vivant dans un milieu naturel constitué à 70 % de plantes en C4. Néanmoins, grâce aux régimes alimentaires, reconstitués à partir du $\delta^{13}\text{C}$, on a pu mettre en évidence l'explosion des plantes en C4 vers - 8 Ma dans différentes régions intertropicales du globe (Pakistan, Kenya, Namibie), explosion que l'on relie à une baisse de la teneur en CO_2 de l'atmosphère (la photosynthèse en C4 peut fonctionner avec des taux plus faibles de CO_2).

36.4 LE RAPPORT ISOTOPIQUE DU STRONTIUM ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)

C'est en quelque sorte une retombée de la méthode radiochronologique Rb/Sr. De la même façon que le rapport initial ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) est utilisé pour tracer l'origine des granites, ce rapport a des implications chiostratigraphiques dans les séries sédimentaires.

La courbe générale de son évolution dans les sédiments (fig. 36.25A), publiée au début des années 1980, montre une décroissance depuis le Précambrien ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7090$) jusqu'au Permien (0,7070). Les valeurs remontent ensuite brutalement au cours du Trias (0,7082) puis décroissent de nouveau

jusqu'au Jurassique supérieur. Elles augmentent ensuite, plus ou moins régulièrement au cours du Crétacé supérieur et surtout du Tertiaire pour atteindre la valeur actuelle (0,7092).

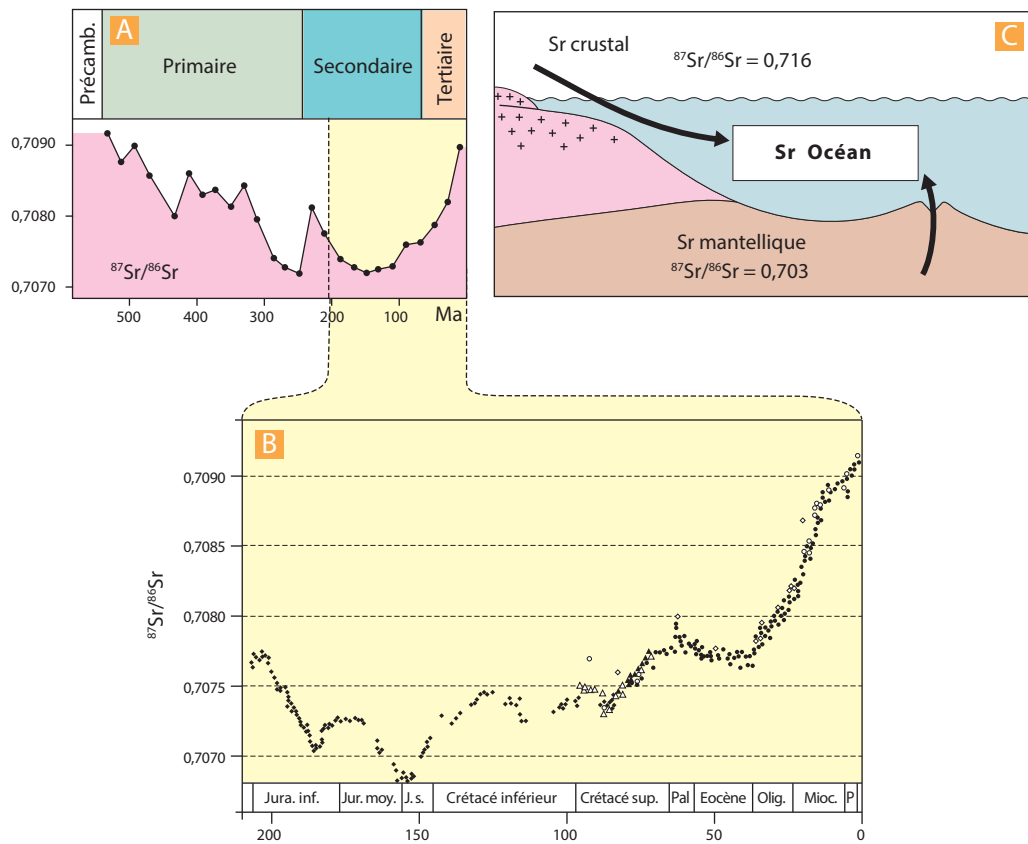


Figure 36.25 Évolution du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des carbonates.

A. Courbe générale.

B. Détail pour le Mézo-Céozoïque.

C. Bilan du strontium océanique :

L'évolution temporelle traduit l'importance relative de la source continentale (érosion) à rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ élevé et de la source mantellique (hydrothermalisme sous-marin) à faible rapport.

Cette courbe a été affinée pour la partie méso-céozoïque et ce marqueur présente une définition de l'ordre du million d'années pour le Tertiaire moyen et supérieur (fig. 36.25B). La définition est encore bonne dans le Crétacé supérieur, en revanche ce rapport est inopérant dans le Tertiaire inférieur, du fait de la très faible pente de la courbe d'évolution.

L'évolution du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des carbonates traduit le bilan des apports en strontium à l'océan (fig. 36.25C), c'est-à-dire le taux de mélange entre l'apport crustal (recyclage par l'érosion des continents, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'ordre de 0,716) et la source mantellique (hydrothermalisme sous-marin, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'ordre de 0,703). Ainsi, la forte augmentation observée vers -6 Ma est interprétée comme liée à une augmentation du flux continental à la suite d'une pulsion de la surrection de l'Himalaya.

Ce marqueur est souvent considéré comme exempt d'altérations diagénétiques, en fait, il n'en est rien, les mesures sur carbonates néritiques présentent très souvent des altérations et il est surtout performant en domaine pélagique océanique.

36.5 LES ÉLÉMENTS TRACES

Les éléments traces sont des éléments chimiques présents en faibles teneurs dans les minéraux et les roches. Leurs concentrations s'expriment en ppm (partie par million, mg/kg) ou en ppb (partie par billion pour les ultra-traces).

