



**HAL**  
open science

# De l'origine biologique de l'archive climatique à l'utilisation des effets vitaux des coccolithes en paléocéanographie

Michaël Hermoso

► **To cite this version:**

Michaël Hermoso. De l'origine biologique de l'archive climatique à l'utilisation des effets vitaux des coccolithes en paléocéanographie. Géochimie. Université Paris Diderot (Paris 7), 2017. tel-04531490

**HAL Id: tel-04531490**

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04531490v1>

Submitted on 4 Apr 2024

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License



## Mémoire

Présenté par **Michaël HERMOSO**

Pour obtenir le diplôme

### Habilitation à Diriger des Recherches

Spécialité : Sciences de la Terre, de l'Environnement et des Planètes

## **De l'origine biologique de l'archive climatique à l'utilisation des effets vitaux des coccolithes en paléocéanographie**

### Composition du jury :

Pr Magali ADER

Dr Giovanni Aloisi

Dr Pierre Cartigny

Pr François GUYOT

Dr Emmanuelle PUCÉAT

Dr Jérémie YOUNG

Université Paris Diderot / IPGP

Université Pierre et Marie Curie

Institut de Physique du Globe de Paris

Muséum national d'Histoire Naturelle

Université de Bourgogne

University College London

Rapporteur

Examineur

Examineur

Rapporteur

Examineur

Rapporteur

# COMPOSITION DU MÉMOIRE

– DOCUMENT SCIENTIFIQUE UNIQUEMENT –

A - RÉSUMÉ SUR L'ORIGINALITÉ DES RECHERCHES.....	3
B - EXPOSÉ SYNTHÉTIQUE DES RECHERCHES.....	4
C - PERSPECTIVES.....	60

## A - RÉSUMÉ SUR L'ORIGINALITÉ DES RECHERCHES

Depuis mes travaux de thèse, j'ai acquis une spécialisation dans la reconstitution des paléoclimats et de la chimie de l'eau de mer. J'utilise pour cela principalement la géochimie isotopique et élémentaire des carbonates marins et plus spécifiquement des coccolithes. Les carbonates déposés en milieu (hémi)pélagique ont massivement une origine biologique. Pourtant, la plupart des paléocéanographes interprètent les signaux géochimiques des sédiments en adoptant une approche physico-chimique, et en majorité basée sur l'analyse de la calcite des foraminifères. L'originalité de ma recherche repose sur la compréhension et l'intégration de la physiologie des organismes producteurs, et en premier lieu, des coccolithophoridés sur la modalité et donc la fiabilité de l'enregistrement des paramètres climatiques dans l'archive sédimentaire. Depuis l'apparition de ce groupe biologique au Trias, ces algues unicellulaires occupent une place importante dans la pompe biologique et le cycle du carbone par la fixation de CO<sub>2</sub> à la surface des océans (photosynthèse) et la modulation de l'alcalinité de l'eau de mer (calcification). Mes recherches considèrent donc les coccolithophoridés comme acteurs et enregistreurs des variations climatiques au cours du Méso-Cénozoïque.

Il est possible, en utilisant différentes techniques de séparation des microparticules sédimentaires – *ou leurs combinaisons* – d'obtenir des assemblages de coccolithes de tailles restreintes dans une gamme de quelques micromètres. La grande question qui a animé ma recherche depuis cinq ans a été l'interprétation des signaux isotopiques ainsi obtenus en termes d'environnement, c'est-à-dire d'en déconvoluer l'empreinte physiologique. Cette quête de la compréhension des effets vitaux a nécessité des développements de la biogéochimie des coccolithophoridés à partir de cultures en laboratoire d'organismes-modèles pour contraindre l'origine des fractionnements biologiques. Au fil de ces recherches et la compréhension de l'effet vital, il est apparu que ce concept qui a été un obstacle en paléocéanographie comporte en réalité un signal environnemental qu'il est possible d'exploiter, ouvrant la voie à de nouveaux *proxies*.

En partant d'une approche empirique, j'ai effectué à Oxford une vingtaine de campagnes expérimentales dans lesquelles des souches monoclonales de coccolithophoridés ont calcifié sur des gammes de températures, pCO<sub>2</sub>, pH, irradiances lumineuses, concentrations en calcium, composition isotopique en oxygène du milieu et dont je présenterai certains résultats dans ce mémoire. Il est ressorti de toutes ces expériences que l'adéquation entre la dynamique de croissance des algues et l'abondance de la ressource carbonée sous forme de CO<sub>2</sub> aqueux bioassimilable était à l'origine des effets vitaux en carbone et en oxygène des coccolithes. Avant ces travaux, les effets vitaux étaient considérés comme spécifiques et constants pour un taxon donné. J'ai ainsi pu montrer la nature "*mobilis in mobili*" des fractionnements physiologiques chez les coccolithophoridés. Bien qu'unicellulaires, les coccolithophoridés sont des systèmes biologiques complexes d'un point de vue isotopique du fait de la sélectivité de l'acquisition du substrat carboné et du couplage intracellulaire des voies de fixation du carbone par la photosynthèse et la calcification. Ma démarche, et celle des étudiants en Master et en thèse que j'ai eu plaisir à encadrer sur ce thème, est donc résolument pluridisciplinaire à l'interface entre les Sciences de la Terre et de la biologie du phytoplancton océanique, au moins pour ce qui concerne les voies métaboliques du CO<sub>2</sub> depuis l'assimilation par la cellule à la biominéralisation intracellulaire.

Les résultats de ces recherches en laboratoire ont pu être validés par des données en environnement naturel avec deux études des paléo-effets vitaux des coccolithes de sédiments de surface (*core tops*) et au travers des cycles glaciaires / interglaciaires du Pléistocène supérieur des sites historiques de Emiliani en Mer des Caraïbes. Bien qu'il reste des certains aspects de l'effet vital à contraindre via des mises en culture complémentaires, les données que j'ai générées et leurs potentiels pour mieux déchiffrer le registre fossile permettent de nouvelles reconstitutions paléoenvironnementales qui non seulement transcendent le problème des effets vitaux, mais tirent profit leurs intensités pour des contraindre les températures océaniques de surface et les pCO<sub>2</sub> à partir d'une même archive climatique restée longtemps sous-exploitée.

## B - EXPOSÉ SYNTHÉTIQUE DES RECHERCHES

### Table des matières

#### Introduction

#### **Chapitre I : Changements de la physico-chimie de l'eau de mer et des pCO<sub>2</sub> au Toarcien inférieur**

---

- I. Contexte et problématique
  - II. Enregistrement isotopique bulk vs coccolithes
  - III. Enregistrement  $\delta^{13}\text{C}$  organique vs inorganique
  - IV. Un épisode d'acidification océanique ?
  - V. Éléments trace des carbonates au cours de l'OAE
  - VI. Niveau marin relatif
- Conclusion

#### **Chapitre II : Biogéochimie des coccolithophoridés et origine des effets vitaux des coccolithes**

---

- I. Le problème de l'effet vital en paléocéanographie
  - II. Les effets vitaux C et O dans la calcite des coccolithes : état de l'art (1986 – 2012)
    - II.1. Données sédimentaires
    - II.2. Données de culture en laboratoire
  - III. Enjeu, objectif et limites des cultures d'algues que j'ai mises en œuvre 2012 – 2016
    - III.1. Influence du mode de culture sur les fractionnements isotopiques apparents
    - III.2. Approche expérimentales des effets vitaux : fonctions de transferts isotopiques
      - III.2.1. Modification de la composition isotopique en oxygène du milieu de culture*
      - III.2.2. Aspects quantitatifs sur le "groupe lourd" et différence isotopique entre [...]*
      - III.2.3. Évaluation des pCO<sub>2</sub> à partir de l'effet vital différentiel en carbone [...]*
      - III.2.4. Effet du pH du milieu de culture sur la composition isotopique des coccolithes*
  - IV. Approche numérique
- Conclusion

#### **Chapitre III : Du laboratoire à l'enregistrement géologique : paléo effets vitaux**

---

- I. Calibration core top des effets vitaux en oxygène des coccolithes
  - II. Co-enregistrement des température et pCO<sub>2</sub> dans la composition isotopique des coccolithes
  - II. Limitation différentielle en carbone des coccolithophoridés : proxy de pCO<sub>2</sub> au Miocène
  - III. Enregistrement climatique des coccolithes à la limite Éocène–Oligocène
- Conclusion

#### Références citées

## Introduction

Au cours des dix dernières années, j'ai développé deux axes de recherches principaux qui ont comme trait d'union les coccolithes, les biominéraux calcitiques produits dans l'océan par un groupe d'algue unicellulaire photosynthétique, les coccolithophoridés.

Mon intérêt scientifique pour ces *biominéraux* ou *nannofossiles calcaires* que l'on se place du point de vue du biogéochimiste ou du sédimentologue, fait suite à mes travaux de thèse au cours desquels j'ai étudié une période géologique marquée par un événement anoxique océanique, le Toarcien (Jurassique inférieur). Durant cette période, la très grande majorité de l'archive sédimentaire carbonatée correspond aux coccolithes en l'absence des foraminifères planctoniques. Les dinoflagellés calcaires dominaient en masse la fraction calcitique des sédiments pélagiques avant l'étage du Toarcien, alors qu'à partir du Jurassique supérieur, l'apparition des foraminifères planctoniques en fait le matériel d'étude de premier plan et largement privilégié pour les reconstitutions paléoenvironnementales du Méso-Cénozoïque.

J'ai effectué ma thèse à l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI (désormais Sorbonne Université) entre 2003 et 2007 sous la direction de Maurice Renard et Laurence Le Callonnec dans la JE 2477 "Laboratoire Biominéralisation et Paléoenvironnements" qui est devenue une composante de l'Institut des Sciences de la Terre de Paris. Durant cette période, sous l'impulsion de son Directeur, Maurice Renard, le laboratoire développait l'utilisation de la géochimie des coccolithes en paléocéanographie dans le sillage des travaux de thèse de Fabrice Minoletti. Mes travaux de thèse ont donc bénéficié d'une avancée méthodologique importante en sédimentologie par la mise au point d'un protocole de microséparation des constituants sédimentaires, dont les coccolithes, à partir de l'assemblage polygénique que représente tout échantillon pélagique. L'application de ce protocole aux sédiments toarciens et l'extraction de coccolithes permettant des analyses géochimiques ciblées m'ont ouvert de nombreuses portes, dont celle de l'Université d'Oxford, où j'ai eu la chance d'évoluer, de me perfectionner continuellement et de m'ouvrir à de nouvelles thématiques de 2007 à 2017.

Deux personnes à Oxford ont très largement guidé et influencé ma recherche : Steve Hesselbo et Ros Rickaby. La première travaillait sur la problématique des perturbations du cycle du carbone et de l'événement "clathrate" du Toarcien, alors que la seconde était spécialisée dans des aspects plus modernes en paléocéanographie et notamment la biogéochimie des coccolithophoridés. La présence de ces deux compétences, et probablement de deux figures de proues dans leurs disciplines, aura très certainement contribué à mon parcours académique, et largement participé à arriver aux résultats et pistes de recherche que je présente dans ce mémoire d'habilitation.

Je présente deux des thèmes majeurs de ma recherche réalisés au cours des dix dernières années dans ce mémoire sous forme de chapitres successifs. Dans un troisième chapitre, je tenterai de mettre en parallèle ces thèmes "paléocéanographie" et "biogéochimie des coccolithophoridés" en illustrant les nouvelles possibilités émergent de la prise en compte de l'origine biologique de l'archive climatique et en termes de nouveaux *proxies* rendus possible par la démarche scientifique que j'expose ci-après.

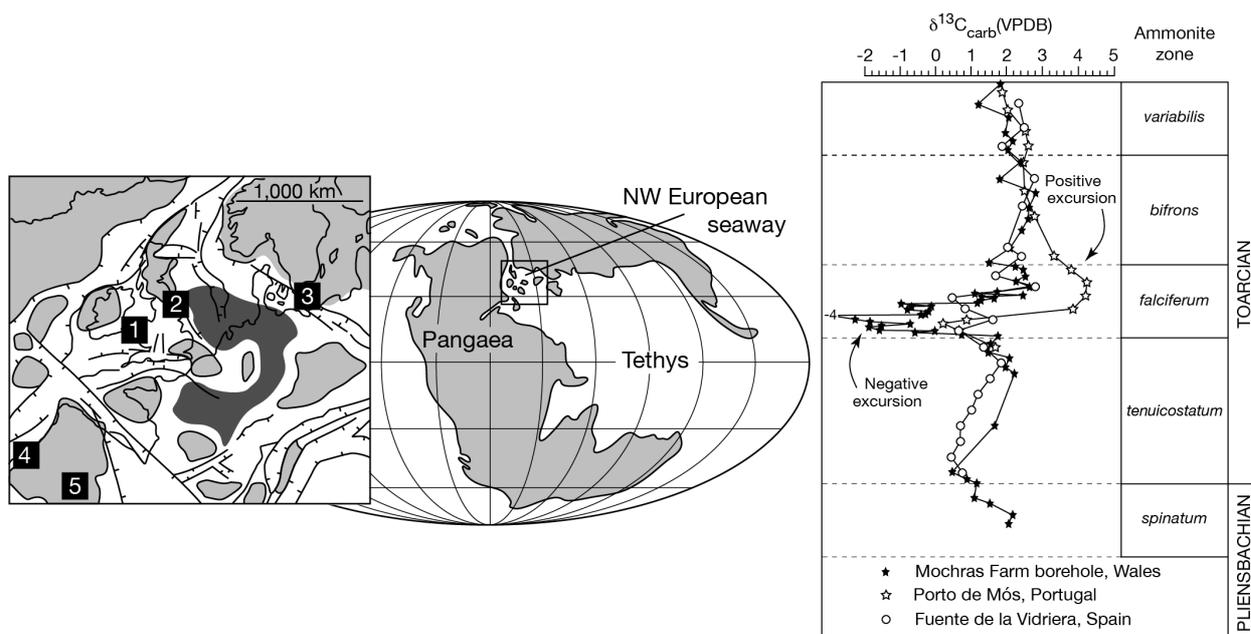
# Chapitre I : Changements de la physico-chimie de l'eau de mer et des pCO<sub>2</sub> au Toarcien inférieur

## I. Contexte et problématique

J'ai commencé à travailler sur la paléocéanographie et paléoclimatologie d'une perturbation majeure du cycle isotopique et élémentaire du carbone au début de ma thèse. Ce sujet de thèse a en grande partie découlé de deux facteurs : mon financement par le Ministère de la Recherche et de la Culture du Grand-Duché de Luxembourg, et mes travaux passés avec Micheline Hanzo au G2R à L'université Henri Poincaré – Nancy I (maintenant Université de Lorraine) qui est une spécialiste du Lias du Nord Est de la France. En effet, le Jurassique inférieur affleure largement aux confins orientaux du Bassin de Paris, et quelques coupes, comme celle de Bascharage, me permettaient de commencer mon travail de thèse sans délai. L'objectif de cette thèse était de comprendre la nature (primaire ou diagénétique) d'un accident majeur de la courbe du rapport isotopique du carbone au cours du Toarcien inférieur. Il s'agissait d'un sujet "chaud" après la publication par Steve Hesselbo à Oxford dans *Nature* d'un article qui suggérait que cette excursion isotopique serait imputable à libération massive d'hydrates de méthane à  $\delta^{13}\text{C}$  très négatifs dans le système Océan–Atmosphère (Hesselbo *et al.*, 2000). Cette découverte faisait elle-même écho à l'événement "clathrate" de la limite Paléocène–Eocène (Dickens *et al.*, 1995).

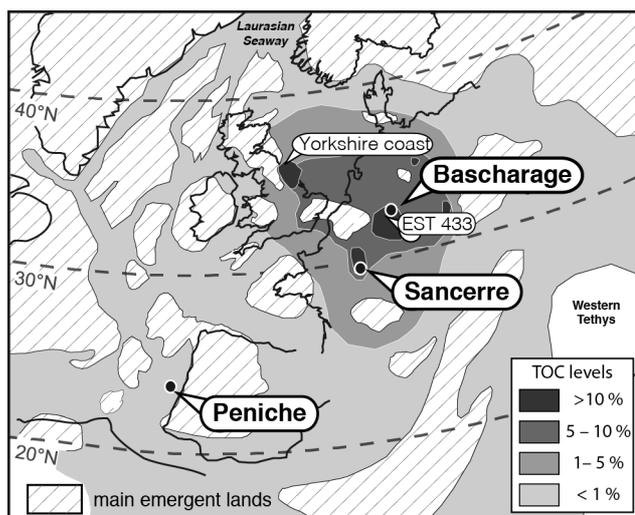
Deux événements emboîtés caractérisent le Toarcien inférieur à l'échelle mondiale :

- i) Le dépôt généralisé de faciès anoxiques et réducteurs à très forte teneurs en carbone organique total (*total inorganic carbon* ; TOC) qui s'accompagne d'une dérive positive des valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  (en raison de l'enfouissement de ce carbone organique très enrichi en  $^{12}\text{C}$  – fractionnement cinétique lors de la production primaire de matière organique par la photosynthèse). Le contexte général du Toarcien inférieur est donc celui d'un événement anoxique océanique (oceanic anoxic event ; OAE), et
- ii) Une interruption de la dérive positive des  $\delta^{13}\text{C}$  (sans interruption des faciès black shales) par une excursion négative des rapports isotopiques du carbone (*carbon isotope excursion* ; CIE) [Fig. 1]. Son amplitude de  $-6\text{‰}$  dans les carbonates et les matières organiques marine et continentale en fait l'accident court-terme du  $\delta^{13}\text{C}$  le plus fort en amplitude à l'échelle du Méso-Cénozoïque (Jenkyns, 2010).



*Figure 1* : Localisation des coupes d'âge Pliensbachien–Toarcien étudiées par Hesselbo *et al.* (2000) et profils des rapports isotopiques du carbone montrant la dérive long-terme positive (point i ci-dessus dans le texte) et l'excursion négative à la base de la Zone à *falciferum* (point ii).

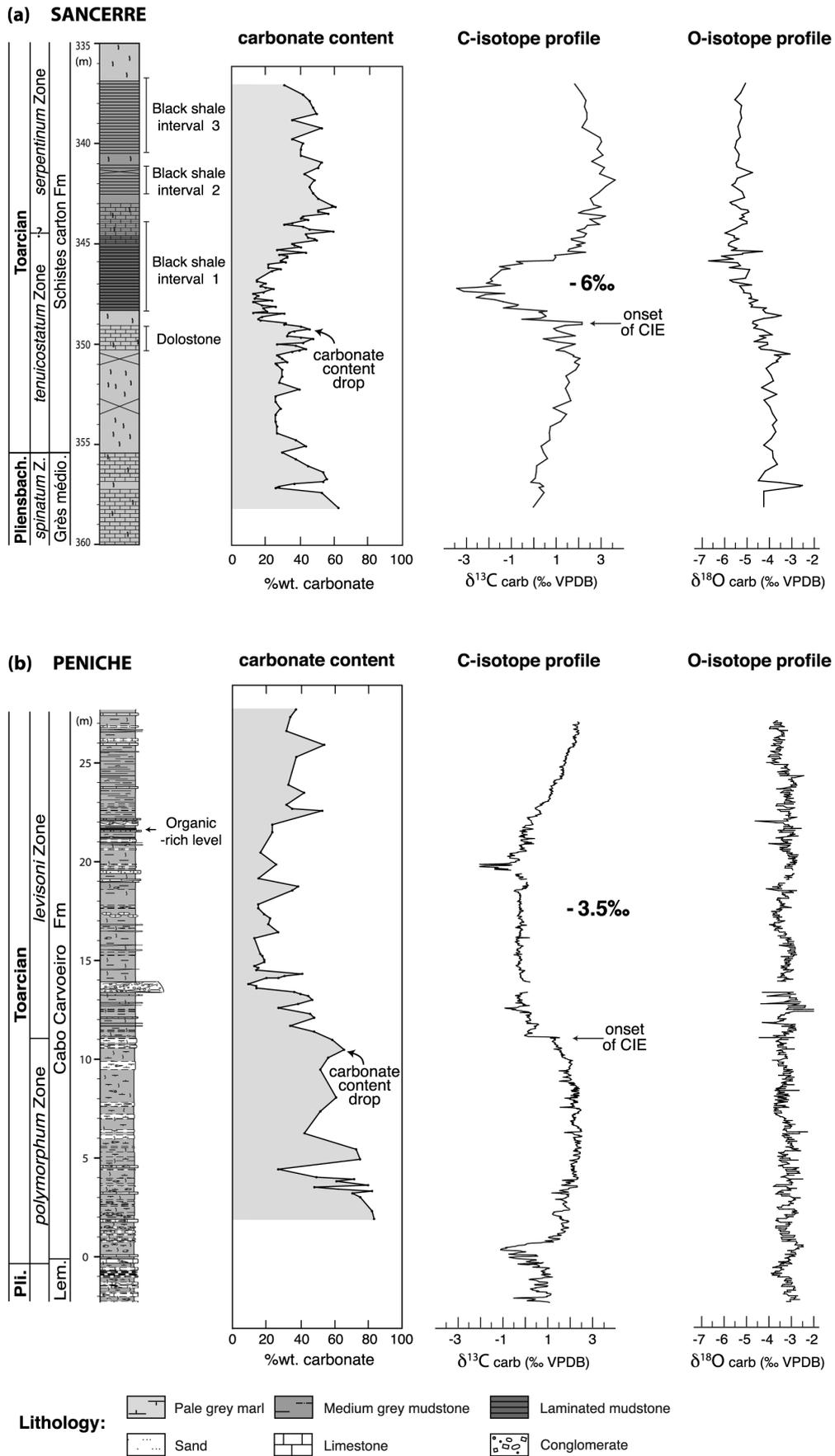
Ces deux événements ont des causes et extensions stratigraphiques contrastées (le second est inscrit dans le premier). Or, il n'est pas rare – *il est même courant* – que la CIE soit défini comme l'intervalle de l'OAE. Des OAEs sont connus sans CIE (limite Cénomanién–Turonien). À l'inverse, certaines CIEs se marquent hors contexte anoxique, quoique ce dernier argument soit discutable car la présence d'indices de fonds océaniques réducteurs a été reportée pour le PETM (Dickson *et al.*, 2014) et le Monterey Event (CIE positive) avec des dépôts organiques, notamment en Sicile datant du Miocène moyen (Vincent & Berger, 1985). Ainsi, dans ce contexte, j'ai étudié plusieurs coupes toarciennes au Luxembourg, en Lorraine, en Italie, au Portugal, et la carotte de Sancerre-Couy qui est gérée par le BRGM à Orléans [Fig. 2]. Il s'est agi de comparer les modalités de l'enregistrement de cet accident du  $\delta^{13}\text{C}$  en domaine boréal et ouest-téthysien, ainsi que les perturbations environnementales associées via l'étude de l'évolution de la minéralogie et des éléments trace (Mg, Sr, Fe, Mn, Al, Si, Mo, V *etc*) des roches.



*Figure 2 : Carte paléogéographique du Toarcien moyen sur laquelle sont positionnées les principales coupes étudiées et discutées dans le texte. Figure modifiée de Hermoso & Pellenard (2014). L'échelle de gris représente la distribution des faciès black shales en fonction de leurs teneurs en carbone organique total d'après Baudin *et al.* (1990).*

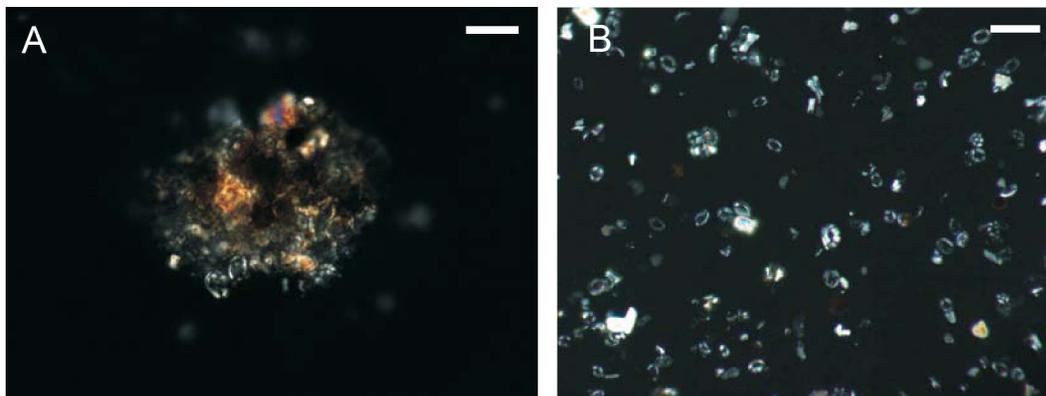
## II. Enregistrement isotopique bulk vs coccolithes

Dans toutes ces coupes, l'analyse  $\delta^{13}\text{C}$  du carbonate total (bulk) a montré une excursion négative d'amplitudes variables selon le domaine biogéographique à la base de la Zone à ammonite *falciferum* (ou la Zone à *levisoni* en domaine méditerranéen), c'est-à-dire il y a environ 183 millions d'années [Fig. 3]. D'un point de vue lithostratigraphique, l'enregistrement de cet accident se fait au sein des Schistes carton du Bassin de Paris dans lesquels les teneurs en TOC peuvent atteindre 15%. Entre les deux extrêmes septentrionaux et méridionaux du bassin de Paris (Bascharage et Sancerre, respectivement), il est à noter qu'il existe un diachronisme entre le début des Schistes carton et le début de la CIE. Dans le premier cas, le premier précède le second, alors qu'à Sancerre, la partie descendante de la CIE comprend le début, très tranché lithologiquement et géochimiquement, des faciès anoxiques. Sancerre est ainsi la seule coupe du domaine NW européen et d'affinité boréale présentant cette chronologie apparente. Ainsi, elle apporte la preuve que la lithologie complexe (présence de matière organique et de pyrite) n'est pas à l'origine d'une diagenèse poussée qui diminuerait si significativement les rapports  $\delta^{13}\text{C}$  des carbonates compris dans les niveaux black shales. Des études antérieures (notamment Jenkyns & Clayton, 1997) avaient en effet suggéré que l'excursion négative du Toarcien pouvait s'expliquer par la diagenèse.



*Figure 3 : Evolution des taux de carbonates et des rapports isotopiques du carbone et de l'oxygène des carbonates sur l'intervalle Pliensbachien supérieur–Toarcien inférieur des coupes de Sancerre (Bassin de Paris) et de Peniche (Bassin Lusitanien). Figure de Hermoso et al. (2009b).*

La mise en œuvre de la technique de séparation (Minoletti, 2001) à ces sédiments du Bassin de Paris et l'obtention de microfractions très pures en coccolithes [Fig. 4], et de surcroît présentant un très bon état de préservation (pas de surcroissances au MEB) a permis de montrer que ces nannofossiles calcaires (comprenant également des dinoflagellés calcaires) enregistraient la CIE avec la même amplitude que le carbonate total. Ainsi, il a pu être établi que l'accident avec une signification primaire et reflétait une perturbation isotopique majeure du système Océan–Atmosphère.



*Figure 4 : Illustration du traitement des échantillons black shales de la coupe de Bascharage (Toarcien, NE du Bassin de Paris) par la technique de microséparation de Minoletti (2001). (A) Échantillons bruts observés au microscope optique en LPA. (B) Microfraction obtenue entre 2 et 5 microns présentant une très forte pureté en masse en coccolithes. Barres d'échelles : 10 micromètres. Figure de Minoletti et al., 2009.*

Pour les sédiments provenant de la carotte de Sancerre et la coupe Bascharage, il a été possible de séparer des microfractions à coccolithes, mais aussi des cristaux de protodolomite dans les fractions plus grossières (8 à 20 microns). Cette dernière phase, typique des environnements sub-oxiques et réducteurs précipite sur le fond des mers lors d'une diagenèse précoce ; *cf.* Golfe de Californie à l'Actuel (Warren, 2000). L'analyse géochimique de ces monocristaux a montré qu'ils avaient enregistré la CIE avec la même amplitude que les coccolithes (Hermoso *et al.*, 2009a). Deux écoles s'opposaient quant à l'origine de la CIE : une cause globale liée à la libération de méthane hydraté (Hesselbo *et al.*, 2000), et une cause locale avec l'advection d'eaux profondes riches en  $^{12}\text{C}$  vers les eaux de surface – *Küspert model* (Küspert, 1982; van de Schootbrugge, 2005; McArthur *et al.*, 2008). Des valeurs absolues de  $\delta^{13}\text{C}$  relativement proches dans la protodolomite (eaux de fond) et les coccolithes (eaux de surface) ont permis d'apporter un argument décisif dans le débat de la cause de cet événement isotopique, en écartant la seconde hypothèse.