36.5.1 Le strontium



Voir tab. 23.2

Les éléments chimiques dissous dans l'eau de mer présentent, pour leur majorité, une concentration très éloignée de la saturation. Ils ne précipitent donc pas directement et sont éliminés de l'océan par entraînement dans un composé majeur, tel que le carbonate de calcium. C'est le processus de **coprécipitation** que l'on peut résumer, pour le strontium, par l'équation :

$$[\text{Sr}/\text{Ca}]_{\text{minéral}} = K_{\text{Sr}} [\text{Sr}/\text{Ca}]_{\text{eau}}$$

où $[\text{Sr}/\text{Ca}]$ est le rapport molaire et K_{Sr} le **coefficient apparent d'incorporation**.

La valeur de K_{Sr} varie en fonction de différents facteurs :

- la nature minéralogique du carbonate (K_{Sr} de l'ordre de 1 pour l'aragonite, de 0,1 pour la calcite, de 0,09 pour la calcite magnésienne et de 0,07 pour la dolomie) ;
- du niveau évolutif des organismes producteurs, ainsi les mollusques produisent une aragonite très appauvrie en Sr (2 000 ppm contre 6 000 à 10 000 ppm pour des aragonites inorganiques). Les techniques de culture ou d'élevage *in vitro* ont permis de préciser l'impact de ces « **effets vitaux** ». À titre d'exemple, le $K_{\text{Sr}}^{\text{calcite}}$ des coccolithes varie entre 0,25 et 0,39 tandis que celui des foraminifères planctoniques fluctue entre 0,150 et 0,186 suivant les conditions d'élevage et les espèces pour une valeur de l'ordre de 0,14 pour des calcites abiotiques précipitant dans les mêmes conditions ;
- de la température de (bio)production (la valeur de $K_{\text{Sr}}^{\text{aragonite}}$ varie de 1,17 à 0,88 entre 16 °C et 100 °C et celle de $K_{\text{Sr}}^{\text{calcite}}$ fluctue de 0,11 à 0,07 entre 30 °C et 95 °C). Pour ce paramètre, les techniques de culture et d'élevage ont permis de calibrer les courbes de thermodépendance de différents éléments traces.



Voir fig. 24.2

a) L'utilisation du strontium dans les faciès néritiques : diagenèse et salinité

Du fait des différences de valeur de K_{Sr} pour les différents minéraux, les teneurs en Sr des carbonates ont d'abord été utilisées comme traceurs de la disparition des minéraux métastables lors de la diagenèse précoce dans le Quaternaire d'environnements côtiers comme la Côte de Pirates (golfe Persique) ou le Grand Banc des Bahamas. Cela a permis de préciser l'ordre de disparition des minéraux : calcite magnésienne en premier puis ensuite aragonite. Dans les séries anciennes, la géochimie du Sr peut aussi aider à reconstituer des histoires diagénétiques complexes. On en trouvera un exemple dans le Lutétien supérieur du Bassin de Paris (Marnes et Caillasses, *fig. 34.14*) avec une séquence de dolomitisation-dédolomitisation.



Voir chap. 34, § 34.3.2



Voir chap. 23, § 23.5.1

Si l'on n'analyse qu'une phase minéralogique homogène (calcite), le strontium mais aussi le magnésium et le sodium peuvent être des indicateurs de la salinité des eaux au cours de la sédimentation et de la diagenèse précoce. Le rapport molaire Sr/Ca de l'eau de mer « normale » est classiquement estimé à $0,86 \pm 0,04$ mmol/mol mais, du fait de la loi de Dittmar, les rapports Sr/Ca des eaux vont fluctuer en fonction de la salinité (*fig. 36.26 A*). On doit toutefois noter qu'il n'existe pas d'étalonnage global de la relation Sr/Ca-salinité. La pente de la droite n'a qu'une valeur régionale car le rapport Sr/Ca des eaux côtières est très dépendant de la géologie de la région. Ainsi dans la Manche occidentale (environnement granitique et métamorphique), le Sr/Ca moyen des eaux côtières est de l'ordre de 0,938 mmol/mol pour une chlorinité moyenne de 19,48 ‰ alors qu'au large de la Grèce (environnement calcaire) le Sr/Ca de l'eau de mer n'est que de 0,785 mmol/mol pour une chlorinité moyenne

21,6 ‰. Néanmoins, pour une région donnée, les teneurs en Sr et les rapports Sr/Ca des calcites qui précipitent dans ces eaux permettent une approximation des salinités. Les éléments traces ont ainsi apporté leur contribution (fig. 36.26 B) au débat sur l'origine des gypses ludiens du Bassin de Paris : origine marine vs. origine continentale (reprécipitation des sulfates du Trias dissous par un réseau fluvial).

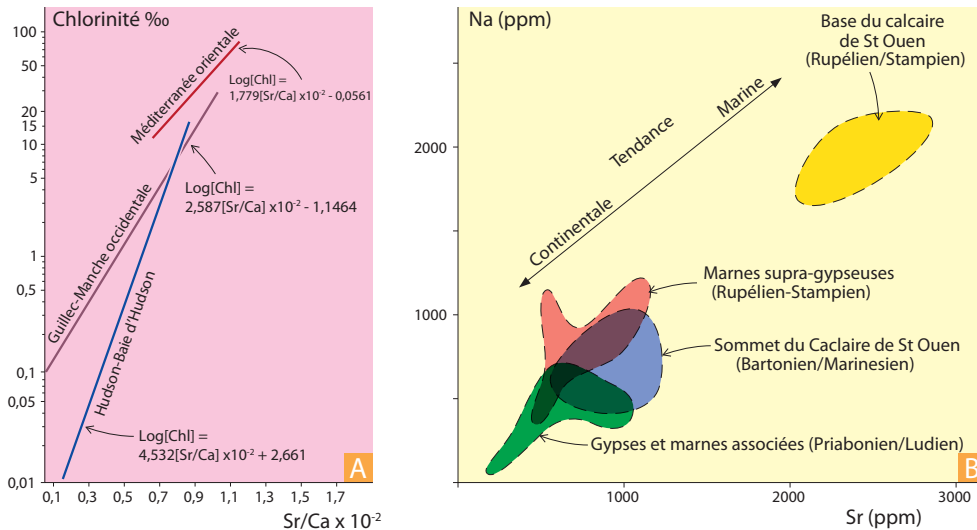


Figure 36.26 Le strontium indicateur de salinité.