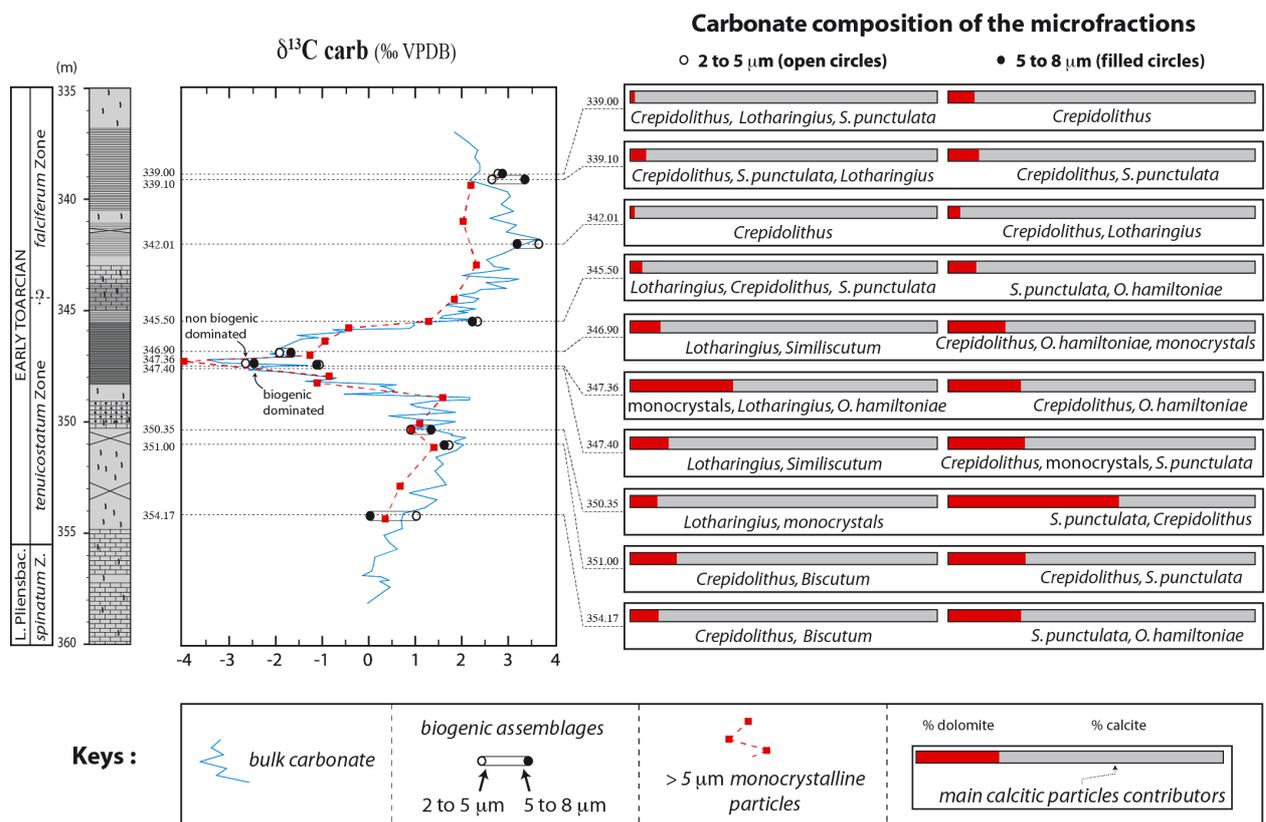


Figure 5 : Evolution des rapports isotopiques en carbone des différentes microfractions obtenues sur la carotte de Sancerre par rapport à l'enregistrement sur bulk carbonate. Figure de Hermoso et al. (2009a).

Plus tard, Hesselbo et collègues ont montré que des bois fossiles et des pollens, portant donc un signal atmosphérique au sein de sédiments marins présentaient eux-aussi une CIE d'amplitude  $-6\text{‰}$  (Hesselbo et al., 2007; Hesselbo & Pieńkowski, 2011), confirmant définitivement une perturbation isotopique du cycle du carbone exogénique et réfutant l'hypothèse du modèle de Küspert.

Il existe une différence notable dans le type de faciès (expression lithologique du T-OAE), et l'amplitude de la CIE entre les environnements NW européens (Bascharage au Luxembourg & Sancerre en France) et méditerranéens (Valdorbia en Italie & Peniche au Portugal). Cette distinction se retrouve assez systématiquement dans les autres coupes étudiées par de nombreux auteurs en Allemagne, au Royaume-Uni, en Espagne, Italie et Grèce (Röhl et al., 2001; Kemp et al., 2005; Sabatino et al., 2009; Gómez & Goy, 2011). En effet, les environnements de dépôt en domaine méridional paraissent plus oxygénés avec donc des faciès moins réducteurs et moins riches en matière organique, et dans le même temps l'amplitude de la CIE sur *bulk* carbonate y est plus faible, réduite de moitié, par rapport aux environnements retréints du Bassin de Paris, du Yorkshire ou d'Allemagne. Cette différence pose la question de l'influence de l'environnement local sur l'enregistrement d'un événement par essence global (affectant le système Océan-Atmosphère) et de la "vraie" amplitude de la CIE du Toarcien inférieur, laquelle a été récemment discutée par Suan et al. (2015). Il demeure qu'il y a une cohérence d'une valeur de  $-6$  à  $-7\text{‰}$  pour celle-ci entre les carbonates bien préservés et représentant un signal coccolithes et les molécules organiques (bois, pollens et biomarqueurs) de séries moins bien préservées.

Si les mesures géochimiques effectuées sur microfractions purifiées en coccolithes reflètent bien un signal mésopélagique de la composition physico-chimique de l'eau de mer, les rapports isotopiques en oxygène de cette calcite intègrent trois composantes : la température, le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau de mer, et l'éventuelle expression d'effets vitaux qui seront discutés dans la deuxième partie de ce mémoire.

En adaptant l'équation de Kim & O'Neil (1997) pour extraire la composante température tel qu'utilisée dans Tremblin *et al.* (2016), on obtient :

$$T = \frac{(1000 \times 18,03)}{(1000 \times \ln [(1000 + (1,03091 \times (\delta^{18}\text{O}_c - ^{18}\text{O VE}) + 30,91)) / (1000 + \delta^{18}\text{O}_{\text{sw}})] + 32,17)} - 273,15$$

avec :

T, température de calcification en °C

$\delta^{18}\text{O}_c$ , rapport isotopique de la calcite en ‰ VPDB

$\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ , rapport isotopique de l'eau de mer en ‰ VSMOW

$^{18}\text{O VE}$ , effet vital des coccolithes en isotopes de l'oxygène en ‰ VPDB

Dans le cas de Sancerre, les valeurs  $\delta^{18}\text{O}_c$  moyennes sont de l'ordre de -4‰ avant la CIE et -5,5‰ ensuite. La gamme de valeur des  $\delta^{18}\text{O}_c$  est comparable à Bascharage. En utilisant un  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  "ice free" de l'ordre de -1‰ (Shackleton *et al.*, 1975), et en négligeant le terme  $^{18}\text{O VE}$ , les températures isotopiques varieraient de 29 à 37 °C de part et d'autre de l'accident isotopique du carbone. Cette gamme de température paraît élevée. Sur la base d'analyses des isotopes de l'oxygène de bélemnites (Dera *et al.*, 2009b) proposent une gamme de valeur autour de 30 °C dans l'intervalle comportant la CIE. À Sancerre, une réponse, qu'elle soit thermique ou tenant à l'évolution de la composition de l'eau de mer au travers d'une perturbation majeure du cycle du carbone et d'une élévation notable des  $\text{pCO}_2$  (*cf.* section suivante), laisse néanmoins envisager un signal primaire. Dans le domaine méditerranéen où la préservation des particules carbonatées est moindre et où des cristaux diagénétiques sont présents en relative abondance, les  $\delta^{18}\text{O}_c$  s'échelonnent entre -2 et -3‰ pour Valdorbja et Peniche, respectivement. Le calcul de températures isotopiques donnerait alors des valeurs plus basses que Sancerre et Bascharage, entre 19 à 24°C. À ce jour, je n'ai jamais franchi le pas de proposer des températures absolues à partir des mesures isotopiques effectuées sur des particules carbonatées pélagiques présentant un excellent état de préservation. Trois facteurs d'incertitude doivent être discutés, au moins qualitativement, avant de réaliser cette étape ultime en paléocéanographie :

- L'impact de la diagenèse.

Le technique de microséparation permet de "disséquer" un échantillon sédimentaire et de mesurer isotopiquement des pôles purs des constituants majeurs (coccolithes, protodolomite, micarbs). Le terme "micarb" synonyme de *microcarbonate particle* n'est pas clairement défini dans la littérature (Beltran *et al.*, 2009; Minoletti *et al.*, 2009). Ici, ces particules calcitiques comprennent tout monocristal xénomorphe sub-micrométrique dont l'origine et l'affinité biologique (débris de coccolithes ou de dinoflagellés calcaires) sont difficiles à apprécier ; ils sont donc concentrés dans les microfractions < 2 µm. Pour Sancerre, ces micarbs ont des valeurs  $\delta^{18}\text{O}_c$  plus positives par rapports aux fractions biogènes, l'influence de ces particules est donc de diminuer les températures isotopiques, en ligne avec leur origine diagénétique probable.

- L'apport d'eau douce sur les valeurs  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  locales.

Utiliser une valeur -1‰ pour la composition isotopique en oxygène de l'eau de mer présente des limites lorsque cette valeur est appliquée à des eaux de surface. Le phytoplancton calcaire évolue dans des eaux de surface qui sont donc sensibles à des variations locales liées au régime évaporation / précipitation. Des travaux alliant données et modélisation sur le Paléogène (Lear *et al.*, 2000; Tindall *et al.*, 2010), indiquent en zone intertropicale et sous des  $\text{pCO}_2$  fortes (contexte *greenhouse* comme pour le Toarcien) des valeurs  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  en surface autour de 0‰. Des travaux sur le Pliensbachien confirmeraient cette valeur sur la base de la même approche alliant des mesures  $\delta^{18}\text{O}_c$  et Mg/Ca dans le Bassin de Cantabrie (Armendáriz *et al.*, 2013). Ainsi, en utilisant  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  de 0‰ pour un  $\delta^{18}\text{O}_c$  de -1‰ donne une température de 40°C (au lieu de 35 °C en prenant  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}} = -1‰$  comme précédemment). Si les masses d'eaux épicontinentales du domaine NW européen étaient très évaporées, et donc avec des  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}} > 0‰$ , les températures résultantes seraient encore plus élevées.

Un effet antagoniste à ces valeurs isotopiques plus lourdes que la valeur *ice free* globale tiendrait à la faible bathymétrie des environnements de dépôt et la relative proximité des lignes de côtes qui entraînent également une sensibilité des  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  aux apports d'eaux douces et isotopiquement légères ( $^{16}\text{O}$ ) des rivières. L'apport d'eau douce ferait diminuer les températures isotopiques. À une autre échelle, il a été proposé que l'ouverture du Corridor de Viking au cours du Toarcien inférieur pouvait également représenter un apport d'eau en surface à plus faible rapport isotopique qui induirait le même effet (Dera *et al.*, 2009b; Dera & Donnadieu, 2012).

- L'expression d'un effet vital impactant les valeurs  $\delta^{18}\text{O}_c$ .

Cette question a été un vaste problème, et l'objet de très nombreuses discussions "biogéochimiques" pendant ma thèse et dans les années qui ont suivi. Elle occupe une place centrale dans mes activités de recherche des cinq dernières années. Cette question sera traitée plus amplement dans la seconde partie du mémoire, néanmoins, ici je tente de donner un état des connaissances "rétrospectif" et d'énoncer les problèmes tels que rencontrés alors sur l'interprétation de données isotopiques des coccolithes toarciens.

Deux études majeures de culture avaient été publiées sur la question de l'effet vital sur les  $\delta^{18}\text{O}$  des coccolithes (Dudley *et al.*, 1986; Ziveri *et al.*, 2003). Ces études permettaient de mesurer le  $\delta^{18}\text{O}$  de diverses espèces de coccolithes en connaissant la température et le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ . Pour résumer, il existe une variabilité interspécifique qui peut atteindre 5‰ pour une température et un  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  donnés. Cet écart correspond à deux espèces abondantes dans les océans actuels : *Emiliana huxleyi* dont la mesure isotopique donnerait des températures trop froides de 13 °C et *Calcidiscus leptoporus* trop chaude de 10 °C. Cela revient à dire que l'incertitude globale et actualiste liée à l'effet vital dépasse 20 °C. Ni des critères phylogéniques, ni morphométriques ne permettaient de rapprocher les taxons toarciens à des équivalents actuels ou post crise Crétacé – Paléogène. L'amplitude de ce problème qui se rajoutait aux deux points précédents m'ont donc dissuadé de proposer des températures de surface absolues. Dans le cas de Sancerre, en considérant que l'effet vital était propre à une espèce et était immuable, j'avais toutefois proposé que l'évolution des  $\delta^{18}\text{O}_c$  au travers de la CIE pouvait représenter potentiellement un réchauffement de 6 °C. Actuellement, la thèse d'Amandine Katz (IPGP) tente de reconstruire les paléotempératures océaniques à partir des échantillons de Sancerre et de contourner les problèmes liés au paléothermomètre classique qu'est le  $\delta^{18}\text{O}$  via l'analyse des isotopes associés ( $\Delta_{47}$ ) des carbonates.

### III. Enregistrement $\delta^{13}\text{C}$ organique vs inorganique

La matière organique des black shales, et ceux des sédiments toarciens de Sancerre est de Type II (indices d'hydrogène de l'ordre de 600 mg d'hydrocarbure par g TOC) selon la typologie de Espitalié *et al.* (1985). Son origine est donc *a priori* attribuable au phytoplancton marin. Il existe un fractionnement cinétique très important entre la composition isotopique en carbone du  $\text{CO}_2$  ambiant et celui de la matière organique. Ce fractionnement est imputable à la cinétique enzymatique de la ribulose biphosphate carboxylase (RubisCO), la protéine la plus abondante sur Terre, qui fixe le  $\text{CO}_2$  aqueux dans un sucre à trois atomes de carbone (métabolisme photosynthétique en C3). Or, il a été démontré que la discrimination du  $^{12}\text{C}$  par rapport au  $^{13}\text{C}$ , et donc l'intensité du fractionnement org- $\text{CO}_2$  ( $\epsilon_p$ ) étaient dépendantes de la quantité de carbone disponible à la cellule. Cette caractéristique biogéochimique forme la base d'un paléo- $\text{CO}_2$  baromètre (Freeman *et al.*, 1992; Bidigare *et al.*, 1997; Popp *et al.*, 1998; Hayes *et al.*, 1999). L'émergence d'une technique plus spécifique a supplanté cette approche sur matière organique total grâce à des techniques de chimie organique permettant de séparer et de mesurer spécifiquement un seul type de molécule, comme les alcénones ou d'autres biomarqueurs (Pagani *et al.*, 1999; Van Breugel *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2013). Dans les deux cas, *bulk* ou spécifique, il est nécessaire de quantifier l'amplitude du fractionnement, cela passe par une référence inorganique, dont la composition isotopique a, elle, été considérée dans ces approche comme non p $\text{CO}_2$ -dépendante. Ainsi, dans l'approche de Hayes *et al.* (1999),

la différence " $\delta^{13}\text{C}_c - \delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ " notée  $\Delta B$  a été utilisée comme traceur des paléo-concentrations en  $\text{CO}_2$  [Fig. 6]. Cette démarche, comme celle des alcénones, nécessite ensuite la conversion entre les concentrations en  $\text{CO}_2$  dissout et les  $\text{CO}_2$  atmosphériques en utilisant la loi de Henry qui requiert de connaître température et salinité. Je discuterai en deuxième partie de l'hypothèse faite de considérer la quantité " $\delta^{13}\text{C}_c - \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ " non dépendante de l'environnement, ce qui revient à en pas tenir compte d'effets vitaux ( $^{13}\text{C}$  VE) dans les coccolithes. Il est à noter que cette hypothèse reste utilisée dans le cas où des mesures isotopiques à partir de foraminifères planctoniques ou benthiques ne sont pas disponible (Pagani, 2002; Zhang *et al.*, 2013).

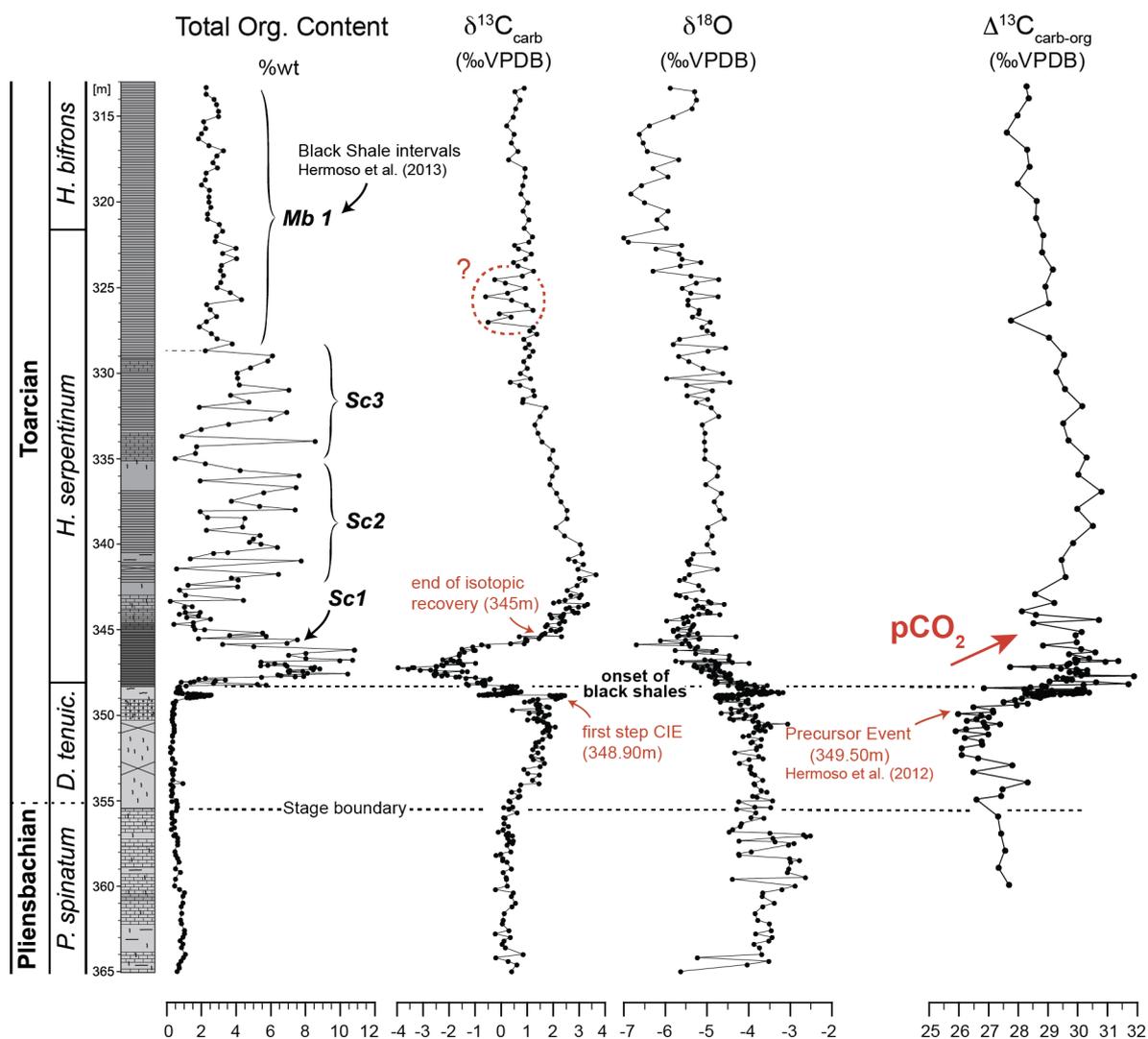


Figure 6 : Profil haute-résolution et sur un intervalle stratigraphique étendu à Sancerre des TOC et des rapports isotopiques en carbone et oxygène des carbonate, et différence entre la composition isotopique carbonate – matière organique ( $\Delta B$ ) servant de proxy de  $p\text{CO}_2$ . Figure composite de Hermoso *et al.* (2012) et Hermoso & Pellenard (2014).

La courbe  $\Delta B$  sur l'intervalle Toarcien inférieur à moyen du sondage de Sancerre permet de mettre en évidence une possible élévation des  $p\text{CO}_2$  au cours de la CIE (Hermoso *et al.*, 2012). Il aurait été possible, en théorie, de convertir les  $\Delta B$  en valeurs absolues de  $p\text{CO}_2$  en utilisant les calibrations  $\epsilon_p$ - $p\text{CO}_2$  des cultures en laboratoire ou d'environnements naturels, notamment celles qui ont étudiées de coccolithophoridés comme *Emiliana huxleyi* (Bidigare *et al.*, 1997; Popp *et al.*, 1998). Cependant, un certain nombre d'incertitudes quant à la taille et dynamique de croissance des producteurs primaires rendrait une telle approche discutable. La matière organique de sancerre, de Type II, comprend la matière organique

produite par les coccolithophoridés et les dinoflagellés calcaires. Pour la première coupe, il serait d'approximer la taille des cellules en adaptant les lois de taille coccolithes-cellules (Henderiks, 2008). Pour le second, cette opération serait également envisageable car les cellules sont entourées d'une calcisphère dont le diamètre est facilement mesurable. Durant les OAEs, il a été montré qu'une part relativement importante de matière organique bactérienne et produite des Archées contribue à la matière organique totale (Kuypers *et al.*, 2002; Higgins *et al.*, 2012; Meyers, 2014). Les *black shales* toarciens NW européens et méditerranées contiennent de telles évidence avec la présence de biomarqueurs de *green sulfur bacteria* (Pancost *et al.*, 2004; Hermoso *et al.*, 2006; Van Breugel *et al.*, 2006). Ainsi, il reste compliqué de remonter à des concentrations en CO<sub>2</sub>, et *a fortiori* des pCO<sub>2</sub><sup>atm</sup>, faute d'une approche plus spécifique.

Cette démarche comporte une certaine forme de circularité car à la fois l'événement clathrate et l'augmentation des pCO<sub>2</sub> (un lien attendu) sont déduits à partir de l'analyse d'un même traceur isotopique, en l'occurrence le δ<sup>13</sup>C. Il serait intéressant d'étudier l'évolution des pCO<sub>2</sub> au travers de cette perturbation majeure du cycle du carbone sous un autre angle. Malgré cette réserve, ce renforcement des conditions *greenhouse* semblerait confirmé par un réchauffement potentiel déduit des δ<sup>18</sup>O et des rapports Mg/Ca des divers biominéraux, ainsi que l'accélération du lessivage continental à partir des données d'argiles et des isotopes de l'osmium (Cohen *et al.*, 2004; Dera *et al.*, 2009a; Hermoso & Pellenard, 2014).

La CIE s'exprime dans l'enregistrement sédimentaire par une diminution nette des taux de carbonate avec la mise en place des faciès Schistes carton [Fig. 3]. Cette manifestation lithologique peut résulter de l'augmentation des pCO<sub>2</sub> et par un phénomène d'acidification, comme cela a été montré – *avec divers arguments* – pour plusieurs perturbations climatiques du Méso-Cénozoïque (Honisch *et al.*, 2012). La diminution de la capacité à calcifier par le plancton calcaire est une préoccupation majeure avec l'acidification anthropocène de la surface des océans (Doney *et al.*, 2009). Dans le cas du T-OAE, il reste difficile d'établir un tel événement d'acidification à partir de ces données puisque la chute des taux de carbonate peut résulter d'une augmentation de l'apport terrigène (argiles et quartz) alors que la productivité primaire et l'exportation de la calcite vers l'interface eau-sédiment resteraient constantes. Cette hypothèse serait corroborée par les arguments apportés par les isotopes de l'osmium et minéralogiques avancés précédemment. En revanche, l'augmentation de l'exportation de matière organique et sa contribution à la composition totale des sédiments ne suffit pas à expliquer la chute des taux de carbonates par le calcul de %carbonate "TOC-free", mais il n'en reste pas moins que l'anoxie a certainement contribué *pro parte* à ce changement minéralogique par effet de dilution du carbonate.

La majorité des études se sont focalisées sur le début de la CIE et la mise en place de l'anoxie, en s'attachant, à juste titre, à la dynamique d'une perturbation climatique majeure. Or, pour comprendre le système climatique de la Terre ("*Earth's climate system*"), et notamment sa sensibilité, c'est-à-dire la relation quantitative entre les pCO<sub>2</sub><sup>atm</sup> et la température globale de surface (Caballero & Huber, 2013; Hansen *et al.*, 2013; Pagani *et al.*, 2014). Il reste fondamental d'également étudier comment le "système" est sorti d'un épisode d'intensification des conditions *greenhouse*, voire hyperthermales. La gamme de temps dont il est question ici pour la CIE (descente et remontée des valeurs δ<sup>13</sup>C) est de l'ordre de 200 000 à 500 000 ans, comme déduit de nombreuses études cyclostratigraphiques (Suan *et al.*, 2008; Kemp *et al.*, 2011; Boulila *et al.*, 2014). Le basculement vers l'anoxie océanique généralisée est un moyen très efficace du "système" pour résorber le CO<sub>2</sub> atmosphérique en excès et réguler les températures de surface. Le phytoplancton océanique utilise le CO<sub>2</sub> aqueux pour la photosynthèse. Or, les quantités de cette ressource carbonée dans l'eau de mer sont limitées puisqu'aux pH de 7.4 à 8.2, la très grande majorité du carbone inorganique dissout (*dissolved inorganic carbon* ; DIC) est sous forme de bicarbonate HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Le CO<sub>2</sub><sub>aq</sub> ne représente quant à lui que de 1 à 3% du DIC aux pH considérés. Ainsi, la résorption du CO<sub>2</sub> par la pompe biologique se marque d'un point de vue isotopique avec la partie remontante de la courbe δ<sup>13</sup>C au sein de la CIE ("*recovery*") qui est caractérisée par une pente très marquée par rapport aux variations séculaires de ce traceur isotopique.

Le taux de carbonate lui aussi montre une très forte augmentation après la fin de la période d'injection du CO<sub>2</sub> dans le système Océan–Atmosphère qui se marque par le point le plus négatif des δ<sup>13</sup>C.

#### IV. Un épisode d'acidification océanique ?

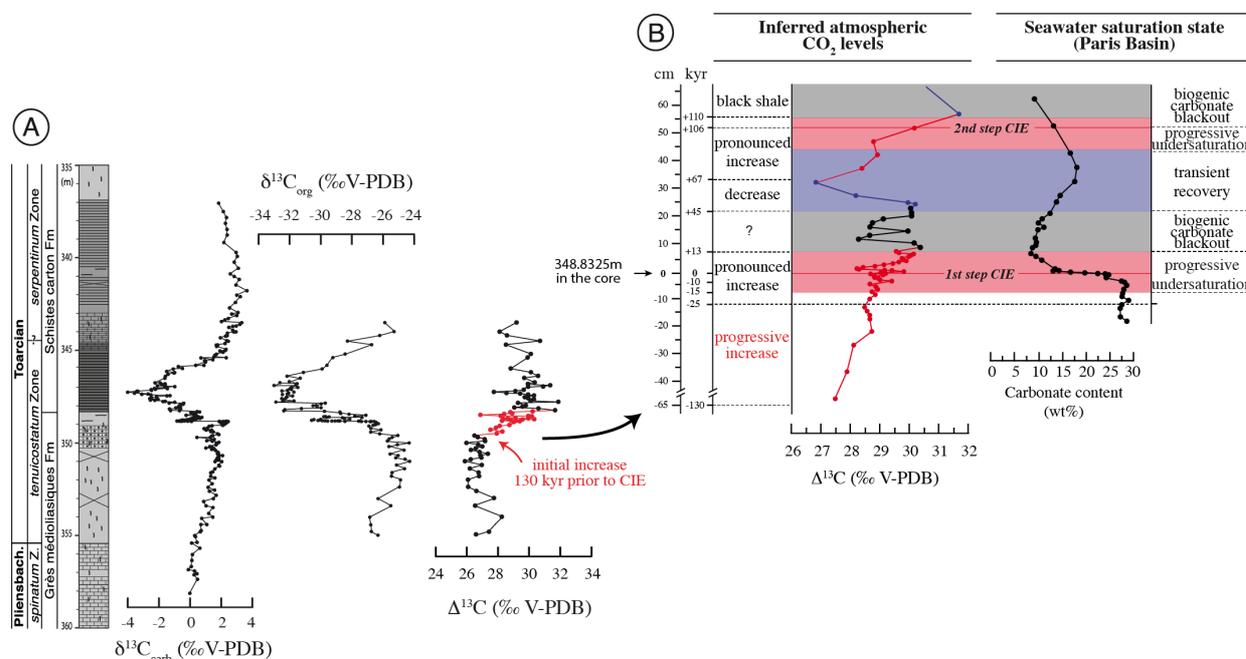
Aujourd'hui, le traceur utilisé pour diagnostiquer des épisodes de variations du pH de l'eau de mer est le rapport isotopique du bore dans les biocarbonates, et principalement les foraminifères planctoniques (Sanyal *et al.*, 1995; Foster, 2008; Honisch *et al.*, 2012; Foster & Rae, 2016). En l'état actuel de la méthodologie, à la fois de la chimie en amont que des mesures spectrométriques des δ<sup>11</sup>B elles-mêmes, aucun cas d'étude n'a permis d'appliquer ce proxy sur des coccolithes en cultures ou sédimentaires. Dans le premier cas, il s'est avéré que les rapports B/Ca des coccolithes sont très faibles par rapport à la calcite inorganique ou aux foraminifères (Noireaux, *comm. pers.* ; Stoll *et al.*, 2012). Dans le second cas, s'ajoute le problème des argiles qui se retrouvent en quantité plus ou moins abondante dans les microfractions à coccolithes ce qui ne pose pas problème majeur pour les mesures des isotopes stable traditionnels (δ<sup>13</sup>C et δ<sup>18</sup>O), mais peut compromettre les mesures B/Ca et δ<sup>11</sup>B, du fait de la présence d'ions borates associés/adsorbés aux phyllosilicates.

La fragmentation des particules carbonatées dans les sédiments peut avoir plusieurs origines. Elle peut se produire lors de l'exportation de la calcite de la zone mésopélagique vers l'interface eau-sédiment, ou au sein du sédiment lors de la diagenèse. Dans le premier cas, l'amplitude de ce phénomène peut, en théorie, refléter l'évolution de la corrosion de l'eau de mer vis-à-vis de la calcite, qui elle-même dépend de la saturation de l'eau de mer ( $\Omega_{\text{CaCO}_3}$ ), qui elle-même dépend de la concentration en CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, qui elle-même dépend du pH de l'eau de mer, qui lui-même dépend des pCO<sub>2</sub>. Là encore, le PETM représente une telle occurrence géologique du lien entre la composition de l'atmosphère, la chimie de l'océan et la nature des sédiments déposés. Zachos *et al.* (2005) ont montré que l'acidification liée à l'injection massive de CO<sub>2</sub> dans le système Océan–Atmosphère a été si intense que la CDD, atteignant l'interface eau-sédiment, a entraîné la dissolution des carbonates déjà déposés sur le fond de l'océan ("burn down"). La relation entre pCO<sub>2</sub>, variations isotopiques mesurées et changement de pH ont été quantifiés par la suite par la modélisation (Kump *et al.*, 2009; Uchikawa & Zeebe, 2010). Des données δ<sup>11</sup>B sur foraminifères ont également corroboré un épisode d'acidification au PETM (Penman *et al.*, 2014).