A. Évolution du rapport Sr/Ca de l'eau en fonction de la chlorinité dans les estuaires du Guillec (Roscoff, Finistère), de l'Hudson (États-Unis) et en Méditerranée orientale. Une chlorinité de 19,37 ‰ (moyenne de l'eau de mer) correspond à une salinité 34,72 ‰.

B. Évolution des teneurs en Sr et Na dans les calcaires du Mont Pagnotte (Oise). Ces faciès marno-calcaires d'âge Marinésien à Stampien inférieur sont des équivalents latéraux de la série gypseuse du centre du Bassin de Paris. On constate que les niveaux correspondant aux masses gypses sont toujours appauvris en Sr et Na et représentent donc des faciès de dessalure. Le seul niveau présentant des tendances marines est la base de la série (calcaire de Saint-Ouen inférieur). On peut de plus noter que la chute de salinité, observée dans le calcaire de Saint-Ouen, correspond à l'apparition des charophytes dans la série. Pour les indications stratigraphiques, le premier terme correspond aux étages internationaux, le second aux étages locaux du Bassin de Paris (voir chap. 35).

Dans les cas d'organismes néritiques comme les coraux qui demandent des conditions de salinité stricte, on peut négliger le facteur salinité et utiliser leurs teneurs en Sr comme paléothermomètre à partir de la thermodépendance de K_{Sr} (fig. 24.2A). Toutefois cette approche n'est valable que sur une courte période (de l'ordre du million d'année) car le Sr/Ca de l'eau de mer a varié au cours du temps (voir ci-après).

b) L'utilisation du strontium dans les faciès pélagiques : hydrothermalisme et fluctuation du niveau marin

Les teneurs en Sr des carbonates pélagiques (constitués de coccolithes, de foraminifères planctoniques et de micarb) présentent une évolution temporelle (fig. 36.27) qui n'est pas réductible à des processus diagénétiques d'enfouissement (fig. 36.1). On observe d'abord une évolution à long terme qui peut se résumer ainsi pour le Crétacé et le Cénozoïque : après des teneurs fluctuantes mais relativement fortes dans le Crétacé inférieur, les teneurs chutent dans l'Aptien et l'Albien puis remontent progressivement par une série de fluctuations pour atteindre un maximum dans le Miocène moyen

avant de redescendre dans le Plio-quaternaire. À cette évolution à long terme se superposent des fluctuations secondaires d'amplitude plus faibles (200 à 300 ppm) et de durée plus courte (de l'ordre du million d'années).

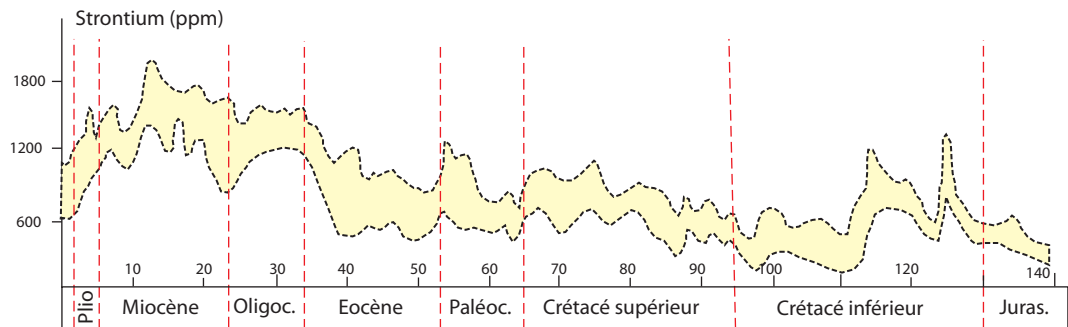


Figure 36.27 Évolution des teneurs en strontium depuis le Crétacé inférieur.

Il s'agit d'une courbe enveloppe regroupant des données venant de nombreux sites océaniques (majoritairement atlantiques) et de séries pélagiques continentalisées du domaine téthysien.

Deux processus peuvent être envisagés comme cause de ces fluctuations temporelles :

- la variabilité de $K_{sr}^{calcite}$ (thermodépendance) ;
- la variation du rapport Sr/Ca de l'eau de mer au cours du temps.

Divers arguments montrent que la variabilité de $K_{sr}^{calcite}$ ne peut être invoquée comme facteur principal de l'évolution à long terme ; par contre, les modifications de pourcentage de coccolithes ($K_{sr}^{calcite}$ moyen = 0,3) et de foraminifères ($K_{sr}^{calcite}$ moyen = 0,165) peuvent provoquer des artefacts dans la courbe temporelle.

Deux phénomènes sont susceptibles de faire varier le rapport Sr/Ca de l'eau de mer au cours du temps :

- l'importance relative de la sédimentation aragonitique par rapport à la sédimentation calcitique. Du fait des valeurs différentes de K_{sr} pour l'aragonite (1) et la calcite (0,1), le Sr/Ca de l'océan doit être plus faible durant les périodes de forte production aragonitique que durant celles à forte production calcitique (fig. 30.4) ;
- l'intensité de l'hydrothermalisme sous-marin. Ce phénomène, qui modifie peu les teneurs en Sr (mais il modifie le rapport isotopique du Sr de l'eau de mer, fig. 36.24), constitue une source importante de Ca pour l'océan. Ainsi les périodes de forte activité hydrothermale doivent correspondre à de faibles rapports Sr/Ca de l'eau de mer.

La comparaison avec la variation des taux d'expansion océanique incite à penser que l'hydrothermalisme est le facteur principal contrôlant l'évolution à long terme du rapport Sr/Ca de l'eau de mer et donc de la teneur en Sr des carbonates pélagiques. Globalement, l'augmentation des teneurs des carbonates pélagiques entre le Crétacé inférieur et le Miocène moyen traduirait une diminution de l'activité hydrothermale des dorsales.