Pour le Toarcien, il n'existe pas de preuves aussi directes d'une acidification océanique, ou tout du moins de diminution de pH de l'eau de mer, car l'eau de mer ne devient vraisemblablement pas acide (*sensu* pH < 7). Le T-OAE figure cependant dans l'inventaire des événements d'acidification qui jalonnent le Méso-Cénozoïque (Honisch *et al.*, 2012). Néanmoins les auteurs avancent des arguments comme une crise de la calcification des coraux, la réduction de flux de la pluie pélagique dont ils admettent qu'ils peuvent s'expliquer par d'autres perturbations environnementales. Lors de la sortie de la compilation des événements d'acidification de Honisch *et al.* (2012) parue dans *Science*, j'avais repris à Oxford l'étude de la carotte de Sancerre à très haute résolution, avec un pas d'analyse de 0.25 cm sur l'intervalle correspondant à la partie descendante de la CIE (Hermoso *et al.*, 2012). Il s'agissait de contraindre la dynamique des quatre paliers successifs qui constituent la chute majeure des δ<sup>13</sup>C<sub>c</sub>, et en parallèle de mesurer les δ<sup>13</sup>C<sub>org</sub> de la matière organique (*cf.* marqueur ΔB précédemment discuté). Cette résolution temporelle, de l'ordre de quelques milliers d'années, n'est jamais mise en œuvre dans l'étude de sédiments pélagiques oxygénés classiques type boues océaniques, du fait de la bioturbation qui homogénéiserait cette haute fréquence. Il a fallu mettre au point et appliquer une approche dans laquelle l'analyse des particules carbonatées dans les sédiments de Sancerre, et leur évolution au travers de la CIE et du basculement de faciès dysoxiques vers des dépôts franchement anoxiques, pouvaient être reliées à un changement de la physico-chimie de l'eau de mer. Ce volet a été mené en collaboration avec Fabrice Minoletti à l'ISteP (Sorbonne Universités). Inspirés par les travaux de Beaufort *et al.* (2007) sur une période géologique beaucoup plus récente et un contexte sédimentologique très différent, nous avons développé un cadre évolution des carbonates / saturation de

l'eau de mer qui ne peut pas s'expliquer par ni par un changement de la production carbonatée elle-même, ni par la diagenèse. Cela a nécessité une caractérisation fine des particules en présence, et la mise au point d'une échelle de corrosion tenant compte de la susceptibilité de chaque constituant à la corrosion / fragmentation, principalement sur la base de leur ultrastructure et de leur rapport surface/volume [Fig. 7]. Ainsi, par des observations optiques à haute résolution et électroniques, nous avons pu mettre en évidence une séquence de préservation des nanfossiles calcaires des faciès dysoxygènes encore bioturbés jusqu'au début des faciès laminés (Hermoso *et al.*, 2012) :

- i) Diminution d'abondance des calcisphères (très poreuses) de *Schizosphaerella* sp. ;
- ii) Maximum de fragmentation des calcisphères et début de la diminution de l'abondance absolue des coccolithes ;
- iii) Premier palier de la CIE
- iv) Disparition complète des calcisphères ;
- v) Disparition quasi totale des calcisphères et des coccolithes ("*pelagic black out*") ;
- vi) Réapparition des nanfossiles calcaires (coccolithes) ;
- vii) Second "*pelagic black out*" correspondant au 2<sup>ème</sup> pallier de la CIE et également à la mise en place des faciès *black shales* laminés.



**Figure 7 :** (A) Comme figure précédente ( $\Delta^{13}C = \Delta B$ ). (B) Zoom à très haute résolution de l'évolution des  $pCO_2$  et de l'état de saturation de l'eau de mer au travers des deux premiers paliers de la CIE dérivée de l'analyse de l'abondance et des indices de fragmentation des particules carbonatées. Figure de Hermoso *et al.* (2012).

Ces évolutions sont indépendantes de la diagenèse ou de l'augmentation des TOC dans les sédiments. Cette séquence qui apparaît être liée aux phases d'injection de carbone dans le système Océan–Atmosphère nous a permis de proposer une courbe  $\Omega_{CaCO_3}$ . Elle montre la rapidité de la restauration de la saturation de l'eau de mer après un épisode majeur acidification (< 10 000 ans) qui voit l'arrêt de la sédimentation carbonatée. Ces perturbations marquent d'ailleurs, sans qu'une causalité ne puisse être établie, un tournant biogéochimique notable avec les coccolithes qui dominent en masse la fraction calcitique des sédiments par rapport aux dinoflagellés calcaires à partir de ce niveau, et comme ce sera le cas pour le reste du Jurassique, voire du Mésocénozoïque.

## V. Éléments trace des carbonates au cours de l'OAE

En parallèle des mesures isotopiques, j'ai effectué des mesures élémentaires sur phase carbonatée par voies humides (ICP-AAS) pendant ma thèse, et plus tard sur roche totale par voie sèche (pistolet XRF) pour établir un cadre géochimique à haute résolution du Toarcien de Sancerre, étude qui avait également pour but de caractériser l'ensemble des dépôts des Schistes carton de la carotte [Fig. 8]. En réalité, ceux-ci s'étendent jusque dans la Zone à *bifrons* du Toarcien moyen.

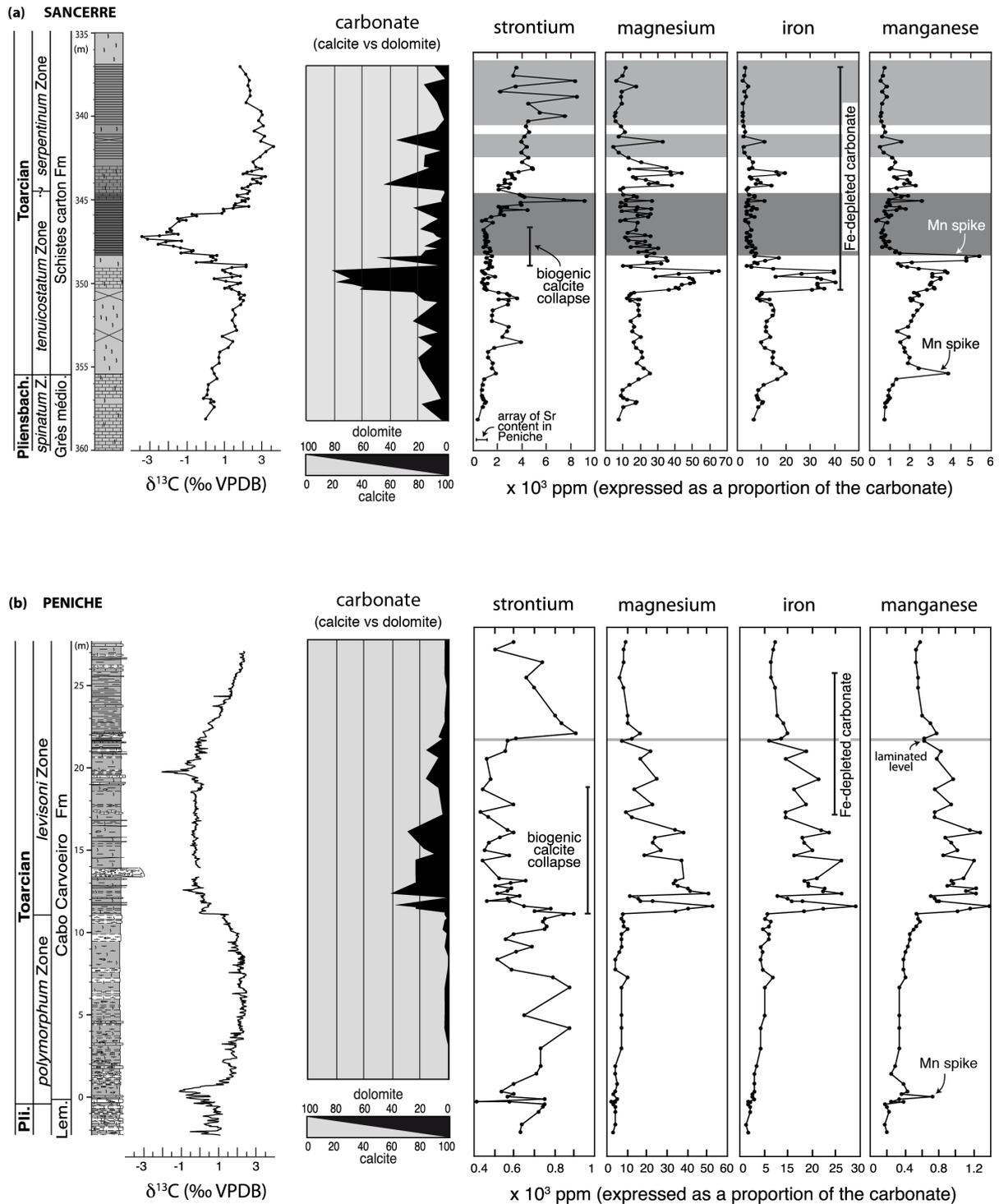


Figure 8 : Profils  $\delta^{13}\text{C}$ , minéralogie des carbonates et évolution et des teneurs en éléments trace des carbonates des coupes de Sancerre et de Peniche. Figure de Hermoso et al. (2009b).

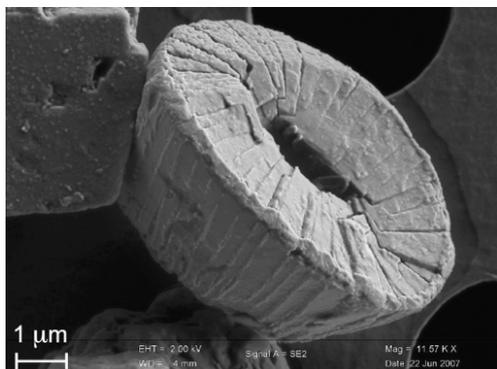
Le Mg et Fe n'ont pas apporté d'éléments décisifs sur l'évolution du paléoenvironnement, ni pour les coupes NW européennes, ni pour celles méditerranéennes. En effet, la concentration en ces deux éléments, sur bulk ou microfractions séparées, reflètent l'abondance de la protodolomite, déterminées par les analyses minéralogiques semi-quantitatives en diffraction aux rayons X que j'avais menées auparavant (Hermoso et al., 2009b) [Fig. 8].

Il n'est dès lors pas possible d'utiliser les rapports Mg/Ca des carbonates, même à partir des microfractions, en termes de paléothermomètre. Dans le Cénozoïque où il est possible de piquer et de nettoyer adéquatement les foraminifères, ces rapports portent un signal de température (Elderfield & Ganssen, 2000; Lear *et al.*, 2000). Les sédiments hémipélagiques du Jurassique inférieur (Lias) en domaine ouest-téthysien sont riches en argiles, et pour le Toarcien spécifiquement, également en matière organique. Or ces deux phases sont très riches en Mg, et faute de protocole de purification et de prétraitement de l'échantillon préalable, il n'est pas possible de procéder à de telles mesures. Ceci s'envisage davantage sur la calcite des métazoaires, comme des brachiopodes ou des rostrés de bélemnites.

Le manganèse, même s'il est en grande partie porté par la protodolomite, présente des tendances exploitables. Il existe à divers niveaux découplage Mg, Fe / Mn qui permet d'interpréter des pics de Mn en termes de conditions rédox à la fois à Sancerre et à Peniche. Des mesures en cathodoluminescence ont confirmé la présence de Mn dans la calcite dans ces niveaux par rapport à ceux sous- et sus-jacents. Un pic de Mn porté par la calcite représente une transition entre des conditions oxydantes à réductrices. Le développement d'une anoxie dans la colonne d'eau s'accompagne de la remobilisation du Mn des oxydes et hydroxydes et l'augmentation de la disponible du  $Mn^{2+}$  dans la colonne d'eau qui est ensuite incorporé dans la calcite des coccolithes. Ce phénomène intervient également lors d'intervalle de condensation sédimentaire (de Raféris et al., 2000). La limite entre le Pliensbachien et le Toarcien est reconnue comme une surface de discontinuité sédimentaire majeure, liée au cadre eustatique de troisième ordre (Hardenbol, 1998) [Fig. 8]. Cette régression forcée apparaît géochimiquement avec des pics de Mn dans toutes les coupes étudiées. Au sein du Toarcien, une réponse rédox de cet élément est marqué à Sancerre, annonçant au sein de faciès encore dysoxygènes (présence de *Chondrites* sp.) la mise en place des faciès black shales. Précisons qu'il n'existe pas de dépôt de black shales à Peniche au Portugal, l'environnement étant resté oxygéné lors de l'OAE. La matière organique présente correspond à des débris de végétaux continentaux (Type III). Néanmoins, il existe par le Mn des indices d'anoxie et de conditions réductrices dans la colonne d'eau au sein de la Formation de Cabo Carvoeiro au niveau stratigraphique d'expression des black shales dans le Bassin de Paris. Le manganèse, sous réserve que sa concentration puisse être déconvoluée de l'évolution minéralogique, représente un traceur pertinent de la mise en place des conditions anoxiques dans l'environnement.

Les teneurs en strontium (Sr/Ca) mesurées sur la fraction carbonatée des sédiments de Bascharage et Sancerre ont montré des valeurs extrêmement élevées [Fig. 8]. Sur carbonate total, les valeurs varient entre 500 et 9000 ppm (Hermoso et al., 2009b), alors que la concentration moyenne pour un sédiment pélagique est de l'ordre de 900 ppm (Turekian, 1964; Renard, 1986). L'étude plus récente de Lézin et al. (2013) sur le Toarcien de Lorraine (sondage EST 433) confirme également ces très fortes valeurs au Toarcien. Dans le même temps, les Sr/Ca des coupes méditerranéennes (Peniche au Portugal ou Valdorbia en Italie) sont beaucoup plus modestes, de l'ordre de 700 ppm. Il s'est avéré que l'analyse élémentaire des microfractions entre 5 et 8  $\mu m$  présentait des enrichissements considérables par rapport aux bulk carbonate. Après des tests pour détecter la présence phases riche en strontium dans les sédiments (sulfates, aragonite), les analyses à la sonde EDS au MEB, et le fait que le porteur principal de ces fractions était un coccolithe, en l'occurrence du genre *Crepidolithus* [Fig. 9], je suis arrivé à proposer un effet vital strontium spécifique à un seul taxon de coccolithe. Les autres coccolithes de l'échantillon, ainsi que les calcisphères de *Schizosphaerella* sp. montraient des rapports Sr/Ca "normaux". En outre, il existe pour la coupe de Sancerre un bon accord entre la courbe Sr/Ca et l'abondance absolue de *Crepidolithus* sp. dans les sédiments, cette dernière a été

déterminée plus récemment dans un travail micropaléontologique (Clémence et al., 2015). Du fait de la présence de ces phases strontiques, l'utilisation des rapports Sr/Ca des coccolithes en tant que marqueurs de productivité et/ou température s'est avéré complexe (Stoll & Schrag, 2000; Rickaby et al., 2002). Il est dès lors difficile de postuler que l'augmentation des Sr/Ca des carbonates déposés lors de la sortie de la CIE marque une très forte productivité de surface, mais cela reste une possibilité.



*Figure 9* : Zoom au MEB d'un coccolithe (muralithe) du genre *Crepidolithus* extrait des sédiments de la carotte de Sancerre et présentant une très concentration en strontium en analyse à la sonde EDS. Figure de Hermoso et al. (2017).

Cette anomalie assez inattendue en strontium qui concerne une seule espèce avec un enrichissement d'un ordre de grandeur par rapport aux autres coccolithes a, quelques mois plus tard, était trouvée dans un autre coccolithe sédimentaire du Pliocène de Sicile, en l'occurrence *Scyphosphaera* sp. par une autre doctorante du laboratoire, Catherine Beltran. Ces deux coccolithes n'ont aucun rapport phylogénétique, ni ne présentent des caractéristiques morphologiques communes. Leur ultrastructure, cependant, présente des similitudes qui tiennent à la croissance des cristallites qui constituent le coccolithes selon le modèle V/R (Young et al., 1992). Comme l'espèce *Scyphosphaera apsteinii* est encore présente dans les océans et certaines souches maintenues dans les diverses algothèques comme celle de la Station Biologique de Roscoff, j'ai pu réaliser des cultures en milieu contrôlé de cette espèce en 2014 et 2015, et retrouvé cette anomalie strontique. Ces données m'ont permis de discuter des modalités de bio-assimilation de Sr par la cellule et de l'incorporation si sélective de cet élément dans la calcite de certains coccolithes (Hermoso et al., 2017).

## VI. Niveau marin relatif

Lors des nombreuses discussions que j'ai pu avoir avec des collaborateurs et collègues sur le Toarcien, une question récurrente a été "*Quelle était la bathymétrie dans le Bassin de Paris ?*" ou encore "*Comment a changé le niveau marin par rapport à l'accident du  $\delta^{13}C$  ?*". Répondre à cette question a toujours été délicat. La seule référence qui avançait une colonne d'eau d'une centaine de mètres était une étude effectuée dans les *Posidonienschiefer* du Bassin franconien en Allemagne (Röhl et al., 2001). Pour la deuxième question, le découpage séquentiel des chartes eustatiques établies pour le domaine européen (Hardenbol, 1998) documente les grandes tendances. Dans les mers épicontinentales du NW de l'Europe au Jurassique inférieur, l'environnement de dépôt correspond à des milieux de faible profondeur, avec des apports détritiques intenses. Ce type d'environnement est très sensible aux variations eustatiques par rapport au domaine pélagique ouvert et franc, puisque des variations même faibles du niveau marin relatif peuvent entraîner la fermeture de seuils, la restriction des circulations océaniques favorisant régionalement le basculement vers l'anoxie (McArthur et al., 2008). On sait également que la tectonique extensive à cette période a également favorisé des ségrégations de sous-bassins, induisant également des anoxies dans des masses d'eau "stagnantes". Ce régime géodynamique en extension qui répond à l'éclatement de la Pangée, induit une augmentation du niveau marin relatif aux premier et second ordres – la Transgression Liasique. Régionalement, la plateforme NW européenne connaît donc un ennoïement avec les faciès fluviatiles du Trias, des dépôts mixtes siliciclastiques / carbonatés de l'Hettangien inférieur (Grès d'Hettange) jusqu'à des environnements marins francs au Toarcien moyen.

Ainsi, il a fallu compléter ce cadre eustatique aux troisième voire quatrième ordres pour mettre en regard les changements environnementaux et perturbations isotopiques avec l'épaisseur de la colonne d'eau. Ce dernier paramètre est en effet fondamental pour le dépôt de faciès *black shales*. Une telle approche qui ne pouvait pas être géochimique ni micropaléontologique, a été abordée d'un point de vue original en utilisant l'évolution de la minéralogie des phases détritiques dans les sédiments de la carotte de Sancerre (Hermoso *et al.*, 2013). Cette étude a été menée avec Fabrice Minoletti et Pierre Pellenard à l'UMR Biogéosciences à Dijon qui a apporté son savoir-faire et sa connaissance sur la quantification des argiles. Nous avons postulé que nous pouvions retracer l'éloignement de Sancerre par rapport à la ligne de côte en indexant la quantité de quartz par rapport aux argiles détritiques, en formulant l'hypothèse de travail que si le rapport  $\% \text{quartz} / (\% \text{quartz} + \% \text{argiles})$  augmentait, la fraction grossière augmentant, cette distance diminuait. Cette tendance peut correspondre à une diminution du niveau marin relatif. Inversement, si le rapport diminue, on retracerait une transgression. Nous avons dès lors pu établir un cadre eustatique à partir des points bas de la courbe  $\% \text{quartz} / (\% \text{quartz} + \% \text{argiles})$  qui correspondraient à des maxima transgressifs (MFS). Les points hauts qui témoignent d'une fraction détritique la plus grossière, signant un bas niveau marin relatif, définiraient des surfaces de maxima régressifs (MRS), que nous avons approximé comme des limites de séquences (SB) [Fig. 10]. Avant de discuter de la courbe du niveau marin relatif résultante, il convient de préciser que ce traceur, tel qu'il est utilisé *in fine*, assume que le rapport quartz / calcite des apports terrigènes est sub-constant, et que toutes les argiles sont détritiques, ce qui a été vérifié par des observations au MEB. Plus tard, en reprenant l'étude des cortèges argileux, il s'est avéré que nous pouvions retracer ce cadre eustatique grâce aux variations long-terme de kaolinite par rapport aux autres argiles (Hermoso & Pellenard, 2014), corroborant ainsi notre approche.

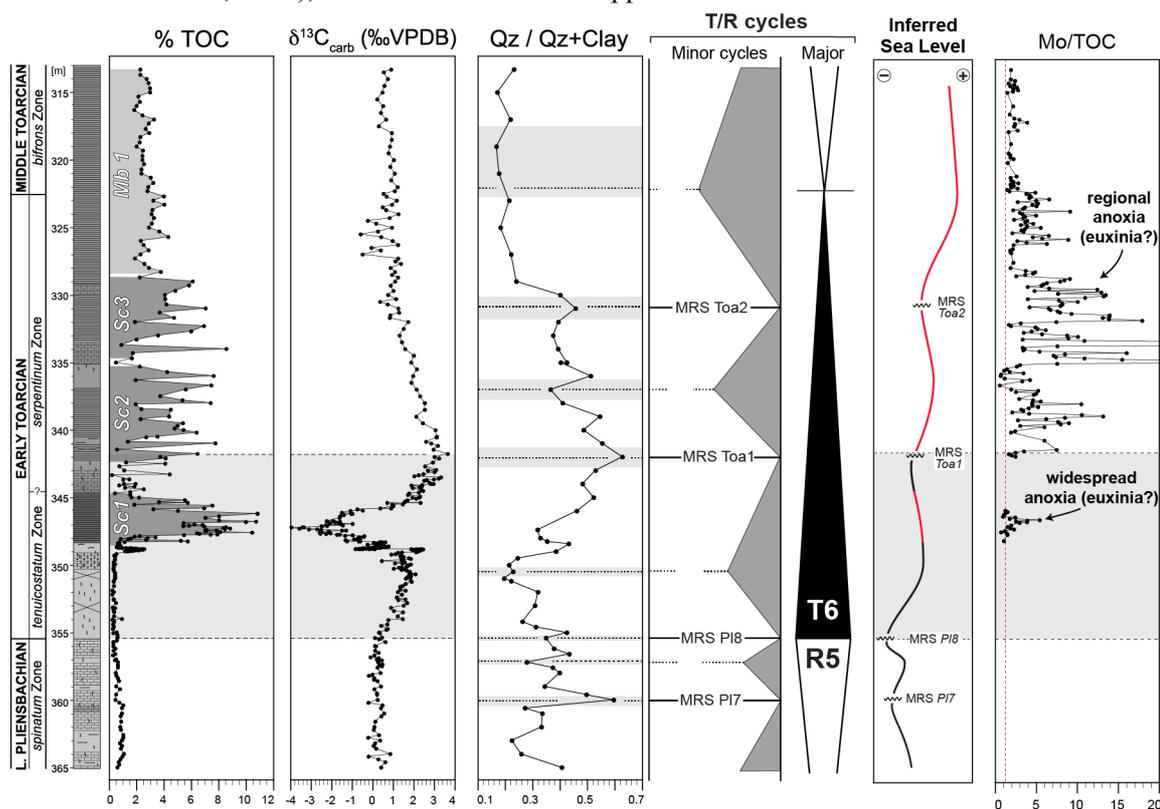


Figure 9 : Reconstitution de l'évolution du niveau marin relatif établie à partir de la minéralogie de la fraction détritiques dans les sédiments de Sancerre, cadre eustatique et rapports molybdène/TOC des intervalles black shales successifs. Figure de Hermoso *et al.* (2013).

En combinant les observations sédimentologiques, les rapports isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  présentées précédemment, et des données élémentaires complémentaires obtenues à haute résolution par XRF, nous avons pu expliquer un paradoxe sur le dépôt des black shales dans le Bassin de Paris au regard de l'extension stratigraphique de l'OAE.

Durant le Toarcien basal, une augmentation nette et progressive des  $\delta^{13}\text{C}$  des carbonates à Sancerre traduit le stockage de matière organique à l'échelle globale. Or, dans cet intervalle, il n'y a pas d'indice sédimentologique d'anoxie locale à Sancerre. Les TOC sont très faibles ( $< 1\%$ ) et les indices d'hydrogène indiquent une matière organique continentale. Les faciès sont bioturbés montrant la bonne oxygénation des eaux de fond. Sur les coupes du Yorkshire, d'Allemagne ou même dans les confins orientaux du Bassin de Paris (Bascharage), l'OAE est non seulement exprimé isotopiquement mais également sédimentologiquement avec des faciès black shales déjà mis en place au cours du même intervalle. Il y a donc une ambiguïté de l'expression globale *versus* locale d'un événement majeur du cycle du carbone. Nous avons expliqué sur la base de nos données intégrées qu'une trop faible bathymétrie dans le Sud du bassin empêchait le dépôt de *black shales* du fait d'une colonne d'eau vraisemblablement brassée en permanence (épaisseur plus faible que l'action des vagues de tempête). Ce n'est qu'au droit de l'augmentation du niveau marin relatif (séquence Pl 8) que l'anoxie a pu s'installer dans le fond des mers épicontinentales. Les rapports Mo/TOC des premiers dépôts organiques et laminés montre bien que l'anoxie était alors généralisée (Pearce *et al.*, 2008; Hermoso *et al.*, 2013) [Fig. 10]. Sur le reste des Schistes carton, il existe des intervalles de réoxygénation avec des faciès bioturbés qui correspondent bien à des maxima régressifs de la courbe de (Hermoso *et al.*, 2013). Les niveaux black shales sus-jacents se déposent, alors qu'à long terme, le  $\delta^{13}\text{C}$  diminue indiquant la fin de l'OAE pris comme événement de répartition mondiale. Les rapports Mo/TOC y sont plus forts, montrant qu'il s'agit là de dépôts organiques d'importance régionale, probablement dus à des phases de restrictions du bassin et qui ne correspondent plus à l'OAE du Toarcien *sensu stricto*.

## Conclusion

Dans cette présentation, somme toute synthétique, de mes travaux sur les perturbations environnementales au cours du Toarcien, j'ai principalement présenté des résultats du Bassin de Paris. Les coupes que j'ai étudiées dans le cadre de mes travaux doctoraux en domaine méditerranéen se sont révélées plus compliquées à interpréter en termes de paléoenvironnements principalement déduits de l'analyse des particules carbonatées. Je me suis principalement focalisé sur la carotte de Sancerre du fait de l'excellent état de préservation du matériel carbonaté qui sert d'archive climatique. Le travail sur un sondage à terre permet de s'affranchir de l'altération météorique tardive liée à l'exhumation des formations sédimentaires. Outre des environnements de dépôts sensiblement différents, ce point explique bon nombre de différences dans mon approche, et mon effort, entre la coupe de Bascharage et la carotte de Sancerre. Néanmoins, la contrepartie est que les observations sédimentologiques (variations latérales de faciès, nodules) et biostratigraphiques (récolte d'ammonites-index) sont difficiles à mener à partir d'une carotte.

Néanmoins, au cours des dix dernières années, j'ai tenu à élargir mes travaux de thèse qui portaient principalement sur des analyses géochimiques par un cadre sédimentologique et minéralogique plus large en adoptant des approches et utilisant des outils différents, tout en resserrant le pas d'analyses pour mettre en évidence des variations climatiques haute fréquence. Aujourd'hui notamment, la carotte de Sancerre est considérée comme un enregistrement très haute-résolution de référence pour le Toarcien du fait de ce travail croisé que j'ai mené. Sa spécificité reste le très bon état de préservation des nannofossiles calcaires et la faible maturité thermique de la matière organique. Il a été ainsi possible d'établir la dynamique des perturbations isotopiques du cycle du carbone, de préciser des tendances de  $p\text{CO}_2$  qui restent non calibrées en valeurs absolues, de mettre en évidence des pulses d'acidification de l'eau de mer contemporains des injections successives de  $\text{CO}_2$  dans le système Océan–Atmosphère, et de montrer comment le plancton calcaire a contribué à sortir de ces intensifications des conditions *greenhouse*. La question du "porteur du signal" que ce soit pour les mesures élémentaires ou isotopiques aura été le *leit motiv* a été, et reste, une préoccupation centrale de mon activité de recherche. Dans un cas comme le T-OAE, tous les éléments et isotopes analysés ce jour (y compris des systèmes isotopiques non discutés ici comme N, Mo, Sr, Li, S) montrent des "pics" notables et il est important dans les reconstitutions paléoenvironnementales de tenir

compte des changements lithologique et des phases mesurées. Pas d'interprétation isotopique sans caractérisation élémentaire des phases préalable ; pas d'interprétation élémentaire sans caractérisation minéralogique des phases préalable.

## Chapitre II : Biogéochimie des coccolithophoridés et origine des effets vitaux des coccolithes

### I. Le problème de l'effet vital en paléocéanographie

L'archive climatique sédimentaire en domaine océanique consiste en l'accumulation de biominéraux synthétisés par des organismes calcifiants, comme les foraminifères et les coccolithophoridés. Après la mort de ces producteurs unicellulaires, leurs tests calcaires décantent au travers de la colonne d'eau sous forme de la pluie pélagique dont une part atteindra l'interface eau-sédiment. La compaction ultérieure et l'expulsion du fluide de la porosité lors de l'enfouissement transformeront alors cette boue océanique en un sédiment, comme les faciès de craie qui constituent les falaises d'une partie du littoral de la Manche.

Les micropaléontologues analysent les abondances absolues et relatives des différentes espèces présentes dans les sédiments pour reconstruire les paléoenvironnements se basant sur des fonctions de transfert écologiques (Sachs *et al.*, 1977). Les géochimistes analysent les signaux isotopiques et élémentaires encapsulés dans la calcite des tests pour ces mêmes applications paléocéanographiques. Les "proxies" géochimiques permettent une approche plus quantitative, comme par exemple les mesures de la composition isotopique en oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$ ) pour reconstituer les températures de calcification. Si l'origine biologique des sédiments est ainsi un atout pour les micropaléontologues, cette caractéristique représente une complication et un défi pour les géochimistes. Si le support des mesures isotopiques réalisées était abiogénique, c'est-à-dire précipité inorganiquement sans influence de la biologie, il serait possible d'utiliser les calculs théoriques *ab initio* ou les fonctions de transferts isotopiques établis grâce à des précipitations en laboratoire pour convertir sans biais les rapports  $\delta^{18}\text{O}$  de la calcite en températures pour reprendre l'exemple de ce proxy (Kim & O'Neil, 1997; Watkins *et al.*, 2013).

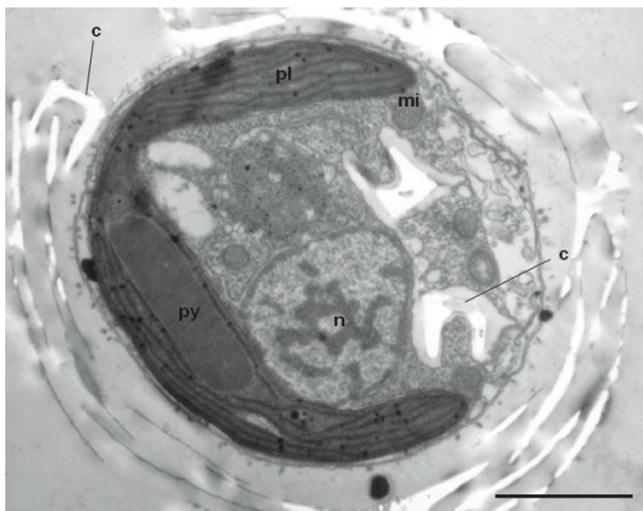
Il existe une variété de stratégies utilisées par les organismes calcifiants pour minéraliser. La calcification nécessite que les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  soient concentrés au site de calcification pour atteindre la saturation en calcite. La série de réaction/diffusion liée au transport actif ou passif des espèces DIC du milieu extracellulaire au site de calcification induit que la composition d'un biominéral est le plus souvent isotopiquement distinct d'une calcite inorganique formée dans les mêmes conditions. Cette différence compositionnelle est appelée et quantifiée l'effet vital.

La première prise en compte du fractionnement biologique en paléocéanographie a été faite par (Urey *et al.*, 1951) qui discutaient de la fiabilité des valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  des bélemnites pour déduire les températures océaniques au cours du Crétacé. Une synthèse des effets vitaux en isotopes du carbone et de l'oxygène dans la calcite des biominéraux géologiquement pertinents a été réalisée plus récemment par Wefer & Berger (1991). Dans l'ensemble, ce travail a rapporté une large gamme de composition isotopique dans les minéraux, de l'ordre de 6‰ pour l'oxygène et plus de 10‰ pour les isotopes du carbone. Pour le premier cas, ceci indique que deux biominéraux distincts qui ont calcifié dans les mêmes conditions donneraient une gamme de température de 25 °C déduite de l'analyse de leur  $\delta^{18}\text{O}$ . Ce chiffre illustre le problème important que représentent les effets vitaux en paléocéanographie.

Pour pallier à ce problème, ont été établies des calibrations empiriques entre la composition isotopique de biominéraux et l'environnement de croissance des organismes producteurs (Urey *et al.*, 1951; Epstein *et al.*, 1953; Bouvier-Soumagnac & Duplessy, 1985; Dudley *et al.*, 1986; Spero *et al.*, 1997; Bemis *et al.*, 1998, 2000; Lea *et al.*, 1999). Ces études ne permettent que la mesure de fractionnements apparents, car il est, encore à l'heure actuelle, très difficile de mesurer les coefficients de fractionnement vrais entre la calcite et le fluide de minéralisation. Au sein d'un groupe biologique, voire d'un taxon, une relation entre la composition isotopique en oxygène et le taux de croissance a été établie : plus le taux de précipitation est plus rapide, les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  sont basses – un phénomène isotopique attribué à l'effet cinétique qui privilégie les isotopes légers ( $^{16}\text{O}$ ). Si cet effet n'est pas pris en compte quantitativement dans les

reconstitutions paléoenvironnementales, il conduit à surévaluer les températures de calcification. Dans les coraux et les foraminifères, la présence et l'activité d'un symbiote photosynthétique entraîne l'expression d'un effet vital important sur les isotopes de l'oxygène et surtout du carbone (Erez, 1978; McConnaughey, 1989; Spero *et al.*, 1997; Juillet-Leclerc *et al.*, 2014).

Par rapport aux métazoaires et aux foraminifères, les coccolithophoridés présentent des effets vitaux importants en  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$ . Ainsi, il n'existe pas de lien entre la complexité organisationnelle d'un organisme et l'intensité de l'expression des effets vitaux. Les coccolithophoridés représentent un système biologique dans lequel une relativement forte intensité de l'effet vital est à relier avec l'assimilation de  $\text{CO}_2$  aqueux par la cellule et l'association étroite entre les voies de fixation du carbone par la photosynthèse et la calcification au sein d'un organisme unicellulaire mesurant seulement quelques micromètres de diamètre.



*Figure 10* : Cliché au microscope électronique à transmission d'une cellule de l'espèce *Gephyrocapsa oceanica* (souche RCC 1314). Annotations : **n** pour noyau ; **pl** pour (chloro)plaste ; **py** pour pyrénoloïde ; **mi** pour mitochondrie ; **c** pour coccolithes. La calcification se déroule intracellulairement dans une vésicule spécialisée, processus au terme duquel les coccolithes, produits un par un, sont excrétés hors de la cellule et viennent recouvrir celle-ci formant la coccosphère. Barre d'échelle : 1 micron. Figure de Bendif and Young (2014).

La calcification chez les coccolithophoridés est un phénomène remarquable à l'échelle du plancton océanique et cette faculté à minéraliser intracellulairement est restée relativement stable depuis l'acquisition de cette fonctionnalité dont les premières traces fossiles datent du Trias supérieur (Bown, 1998; Gardin *et al.*, 2012). Les rôles précis de la calcification chez ce groupe et de la coccosphère constituée de l'agencement des coccolithes excrétés par la cellule et entourant celle-ci restent mal définis. Une protection des cellules contre la prédation, la détoxification du calcium cytosolique et la réfraction de la lumière par la coccosphère atténuant le photo-dommage restent des hypothèses privilégiées et non exclusives l'une de l'autre (Raven & Crawford, 2012; Müller *et al.*, 2015; Monteiro *et al.*, 2016).

## II. Les effets vitaux C et O dans la calcite des coccolithes : état de l'art (1986 – 2012)

### II. 1. Données sédimentaires

La première mise en évidence des cycles glaciaires / interglaciaires du Pléistocène supérieur dans l'enregistrement isotopique ( $\delta^{18}\text{O}$ ) a été conduite par Cesare Emiliani à partir d'analyses spécifiques de l'espèce de foraminifère planctonique *Globigerinoides sacculifer* dans la Mer des Caraïbes (Emiliani, 1955). Ce travail représente le berceau de la paléocéanographie moderne et un chaînon des plus importants dans l'application des isotopes en sciences de la Terre suite aux travaux théoriques de Urey (1947). Ainsi, sur le dernier demi-million d'années, treize cycles avaient été repérés et interprétés comme reflétant des variations des températures de surfaces qui contrastaient entre périodes glaciaires et interglaciaires. L'amplitude de ces variations ( $\Delta\delta^{18}\text{O}$  de l'ordre de 2‰) avait laissé proposer à Cesare Emiliani un contraste thermique de l'ordre de 6 / 8 °C aux basses latitudes. On sait aujourd'hui, grâce notamment au paléothermomètre Mg/Ca, que les variations de température en zone intertropicale n'ont été que de 2 à 3 °C. Cette différence tient à la non prise en compte des fluctuations du volume des calottes et l'effet isotopique

que ce phénomène entraîne sur la composition de l'eau de mer entre les périodes glaciaires et interglaciaires (Shackleton, 1967).

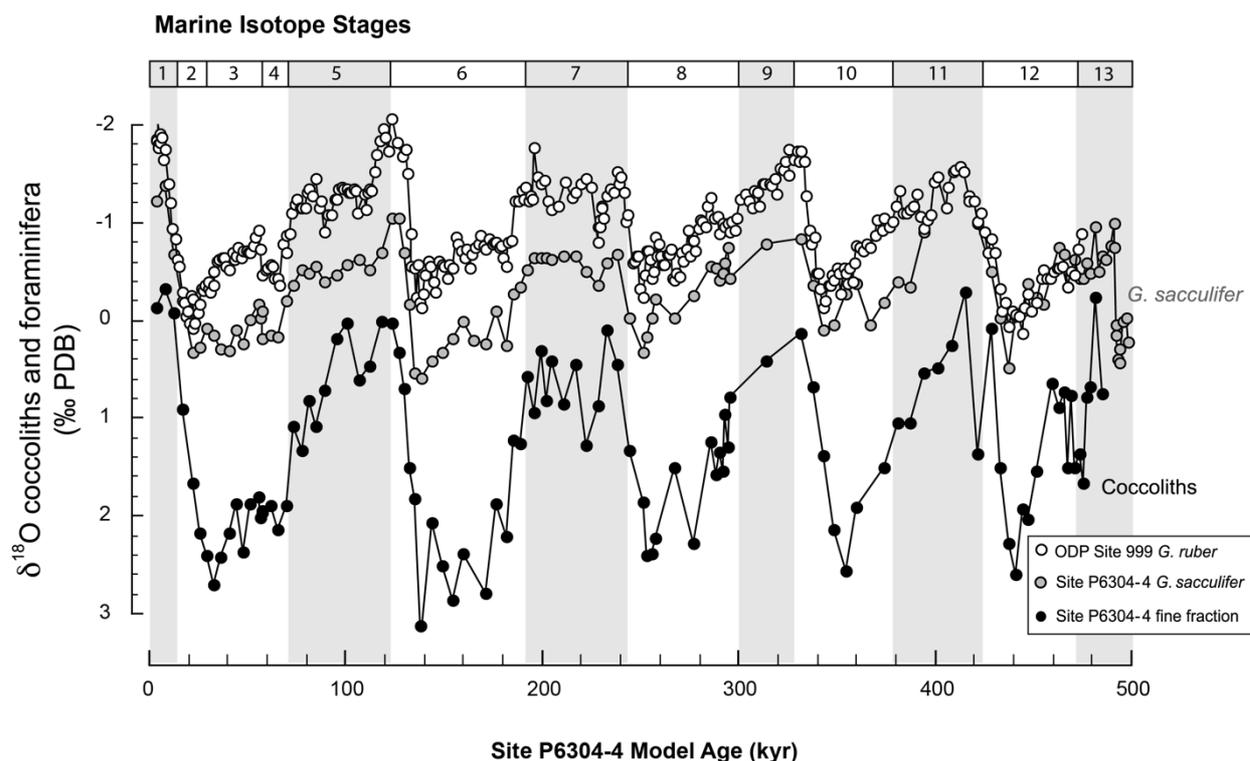


Figure 11 : Comparaison de l'évolution des données  $\delta^{18}\text{O}$  de foraminifères planctoniques et des fractions fines concentrant des coccolithes en Mer des Caraïbes sur les 13 derniers cycles glaciaires / interglaciaires du Pléistocène. Données : *G. sacculifer*: Emiliani (1972) ; *G. ruber* (site ODP 999 voisin) : Schmidt *et al.* (2006) ; Fractions fines 2-20  $\mu\text{m}$  (coccolithes dominés par *Gephyrocapsa* sp.) : Anderson & Steinmetz (1981). Figure modifiée de Hermoso (2016).

En parallèle, un nombre limité de travaux analysant la fraction fine des sédiments a été effectué, ou tout du moins publié (Anderson & Cole, 1975; Margolis, 1975; Goodney *et al.*, 1980). Quelques années après ce travail sur l'enregistrement isotopique des foraminifères de la Mer des Caraïbes, les fractions fines des échantillons analysés par Emiliani ont été mesurées isotopiquement pour tester le potentiel des coccolithes à retranscrire les changements de température et du  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau de mer (Anderson & Steinmetz, 1981). Une caractérisation du contenu nanofloristique de ces fractions fines "2 – 20  $\mu\text{m}$ " a été conduite *a posteriori* par Steinmetz & Anderson (1984). La composition en coccolithes de ces microfractions a été majoritairement attribué au genre *Gephyrocapsa*. Les courbes  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Gephyrocapsa}}$  et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{G.sacculifer}}$  sont relativement semblables, marquent toutes deux les cycles glaciaires, mais l'amplitude du signal isotopique dans les coccolithes est significativement supérieure à celle des foraminifères. Il a dès lors été conclu par les auteurs que les premiers biominéraux étaient de meilleurs enregistreurs des variations environnementales que les deuxièmes. Néanmoins, les variations de plus de 3‰ des  $\delta^{18}\text{O}$  enregistrées dans la calcite des coccolithes sont bien supérieures à l'effet cumulé des changements de température et de  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau de mer. J'expliquerai en quoi ceci est attribuable à un effet vital en Section IV de ce chapitre après avoir présenté les mécanismes et facteurs de contrôle des fractionnements biologiques dans la calcite des coccolithophoridés.

## II. 2. Données de culture en laboratoire

L'étude de Dudley & Goodney (1979), complétée ensuite par celle de Dudley *et al.* (1986), ont été les premières à mettre en culture des souches de coccolithophoridés en culture au laboratoire pour mesurer la composition isotopique de la calcite. Dans les deux cas, le paramètre environnemental testé *in vitro* a été la

température et le système isotopique d'étude l'oxygène. Ainsi, une vaste gamme d'espèces a pu être mesurée incluant *Emiliania huxleyi*, *Gephyrocapsa oceanica*, *Reticulofenestra sessilis*, *Pleurochrysis carterae*, *Calcidiscus leptoporus*, *Syracosphaera pulchra* et *Umblicosphaera sibogae* et *U. hultburiana* [Fig. 13]. Comme mentionné dans le premier chapitre, il existe un très fort écart des  $\delta^{18}\text{O}$  entre coccolithes pour une température donnée (effet vital différentiel). À la température moyenne de 20 °C, la différence isotopique  $\Delta\delta^{18}\text{O}$  entre la calcite produite par *E. huxleyi* et *C. leptoporus* s'élève à 5‰. Dans ce travail, une référence  $\delta^{18}\text{O}$  à l'équilibre a été considérée pour quantifier des effets vitaux absolues via l'équation de Epstein *et al.* (1953). Les deux espèces *E. huxleyi* et *C. leptoporus* sont distribuées de part et d'autre de cette référence. Ainsi a été établie une *taxonomie isotopique* dans laquelle les coccolithes précipitant au-dessus de la ligne d'équilibre (donc portant un excès de  $^{18}\text{O}$ ) correspondent au "groupe lourd" comme *E. huxleyi*. À l'inverse, *C. leptoporus* fait partir du "groupe léger". Cette terminologie pratique reste encore utilisée aujourd'hui avec l'ajout d'un "groupe à l'équilibre" composé de *C. pelagicus* (Stevenson *et al.*, 2014), mais présente des inconvénients qui seront discutés par la suite : *i*) elle dépend de la définition et caractérisation de l'équilibre isotopique de la calcite qui s'avère plus complexe qu'établies dans les travaux précurseurs de Epstein *et al.* (1953) et Kim & O'Neil (1997), et *ii*) conceptuellement, elle introduit un biais car elle sous-entend que cette typologie dépend de l'espèce et qu'une espèce du groupe léger le sera quelles que soient les conditions environnementales prises dans un ensemble (température, pCO<sub>2</sub>, pH, irradiance) – ce qui n'est pas le cas comme nous le verrons plus loin.

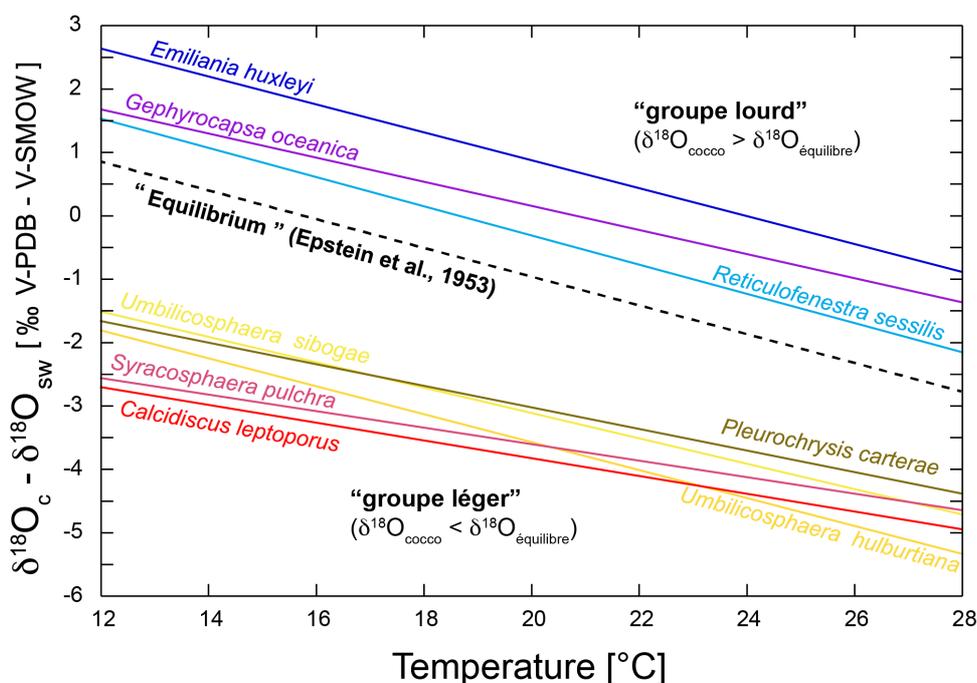
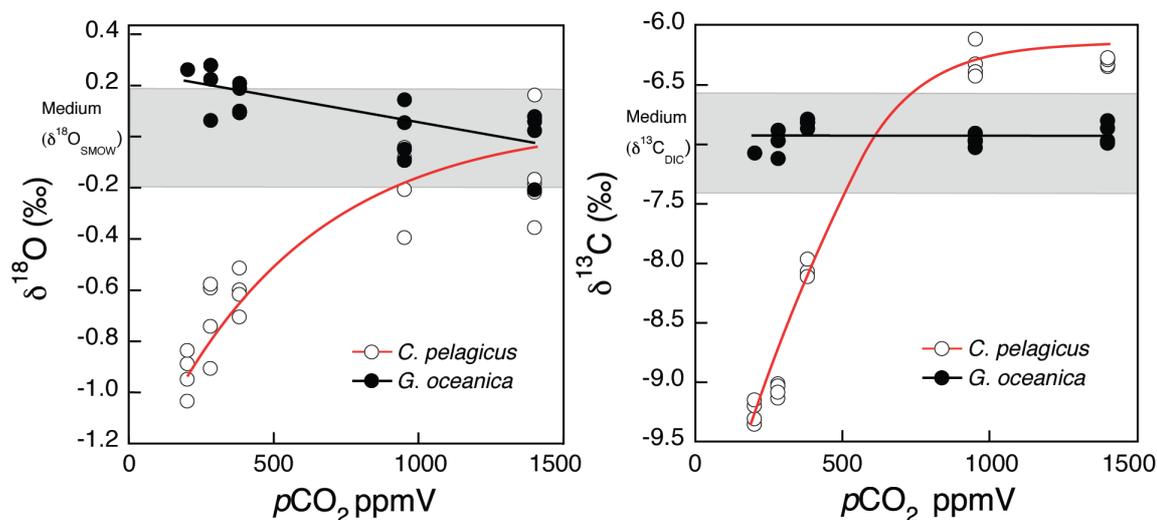


Figure 12 : Synthèse des calibrations linéaires Température / ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{cocco}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{médium}}$ ) obtenues pour huit espèces de coccolithophoridés cultivées en laboratoire. Figure modifiée de Dudley *et al.* (1986).

Presque vingt ans après ces travaux précurseurs, Ziveri *et al.* (2003) ont repris cette thématique en tentant de mettre en évidence les facteurs de contrôle de ces effets vitaux si intenses et si contrastés entre espèces au sein du groupe des coccolithophoridés. En manipulant l'environnement de culture en intensité lumineuse et en quantités de nutriments, un lien causal entre le taux de division cellulaire, taille des cellules et l'intensité des effets vitaux en isotopes du carbone et de l'oxygène a été proposé. En faisant varier la température de calcification et incidemment le taux de division cellulaire de *G. oceanica* et *H. carteri*, l'effet vital en oxygène ne semblait pas varier, amenant les auteurs à suggérer que le fractionnement biologique était constitutif et immuable au sein d'un taxon (*cf.* point *ii* ci-dessus). Rickaby *et al.* (2010) ont montré par la suite que tel pouvait être le cas pour *G. oceanica* en première approximation, mais une réponse très différente a été mise en évidence pour *C. pelagicus* [Fig. 14], invalidant ainsi ce dogme applicable à l'ensemble des coccolithophoridés. Ziveri *et al.* (2012) a finalement elle-même invalidé sa théorie en

montrant une relation entre les concentrations en ions  $\text{CO}_3^{2-}$  dans le milieu de culture et les  $\delta^{18}\text{O}$  de *C. leptoporus* à température constante, effet qui avait été documenté chez les foraminifères et connu comme le "carbonate ion effect" en paléocéanographie (Spero *et al.*, 1997).



*Figure 13* : Influence des concentrations en  $\text{CO}_2$  dans le milieu de culture sur la composition isotopique de *Gephyrocapsa oceanica* et *Coccolithus pelagicus* ssp. *braarudii* à température constante (17 °C). Figure modifiée, notamment l'ajout des courbes de tendance, de Rickaby *et al.* (2010).

### III. Enjeu, objectif et limites des cultures d'algues que j'ai mises en œuvre 2012 – 2016

Avec ces éléments de biogéochimie du plancton calcaire issus de l'enregistrement sédimentaire et de données de culture présentés dans ce qui précède, j'avais décidé de m'intéresser aux mécanismes des effets vitaux pour mieux comprendre les données de coccolithes que j'acquerrais sur des intervalles géologiques (Toarcien, Miocène, Plio–Pléistocène) et ceux de la littérature, principalement sur fractions fines. Ainsi j'ai effectué une reconversion qui n'a pas été thématique mais méthodologique. L'obtention en 2011 d'un *Fellowship* du *Natural Environment Research Council* a été un tremplin qui m'a permis un investissement total dans ce sens avec des moyens me permettant une mise en œuvre logistiquement aisée de mon projet de recherche qui s'intitulait : "*A Mechanistic Understanding of Stable Isotopes in Coccolithophores: A culture and Field Approach*". À l'audition, j'avais notamment mis en avant les données présentées sur la Fig. 12 pour justifier un effort et des moyens nécessaires pour mieux comprendre et déchiffrer la signification de l'archive sédimentaire. Dans le même temps, Ros Rickaby venait d'obtenir une bourse de l'ERC à Oxford dont la question était de mettre en évidence un enregistrement des  $p\text{CO}_2$  dans l'évolution et le bagage enzymatique du phytoplancton eucaryote (haptophytes et diatomées). Ainsi, le recrutement de biologistes dans le groupe aura indéniablement été un atout pour mener à bien mes propres recherches en me permettant un accès plus direct à l'interdisciplinarité.

#### III. 1. Influence du mode de culture sur les fractionnements isotopiques apparents

J'ai débuté les cultures de coccolithophoridés et du dinoflagellé calcaire *Thoracosphaera heimii* par le maintien d'environ vingt souches qui m'ont été fournies par Ian Probert à la Station Biologique de Roscoff, et après une phase relativement courte d'installation du matériel nécessaire au laboratoire, de confection des solutions-mères et media requis pour les milieu de croissance : éléments trace, vitamines, *etc* (Keller *et al.*, 2007). Cette phase m'a permis de me familiariser avec des techniques et des contingences nouvelles pour moi. J'ai rapidement testé l'influence du mode de culture sur les résultats isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$ . L'espèce que j'ai mise en culture a été *G. oceanica* RCC 1314, la même souche que présentée en Fig. 11.

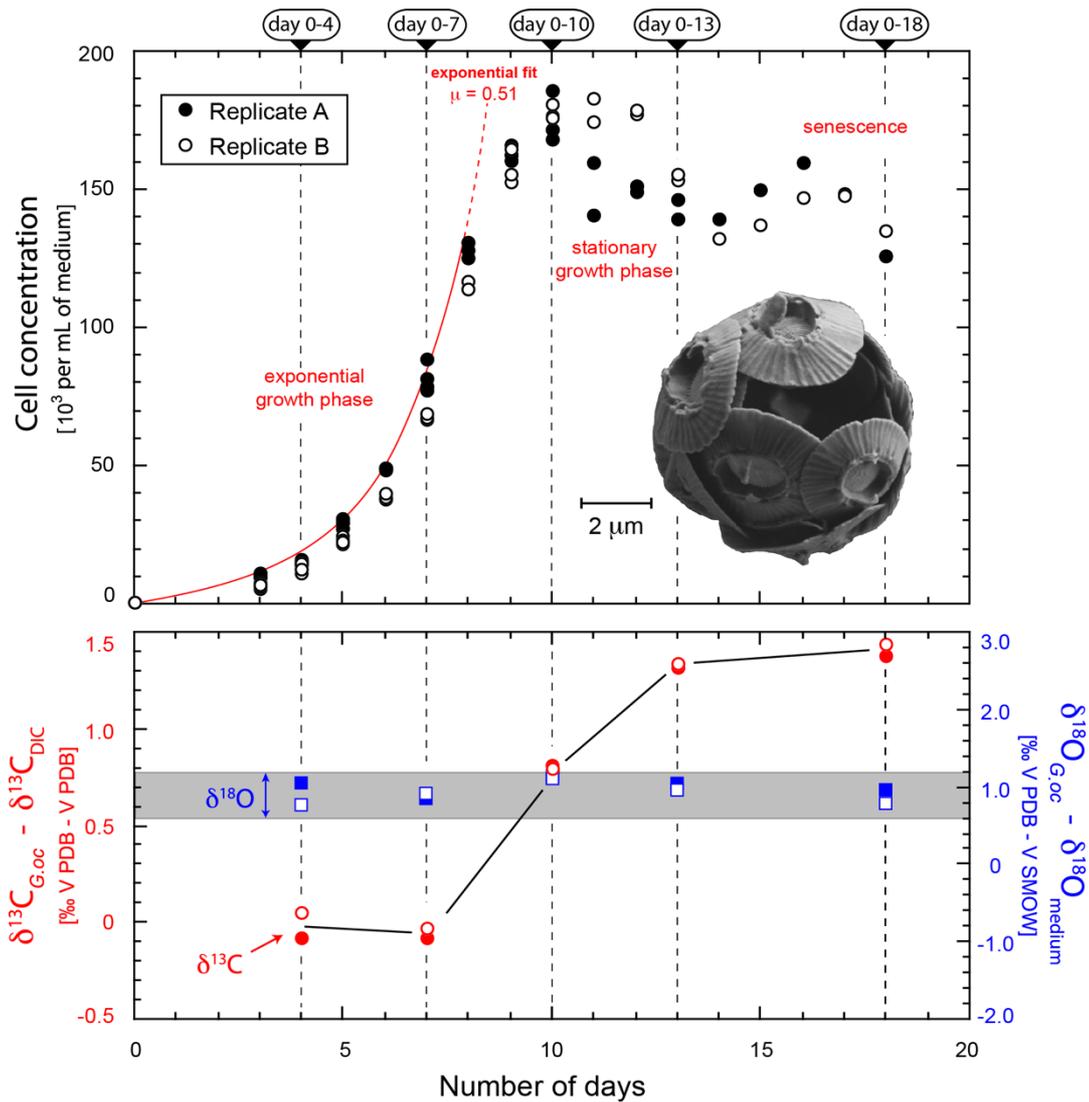


Figure 14 : Évolution des densités cellulaires de *Gephyrocapsa oceanica* RCC 1314 cultivée à 15 °C, sous une irradiance de 150  $\mu\text{mol photons m}^{-2} \text{s}^{-1}$ , à pH 8,2 et une alcalinité de 2300  $\mu\text{mol C kg}_{\text{sw}}^{-1}$ . Le panneau du dessous montre l'évolution cumulative des compositions isotopiques en carbone (ronds) et oxygène (carrés) de la calcite produite. Figure de Hermoso (2014).

Le calcul du taux de division cellulaire (noté  $\mu$ ) qui sera discuté par la suite est :

$$\mu = \frac{\ln(\text{concentration cellulaire au jour } j) - \ln(\text{concentration au jour } j - n)}{\text{nombre de jours entre les deux mesures (n)}}$$

Pour référence, une souche qui se divise en moyenne une fois par jour aura un  $\mu$  de 0,7  $\text{jour}^{-1}$ .

La Figure 14 montre une réponse contrastée des systèmes isotopiques carbone et oxygène au mode de culture, et ici particulièrement de la densité cellulaire à laquelle les coccosphères sont récoltées. Les isotopes de l'oxygène quelque soit le degré de la consommation du DIC ( $\text{CO}_2$  aqueux), l'augmentation du pH qui en résulte, la diminution de l'irradiance reçue par un phénomène de "shading" entre les cellules, montre un effet vital relativement constant, de l'ordre de +1‰. Ceci indique que l'équilibre (ou le déséquilibre) isotopique du système  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_{2\text{aq}} - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{CaCO}_3$  n'est pas impacté par le mode de culture pour cette espèce et ces conditions. En revanche, il existe un large effet réservoir sur le système isotopique du carbone avec une augmentation progressive des  $\delta^{13}\text{C}$ . Comme cet effet est cumulatif, la fraction de calcite produite durant la dernière phase (jours 13 à 18) précipite avec des  $\delta^{13}\text{C}$  nettement supérieurs aux valeurs correspondant à des *batches* dilués (jours 0 à 4). Il s'agit donc ici d'un artéfact de culture qui est imputable à la fixation préférentielle de  $^{12}\text{C}$  par la photosynthèse. Le pool de DIC restant

pour la calcification a donc une signature isotopique en carbone de plus en plus positive – un fonctionnement suivant une distillation de Rayleigh guidée par le fractionnement extrêmement fort de la fixation de  $\text{CO}_2$  par la photosynthèse ( $\epsilon_p \sim -25\text{‰}$ ; Bidigare *et al.*, 1997). Plus le batch est poussé, plus le fractionnement *apparent* est grand. Comme nous le verrons dans la suite, ce couplage isotopique entre photosynthèse et calcification intervient même sans cet artéfact lié à la composition et à la stabilité physico-chimique du milieu de culture. En admettant que le fractionnement cinétique de la précipitation de calcite est relativement faible ( $\epsilon_c \sim +1\text{‰}$ ; Romanek *et al.*, 1992), la cellule assimilant principalement du DIC par diffusion passive de  $\text{CO}_{2\text{aq}}$ , le pool initial de DIC intracellulaire aurait des  $\delta^{13}\text{C}$  de l'ordre de  $-9\text{‰}$  (valeur  $\epsilon_{\text{HCO}_3^- - \text{CO}_2\text{aq}}$ ; Zeebe & Wolf-Gladrow, 2001). Ceci indique que le fractionnement apparent des isotopes du carbone dans la calcite est considérable, de l'ordre de  $+10\text{‰}$ . Il s'avère donc que le "groupe lourd" introduit pour les isotopes de l'oxygène s'applique également pour le carbone. Il en est de même pour *E. huxleyi*. Ces deux espèces à taux de division cellulaire très rapide par rapport aux autres cellules, et qui ont une voie de fixation du carbone prépondérante dans la matière organique par rapport à la calcification ( $\text{PIC} / \text{POC} < 1$ ) présentent les  $\delta^{13}\text{C}$  les plus élevés du fait de ces deux caractéristiques biogéochimiques, comme cela sera explicité plus loin.