Pour ce qui est des fluctuations à court et moyen terme, la cause principale semble être la variation du niveau marin au cours des cycles transgressions-régressions par l'intermédiaire des modifications de l'importance de la sédimentation néritique et des sorties et entrées de strontium et de calcium qui en résultent. En fait la teneur en strontium des carbonates pélagiques est un bon traceur de l'évolution des plates-formes et de leurs crises (que ce soit par émergence, par ennoisement ou du fait d'un développement des conditions anoxiques). De ce fait, les fluctuations des teneurs en Sr des carbonates pélagiques ont un aspect global et synchrone qui permet d'en faire un outil de corrélations stratigraphiques. La figure 36.28 montre un exemple de corrélation entre un sondage dans la zone équatoriale de l'océan Atlantique et une coupe des Apennins d'Ombrie (Italie) pour le Tertiaire inférieur.

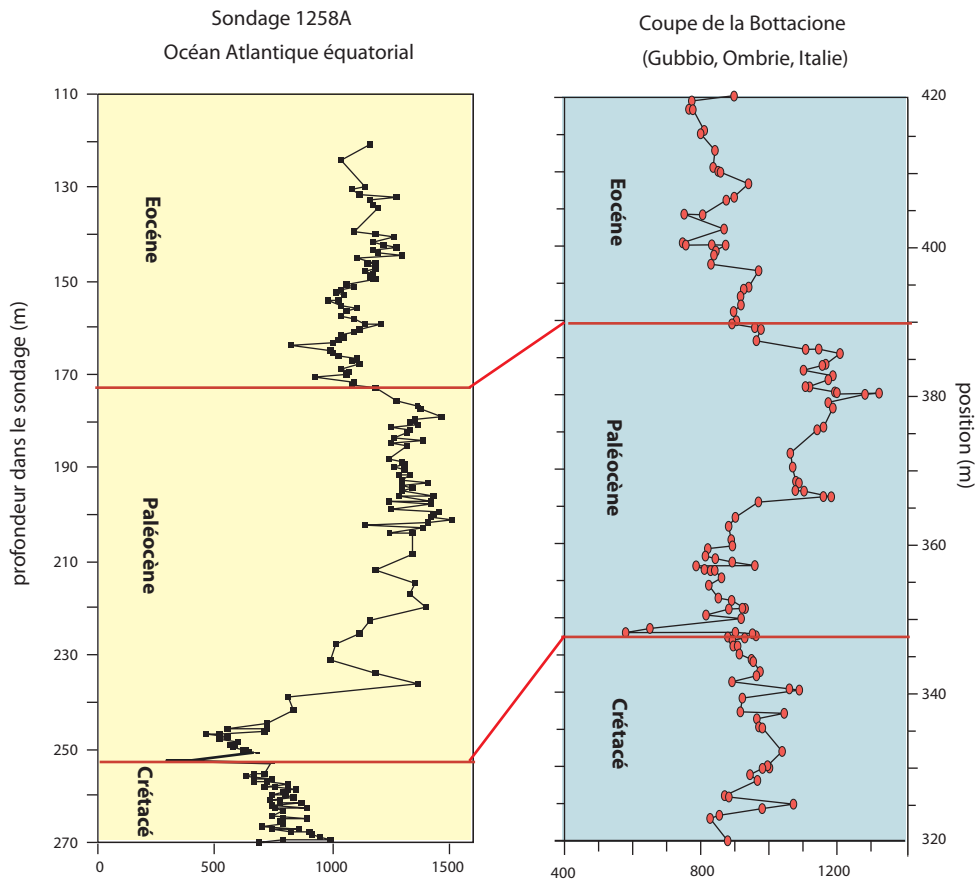


Figure 36.28 Corrélations stratigraphiques basées sur l'évolution des teneurs en Sr des carbonates pélagiques.

Il faut toutefois noter que du fait des temps de résidence océanique différents (Ca : 1 à 2 Ma et Sr : 4 à 8 Ma suivant les estimations), les processus mettant en jeu le calcium se répercuteront pratiquement instantanément (à l'échelle géologique) sur le rapport Sr/Ca de l'eau de mer tandis que ceux concernant le Sr ne se ressentiront qu'avec un certain retard.

Les travaux sur le Paléocène de la coupe stratotypique de Zumaïa (Pays basque, Espagne) ont permis une approximation de la valeur du rapport Sr/Ca de l'eau de mer à cette période qui paraît plus basse que la valeur actuelle ($8,6 \pm 0,04$ mmol/mol). Suivant les estimations utilisées pour K_{Sr} pour la composition du carbonate des sédiments (pourcentage de foraminifères planctoniques, de coccolithes et de ciment), on obtient des rapports Sr/Ca moyens pour le Paléocène compris entre 4,28 et 5,07 mmol/mol pour une gamme de variations comprise entre 2,68 et 8,38 mmol/mol. La variabilité temporelle du rapport Sr/Ca de l'eau de mer paraît donc établie, cependant si l'on considère que la salinité varie peu dans le domaine océanique hauturier, les teneurs en Sr des foraminifères peuvent aussi être utilisés comme paléothermomètre (grâce à la thermodépendance de K_{Sr}), pour des périodes géologiques relativement brèves (inférieures au million d'années), à partir des étalonnages réalisés dans des conditions *in vitro* (fig. 24.2B).

 Voir fig. 35.27

36.5.2 Le magnésium

L'incorporation du magnésium dans les carbonates étant très fortement thermodépendante, les fluctuations de cet élément dans les carbonates sédimentaires sont donc potentiellement un paléothermomètre.



Voir fig. 23.9

Des résultats intéressants ont été obtenus dans le Quaternaire (fig. 24.2A) et le Tertiaire récent à partir d'analyses du carbonate d'organismes dont le milieu de vie ne présente que des variations minimales de salinité (coraux, foraminifères planctoniques) car le temps de résidence océanique du magnésium étant très long (14 à 20 Ma d'années), on peut faire abstraction des variations à long terme de la teneur de cet élément dans l'eau de mer. Inversement, ce long temps de résidence, l'implication de cet élément dans les processus hydrothermaux sous-marins (50 % des sorties de Mg de l'océan, voir encart 23.7) et le fait qu'il puisse entrer comme élément majeur de nombreux minéraux sédimentaires (calcite magnésienne, dolomie, argiles magnésiennes, attapulgites et sépiolites) et de nombreuses évaporites, rendent son utilisation dans les séries anciennes et la modélisation de son évolution à long terme très complexes.