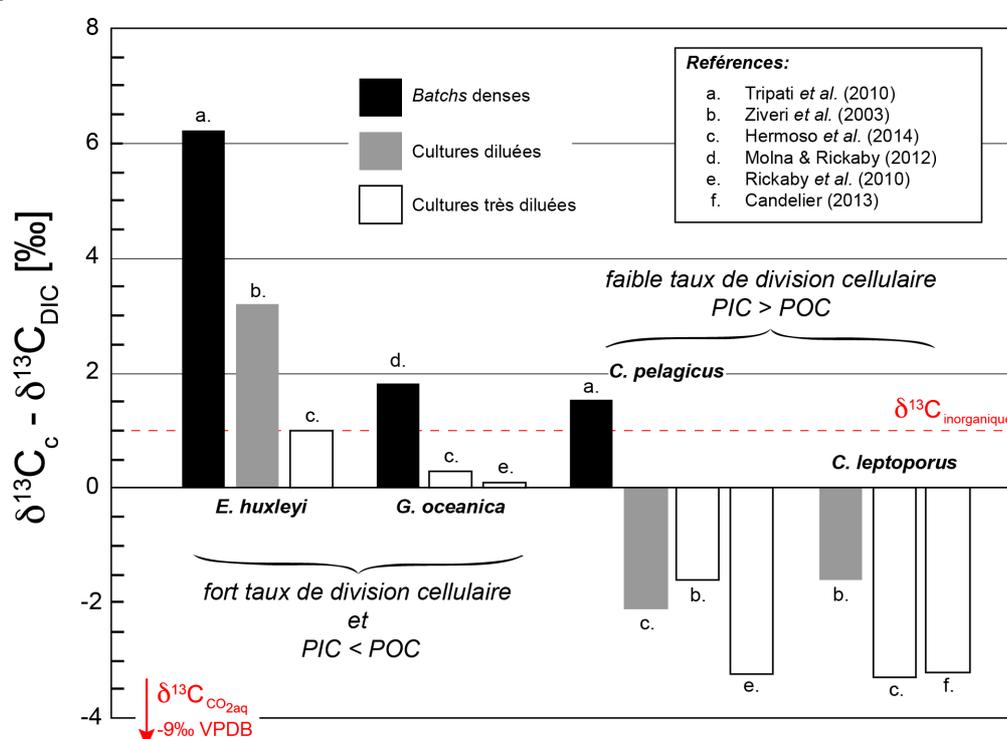
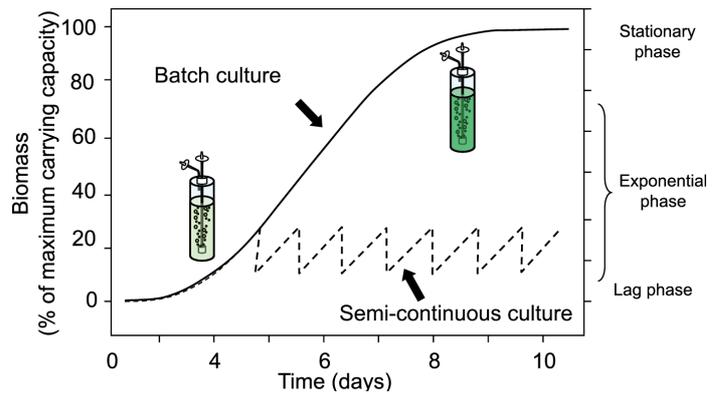


Figure 15 : Influence du mode de culture (densité cellulaire à l'arrêt des batches) sur les compositions isotopiques en carbone des coccolithes de différentes espèces. Figure de Hermoso (2014).

Cette expérience et la synthèse des données publiées présentée sur la Fig. 16 montrent l'importance de la méthode de culture sur les résultats isotopiques des coccolithes et la fiabilité du coefficient de fractionnement et de l'effet vital ainsi mesurés. Parallèlement, Yaël Candelier (doctorant UPMC) a conduit à Roscoff des expériences de mise en culture de *Calcidiscus leptopus*, que j'ai complétées par un morphotype de la même espèce et une autre espèce du même genre mais de plus grande taille (*C. quadriperforatus*) à différentes températures à Oxford. Selon les données de Dudley *et al.* (1986) [Fig. 13], ce taxon appartenant au groupe léger produit la calcite avec les  $\delta^{18}\text{O}$  les plus négatifs par rapports aux autres coccolithes. Dans les travaux de Dudley *et al.* (1986), les  $\delta^{18}\text{O}$  de *C. leptopus* étaient 3‰ plus négatifs que la référence inorganique. Dans notre étude combinée, nous avons réévalué à la baisse cet effet vital à  $-1\text{‰}$  en mettant en œuvre des *batches* très dilués [Fig. 17]. Dans ce cas, les  $\delta^{13}\text{C}$  et les  $\delta^{18}\text{O}$  se sont révélés sensibles à la dérive physico-chimique du milieu de culture. De plus, nous avons pu obtenir un excellent

accord (que je ne détaille pas ici) entre calibrations culture et core top des relations Température / ( $\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_{sw}$ ) pour les coccolithes du genre *Calcidiscus* (Candelier, 2013; Candelier *et al.*, 2013).

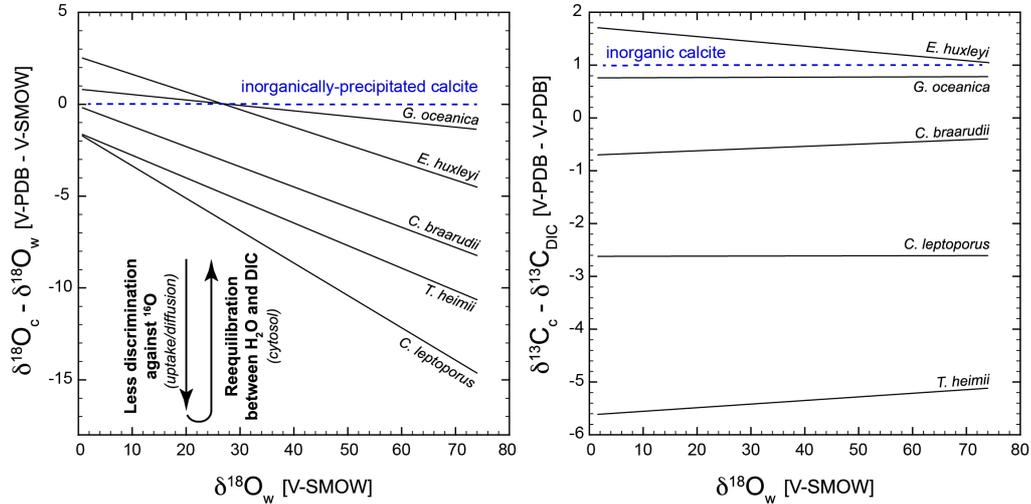
**Figure 17 :** Diagramme montrant les différentes stratégies de mises en culture de microalgues au laboratoire. Les cultures en mode semi-continu utilisées dans les expériences présentés dans la suite permette un compromis entre stabilité du milieu de culture et masse de calcite cultivée nécessaire pour les analyses isotopiques. Figure de Laroche *et al.* (2010).



### III. 2. Approche expérimentales des effets vitaux : fonctions de transferts isotopiques

#### III. 2. 1. Modification de la composition isotopique en oxygène du milieu de culture

Le but de ces incubations était d'étudier grâce à un angle novateur la biogéochimie des principaux taxons d'importance géologique *E. huxleyi*, *G. oceanica*, *C. pelagicus* ssp. *braarudii*, *C. leptoporus* et le dinoflagellé calcaire *T. heimii*. L'intensité des effets vitaux change-t-elle avec une modification induite de l'équilibre du système  $\text{H}_2\text{O} - \text{DIC} - \text{CaCO}_3$  ? Grâce à l'ajout dosé d'une quantité infime d'eau lourde (97,2% de  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ), il a été possible de modifier les  $\delta^{18}\text{O}_{sw}$  de 0,5‰ (medium non amendé) à une valeur de +75‰ VSMOW avec sept  $\delta^{18}\text{O}_{sw}$  intermédiaires. En parallèle, j'ai effectué des précipitations inorganiques à partir de ces media pour pouvoir exprimer des effets vitaux.



**Figure 16 :** Changement de l'intensité des "fractionnements" isotopiques calcite-eau pour les isotopes de l'oxygène et du carbone en fonction de la composition isotopique du milieu  $\delta^{18}\text{O}_w$  (notée  $\delta^{18}\text{O}_{sw}$  dans le texte). Figure de Hermoso *et al.* (2014).

Aucun changement de la physiologie des algues ( $\mu$ , tailles des cellules, rapports PIC/POC), ni de la morphométrie des coccolithes n'a été observé. En revanche, les écarts thermodépendants " $\delta^{18}\text{O}_{cocco} - \delta^{18}\text{O}_{sw}$ " évoluent en fonction de l'espèce considérée, alors que la température est restée constante, à 15 °C, dans tous les *batches*.

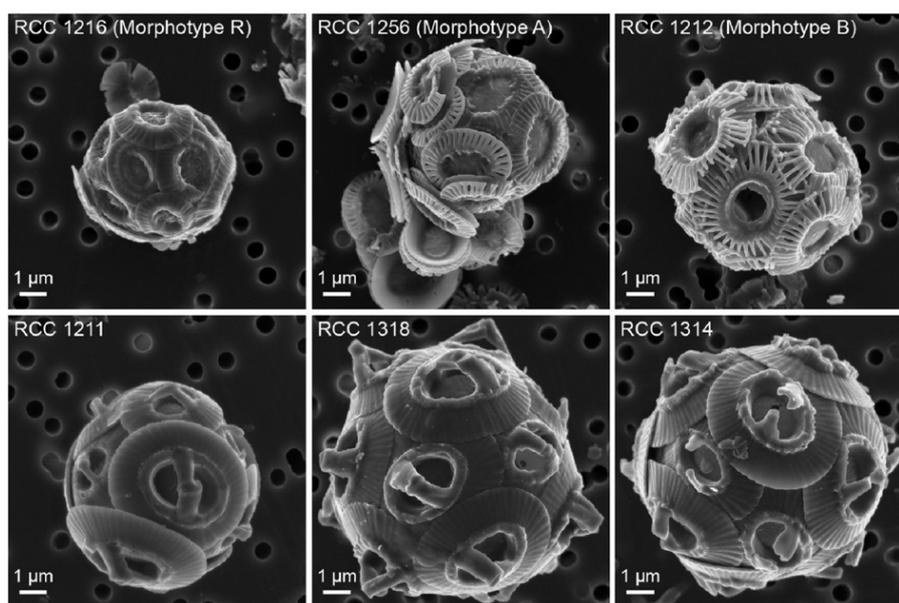
L'amplitude du déséquilibre dans le système isotopique de l'oxygène se traduit par la pente des régressions de la Fig. 18. En excluant *E. huxleyi* du fait de possible mécanismes actifs de concentrations en  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2$  concentrating mechanisms ou CCMs ; Giordano *et al.*, 2005), il existe un lien statistique ( $r^2 = 0,88$ ) entre

le gradient de la pente et l'intensité de l'effet vital des coccolithes en conditions naturelles ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}} = 0,5 \text{ ‰}$ ). Plus le gradient est élevé, plus la taille du réservoir interne de DIC est petit, et en conséquent, la minéralisation du DIC après l'assimilation du  $\text{CO}_2_{\text{aq}}$  et la transformation se fait à "flux tendu". Dans ce cas, le système  $\text{H}_2\text{O} - [\text{CO}_2_{\text{aq}} - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}] - \text{CaCO}_3$  est donc en déséquilibre, et un effet vital s'exprime. Il existe, au premier ordre au moins, un lien entre cet effet et les taux de division cellulaire, mais cette relation est modulée par la fixation organique de carbone qui agit sur la relation  $\mu / \delta^{18}\text{O}_{\text{cocco}}$ . De cette étude, il a été possible de démontrer que le "groupe lourd" résulte de l'empreinte isotopique très positive du  $\text{CO}_2_{\text{aq}}$  dans des systèmes où la minéralisation intervient rapidement comme *E. huxleyi* et *G. oceanica*, mais qui possède un pool de DIC interne relativement grand du fait d'une diffusion passive accrue de  $\text{CO}_2_{\text{aq}}$  (cf. section suivante). Nous n'avons pas été en mesure de mettre en évidence de changements des fractionnements apparents en carbone par rapport à la calcite inorganique. Ce système se rééquilibre quasi-instantanément, c'est-à-dire que les réactions chimiques et isotopiques ont des cinétiques très proches, contrairement à l'oxygène dont le rééquilibrage  $\text{H}_2\text{O} - \text{DIC} (\text{CO}_2_{\text{aq}})$  est très long, de l'ordre de plusieurs heures en fonction de la température et du pH (Usdowski *et al.*, 1991). Néanmoins, pour *E. huxleyi* et le dinoflagellé *T. heimii* des réponses opposées de l'ordre du demi pour mille semblent se marquer, mais que nous n'avons pas été en mesure de les expliquer.

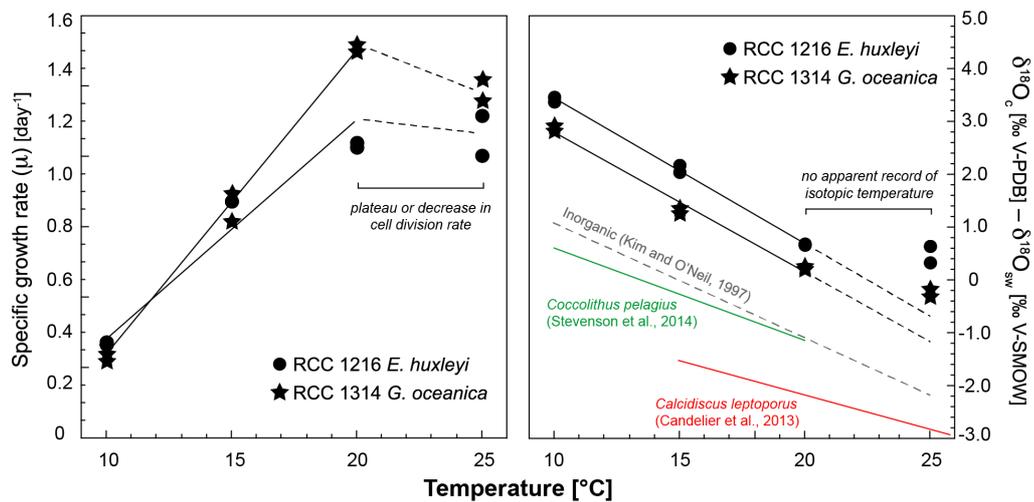
### III. 2. 2. Aspects quantitatifs sur le "groupe lourd" et différence isotopique entre *E. huxleyi* et *G. oceanica*

J'ai mené plusieurs campagnes de culture de coccolithophoridés pour lesquelles le paramètre variant était la température pour comprendre le fractionnement biologique des isotopes stables du carbone  $\delta^{13}\text{C}$  et de l'oxygène  $\delta^{18}\text{O}$  (Hermoso *et al.*, 2014, 2016b), des isotopes stables du strontium  $\delta^{88}\text{Sr}$  (Stevenson *et al.*, 2014), et des isotopes associés "clumped isotopes"  $\Delta_{47}$  (Katz *et al.*, 2017).

Parmi ces études, je présente ici les résultats de culture de six souches appartenant à la famille Noelaerhabdaceae qui comprend les espèces *E. huxleyi* et *G. oceanica* publiées dans Hermoso *et al.* (2016b). J'ai cultivé notamment trois souches de *E. huxleyi* de tailles différentes et correspondant à des morphotypes différents, et trois souches de *G. oceanica* de tailles également différentes [Fig. 19] pour tenter de comprendre les processus biogéochimiques conduisant au "groupe lourd". La question corolaire était de déterminer pourquoi l'effet vital de l'espèce *E. huxleyi* est supérieur à celui de *G. oceanica* (entre +2‰ / +3,5‰ pour la première et assez constant autour de +1‰ pour la seconde).



*Figure 17* : Clichés de coccosphères de *E. huxleyi* (rangée du haut) et *G. oceanica* (rangée du bas) au microscope électronique à balayage. Planche de Hermoso *et al.* (2016b).



*Figure 18 : Influence de la température sur le taux de division cellulaire et la composition isotopique en oxygène de la calcite de coccolithes de la famille Noelaerhabdaceae. Par souci d'une présentation synoptique et lisible des données, seules les deux souches de tailles extrêmes sont présentées sur cette figure. Figure modifiée de Hermoso et al. (2016b).*

Il existe une thermodépendance des " $\delta^{18}\text{O}_{\text{cocco}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ " des six souches mises en culture avec une relation plus ou moins parallèle aux conditions inorganiques de Kim & O'Neil (1997) lorsque les régressions sont prises sur l'ensemble de la gamme 10 à 25 °C (non représentées sur la figure). Dans le détail, il ressort que sur la gamme 10 à 20 °C sur laquelle les  $\mu$  augmentent fortement et les taille des cellules diminuent, il y a une diminution de l'effet vital qui se traduit par une pente des courbes coccolithes plus forte que celle des conditions inorganiques. Le point le plus frappant est la similarité des  $\delta^{18}\text{O}_c$  entre 20 et 25 °C, qui indique l'absence de sensibilité à la température du fractionnement isotopique des isotopes de l'oxygène entre ces deux conditions. Entre 20 et 25 °C, les  $\mu$  atteignent un plateau, ou pour la plupart des souches diminuent même. Ce lien illustre un effet vital prédominant qui impacte la relation thermodynamique attendue de la composition de la calcite. Extrapolée à l'enregistrement sédimentaire, ceci indiquerait que ces coccolithes de la famille Noelaerhabdaceae ne peuvent pas être utilisés pour reconstruire des températures en régime thermique relativement élevé.

Réconcilier l'environnement ambiant et la machinerie cellulaire au regard de la disponibilité et la fixation de carbone respectivement peut se faire via un index qui avait été introduit par Popp *et al.* (1998) pour le fractionnement isotopique en carbone dans la matière organique de divers groupes biologiques marins. Il fait intervenir :

- La concentration en  $\text{CO}_2_{\text{aq}}$  dans l'environnement et disponible à la cellule ;
- La taille de la cellule avec son volume et son rapport surface volumique ;
- Le taux de division cellulaire.

Cet index reflète le degré d'utilisation du pool interne de la cellule à partir des paramètres ci-dessus, dont  $[\text{CO}_2_{\text{aq}}]$  et surface volumique quantifient l'influx alors que  $\mu$  et volume cellulaire reflètent la fixation de carbone. Dès lors le "degree of carbon utilization" (DCUt) s'écrit :

$$DCUt = (\mu \times \text{volume}) / ([\text{CO}_2_{\text{aq}}] \times \text{surface volumique})$$

Unités :  $\mu$  en  $\text{jour}^{-1}$  ; volume en  $\mu\text{m}^3$  ;  $[\text{CO}_2_{\text{aq}}]$  en  $\mu\text{mol carbon kg}_{\text{sw}}^{-1}$  ; surface volumique en  $\mu\text{m}^2$ .

Cet index est capable d'intégrer les données environnementales, physiologiques et les rapports  $\delta^{13}\text{C}$  de la calcite des coccolithes, mais aussi – plus surprenant – les  $\delta^{18}\text{O}$ . Ce contrôle commun sur les isotopes communs du carbone et de l'oxygène permet d'expliquer les covariations positives entre des deux traceurs dans de nombreuses données de culture et sédimentaires sur lesquelles je reviendrai.

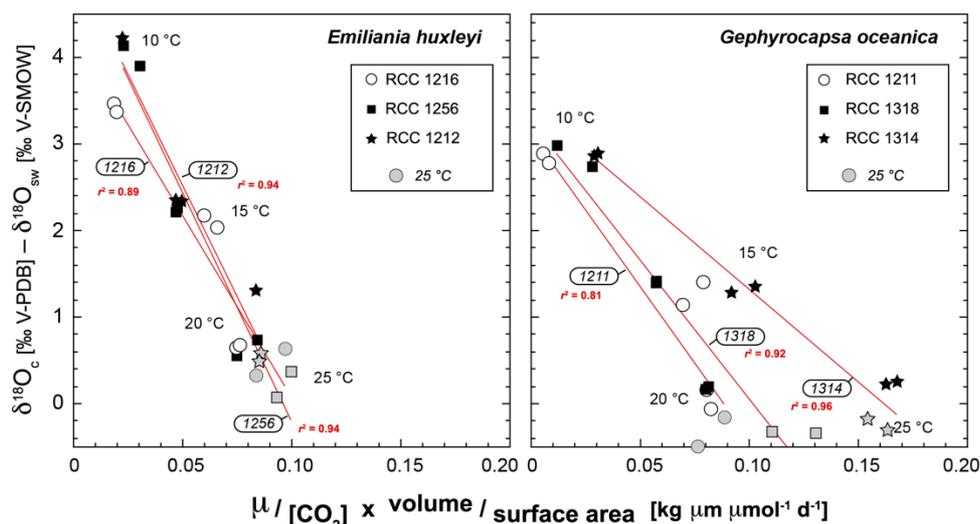


Figure 19 : Expression des fractionnements isotopiques en oxygène en fonction des indices d'utilisation du pool de DIC interne à la cellule. Données de *Emiliana huxleyi* à gauche et *Gephyrocapsa oceanica* à droite. Les points en gros représentent les mesures à 25 °C qui se retrouvent dans les tendances linéaires. Figure de Hermoso et al. (2016b).

Pour une espèce et une condition (température,  $[CO_{2aq}]$ ) données, plus le  $DCUt$  est fort, plus le pool interne de DIC est petit et donc son utilisation entre l'acquisition de  $CO_{2aq}$  et la fixation/minéralisation sera rapide. Par rapport aux autres espèces ioniques de DIC, le  $CO_{2aq}$  qui représente la forme principale de carbone assimilée par la cellule a une signature isotopique en oxygène extrêmement élevée ( $\epsilon_{CO_{2aq}-HCO_3^-} = +23,6\text{‰}$ ; Zeebe & Wolf-Gladrow, 2001). Dans un système équilibré isotopiquement, cet excès de  $^{18}O$  introduit par le  $CO_2$  sera "résorbé" par échange avec les atomes d'oxygène des molécules d'eau qui représentent un réservoir infini par rapport au DIC. Néanmoins, cette étape est extrêmement lente, de l'ordre de la dizaine d'heures à 15 °C (Usdowski et al., 1991). Ainsi, nous avons pu expliquer le "groupe lourd" par un excès de  $^{18}O$  porté par le système DIC dans les cellules à très fort taux de division cellulaire et potentiellement calcification rapide. Comme le temps nécessaire au rééquilibrage isotopique  $H_2O - CO_2$  dépend de la température, la diminution des effets vitaux entre 10 et 20 °C peut s'expliquer par un pool de DIC qui tend vers l'équilibre à plus forte température (rééquilibrage isotopique plus rapide). À 25 °C, le besoin de la cellule augmente, alors qu'à cette température, la ressource carbonée sous forme de  $CO_{2aq}$  disponible aux cellules vient à se raréfier, passant sous une concentration de  $10 \mu\text{mol carbon kg}_{sw}^{-1}$  (loi de Henry). Ceci, et la possible sortie des optima enzymatique de la cellule, induit que le taux de division cellulaire plafonne ou diminue même par rapport à 20 °C. En conséquence, le  $DCUt$  augmente et l'effet vital en oxygène s'en retrouve exacerbé du fait d'une fixation de carbone à flux tendu et d'un état isotopique qui préserve davantage l'héritage  $^{18}O$  du flux entrant de DIC conduisant à une calcite isotopiquement lourde.

Ces expériences de culture montrent que les effets vitaux en isotopes de l'oxygène et du carbone (données non montrées ici) n'ont pas des intensités fixes au sein d'une espèce. Ils varient même entre morphoespèces en fonction de l'environnement de la cellule et de la dynamique de croissance que celui-ci impose. Ce nouveau paradigme "*mobilis in mobili*" de l'effet vital montre que les conditions environnementales et une "paléophysologie" sont elles-mêmes enregistrées dans l'expression des effets vitaux.

Il reste deux concepts importants qui seraient à étudier en détail pour mieux appréhender l'effet vital en oxygène : *i*) envisager l'influence de la photosynthèse sur l'isotopie du pool interne de DIC, comme c'est le cas pour le carbone et *ii*) être en mesure de caractériser le fractionnement cinétique entre  $CO_3^{2-}$  et  $CaCO_3$  lors de la précipitation dans la vésicule de calcification. Le second point permettrait notamment de discuter du "groupe léger" comme résultant de tel fractionnement cinétique. Ceci nécessiterait de contraindre les vitesses de calcification, ainsi la saturation en  $CaCO_3$  et le pH dans la vésicule de calcification. Les travaux récents de Watkins et al. (2013, 2014) montrent que la référence inorganique classiquement utilisée pour

caractériser l'équilibre dans les travaux biogéochimiques ou paléocéanographiques, c'est-à-dire la relation de Kim & O'Neil (1997) est en réalité isotopiquement trop légère du fait d'un effet cinétique. Ceci remet en question *a posteriori* la typologie des groupes lourds et légers introduite pour les coccolithes par Dudley *et al.* (1986).

### III. 2. 3. Évaluation des $p\text{CO}_2$ à partir de l'effet vital différentiel en carbone des coccolithes

Les coccolithophoridés sont apparues au Trias pendant une période *Greenhouse* caractérisée par des  $p\text{CO}_2$  relativement élevées (Royer, 2001). Les algues photosynthétiques marines à photosynthèse en C3 nécessite une ressource carbonée sous forme de  $\text{CO}_2_{\text{aq}}$ . La calcification quant à elle utilise ultimement l'ion  $\text{CO}_3^{2-}$ , mais les unicellulaires n'ont pas la faculté d'assimiler cette espèce ionique directement au travers de leur membrane cellulaire. La sélectivité de la membrane plasmique des coccolithophoridés aux espèces de DIC représente une différence biogéochimique fondamentale avec d'autres systèmes biominéralisateurs comme les foraminifères, les coraux ou les métazoaires qui vacuolisent l'eau de mer, et donc importent du  $\text{CO}_3^{2-}$  plus directement du milieu ambiant. On peut citer trois stratégies adaptatives distinctes et notables qui ont eu lieu chez les coccolithophoridés pour palier à la limitation en  $\text{CO}_2_{\text{aq}}$  dans l'eau de mer.

- La réduction de la taille des coccolithophoridés Noelaerhabdaceae au cours du Cénozoïque.

Au sein de cette famille d'importance géologique et actuelle primordiale (abondance des *Reticulofenestra* au cours du Cénozoïque et dominance de *E. huxleyi* dans les océans quaternaires), une diminution progressive de la taille des cellules est bien documentée avec diamètres compris entre 14 et 20  $\mu\text{m}$  chez les reticulofenestrids à l'Eocène à des diamètres inférieurs à 5  $\mu\text{m}$  chez *E. huxleyi* apparue il y a 280 000 ans (Henderiks & Rickaby, 2007; Henderiks, 2008). En conséquence, le flux diffusif de  $\text{CO}_2$  de ces cellules s'est adapté au déclin des  $p\text{CO}_2$  au cours du Cénozoïque par une augmentation de la surface volumique.

- La migration de *Coccolithus pelagicus* aux hautes latitudes au Pliocène.

Une autre stratégie que le taxon *Coccolithus* a développé pour augmenter les concentrations de  $\text{CO}_2_{\text{aq}}$  ambiantes est la migration latitudinale de son habitat. Durant le tout début du Cénozoïque, *Coccolithus pelagicus* présente une forte abondance dans les sédiments pélagiques déposés en basses latitudes. À la fin du Pliocène (2,7 Ma), une chute nette des  $p\text{CO}_2$  est enregistrée (Badger *et al.*, 2013). Elle est coïncidente avec la migration de la grosse cellule *C. pelagicus* (20  $\mu\text{m}$  en moyenne) vers les hautes latitudes où elle prolifère encore préférentiellement de nos jours (Sato *et al.*, 2004). Comme les eaux plus froides sont plus riches en  $\text{CO}_2_{\text{aq}}$  par rapport aux eaux chaudes (loi de Henry toujours) ceci permet une disponibilité accrue en cette ressource carbonée et compense la chute des  $p\text{CO}_2$  sans changement de volume cellulaire.

- Le développement de CCMs chez certaines lignées d'*Emiliana huxleyi*.

Les travaux entrepris par les biologistes marins sur les coccolithophoridés couvrent différents aspects (acquisition du DIC, pH-métrie du cytosol et des différents compartiments intracellulaires, caractérisation de la morphologie des pyrénoides, spécificité de l'enzyme RubisCO, photophysiology de la PSII, *etc.*). L'espèce *Emiliana huxleyi* a accaparé beaucoup de ces études, au détriment d'autres qui présentent pourtant un intérêt plus fort en paléocéanographie. Des travaux ont montré que certaines espèces avaient la faculté de concentrer activement le DIC dans la cellule soit par l'excrétion d'anhydrase carbonique dans l'espace périplasmique, soit par la translocation de canaux de transport actifs au niveau de la membrane plasmique (Merrett & Park, 1994; Herfort *et al.*, 2002; Mercado *et al.*, 2009; Reinfelder, 2011). Ces deux spécificités semblent être uniquement observées dans certaines souches d' *E. huxleyi*, qui de plus n'utilisent ces stratégies énergétiquement coûteuses qu'en cas de limitation de carbone (Kottmeier *et al.*, 2014). Dans les deux cas, la présence de ces protéines augmente le flux de carbone vers la cellule soit sous forme de  $\text{CO}_2$

pour l'anhydrase carbonique, soit de  $\text{HCO}_3^-$  pour les échangeurs d'anions ( $\text{HCO}_3^- / \text{Cl}^-$ ). Il est à signaler que ces protéines sont mises en place à l'intérieur de toutes les cellules d'eucaryotes, la stratégie d'*E. huxleyi* réside donc uniquement dans le fait de les "ouvrir" à l'environnement extérieur. Ce point biologique a un retentissement direct sur la signature isotopique du flux de DIC entrant et à terme sur la composition des coccolithes et peut expliquer la très grande dispersion des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  rapportées en culture par rapport aux autres espèces et même par rapport à *G. oceanica*.

Dans les expériences précédentes dans lesquelles la température avait été modifiée [Fig. 20], une variation relativement modeste des concentrations en  $\text{CO}_2$  dans le milieu de culture de  $\sim 14$  à  $\sim 8 \mu\text{mol carbon kg}_{\text{sw}}^{-1}$  entraîne une modulation des *DCUt* et à terme une expression de l'effet vital. Dans les expériences de Rickaby *et al.* (2010) sur *G. oceanica* et *C. braarudii*, un tel effet est marqué sur la deuxième espèce et plus marginal sur la première [Fig. 14]. Les tailles contrastées de ces deux cellules (diamètres de  $10 \mu\text{m}$  pour *G. oceanica* et  $20 \mu\text{m}$  pour *C. braarudii*), et donc des besoins différents en  $\text{CO}_2$  ainsi que des rapports surface-volume permettant l'apport diffusif de carbone, expliquent synergiquement cette différence dans l'évolution des effets vitaux en isotopes du carbone et de l'oxygène.

Tous ces points soulèvent des questionnements pour les géologues, à savoir comment déconvoluer tous ces facteurs d'influence à partir de mesures isotopiques effectués sur des biominéraux fossiles ? Notamment, il convient de déterminer plus quantitativement le lien qui semble important entre le contexte  $\text{pCO}_2$  à une période géologique considérée sur la dynamique de croissance des coccolithophoridés et *in fine* sur l'intensité des effets vitaux. Pour commencer à y répondre, j'ai entrepris, avec l'aide d'un étudiant de Master à Oxford (Ian Chan), une large campagne de culture où *Emiliania huxleyi*, *Pleurochrysis placolithoides*, *Calcidiscus leptoporus*, *Coccolithus pelagicus* (et une diatomée dont je présente pas les résultats ici) ont été exposés à six conditions de  $\text{pCO}_2$  (280 à 1600 ppmV) et à pH et température constants (8,2 et 15 °C).

Comme pour la température, il existe une relation entre les isotopes du carbone et de l'oxygène et la dynamique de croissance et la taille des cellules qui sont unifiées via le *DCUt*. Cette étude ressort clairement que les effets vitaux sont maximaux aux  $\text{pCO}_2$  les plus faibles, mais qu'ils tendent à disparaître sous des  $\text{pCO}_2$  plus fortes en raison de la levée de la limitation en carbone des cellules [Fig. 22]. Cette observation est capitale pour comprendre l'origine des effets vitaux et utiliser les rapports isotopiques des coccolithes sédimentaires en paléocéanographie, y compris sur la fiabilité du *proxy*  $\delta^{18}\text{O}$  pour reconstruire les températures comme abordé pour le cas d'étude Toarcien présenté dans le premier chapitre de ce mémoire.

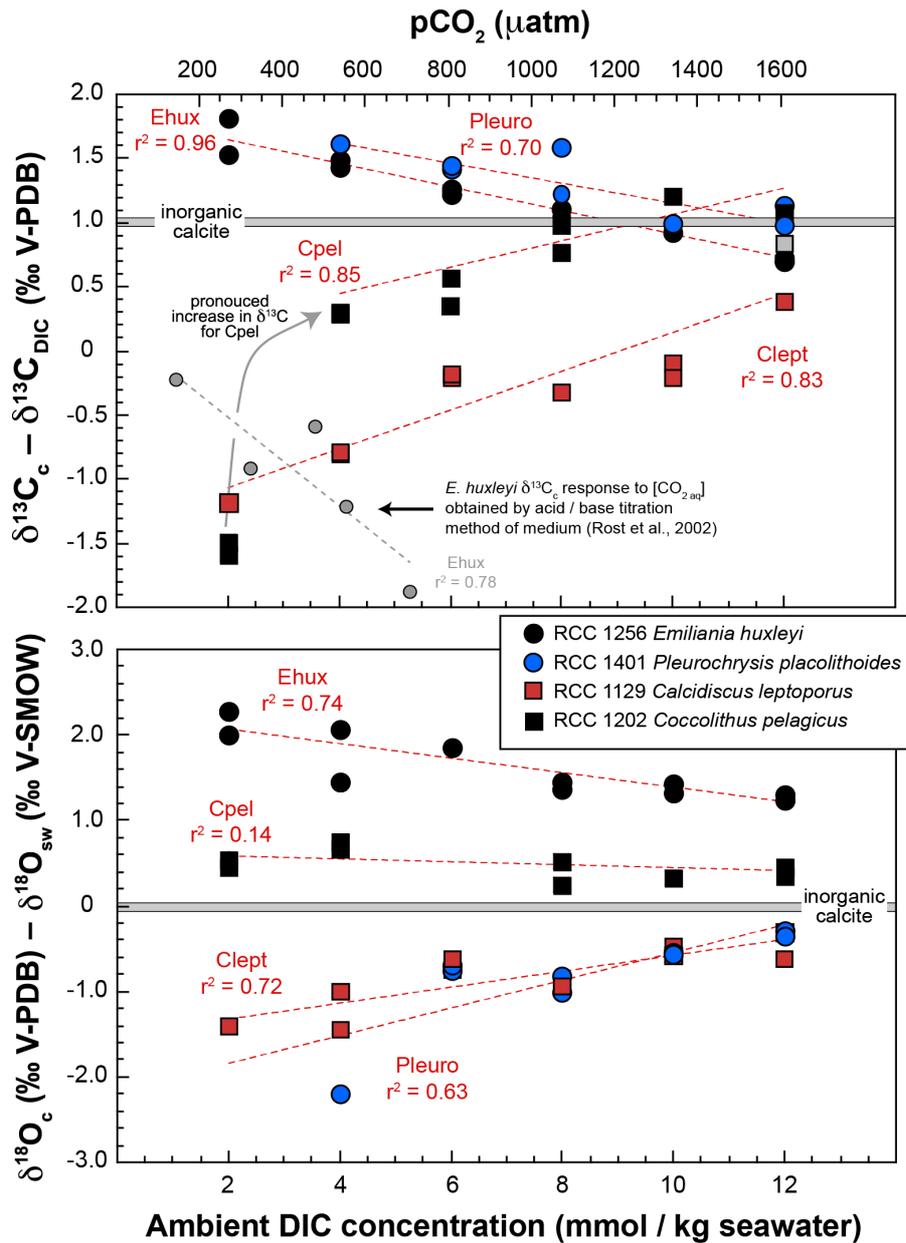


Figure 20 : Évolution des rapports isotopiques en carbone et en oxygène de la calcite des coccolithes en fonction du carbone inorganique dissout dans le milieu de culture. Figure de Hermoso et al. (2016a).

Bolton & Stoll (2013) ont mis en évidence à partir de données isotopiques de coccolithes cénozoïques une divergence des rapports  $\delta^{13}C$  entre les "gros" et "petits" coccolithes au cours du Miocène supérieur. Elles ont relié l'apparition de cet effet vital différentiel en carbone des coccolithes à la diminution des  $pCO_2$ . Sur le set de données en laboratoire présenté ici [Fig. 22], il apparaît que la grosse cellule *C. pelagicus* montre *in vitro* un saut de " $\delta^{13}C$ " tout à fait compatible avec les valeurs du Miocène moyen (375 – 575 ppm selon les estimations). Ces travaux et les perspectives qui en découlent offrent un cadre environnemental plus large pour contraindre les données climato-sensible (température,  $pCO_2$ ) recherchées en paléocéanographie et ouvrent la voie à l'utilisation de l'effet vital (différentiel) pour des reconstitutions de  $pCO_2$  comme ceci sera développé dans le chapitre III.

### III. 2. 4. Effet du pH du milieu de culture sur la composition isotopique des coccolithes

Outre la température et les concentrations en  $\text{CO}_2$  aq ambiantes, le pH de l'eau de mer est un paramètre important à reconstruire en paléocéanographie. Les rapports B/Ca et isotopes du bore  $\delta^{11}\text{B}$  de la calcite des biominéraux carbonatés représentent aujourd'hui un *proxy* en développement pour cette thématique qui est mis en œuvre chez les coraux et les foraminifères (Pearson *et al.*, 2009; Rollion-Bard *et al.*, 2011; Noireaux *et al.*, 2015; Foster & Rae, 2016). Une étude testant la possibilité d'utiliser les rapports B/Ca de coccolithes s'était relevée relativement non concluante (Stoll *et al.*, 2012). Des tests sur les coccolithes de cultures effectués en collaboration avec Johanna Noireaux à l'IPGP en 2014 se sont relevés également compliqués du fait des très faibles concentrations en bore dans la calcite des coccolithes. Le mode d'incorporation des ions borates vis-à-vis de la sélectivité des membranes entraîne certainement de très faibles B/Ca cytosoliques, alors que ce rapport est relativement fort chez les foraminifères du fait de la vacuolisation d'eau de mer et d'une biominéralisation moins biologiquement contrôlée.

Chez les eucaryotes unicellulaires photosynthétiques, des variations minimales du pH du cytosol sont utilisées comme un signal métabolique, notamment pour déclencher la photosynthèse (Taylor *et al.*, 2011, 2012). Dès lors, il est très improbable que les variations de pH que l'on peut imposer au milieu de culture soient retranscrites dans l'environnement intracellulaire et dans la vésicule de calcification. Je suis parvenu à acclimater et maintenir pendant des dizaines de générations des souches de *E. huxleyi*, *G. oceanica* et *C. pelagicus* ssp. *braarudii* à des pH de 7,4 à 9,0. De telles modifications du pH du milieu obtenues par l'ajout d'acide fort (HCl) et de base forte (NaOH) ont deux conséquences : changer la concentrations en protons  $\text{H}^+$  et la spéciation des espèces de DIC (notamment l'augmentation du  $\text{CO}_2$  aq en acidifiant). Sur ce dernier point, les études portant sur les effets de l'acidification océanique sur le phytoplancton semblent montrer une fertilisation et une augmentation de la productivité primaire avec la diminution des pH océaniques du fait d'une relaxation de la limitation en  $\text{CO}_2$  aq notamment (Bach *et al.*, 2011; Meyer & Riebesell, 2015). La calcification, en revanche, est négativement impactée dans ces conditions plus acides (Riebesell *et al.*, 2000; Doney *et al.*, 2009).

Je présente ici un dernier set d'expériences de cultures qui fait écho à la publication de Rickaby *et al.* (2010) sur *G. oceanica* et *C. pelagicus*, mais cette fois en gardant l'alcalinité constante tout en faisant varier le pH (température et autres conditions inchangées). Les résultats montrent de grandes variations, sous forme de courbes en cloche, des taux de divisions cellulaires en fonction du pH [Fig. 23]. Les optima sont différents pour les deux espèces : 7,9 pour *C. pelagicus* et 8,3 pour *G. oceanica*, et il est intéressant de souligner le fait que ces valeurs correspondent approximativement aux pH qui existaient dans la surface des océans au moment où les taxons sont apparus. Il existe de très grandes variations des  $\delta^{18}\text{O}$  de *G. oceanica* alors que la température est restée constante à 15 °C. De plus, ces variations ne suivent pas la prédiction théorique qui est fonction du partitionnement  $\text{CO}_2$  aq –  $\text{HCO}_3^-$  –  $\text{CO}_3^{2-}$  en solution, lui-même dépendant du pH (Zeebe, 2007; Watkins *et al.*, 2014). À l'inverse, les  $\delta^{18}\text{O}$  de *C. pelagicus* restent constants, dans la gamme de la référence de Kim & O'Neil (1997). Les courbes de  $\delta^{13}\text{C}$  évoluent de concert et maintiennent l'écart  $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{Goc-Cpel}}$  présenté précédemment pour des pH de 8,2 [Figs 16 & 18].

Mis à part plus les conditions correspondant aux pH les plus bas (7,4 et 7,6), il existe une très bonne corrélation entre les rapports isotopiques du carbone et de l'oxygène des coccolithes et les index *DCUt*, indiquant que la modulation de la dynamique de croissance et des effets vitaux répond à la quantité de ressource carbonée assimilable par les cellules. Sur la gamme 8,2 à 9,0, on retrouve une diminution des  $\delta^{18}\text{O}$  de *G. oceanica* qui serait compatible, dans la tendance, avec l'hypothèse formulée par Ziveri *et al.* (2012) d'un "Universal Carbonate Ion Effect" à partir d'observation en culture sur *Calcidiscus leptoporus* [Fig. 24]

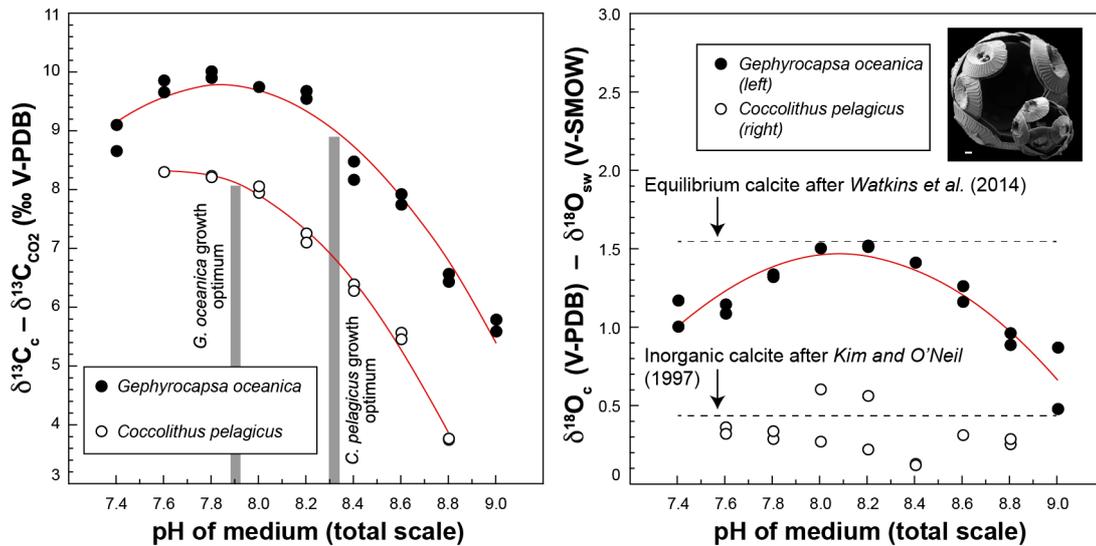


Figure 21 : Effet du pH du médium sur la composition isotopique en carbone et oxygène de la calcite des coccolithes de *Gephyrocapsa oceanica* RCC 1314 et *Coccolithus pelagicus* spp. *braarudii* RCC 1202. Figure de Hermoso (2015).

Aux pH 7,4 et 7,6, il existe un défi supplémentaire que la cellule à relever pour assurer son homéostasie et sa croissance. Si les concentrations en  $\text{CO}_{2\text{aq}}$  sont plus fortes par rapport aux conditions d'acclimatation des cellules (pH 8,2), les concentrations en ions  $\text{H}^+$  le sont aussi. La calcification est un phénomène qui libère des protons. Certains auteurs ont proposé que la calcification intracellulaire chez les coccolithophoridés était un CCM dans la mesure où la translocation de protons vers le milieu périplasmique augmentait localement les concentrations en  $\text{CO}_{2\text{aq}}$ , favorisant ainsi le flux diffusif de carbone vers la cellule (Monteiro *et al.*, 2016). Aux pH les plus faibles, les concentrations en  $\text{CO}_{2\text{aq}}$  sont maximales et pourtant, les taux de division cellulaire sont extrêmement bas dans le système dynamique que représente *G. oceanica*. Il est donc plausible que l'homéostasie vis-à-vis des  $\text{H}^+$  intracellulaire soient difficile à maintenir, et en conséquence, la physiologie et la croissance de la cellule contrariées. Ce ralentissement de la dynamique du pool interne a pour conséquence un système isotopique  $\text{H}_2\text{O} - \text{DIC}$  plus rééquilibré au moment de la calcification et donc des  $\delta^{18}\text{O}$  plus proches des conditions d'équilibre.

Le "carbonate ion effect" documenté chez les foraminifères planctoniques par Spero *et al.* (1997) et Zeebe (2007) rend compte qu'à pH plus élevé, la proportion relative de  $\text{CO}_3^{2-}$  augmente [Fig. 24]. La signature isotopique de l'oxygène de ce cation est la plus négative par rapport à celle de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_{2\text{aq}}$  et  $\text{HCO}_3^-$ . En conséquence, pour une température donnée, le  $\delta^{18}\text{O}$  des foraminifères et de la calcite à l'équilibre diminuent avec  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , et donc avec un pH qui augmente. Dans le cas des coccolithophoridés qui n'ont pas la faculté d'assimiler les ions  $\text{CO}_3^{2-}$ , j'ai proposé que cet effet était en réalité l'inverse de ce qui se passait chimiquement et isotopiquement chez les foraminifères. Les concentrations en  $\text{CO}_{2\text{aq}}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  étant négativement corrélées dans le milieu, aux plus forts pH, la nature du "carbonate ion effect" est donc une limitation exacerbée en carbone par les cellules. Il n'en demeure pas moins que la très forte pente pH/  $\delta^{18}\text{O}$  obtenue par Ziveri *et al.* (2012) pour *C. leptoporus* [Fig. 24] reste difficilement explicable, notamment du fait d'un mode opératoire pour obtenir  $[\text{CO}_3^{2-}]$ -cibles qui est différent des autres études.

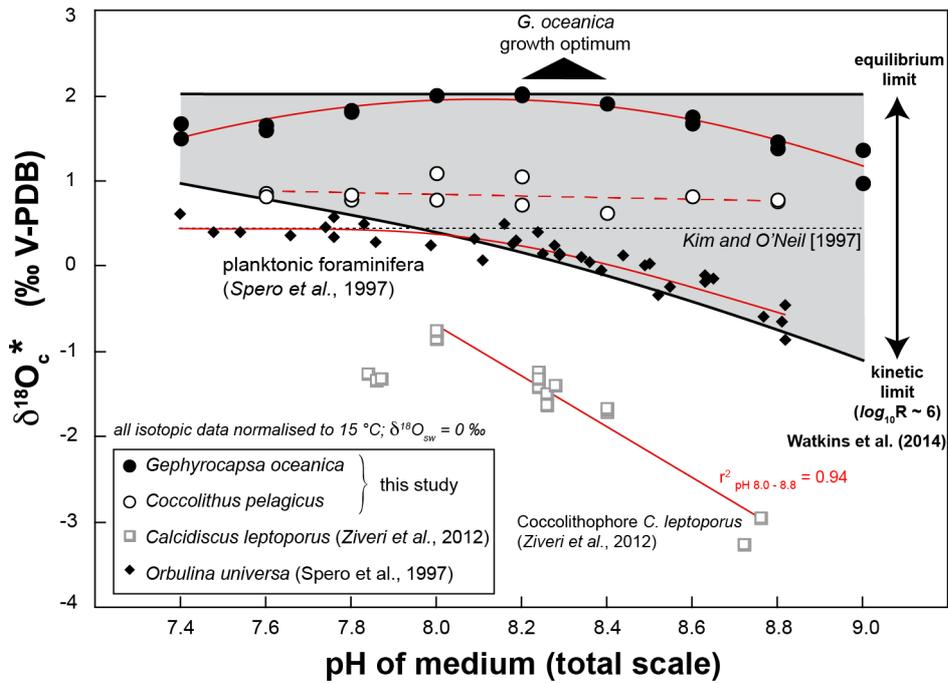


Figure 22 : Synthèse  $\delta^{18}\text{O}$  (normalisée à 15 °C) des données de calcite inorganique, de foraminifères et de coccolithes en fonction des conditions de pH. Figure de Hermoso (2015).

Pour des applications paléocéanographiques méso-cénozoïques, il conviendrait maintenant de mettre en œuvre des cultures dans lesquelles température,  $\text{pCO}_2$  et pH covarient, comme ceci est le cas dans l'environnement naturel. J'ai pris le parti jusqu'ici de séparer ces facteurs de contrôle pour identifier et quantifier leurs effets respectifs sur l'isotopie de la calcite des coccolithes. Réaliser de telles cultures dans lesquelles l'évolution de la morphométrie des biominéraux serait entreprise en parallèle permettrait une meilleure prise en compte, et une utilisation en termes de *proxy*, de l'effet vital dans le registre sédimentaire comme cela sera développé dans la troisième partie.

#### IV. Approche numérique

Un certain nombre de modèles numériques visant à contraindre quantitativement les effets vitaux en isotopes du carbone dans la calcite des coccolithes ont été publiés récemment (Bolton & Stoll, 2013; Holtz *et al.*, 2015; McClelland *et al.*, 2017). Dans le modèle de Bolton & Stoll (2013) qui s'appuie sur les données  $\delta^{13}\text{C}$  de cultures de *G. oceanica* et *C. pelagicus* générées par Rickaby *et al.* (2010) [Fig. 14], trois compartiments ont été envisagés (le cytosol, chloroplaste et la vésicule de calcification). Le système carbonaté a été résumé au  $\text{CO}_{2\text{aq}}$  et à  $\text{HCO}_3^-$ . Les flux de  $\text{CO}_{2\text{aq}}$  sont considérés comme passifs, alors qu'ils sont imposés comme actifs  $\text{HCO}_3^-$ . La perméabilité des membranes au DIC et l'activité des anhydrases carboniques imposées dans le modèle proviennent de données de diatomées. Enfin, le fractionnement des isotopes du carbone par la RubisCO a été choisi avec une valeur de  $-27\text{‰}$ . Ce modèle semble indiquer un mécanisme de transport actif de  $\text{HCO}_3^-$  vers le chloroplaste en cas de limitation de carbone au détriment de l'approvisionnement en DIC dans la vésicule de calcification, et cet effet sera plus grand dans les cellules de grandes tailles comme *C. pelagicus* (potentiellement plus limitées en carbone). Ainsi, l'écart isotopique  $\Delta\delta^{13}\text{C}$  entre cellules de petites et grandes tailles dépend des  $[\text{CO}_{2\text{aq}}]$  ambiantes, et tend à augmenter à faible  $\text{pCO}_2$ , rejoignant leurs observations dans l'enregistrement géologiques.

Le modèle numérique de Holtz *et al.* (2015) s'appuie quant à lui sur des données de *Emiliania huxleyi*. Un compartiment supplémentaire dans le chloroplaste (le pyrénoloïde) y a été ajouté par rapport au modèle précédent. Le système carbonaté est considéré cette fois dans son ensemble, ainsi que la prise en compte

des protons, notamment dans un antiport  $\text{HCO}_3^- / \text{H}^+$  entre le cytosol et la vésicule de calcification. Il ressort de ce modèle que l'ion  $\text{HCO}_3^-$  est utilisé pour compenser de faibles  $\text{pCO}_2$  ambiantes (*cf.* description des CCMs chez *E. huxleyi* explicités plus haut), alors que si les conditions sont non limitantes, la croissance de la cellule se fait à partir de la diffusion passive de  $\text{CO}_2$  aq.

À partir des données multi-espèces présentées en Fig. 22 un autre set de données 0,5 à 12 mmol DIC  $\text{kg}_{\text{sw}}^{-1}$  sur *G. oceanica* que je n'avais pas encore publiées, et d'autres que Harry McClelland (ancien doctorant à Oxford) a également produit dans la cadre de sa thèse, nous avons établi une nouvelle approche de modélisation des isotopes du carbone dans la matière organique et la calcite des coccolithophoridés (McClelland *et al.*, 2017). Cette approche avait pour but d'unifier toutes les typologies isotopiques de coccolithes, et notamment d'envisager les espèces du "groupe léger" comme *C. leptopus* et sur des  $\text{pCO}_2$  compatible avec les valeurs cénozoïques. L'utilisation de l'index  $DCUt$  permettait déjà de comprendre que l'intensité de l'effet vital dépendait du rapport utilisation/apport de carbone dans la cellule, mais délaissant certains aspects biogéochimiques comme les rapports PIC/POC. Je dois dire que l'approche numérique ne faisait pas partie de ma culture scientifique, sans doute à tort, et que je me suis laissé convaincre de la puissance de ce code parce que j'étais convaincu que la paramétrisation des données de cultures étaient adéquate, et que les premiers résultats étaient très encourageants, à la fois le comportement isotopique différent entre espèces, et l'évolution de l'intensité des effets vitaux en fonction des concentrations en  $\text{CO}_2$  aq, des rapports PIC/POC, et de la taille et vitesse de division des cellules.

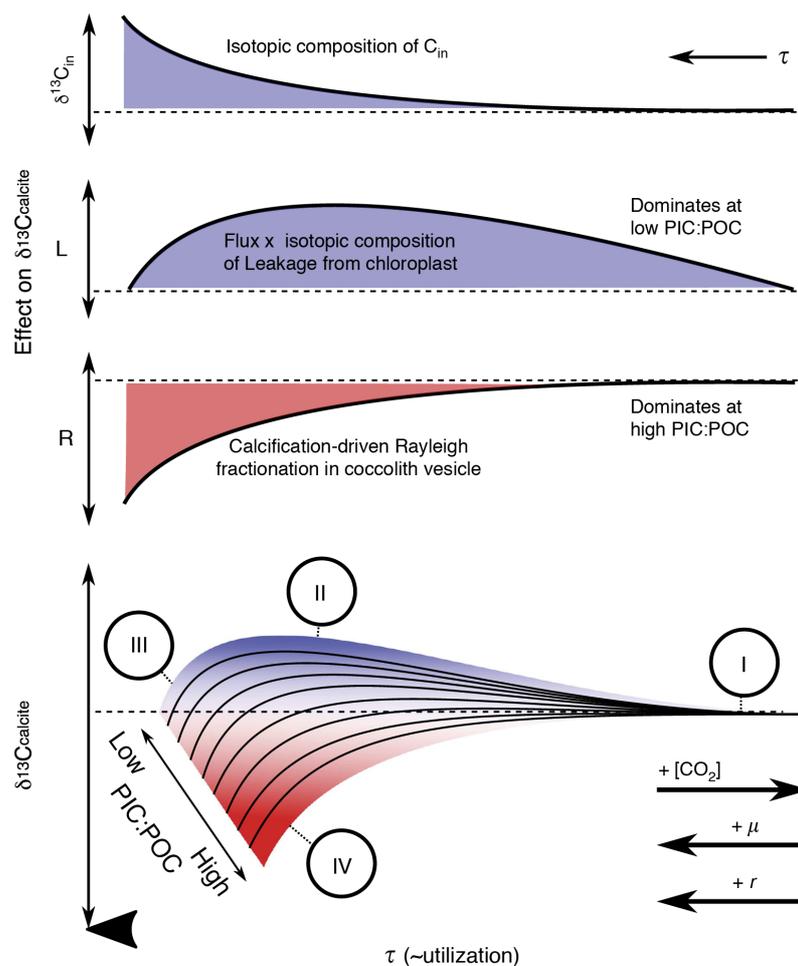


Figure 23 : Résultat de la modélisation de l'effet vital isotopique en carbone des coccolithes. Figure de McClelland *et al.* (2017).

Ce modèle impose que :

- i) Le flux entrant de DIC est d'autant plus lourd isotopiquement que l'utilisation de ce pool dans la cellule est forte (donc le  $DCU_t$  élevé).
- ii) Le fuite de DIC du chloroplaste correspond à un pool d'autant plus lourd isotopiquement que l'utilisation est forte.
- iii) La calcification appauvrit le pool de DIC restant en  $^{13}\text{C}$  et entraîne un phénomène de distillation de Rayleigh au sein de la vésicule de calcification.

En résumé, la Fig. 25 montre que le  $\delta^{13}\text{C}$  de la calcite des coccolithes est d'autant plus élevé que le rapport PIC/POC des cellules est faible (cas de *E. huxleyi* et *G. oceanica* notamment), mais que ce contrôle de premier ordre est ensuite modulé par le degré d'utilisation du pool interne de carbone dans la cellule (noté  $\tau$ ). Dans les données de culture présentées en Fig. 22, le fait que le "groupe lourd" en carbone voit ses  $\delta^{13}\text{C}$  diminuer en augmentant les  $p\text{CO}_2$ , alors que pour le "groupe léger", les  $\delta^{13}\text{C}$  augmentent s'explique dès lors par la prédominance des phénomènes *ii* et *iii* sur la composition isotopique de la calcite, respectivement.

Pour les isotopes de l'oxygène, les constantes d'équilibre des réactions successives dans le système sont bien moins contraintes et quantifiées que pour les isotopes du carbone. Ainsi, il reste très difficile de mettre en œuvre une approche comparable pour expliciter et formaliser les effets vitaux en oxygène des coccolithes. Une telle approche est en cours néanmoins (Aloisi, *in prep*).