36.5.3 Le manganèse

La géochimie du manganèse est complexe car cet élément peut à la fois être incorporé (en faibles teneurs) dans le réseau des carbonates (coprécipitation de Mn^{2+}) et précipiter directement (Mn^{4+}), à partir de l'eau de mer, sous forme de dioxyde de Mn qui se mélange aux dépôts de carbonates de calcium et est partiellement solubilisé lors de l'attaque acide nécessaire aux analyses. Dans les environnements oxygénés, les deux processus se produisent conjointement. Dans l'océan, la source principale de Mn^{2+} soluble (donc susceptible de coprécipiter avec les carbonates) est l'hydrothermalisme et le volcanisme sous-marin. L'apport continental est principalement particulaire (MnO_2). Le manganèse est un bon marqueur de l'anoxie car son comportement dans l'eau de mer dépend de la quantité d'oxygène présente dans le milieu (fig. 36.29).

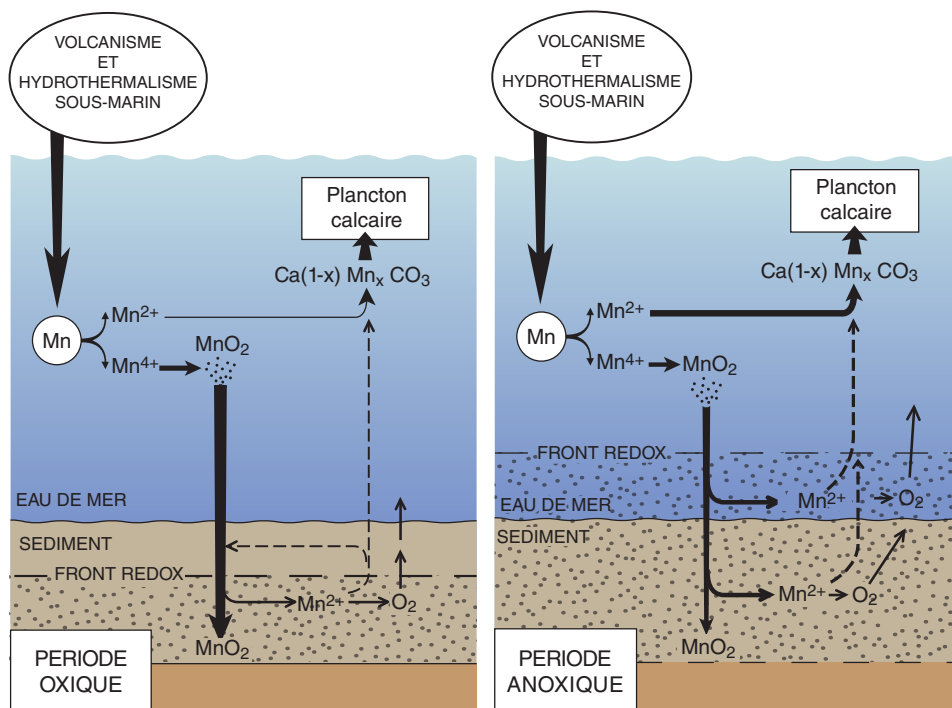


Figure 36.29 Comportement du manganèse océanique en fonction de l'oxygénation du milieu.

Dans les environnements oxygénés, la précipitation directe de MnO_2 domine et piège une grande partie du manganèse, la coprécipitation est réduite et conduit à des carbonates pauvres en manganèse. En milieu anoxique, la précipitation directe de MnO_2 est réduite et une quantité plus importante de Mn est disponible pour la coprécipitation qui domine et produit des carbonates riches en Mn. Ce processus est renforcé par la diagenèse précoce. En milieu oxygénée, le front redox est en profondeur dans les sédiments et le MnO_2 est relativement bien conservé tandis qu'en milieu anoxique, le front redox est situé dans l'eau et la réduction du MnO_2 provoque un apport supplémentaire de Mn^{2+} pour la coprécipitation.

Indépendamment de l'aspect marqueur de l'anoxie, de nombreux auteurs ont utilisé le manganèse dans les faciès pélagiques comme outil de corrélation stratigraphique. La comparaison de deux courbes obtenues dans le Jurassique supérieur de la fosse vocontienne montre la qualité des corrélations possibles à partir de cet élément trace (fig. 36.30).

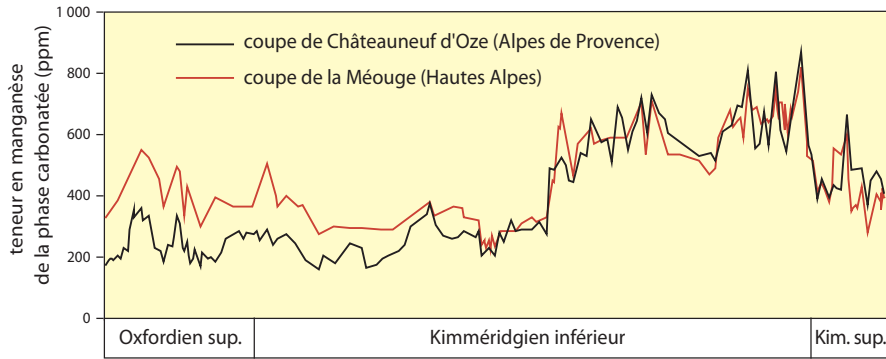


Figure 36.30 Corrélation stratigraphiques sur la base des teneurs en manganèse.

Évolution des teneurs en Mn dans deux coupes pélagiques du Jurassique supérieur de la Fosse Vocontienne (coupes de Châteauneuf-d'Oze et de La Méouge (Sud-Est de la France), d'après de Rafélis, 2000. Cette comparaison est réalisée grâce à une corrélation pic à pic, par un logiciel stratigraphique qui recalcule des taux de sédimentation homogène entre les points de calibrage.