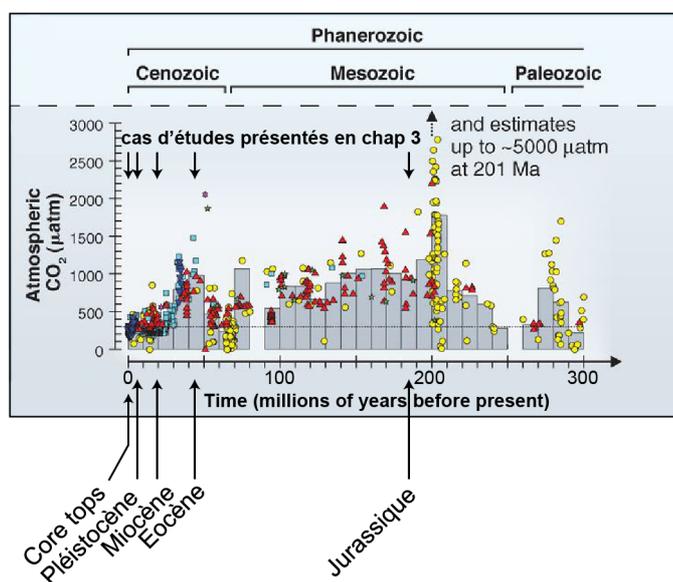
## Conclusion

Les paramètres "physiologiques" des coccolithophoridés responsables des effets vitaux des coccolithes sont en réalité relativement simple, et ne proviennent pas d'une expression génétique spécifique. Ainsi, deux cellules de taille identique, avec la même allocation relative du carbone dans la calcite et la matière organique, et le même coefficient de fractionnement  $\epsilon_p$  par la RubisCO peuvent produire des coccolithes avec des compositions isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  similaires. En revanche, deux morphotypes d'une même espèce peuvent différer si les paramètres précités sont différents, c'est notamment le cas pour *Emiliania huxleyi*, espèce pour laquelle s'ajoute l'expression possible de CCMs. Il est capital d'aborder le problème de l'effet vital en paléocéanographie dans un tel contexte "paléophysiologique" qui tient en premier lieu des pressions partielles en  $\text{CO}_2$  et des tailles des cellules.

### Chapitre III : Du laboratoire à l'enregistrement géologique : paléo effets vitaux

Les données isotopiques de culture présentées dans le chapitre précédent peuvent être considérées comme robustes, notamment au vu leur très bonne reproductibilité (entre répliques) et leur cohérence avec l'approche sédimentaire et numérique. La modélisation montre que l'empreinte biologique sur la composition de biominéraux produits intracellulairement relève de paramètres physiologiques relativement simples dont certains sont mesurables dans l'enregistrement fossile (taille des cellules) et dont d'autres doivent être estimés (vitesse de division et rapports PIC/POC). Ce point répond à une préoccupation légitime lorsqu'il s'agit de transposer des données obtenues au laboratoire sur des espèces actuelles à des espèces anciennes, même phylogénétiquement liées (problème de l'Actualisme). Les coccolithes formant les sédiments pélagiques correspondent à un mélange polyspécifique, et même les spécimens d'une même espèce correspondent à un mélange de populations formées de sous-espèces et de morphoespèces. Des pistes pour compléter les données de culture présentées dans le chapitre II à des fins géologiques seront données en perspectives de ce mémoire, mais il est d'ores-et-déjà possible d'exploiter les données existantes pour améliorer les reconstitutions paléoenvironnementales faites à partir de la géochimie des coccolithes sédimentaires.

La technique de microséparation "Minoletti" (Minoletti, 2001; Minoletti *et al.*, 2009) permet de séparer les coccolithes par gamme de taille dans différentes microfactions. Elle permet notamment d'exclure les particules non-cible des analyses comme les débris de foraminifères et les "micarbs" (particules microcristallines inframicrométriques d'origine indéterminées). Hormis pour l'exemple Pléistocène, tous les cas d'études présentés ci-dessous [Fig. 26] ont été rendus possibles grâce à l'application de cette technique, avec parfois des phases de sur-purification nécessaires par rapport au protocole tel qu'il est publié.



*Figure 24 : Position stratigraphique et contexte pCO<sub>2</sub> des cas d'études présentés dans ce chapitre de l'intervalle le plus récent au plus ancien. Figure modifiée de Honisch et al. (2012).*

Ce chapitre confronte les données de cultures et l'enregistrement géochimique des coccolithes en environnement naturel avec une calibration température /  $\delta^{18}\text{O}$  à partir de coccolithes microséparés de sédiments océaniques de surface "core tops" – données qui proviennent de la thèse de Yaël Candelier à l'UPMC (Candelier, 2013; Candelier *et al.*, 2013; Hermoso *et al.*, 2015).

Ensuite, je reprendrai l'étude de Anderson & Steinmetz (1981) sur l'enregistrement géochimique des coccolithes au travers des treize derniers cycles glaciaires / interglaciaires en tentant d'expliquer la source de la très grande amplitude isotopique des cycles par rapport aux foraminifères (*cf.* chapitre II, section II.1).

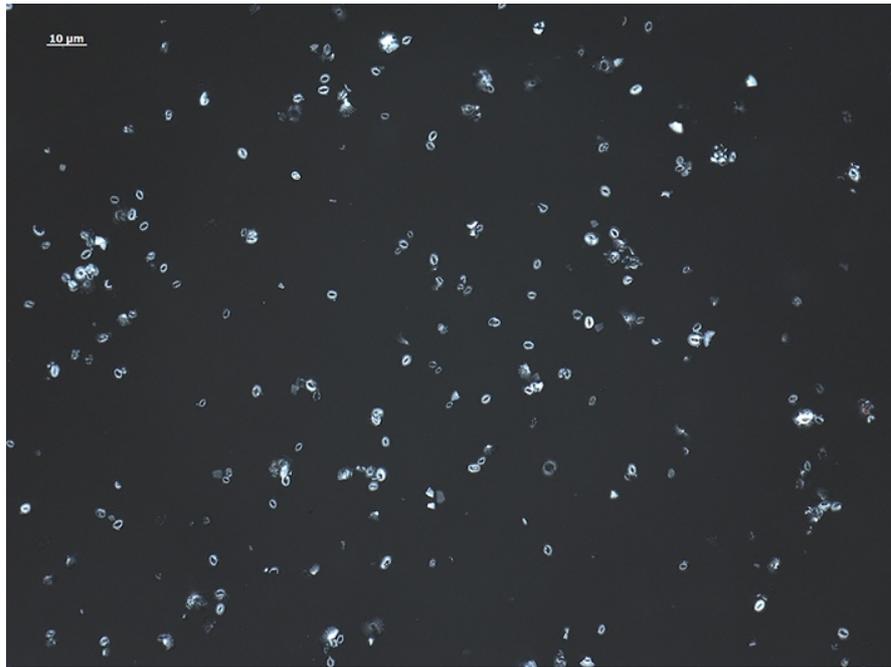
J'illustrerai au travers de l'étude isotopique combinée foraminifères / coccolithes comment l'effet vital de ces derniers biominéraux peut apporter de nouveaux arguments paléoenvironnementaux pour la compréhension de la transition climatique du Miocène moyen (15 – 17 Ma).

Un cas d'étude paléogène qui provient du travail de thèse de Maxime Tremblin à l'UPMC illustrera l'intérêt de l'archive "coccolithe" dans un contexte climatique *greenhouse* au cours duquel l'état de préservation des foraminifères planctoniques n'est pas disponible. Je présenterai uniquement la démarche biogéochimique mise en œuvre découlant des éléments présentés dans la chapitre II de ce mémoire, et pas les implications paléocéanographiques de cette étude pour la mise en place de la glaciation antarctique à la limite Éocène–Oligocène (~34 Ma) ; ces derniers aspects peuvent être lus dans Tremblin *et al.* (2016) – publication en Annexe.

### **I. Calibration *core top* des effets vitaux en oxygène des coccolithes**

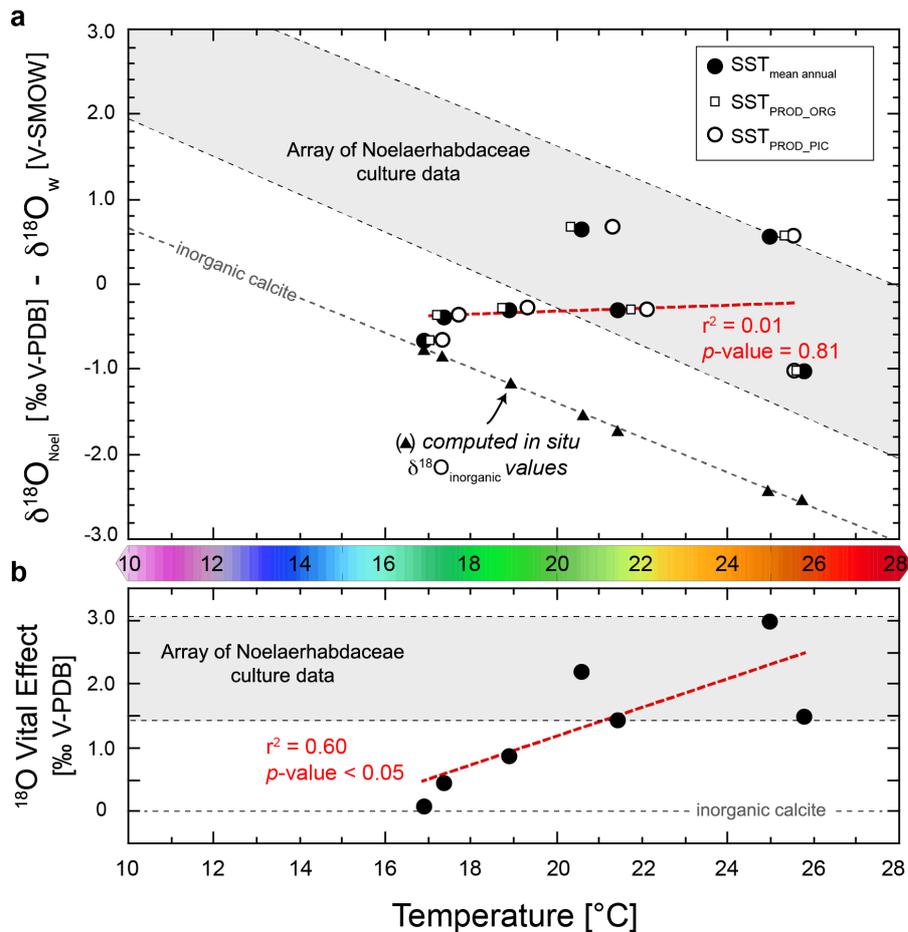
En cultures en laboratoire, les températures et les compositions  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau (médium) à partir desquelles les cellules ont calcifié sont accessibles avec des incertitudes très faibles pour les calibrations. Dans l'environnement naturel, cette approche reste possible, mais avec des paramètres moins bien contraints tenant à la profondeur de calcification, la saisonnalité et au krigeage des données océanographiques *in situ* (*Ocean World Atlas*) des sites d'études. Si les sédiments de surface ont des âges inférieurs à 6 000 ans (datation  $^{14}\text{C}$ ), il est possible de considérer, au moins au premier ordre, que les températures et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  au moment de la formation des coccolithes étaient relativement identiques aux mesures actuelles. Cette approximation n'est pas faisable pour les  $\delta^{13}\text{C}$  du DIC du fait de l'invasion de  $^{12}\text{CO}_2$  anthropogénique dans les eaux océaniques de surface (effet Suess).

Un bon accord sur la thermodépendance des rapports isotopiques en oxygène entre les données de cultures et de core tops pour le coccolithophoridé *Calcidiscus leptoporus* et le dinoflagellé calcaire *Thoracosphaera heimii* avaient été obtenus (Candelier *et al.*, 2013; Minoletti *et al.*, 2014), et sur lequel je ne reviens pas ici. En revanche, les fractions plus fines dans lesquelles il a été possible de concentrer des coccolithes de la famille Noelaerhabdaceae comme *Gephyrocapsa* sp. et *E. huxleyi* ("groupe lourd" en culture) n'ont pas montré de relation entre leurs signatures isotopiques en oxygène et les températures de calcification (en tenant compte pour chaque cas de la composition isotopique de l'eau de mer) [Fig. 28].



*Figure 25 : Microphotographie en lumière analysée en polarisation circulaire d'une fraction à coccolithes de la famille Noelaerhabdaceae obtenu à partir d'un échantillon de core top de l'Océan Atlantique. Figure de Candelier (2013) in Hermoso et al. (2015).*

Aucun biais venant de la pureté des fractions, la profondeur de calcification, et une possible saisonnalité de la production ne peut expliquer ni cette absence de corrélation, ni la composition isotopique de la calcite des coccolithes (détails dans Hermoso *et al.*, 2015 - publication en Annexe). La dynamique de croissance relativement rapide des coccolithophoridés de la famille Noelaerhabdaceae par rapport à *C. leptoporus*, notamment, a été une piste dans notre réflexion sur ce problème biogéochimique. En exprimant l'effet vital en oxygène des coccolithes, on s'aperçoit qu'il reste une relation statistiquement forte avec la température, alors que ce paramètre est censé être pris en compte et annulé par le calcul de l'effet vital par la soustraction de la composition de la calcite inorganique. Il a été possible de tester toute une série de paramètres disponibles dans *OceanDataView* pouvant potentiellement influencer la croissance des cellules comme la concentration en macro et micro- nutriments, l'alcalinité, les teneurs en DIC et le pH, et aucun de ceux-ci, hormis la température, n'a montré de relation avec l'effet vital des coccolithes [Fig. 28].



**Figure 26 :** (a) Composition isotopique en oxygène de coccolithes (majoritairement *Gephyrocapsa* sp. en masse) en fonction de la température de la mixed layer. "SST mean annual" : température moyennée sur l'année ; "SST prod\_ORG" : température pondérée de la production mensuelle de chlorophylle a ; "SST prod\_PIC" : température pondérée de la production mensuelle de calcite. "Inorganic calcite" : équation de Kim & O'Neil (1997). Les sites n'analyses proviennent principalement d'Atlantique Nord. (b) Effets vitaux en oxygène (différence entre ronds noirs et triangles du panneau a) des coccolithes et qui semblent montrer une dépendance résiduelle à la température. Figure de Hermoso et al. (2015).

Dans le cadre du programme GEOTRACES, un doctorant à Oxford, Tom Browning, travaillait au même moment que je reprenais cette étude *core tops* sur la photophysologie du phytoplancton océanique. Il a été en mesure de calculer pour chaque site d'étude l'irradiance lumineuse (*photosynthetically active radiation* ; PAR) dans la *mixed layer*. Le calcul est relativement complexe et nécessite d'accéder aux bases de données de la NASA car ce paramètre n'est pas disponible dans ODV. De plus, le calcul fait intervenir un coefficient d'atténuation qui dépend de la charge particulaire dans la colonne d'eau. Une excellente corrélation entre PAR et l'effet vital en oxygène et en carbone des coccolithes a pu ainsi être mise en évidence [Fig. 29]. Le fait qu'il existe un contrôle par la température et l'irradiance ( $r^2 = 0,60$  et  $0,91$ , respectivement) s'explique par la covariation latitudinale de ces deux paramètres à la surface des océans. Les PARs appliqués en culture sont moindres que ceux dans la zone photique, notamment en domaine de gyre où l'atténuation de l'énergie lumineuse au travers de la zone mésopélagique est faible. La corrélation  $\delta^{18}\text{O} / \delta^{13}\text{C}$  obtenue ici et dans les expériences de cultures confirme un signal biogéochimique primaire qui s'explique par la modulation de la vitesse de croissance et de l'intensité du  $^{18}\text{O}$  excess et de la distillation de Rayleigh en  $^{13}\text{C}$  du pool de DIC au moment de la calcification.

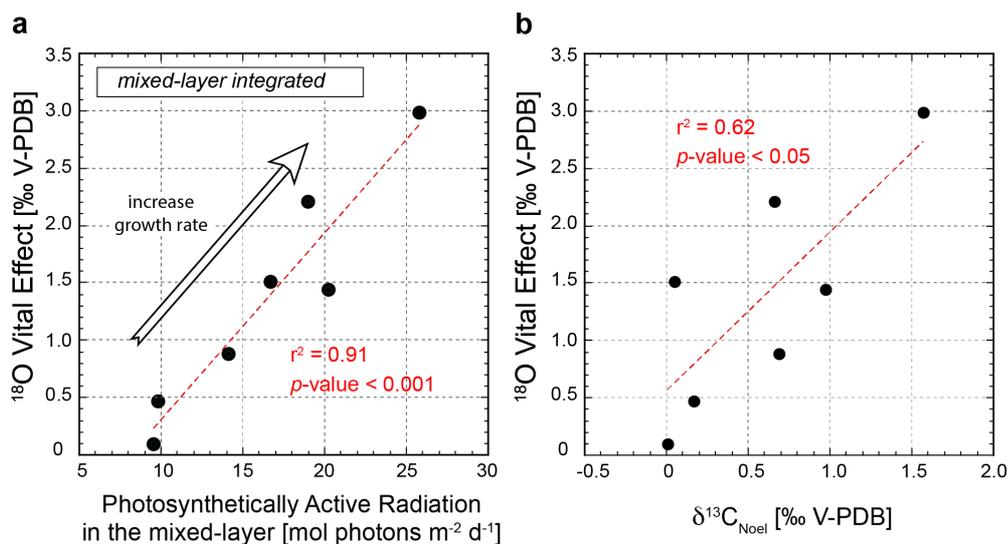


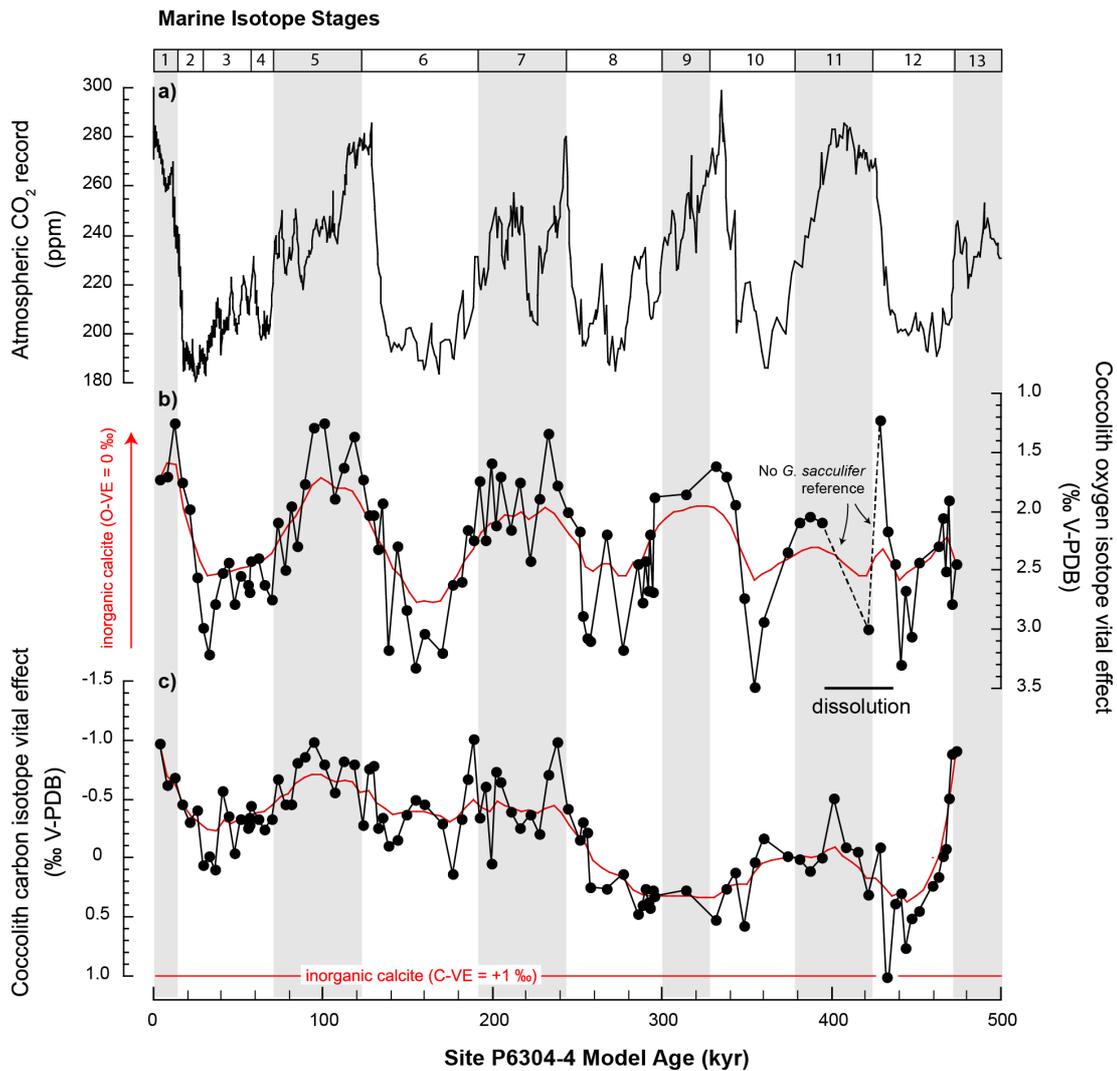
Figure 27 : (a) Relation entre l'intensité de l'effet vital en oxygène des coccolithes de core tops avec l'irradiance reçue dans la mixed layer. (b) Relation entre effet vital en oxygène et composition isotopique en carbone des coccolithes. Figure de Hermoso *et al.* (2015).

Nous avons pu montrer qu'en environnement naturel, la dynamique de croissance très rapide des algues pouvait considérablement compliquer l'enregistrement isotopique des coccolithes avec des implications importantes pour les *proxies* isotopiques classiquement utilisés en paléocéanographie. Si ce résultat peut paraître très négatif, il a été à la base d'une nouvelle approche exploitant l'effet vital, contrasté entre espèces, visant à dériver de nouvelles conditions paléoenvironnementales que je développe dans mes projets de recherche en cours et que j'illustre au travers des cas d'études anciens suivants.

## II. Co-enregistrement des température et $\text{pCO}_2$ dans la composition isotopique des coccolithes

L'effet vital des coccolithes peut se quantifier dans l'enregistrement fossile en estimant que la calcite des foraminifères représente une référence inorganique. Cette approximation peut bénéficier des travaux biogéochimiques sur les foraminifères qui documentent des écarts  $\delta^{18}\text{O}_{\text{foram-inorg}}$  (et  $\delta^{13}\text{C}$ ) pour un certain nombre d'espèces (Spero *et al.*, 2003).

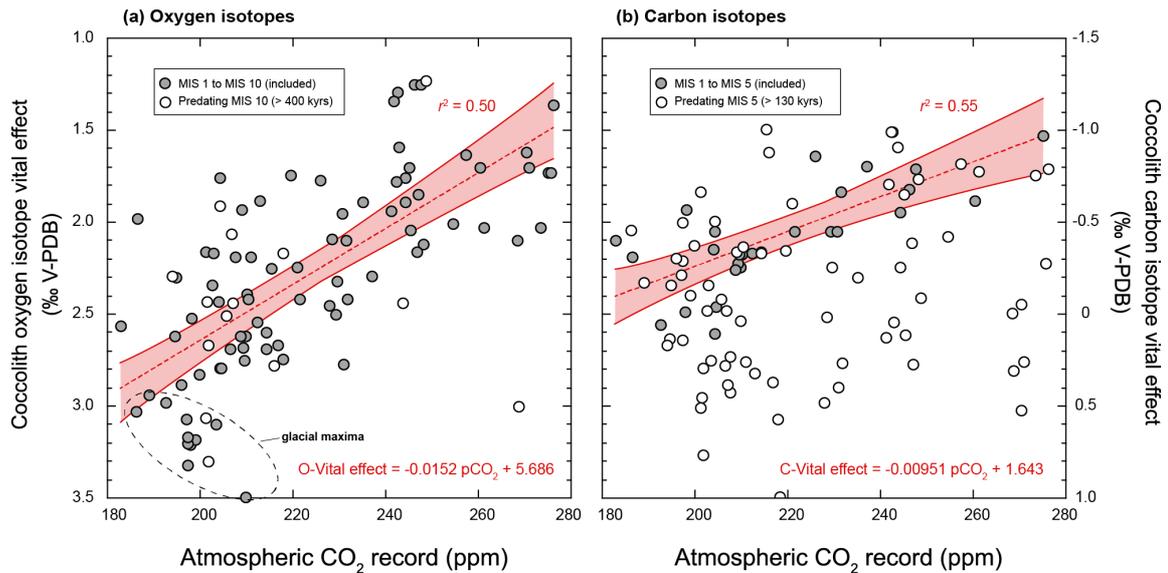
Au travers des variations climatiques glaciaires / interglaciaires de la Mer des Caraïbes [Fig. 12], les changements de compositions isotopiques en oxygène des foraminifères planctoniques *G. sacculifer* (site P6304) et *G. ruber* (site ODP 999) reflètent plus ou moins fidèlement les variations conjuguées de température et de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  avec des coefficients de fractionnement biologique  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  de l'ordre de 0,8‰ et nuls, respectivement (Spero & Lea, 1993; Bemis *et al.*, 1998). Il est dès lors possible de quantifier comment l'effet vital des coccolithes a évolué au travers de ces périodes de climats contrastés [Fig. 30]. Pendant les périodes interglaciaires, les effets vitaux sont minimums (de l'ordre de 1‰), en ligne avec les données de culture pour *G. oceanica* où les  $\text{pCO}_2$  n'ont pas été amendées. En revanche, pendant les périodes glaciaires, l'effet vital est largement exacerbé, triplant pour les isotopes de l'oxygène. Aux basses latitudes, les variations de température et d'irradiance entre les cycles glaciaires / interglaciaires sont relativement modestes. Un paramètre environnemental et qui caractérise ces cyclicités climatiques est la concentration du  $\text{CO}_2$  atmosphérique. Il existe une relation entre les contrastes de  $\text{pCO}_2$  et des effets vitaux entre les périodes glaciaires et interglaciaires, laissant penser à un enregistrement combiné température- $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}-\text{pCO}_2$  dans la composition isotopique de calcite des coccolithes, comme cela a été établi en culture (*cf.* chapitre II). Par rapport aux conditions géologiques avec des  $\text{pCO}_2$  plus fortes qu'actuellement, les effets vitaux en culture et *core tops* sont très exprimés du fait de la limitation en carbone pour la croissance des cellules. Durant les périodes glaciaires où les  $\text{pCO}_2$  étaient encore plus basses qu'actuellement ( $\Delta\text{pCO}_2 \sim 100$  ppm), les paléo-effets vitaux ont donc été davantage prononcés.



*Figure 28 :* Comparaison des tendances de  $p\text{CO}_2$  et des effets vitaux en oxygène et en carbone des coccolithes au cours du dernier demi million d'années en Mer des Caraïbes. Les effets vitaux des coccolithes sont estimés par la différence entre leurs compositions isotopiques et celles des foraminifères de l'espèce *G. sacculifer* avec un coefficient de correction de 0,8‰ VPDB. Figure de Hermoso (2016).

Plus quantitativement, il existe des corrélations statistiques relativement bonnes ( $p$ -values  $< 0,005$ ) entre  $p\text{CO}_2$  atmosphériques et intensités des effets vitaux des coccolithes [Fig. 31]. Ceci implique que dans ce cas d'étude encore, les  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{13}\text{C}$  des coccolithes sont eux positivement corrélés. Pour les isotopes du carbone, il y a une perte du signal avant d'interstade 5, probablement liée à une relai nannofloristique au sein des coccolithes du genre *Gephyrocapsa* qui se caractérise par un changement de taille des cellules à ce niveau (Steinmetz & Anderson, 1984).

Il est à noter que les coccolithes des Maxima Glaciaires ont des effets vitaux encore plus exacerbés par rapport à la tendance globale avec les  $p\text{CO}_2$  [Fig. 31]. Ceci peut avoir comme cause les plus fort pH et concentration en ions  $\text{CO}_3^{2-}$  de l'eau de mer pendant les stades glaciaires – ces paramètres influençant les échanges de  $\text{CO}_2$  entre l'atmosphère et l'océan de surface (Sanyal *et al.*, 1995; Foster, 2008; Omta *et al.*, 2013).



**Figure 29** : Anti-corrélation entre  $p\text{CO}_2$  atmosphériques et effets vitaux en oxygène et en carbone des coccolithes au cours de treize derniers cycles glaciaires / interglaciaires du Pléistocène. Figure de Hermoso (2016).

Cet exercice de réinterprétation de données "historiques" participe à mieux comprendre les modalités biogéochimiques et paléocéanographiques de l'enregistrement des climats anciens dans la géochimie des coccolithes. Toutefois, je précise ici tout de même que les auteurs à l'époque n'avaient pas à leur disposition les courbes  $p\text{CO}_2$  atmosphériques principalement issues des glaces de Vostok (Petit *et al.*, 1999), et ainsi n'ont pas eu l'opportunité de replacer leurs données dans un contexte environnemental plus large. Il apparaît donc que les coccolithes enregistrent les variations de température comme les autres biominéraux, mais que la disponibilité de carbone pour la photosynthèse et la calcification des coccolithophoridés superpose un signal variable d'amplitude considérable sur le *proxy*  $\delta^{18}\text{O}$  de température. À l'échelle globale,  $p\text{CO}_2$  et température (et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ ) étant liés, il s'agit d'une coalescence de signaux en phase qui, chacun, contribue à la composition isotopique finale et mesurée des coccolithes.

Comme pour le cas d'étude précédant portant sur l'analyse des *core tops*, une des implications de cette étude est de montrer qu'en mettant en œuvre une démarche inverse dans laquelle les  $p\text{CO}_2$  ne sont pas aussi bien contraintes, des mesures isotopiques couplées foraminifères/coccolithes ont le potentiel de documenter les concentrations géologiques de  $\text{CO}_2$ .