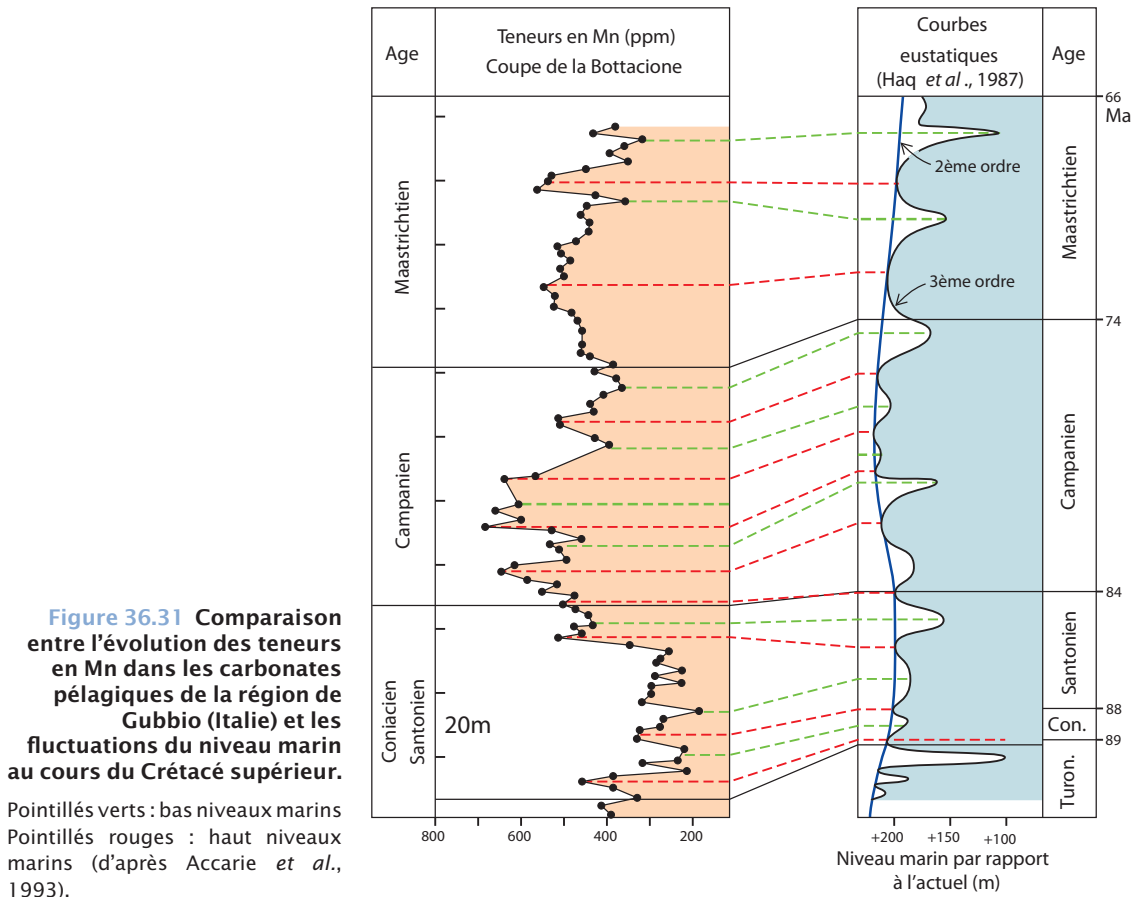


Figure 36.31 Comparaison entre l'évolution des teneurs en Mn dans les carbonates pélagiques de la région de Gubbio (Italie) et les fluctuations du niveau marin au cours du Crétacé supérieur.

Pointillés verts : bas niveaux marins
Pointillés rouges : haut niveaux marins (d'après Accarie et al., 1993).

De nombreux auteurs ont noté la corrélation existant entre les fluctuations des teneurs en manganèse des carbonates pélagiques et les variations du niveau marin. La figure 36.31 présente une telle corrélation pour le Crétacé Supérieur entre les teneurs en Mn des carbonates pélagiques d'Ombrie (Italie) et la courbe eustatique (fluctuations de 2^e et 3^e ordres).

Emmanuel (1993) a de plus montré que l'on pouvait utiliser les teneurs en Mn des carbonates, dans les faciès de bassin, comme outil de la stratigraphie séquentielle car elles permettent de caractériser les différents cortèges sédimentaires constituant une séquence de 3^e ordre et leurs limites (fig. 36.32 A). Les prismes de bas niveau (PBN) sont caractérisés par des teneurs faibles et constantes. La surface transgressive (ST) se marque par un décrochement à partir duquel les concentrations en Mn augmentent au cours de l'intervalle transgressif (IT) jusqu'à un maximum correspondant à la surface d'inondation maximale (SIM). Le prisme de haut niveau (PHN) est marqué par une décroissance des valeurs tandis que la limite de séquence (LS) est soulignée par les teneurs les plus faibles. Cette relation entre les fortes teneurs en Mn des carbonates et les hauts niveaux marins se ferait via le fonctionnement des dorsales océaniques. Lors d'une activité importante (expansion océanique rapide), l'intumescence des dorsales provoque une montée du niveau marin contemporaine d'un apport plus important de manganèse par les processus hydrothermaux.

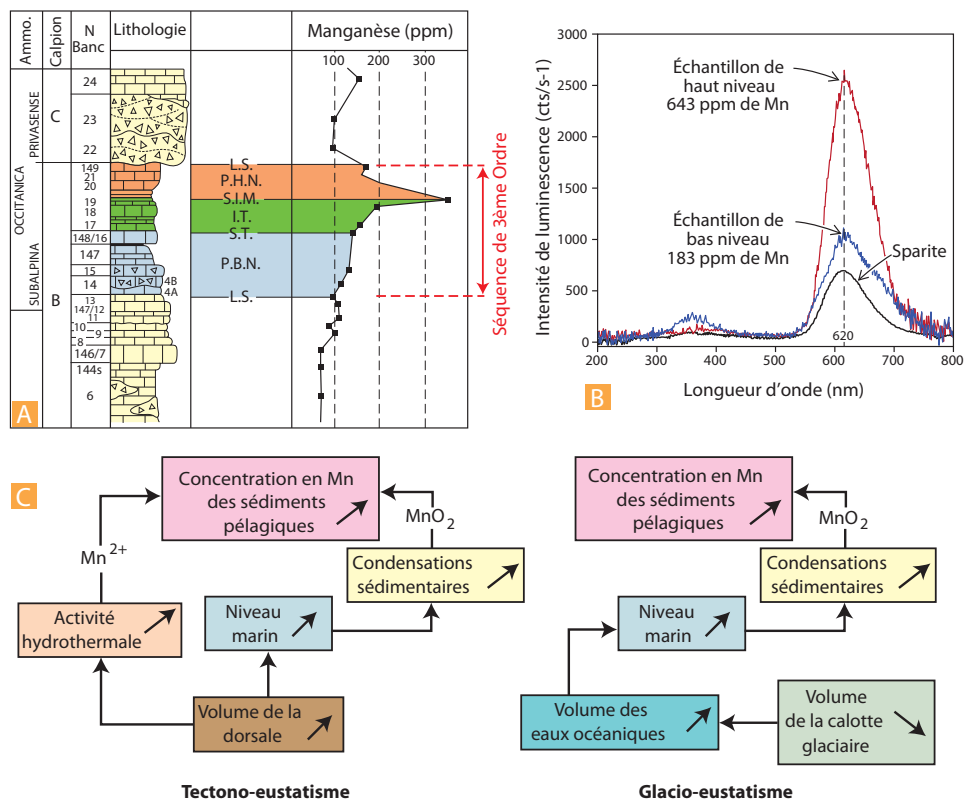


Figure 36.32 Stratigraphie séquentielle et géochimie du manganèse.

- A.** Évolution des teneurs en Mn au cours d'une séquence de 3^e ordre dans le Berriasien stratotypique (France, d'après Emmanuel et Renard, 1993). Explication des abréviations dans le texte.
- B.** Comparaison des teneurs en Mn et des intensités de luminescence au MEB pour des échantillons provenant d'un cortège de bas et de haut niveau marin (Coupe de Châteauneuf-d'Oze, fig. 36.30). L'augmentation des teneurs est bien due, pour la plus grande part, au Mn²⁺ luminescent. La courbe de la sparite présente dans l'échantillon de haut niveau montre que l'augmentation des teneurs ne peut pas être d'origine diagénétique.
- C.** Schéma des différents facteurs susceptibles d'intervenir sur les teneurs en Mn des carbonates pélagiques au cours d'une montée du niveau marin dans le cas d'un tectono-eustatisme et d'un glacio-eustatisme (d'après de Rafélis et al., 2000).



Ce modèle a pu être précisé par de Rafélis (2000) en utilisant conjointement les analyses par absorption atomique (dosage de Mn^{2+} et Mn^{4+} mélangés dans le sédiment) et la **cathodoluminescence** (fig. 36.32B) qui permet de distinguer le Mn^{2+} (Mn d'origine hydrothermale au niveau de la dorsale, incorporé dans les carbonates et donc luminescent) et le Mn^{4+} (Mn^{4+} incorporé dans MnO_2 , non luminescent). Il a été ainsi possible d'identifier les séquences d'origine **tectono-eustatique** (caractérisé par une augmentation conjointe du Mn^{2+} d'origine hydrothermale (concomitante de l'augmentation de volume de la dorsale) et du Mn^{4+} concentré dans les condensations sédimentaires liées à la montée du niveau marin) et les séquences d'origine **glacio-eustatique** (présentant principalement une augmentation du Mn^{4+} liées aux condensations sédimentaires, fig. 36.32 C). Ces données plaident pour un contrôle majoritairement de type tectono-eustatique pour les séquences de 3^e ordre, au moins dans le Jurassique supérieur et le Crétacé inférieur.

De même, l'analyse de la série hémipélagique du Tertiaire inférieur de la coupe de Zumaia (Espagne, fig. 36.33) a mis en évidence deux périodes au cours desquelles les sédiments sont très riches en manganèse et qui ont pu être corrélées par magnétostratigraphie avec les deux phases d'hydrothermalisme et de volcanisme sous-marin dans la NAIP (*North Atlantic Igneous Province*) au niveau du Groenland lors de l'ouverture de l'Atlantique Nord.

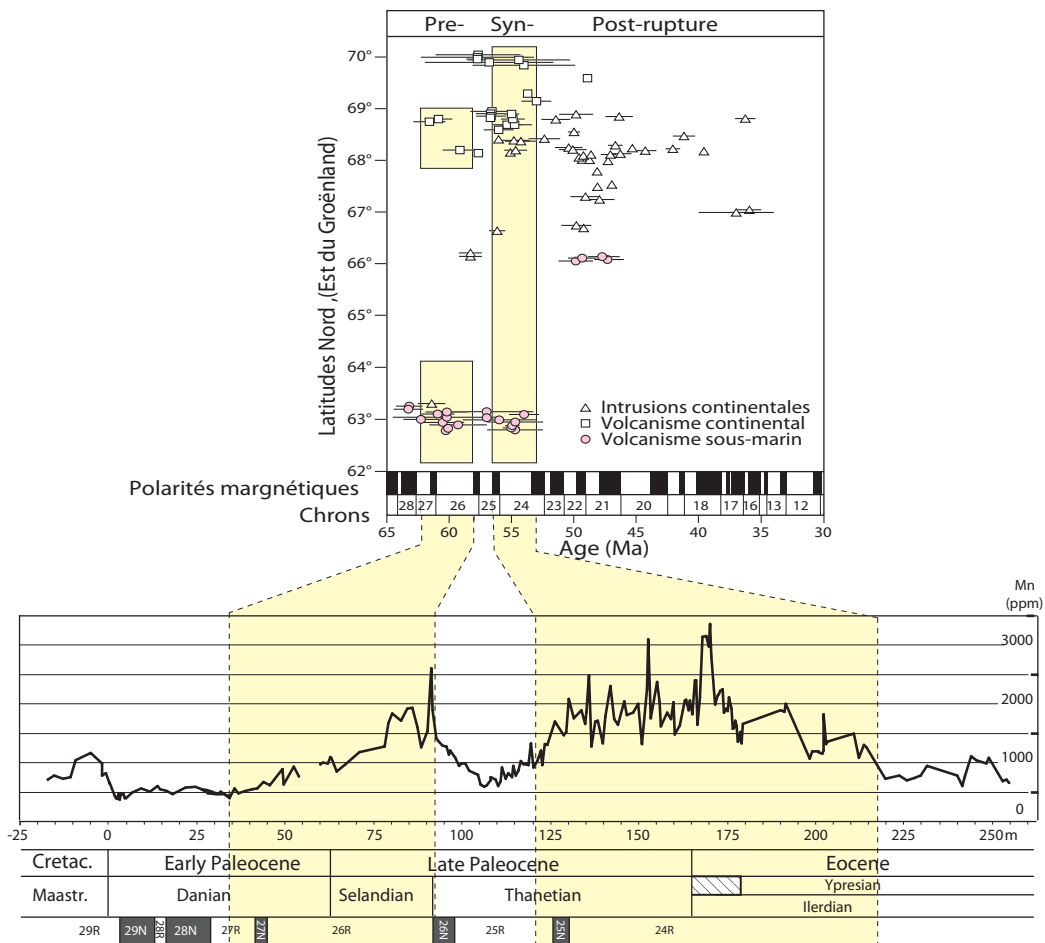


Figure 36.33 Corrélations magnétostratigraphiques entre les teneurs en manganèse des carbonates hémipélagiques de la série de Zumaia (Pays basque, Espagne) et l'activité hydrothermale et volcanique sous-marin dans la province NAIP (North Atlantic Igneous Province) au niveau du Groenland lors de l'ouverture de l'Atlantique Nord. (d'après Le Callonnec et al., 2014).

Nous avons présenté dans ce chapitre les principaux résultats obtenus sur la phase carbonatée mais des résultats sur phase argileuse, organique ou phosphatée aurait pu aussi être mis en valeur. De plus de nouveaux marqueurs, en cours de développement (isotopes du bore, du calcium), sont riches de promesses et montrent la vitalité de cette discipline qui est un outil majeur pour la compréhension des processus sédimentaires.

À retenir

- La chimiostatigraphie est basée sur le fait que l'hydrosphère et l'atmosphère ont connu, au cours du temps, des fluctuations de leurs paramètres physiques ou chimiques qui sont susceptibles d'être enregistrées par les sédiments dans leur composition. Cette démarche a été initiée par Emiliani (1955) qui a défini les stades isotopiques du Quaternaire, à partir des fluctuations du $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères planctoniques.
- La valeur du rapport isotopique de l'oxygène des carbonates ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate}}$) est fonction de la température et du rapport isotopique de l'eau ($\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$) à partir de laquelle le carbonate a (bio)précipité. Le $\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate}}$ est donc un paléothermomètre potentiel, sous réserve de bien contraindre le $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$. Dans le cas de l'eau de mer, ce dernier paramètre est contrôlé par l'effet glaciaire (stockage préférentiel de l'isotope léger dans la glace des calottes) et la salinité. À $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$ constant, plus le $\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate}}$ est négatif, plus la température était élevée.
- Le rapport isotopique de l'oxygène peut aussi être mesuré dans les glaces et, dans ce cas, la relation à la température est inverse, plus le rapport isotopique est négatif, plus la température était basse.
- L'évolution du $\delta^{18}\text{O}$ au cours du Quaternaire, aussi bien dans les carbonates (foraminifères) que dans les glaces, montre que les fluctuations climatiques ont été beaucoup plus fréquentes que classiquement admises (115 stades isotopiques au cours des 2,8 derniers Ma). Les fluctuations du $\delta^{18}\text{O}$ présentent des périodicités de type Milankovitch (20 000, 40 000 et 100 000 ans) qui valident la théorie astronomique du climat.
- Dans les séries anciennes, la comparaison du rapport isotopique de l'oxygène des carbonates des foraminifères planctoniques et benthiques permet à la fois des reconstitutions paléoclimatiques (variations du gradient thermique latitudinal) et paléocéanographiques (passage d'un océan thermiquement peu stratifié à un océan très stratifié au cours du Tertiaire inférieur).
- Le rapport isotopique du carbone océanique est contrôlé par la matière organique, du fait de son très faible $\delta^{13}\text{C}$ lié aux processus photosynthétiques. De ce fait, le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ des carbonates rend compte à la fois de la production primaire et du devenir de la matière organique dans l'océan.
- Les grandes limites stratigraphiques sont soulignées par des accidents négatifs du $\delta^{13}\text{C}$ qui permettent de les caractériser même en l'absence de fossiles caractéristiques. De plus, comme l'ensemble des réservoirs de carbone sont perturbés lors de ces événements, ils sont enregistrés (via l'atmosphère) aussi bien dans les faciès marins que continentaux, ce qui permet des corrélations entre les deux domaines.
- L'évolution du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des carbonates traduit le bilan des apports en strontium à l'océan, c'est-à-dire le taux de mélange entre l'apport crustal (recyclage par l'érosion des continents, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'ordre de 0,716) et la source mantellique (hydrothermalisme sous-marin, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'ordre de 0,703). C'est donc un marqueur du rapport existant entre l'expansion océanique et la surrection continentale.
- Les teneurs en Sr des carbonates pélagiques traduisent les variations du rapport Sr/Ca de l'eau de mer au cours des temps. L'évolution à long terme a été reliée aux fluctuations de l'hydrothermalisme sous-marin. Les variations à plus court terme traduisent l'évolution des plates-formes carbonatées et de leurs crises. Quand les plates-formes se développent, elles piègent le strontium et le calcium océaniques et appauvrissent d'autant le rapport

Sr/Ca carbonates pélagiques. Quand elles régressent, elles rétrocedent ces éléments à la sédimentation pélagique. Les limites K/T et P/E sont le siège d'accidents négatifs de la teneur en Sr corrélables avec les accidents négatifs du $\delta^{13}\text{C}$ et le pic d'Ir.

- ▶ La teneur en manganèse des carbonates pélagiques est liée au niveau marin via le fonctionnement de la dorsale et peut être utilisée comme outil de la stratigraphie séquentielle. On peut ainsi caractériser les différents prismes sédimentaires constituant une séquence de 3^e ordre par la teneur en Mn de leurs carbonates.
- ▶ Les teneurs en Mn et la spéciation de l'élément (Mn^{2+} vs. Mn^{4+}) permettent de distinguer les séquences tectono-eustatiques et les séquences glacio-eustatiques.