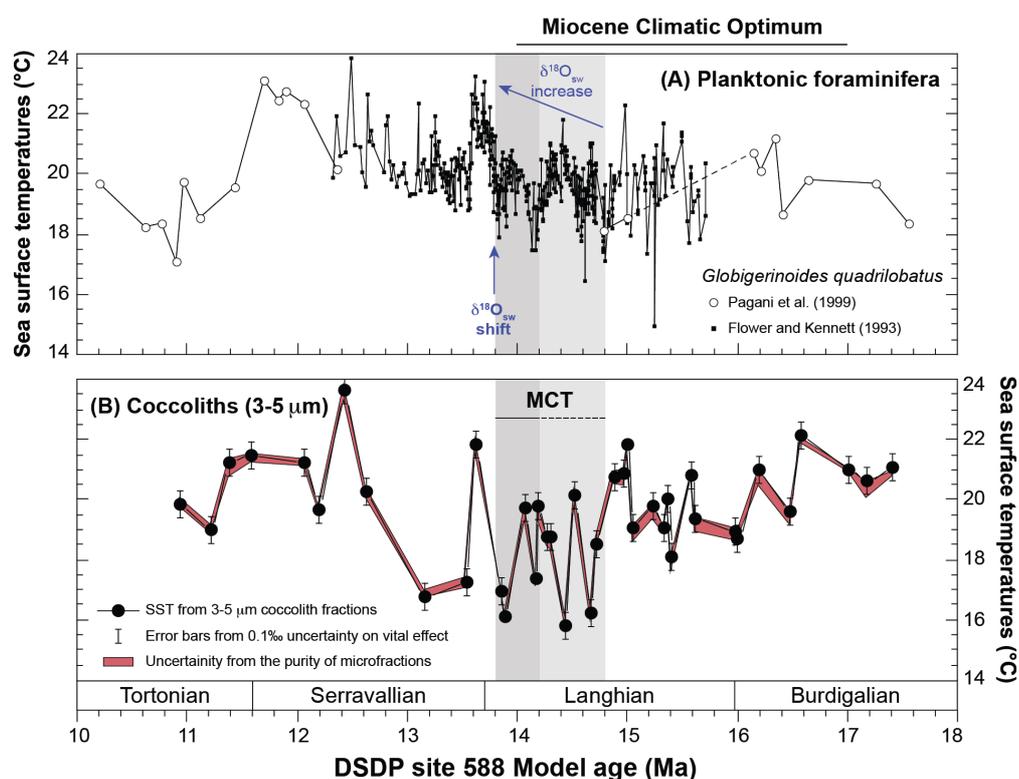
## II. Limitation différentielle en carbone des coccolithophoridés : *proxy* de $p\text{CO}_2$ au Miocène

Le Miocène est une période intéressante pour l'application des *proxies* paléocéanographiques, car les foraminifères et les coccolithes peuvent pour la majorité des espèces être reliés à des formes actuelles. Des données de  $p\text{CO}_2$  par l'outil  $\varepsilon^{13}\text{C}$  des alcénones et de pH de l'eau de mer par les  $\delta^{11}\text{B}$  sont relativement bien documentées. Il s'agit donc d'une période assez bien contrainte pour les variations climatiques à cette époque, avec notamment avec une chute des  $p\text{CO}_2$ , un refroidissement et la mise glace des pôles. Le Miocène correspond à l'une des fenêtres temporelles de transition dans l'histoire Cénozoïque de la Terre avec un à-coup brutal vers des conditions de type *icehouse* (*Miocene Climatic Transition*).

Je présente des données isotopiques sur microfractions provenant de sédiments de la Mer de Tasmanie (DSDP 588) datés entre 18 et 10 Ma. Des analyses isotopiques préalables sur foraminifères planctoniques avaient été effectuées à haute résolution temporelle sur ce site (Flower & Kennett, 1993). Ainsi il est possible de quantifier les paléo effets vitaux des coccolithes, ainsi que des effets vitaux différentiels entre coccolithes de tailles différentes.

La référence foraminifère *Globigerinoides quadrilobatus* permet notamment de tester les effets vitaux en oxygène en contraignant *a priori* les variations de température et  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau de mer. Des fractions très enrichies en coccolithes ont été obtenues notamment dans la gamme 2–5  $\mu\text{m}$  et 5–8  $\mu\text{m}$ . Certains niveaux ont été traités par un étudiant en Master d'Oxford, Samuel Hirst, en 2015. Dans les fractions plus grossières, il existe une abondance relative forte de nannolithes en formes d'étoiles *Discoaster* sp. pour lesquels aucune information biogéochimique n'existe (taille des cellules, direction et intensité des effets vitaux par rapport à l'équilibre). Les fractions 2–5  $\mu\text{m}$  correspondent à plus de 90 wt% à des assemblages de *Reticulofenestra* sp. (taxon "ancêtre" de *G. oceanica* et de *E. huxleyi*). Les fractions 5–8  $\mu\text{m}$  sont plus polyspécifiques avec un mélange de coccolithes des *Calcidiscus* sp. et de *Coccolithus* sp..

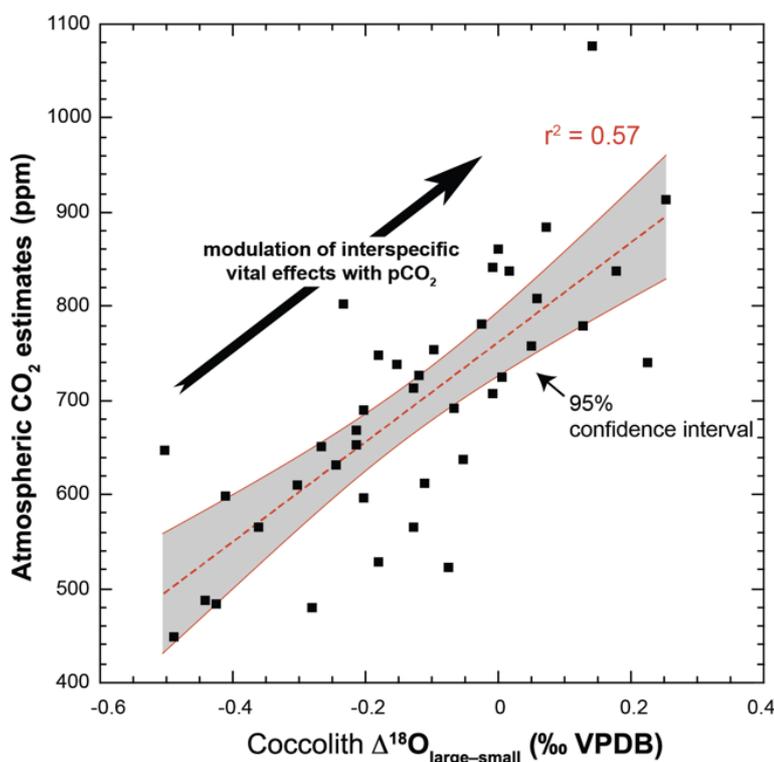
Les données de culture pour *Gephyrocapsa oceanica* montrent des  $\delta^{18}\text{O}$  invariants avec les  $\text{pCO}_2$ , le taux de division cellulaire et les rapports PIC/POC de cellules. La variabilité des effets vitaux est relativement restreinte avec une valeur de  $+0,8 \pm 0,1\text{‰}$ . En appliquant ce coefficient de l'effet vital aux *Reticulofenestra* sp. miocènes qui présentent des tailles comparables à *G. oceanica*, on obtient des températures proches de celles déduites des foraminifères *G. quadrilobatus* [Fig. 32]. Cette bonne concordance plaide pour une approche et un traitement correct des paléo effets vitaux.



*Figure 30.* Comparaison des températures océaniques de surface au cours du Miocène en Mer de Tasmanie déduites des compositions isotopiques en oxygène des foraminifères planctoniques et des coccolithes.

Le même traitement des compositions isotopiques en oxygène des plus gros coccolithes donnerait des températures incohérentes, 4 °C plus froides que par les données de foraminifères. Ceci indique un effet vital différentiel entre coccolithes de tailles différentes qui peut s'expliquer par le fait que les grosses cellules ont une limitation en carbone plus forte que les petites cellules, en accord avec les données de culture. En exprimant cet effet vital différentiel avec des estimations de  $\text{pCO}_2$  obtenus par les isotopes du carbone (démarche explicitée dans le cas d'étude de la limite Éocène–Oligocène suivant), on observe une relation statistiquement bonne ( $r^2 = 0,57$ ) entre ces deux paramètres [Fig. 33]. Plus les  $\text{pCO}_2$  sont basses,

plus l'effet vital des cellules de grosses tailles est fort en formant l'hypothèse que celui des petites cellules ne varient pas (concordance *Reticulofenestra* sp. / foraminifères).



*Figure 31 : Relation entre effet vital différentiel en oxygène entre gros et petits coccolithes et les pCO<sub>2</sub> estimées par les mesures Δ<sup>13</sup>C des coccolithes. Miocène moyen, site DSDP 588 (Mer de Tasmanie).*

Les données de ce travail indiquent l'existence d'effets vitaux en oxygène et en carbone au Miocène moyen, c'est-à-dire plusieurs millions d'années en avance du seuil d'expression de ce phénomène biogéochimique ("Late Miocene Threshold") proposé par Bolton & Stoll (2013). Ce cas d'étude montre le potentiel de la géochimie des coccolithes en paléocéanographie, et comment l'approche actualise des données de culture peut néanmoins s'appliquer aux données sédimentaires. Comme pour l'étude du Pléistocène, il existe une composante pCO<sub>2</sub> dans l'enregistrement isotopique en oxygène des coccolithes. Celle-ci est d'autant plus forte que les cellules sont grosses et les pCO<sub>2</sub> faible.

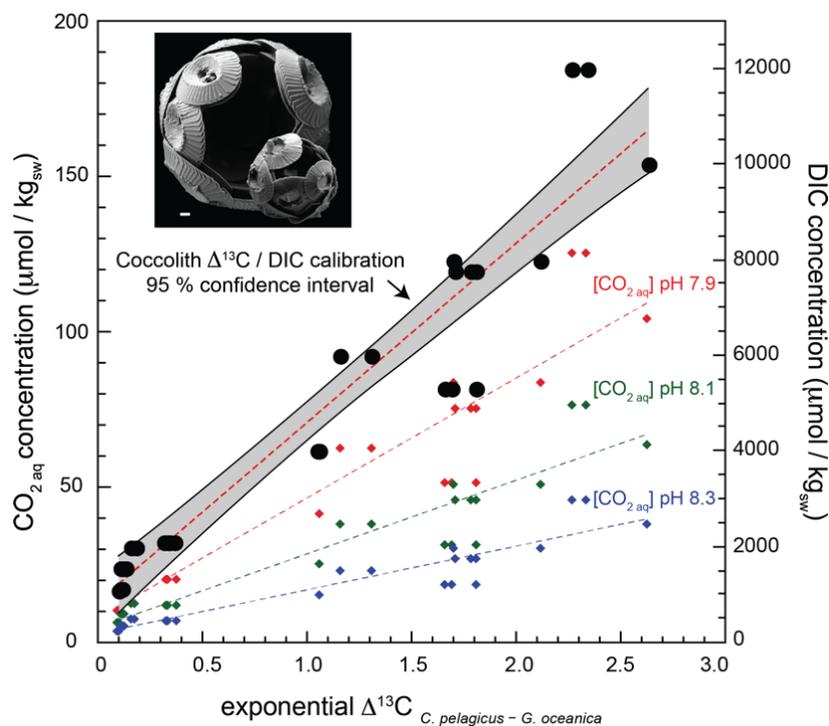
### III. Enregistrement climatique des coccolithes à la limite Éocène–Oligocène

La transition climatique caractérisant le passage de l'Éocène à l'Oligocène est, comme le Miocène moyen, une période charnière du climat à l'échelle du Cénozoïque avec la mise en place de calottes de glaces pérennes en Antarctique. Si l'évolution des températures océaniques de surface sont relativement bien documentées aux hautes latitudes, l'état de préservation des foraminifères planctoniques à l'équateur, notamment, ne permet pas d'exploiter leurs compositions isotopiques (δ<sup>18</sup>O) et élémentaires (Mg/Ca) pour reconstruire les températures. La recristallisation des tests des foraminifères induit des températures trop faibles, plus faible que celles que connaît la ceinture équatoriale à l'Actuel. Ce problème récurrent au Crétacé et Paléogène est connu sous l'expression "Cool Tropics Paradox" (Pearson *et al.*, 2001).

Dans le cadre de son travail de thèse à l'UPMC, Maxime Tremblin a obtenu des microfractions très pures en coccolithes sur le sites ODP 925/929 dans l'Océan Atlantique. Les coccolithes ont de plus montré un excellent état de préservation, alors que les foraminifères des mêmes échantillons se sont révélés fortement recristallisés. Il a dès lors fallu être en mesure d'interpréter les δ<sup>18</sup>O et δ<sup>13</sup>C des coccolithes en termes de température et de pCO<sub>2</sub>. Grâce aux travaux biogéochimiques que je venais de publier (chapitre II / figure

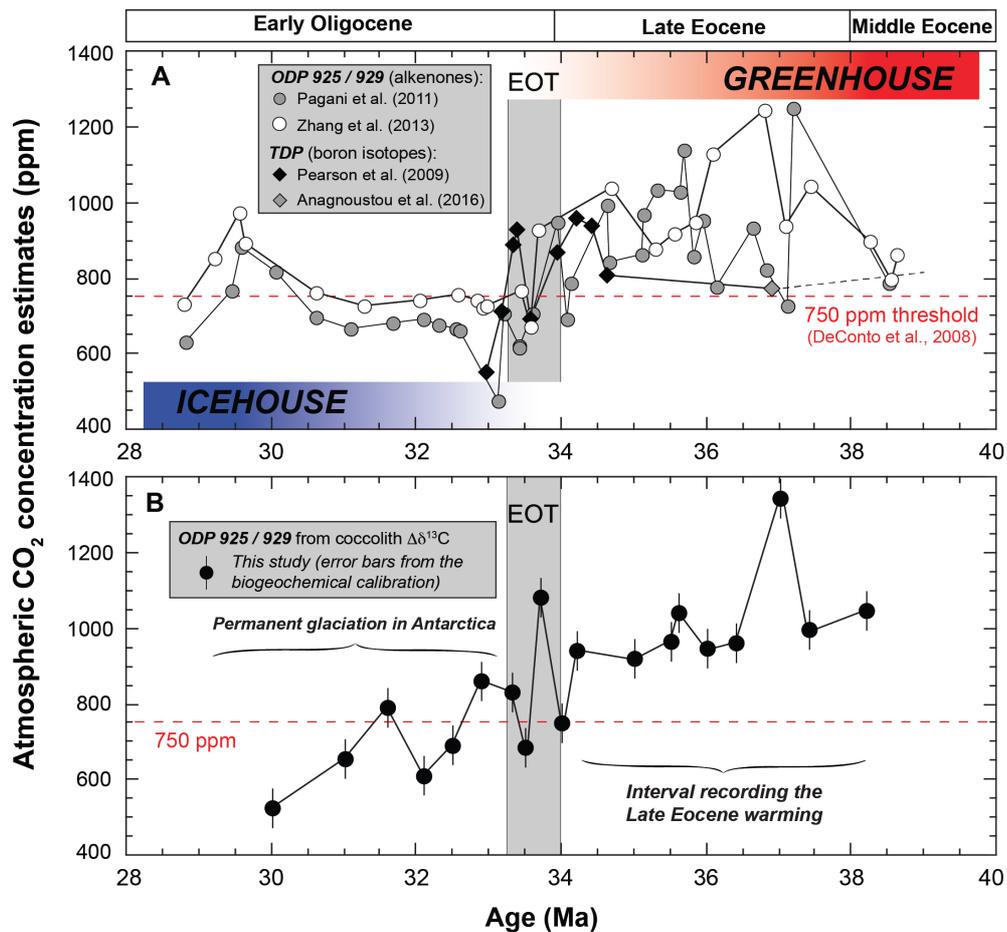
12), nous avons formalisé les effets vitaux mis en évidence en culture pour un usage paléocéanographique en tenant compte d'un contexte *a priori* de concentrations en  $p\text{CO}_2$  (Pagani *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2013). Comme pour l'étude du Miocène moyen, les estimations de température ont été faites sur la base de la composition isotopique en oxygène des coccolithes de plus petites tailles avec un coefficient de l'effet vital de 0,69‰. La même démarche en prenant les plus gros coccolithes (*Coccolithus pelagicus*) et un effet vital de 0,51‰ donne des températures sensiblement identiques. Les plus fortes  $p\text{CO}_2$  à l'Éocène par rapport au Miocène explique cette différence de traitement des deux cas d'étude. Pour ce qui est des aspects paléocéanographiques, nous avons ainsi pu documenter pour la première fois des températures équatoriales fiables à partir de l'archive carbonate en amont de, et au travers de, la limite Éocène–Oligocène avec une phase de réchauffement des basses latitudes qui a précédé la mise en glace de l'Antarctique avec de fortes implications pour les gradients thermiques latitudinaux et la circulation océanique méridionale (Tremblin *et al.*, 2016).

Parallèlement, il a été possible d'exploiter le degré différentiel de limitation en carbone de cellules de tailles contrastées pour reconstruire l'évolution des  $p\text{CO}_2$  au travers de cette transition climatique. Ce nouveau *proxy* de  $p\text{CO}_2$  basé sur de la composition isotopique en carbone de la calcite des coccolithes a été établi à partir des données de culture présentées en chapitre II [Fig. 34]. La différence de composition isotopique entre grands et petits coccolithes  $\Delta^{13}\text{C}$  reflète donc la taille du pool intracellulaire de DIC. D'un point de vue biogéochimique, cette diminution des  $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$  démontré par la paléobarométrie de  $\text{CO}_2$  et les isotopes du bore entraîne et une plus forte limitation en carbone pour la croissance du phytoplancton unicellulaire. Cette limitation est d'autant plus forte que les cellules sont de grosses tailles, expliquant l'enregistrement de ce phénomène dans le *proxy*  $\Delta^{13}\text{C}$ . Pour les placolithes constituant les assemblages des microfractions, il existe une proportionnalité entre taille des coccolithes et des cellules. Du fait de sa relative petite taille, *G. oceanica* montre un  $\delta^{13}\text{C}$  constant sur la gamme de variation en  $p\text{CO}_2$  appliqué par Rickaby *et al.* (2010). Le  $\Delta^{13}\text{C}$  indique donc la modulation de la limitation en carbone de *C. pelagicus* (Rickaby *et al.*, 2010; Hermoso *et al.*, 2016a) [Figs 15, 21 & 22].



*Figure 32* : Formalisation d'une calibration empirique entre la différence isotopique en carbone de *C. pelagicus* et *G. oceanica* en culture et la disponibilité de  $\text{CO}_2_{\text{aq}}$  dans le medium. Image MEB de coccosphère de ces deux espèces avec une barre d'échelle de 1 micromètre. Figure de Tremblin *et al.* (2016) établie avec les données de Rickaby *et al.* (2010) et Hermoso *et al.* (2016a).

Pour transformer les  $[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$  en  $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$ , il est enfin nécessaire de considérer température, salinité et pH via la loi de Henry [Fig. 35]



*Figure 33* : Comparaison des  $p\text{CO}_2$  publiées (A) au cours de la transition climatique Éocène–Oligocène avec nos nouvelles estimations (B) dérivées de la composition isotopique en carbone de la calcite des coccolithes. La valeur de 750 ppm correspond à une valeur seuil en-deçà de laquelle les glaces antarctiques deviennent permanentes comme établi par la modélisation climatique (DeConto et al., 2008). Figure de Tremblin et al. (2016).

La diminution des  $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$  induit une phase de refroidissement à l'échelle globale dont l'expression aux hautes latitudes australes est exacerbée par la rétention de chaleur aux plus basses latitudes, favorisant la glaciation permanente antarctique. Ces phénomènes sont imputables à une réorganisation majeure des circulations océaniques et notamment l'ouverture du Passage de Tasmanie et du Passage de Drake. Comme abordé dans la partie sur la modélisation du chapitre précédent, des paramètres physiologiques ne sont pas pris en compte dans cette reconstitution des  $[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$  ambiantes alors qu'ils sont influant sur l'expression des effets vitaux en carbone. Il s'agit du taux de division cellulaire, de la taille des cellules et de leurs rapports PIC/POC. Un changement de la taille des coccolithes au cours de l'intervalle changerait la relation  $\Delta^{13}\text{C} / p\text{CO}_2$ , mais dans les sédiments étudiés et les fractions, il existe une relative constance de la taille des coccolithes. De plus, la gamme de taille des *Reticulofenestra* sp. des fractions correspond à celle des *G. oceanica* en culture, idem *C. pelagicus*, évitant ainsi d'avoir à effectuer des corrections liées à la taille des cellules. Un changement des vitesses de divisions cellulaires ou des rapports PIC/POC qui seraient différents en culture et en environnement naturel pourrait compliquer cette approche. Malgré ces potentiels facteurs de complication du *proxy* et les incertitudes associées, les résultats obtenus ont été très cohérents, aussi bien sur les valeurs absolues que sur les tendances, montrant que l'application de cette calibration se justifie sur des coccolithes sédimentaires. À l'avenir, il conviendra toutefois de tenir compte de ces paramètres pour lesquels il existe également des *proxies* (Gibbs et al., 2013; Aloisi, 2015; McClelland et al., 2016).

## Conclusion

Les applications de l'utilisation de l'effet vital, absolu ou différentiel, en paléocéanographie montrent un potentiel très prometteur. Les enjeux sont différents entre des périodes pour lesquelles il existe une autre archive climatique "de confiance" comme les foraminifères du Pléistocène et du Miocène d'un côté, et des périodes et contextes dépositionnels dans lesquels les coccolithes, de par leur meilleur état de préservation représentent un matériel d'étude alternatif. Il reste un pas à franchir entre l'application directe de *proxies* empiriques et la prise en compte plus complète d'une "paléophysologie" (tailles et rapports PIC/POC). Ceci passera par des études morphométriques fines et détaillées des coccolithes par diverses techniques de microscopie.

J'avais initialement prévu pour ce mémoire de "boucler la boucle" en reprenant les éléments de la compréhension des effets vitaux pour l'étude des températures et pCO<sub>2</sub> du Toarcien. Pour contraindre les effets vitaux en oxygène, la même approche que mise en place pour le cas d'étude Éocène–Oligocène pourrait être envisager. Néanmoins, il faut souligner que la taille des coccolithes et *in fine* des cellules est difficile à contraindre au Jurassique inférieur au vu de la présence (dominance) de deux taxons : d'abord le dinoflagellé calcaire *Schizosphaerella punctuala* et le coccolithes *Crepidolithus* sp., ce dernier étant un murolithe. Ainsi, ces deux formes "échappent" aux lois de taille coccolithes-cellules (Henderiks, 2008). Pour les reconstructions de pCO<sub>2</sub> utilisant le nouveaux proxy  $\Delta^{13}\text{C}$ , il n'a, de surcroit, pas été possible pour un échantillon donné d'obtenir deux fractions à coccolithes (placolithes) de tailles différentes. Enfin, il apparaît au vu des facteurs contrôlant le fractionnement isotopique en carbone de la calcite des coccolithes présentés (notamment en Figs 14; 18; 25) que le coefficient  $\Delta B$  qui a servi de marqueur pour contraindre les pCO<sub>2</sub> au Toarcien [Fig. 7] est probablement biaisé par l'approximation implicitement faite dans le *proxy* que les " $\delta^{13}\text{C}_c - \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ " sont restées constantes sur tout l'intervalle.

## Références citées

- Aloisi G (2015) Covariation of metabolic rates and cell size in coccolithophores. *Biogeosciences* **12**, 4665–4692.
- Anderson TF, Cole SA (1975) The stable isotope geochemistry of marine coccoliths; a preliminary comparison with planktonic foraminifera. *Journal of Foraminiferal Research* **5**, 188–192.
- Anderson TF, Steinmetz JC (1981) Isotopic and biostratigraphical records of calcareous nannofossils in a Pleistocene core. *Nature* **294**, 741–744.
- Armendáriz M, Rosales I, Bádenas B, Piñuela L, Aurell M, García-Ramos JC (2013) An approach to estimate Lower Jurassic seawater oxygen-isotope composition using  $\delta^{18}\text{O}$  and Mg/Ca ratios of belemnite calcites (Early Pliensbachian, northern Spain). *Terra Nova* **25**, 439–445.
- Bach LT, Riebesell U, Schulz KG (2011) Distinguishing between the effects of ocean acidification and ocean carbonation in the coccolithophore *Emiliana huxleyi*. *Limnology and Oceanography* **56**, 2040–2050.
- Badger MPS, Schmidt DN, Mackensen A, Pancost RD (2013) High-resolution alkenone palaeobarometry indicates relatively stable pCO<sub>2</sub> during the Pliocene (3.3–2.8 Ma). *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* **371**, 20130094.
- Baudin F, *et al.* (1990) Distribution of organic matter during the Toarcian in the Mediterranean Tethys and Middle East. *Deposition of organic facies. Association of American Petroleum Geologists, Studies in Geology* **30**, 73–92.
- Beaufort L, Probert I, Buchet N (2007) Effects of acidification and primary production on coccolith weight: Implications for carbonate transfer from the surface to the deep ocean. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **8**, doi:10.1029/2006GC001493.
- Beltran C, Rafélis M de, Person A, Stalport F, Renard M (2009) Multiproxy approach for determination of nature and origin of carbonate micro-particles so-called 'micarb' in pelagic sediments. *Sedimentary Geology* **213**, 64–76.
- Bemis BE, Spero HJ, Bijma J, Lea DW (1998) Reevaluation of the oxygen isotopic composition of planktonic foraminifera: Experimental results and revised paleotemperature equations. *Paleoceanography* **13**, 150.
- Bemis BE, Spero HJ, Lea DW, Bijma J (2000) Temperature influence on the carbon isotopic composition of *Globigerina bulloides* and *Orbulina universa* (planktonic foraminifera). *Marine Micropaleontology* **38**, 213–228.

- Bendif EM, Young J (2014) On the Ultrastructure of *Gephyrocapsa oceanica* (Haptophyta) Life Stages. *Cryptogamie, Algologie* **35**, 379–388.
- Bidigare RR, Fluegge A, Freeman KH, Hanson KL, Hayes JM, Hollander D, Jasper JP, King LL, Laws EA, Milder J, Millero FJ, Pancost R, Popp BN, Steinberg PA, Wakeham SG (1997) Consistent fractionation of  $^{13}\text{C}$  in nature and in the laboratory: Growth-rate effects in some haptophyte algae. *Global Biogeochemical Cycles* **11**, 279–292.
- Bolton CT, Hernández-Sánchez MT, Fuertes M-Á, González-Lemos S, Abrevaya L, Mendez-Vicente A, Flores J-A, Probert I, Giosan L, Johnson J, Stoll HM (2016) Decrease in coccolithophore calcification and  $\text{CO}_2$  since the middle Miocene. *Nature Communications* **7**, 10284.
- Bolton CT, Stoll HM (2013) Late Miocene threshold response of marine algae to carbon dioxide limitation. *Nature* **500**, 558–562.
- Borman AH, Jong EW de, Huizinga M, Kok DJ, Westbroek P, Bosch L (1982) The role in  $\text{CaCO}_3$  crystallization of an acid  $\text{Ca}^{2+}$ -binding polysaccharide associated with coccoliths of *Emiliana huxleyi*. *European journal of biochemistry* **129**, 179–83.
- Boulila S, Galbrun B, Huret E, Hinnov L A., Rouget I, Gardin S, Bartolini A (2014) Astronomical calibration of the Toarcian Stage: Implications for sequence stratigraphy and duration of the early Toarcian OAE. *Earth and Planetary Science Letters* **386**, 98–111.
- Bouvier-Soumagnac Y, Duplessy J-C (1985) Carbon and oxygen isotopic composition of planktonic foraminifera from laboratory culture, plankton tows and Recent sediment; implications for the reconstruction of paleoclimatic conditions and of the global carbon cycle. *The Journal of Foraminiferal Research* **15**, 302–320.
- Bown P (1998) *Calcareous Nannofossil Biostratigraphy*, British Mi. Kluwer Academic.
- Breugel Y Van, Baas M, Schouten S, Mattioli E, Damste JSS (2006) Isorenieratane record in black shales from the Paris Basin, France: Constraints on recycling of respired  $\text{CO}_2$  as a mechanism for negative carbon isotope shifts during the Toarcian oceanic anoxic event **21**, 1–8.
- Caballero R, Huber M (2013) State-dependent climate sensitivity in past warm climates and its implications for future climate projections. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **110**, 14162–7.
- Candelier Y (2013) *Fractionnement isotopique de l'oxygène dans la calcite des coccolithes*. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 229 p.
- Candelier Y, Minoletti F, Probert I, Hermoso M (2013) Temperature dependence of oxygen isotope fractionation in coccolith calcite: A culture and core top calibration of the genus *Calcidiscus*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **100**, 264–281.
- Clémence M-E, Gardin S, Bartolini A (2015) New insights in the pattern and timing of the Early Jurassic calcareous nannofossil crisis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **427**, 100–108.
- Cohen AS, Coe AL, Harding SM (2004) Osmium isotope evidence for the regulation of atmospheric  $\text{CO}_2$  by continental weathering. *Geology* **32**, 157–160.
- DeConto RM, Pollard D, Wilson PA, Pälike H, Lear CH, Pagani M (2008) Thresholds for Cenozoic bipolar glaciation. *Nature* **455**, 652–656.
- Dera G, Donnadiou Y (2012) Modelling evidences for global warming, Arctic seawater freshening, and sluggish oceanic circulation during the Early Toarcian anoxic event. *Paleoceanography* **27**, PA2211.
- Dera G, Pellenard P, Neige P, Deconinck J-F, Pucéat E, Dommergues J-L (2009a) Distribution of clay minerals in Early Jurassic Peritethyan seas: Palaeoclimatic significance inferred from multiproxy comparisons. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **271**, 39–51.
- Dera G, Pucéat E, Pellenard P, Neige P, Delsate D, Joachimski MM, Reisberg L, Martinez M (2009b) Water mass exchange and variations in seawater temperature in the NW Tethys during the Early Jurassic: Evidence from neodymium and oxygen isotopes of fish teeth and belemnites. *Earth and Planetary Science Letters* **286**, 198–207.
- Dickson AJ, Rees-Owen RL, März C, Coe AL, Cohen AS, Pancost RD, Taylor K, Shcherbinina E (2014) The spread of marine anoxia on the northern Tethys margin during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Paleoceanography* **29**, 471–488.
- Doney SC, Fabry VJ, Feely R a., Kleypas J A. (2009) Ocean Acidification: The Other  $\text{CO}_2$  Problem. *Annual Review of Marine Science* **1**, 169–192.
- Dudley W, Blackwelder P, Brand L, Duplessy J-C (1986) Stable isotopic composition of coccoliths. *Marine Micropaleontology* **10**, 1–8.
- Dudley WC, Goodney DE (1979) Oxygen isotope content of coccoliths grown in culture. *Deep Sea Research* **26**, 495–503.
- Elderfield H, Ganssen G (2000) Past temperature and  $\delta^{18}\text{O}$  of surface ocean waters inferred from foraminiferal Mg/Ca ratios. *Nature* **405**, 442–5.
- Emiliani C (1955) Pleistocene temperatures. *Journal of Geology* **63**, 538–578.
- Emiliani C (1972) Quaternary Paleotemperatures and the Duration of the High-Temperature Intervals. *Science* **178**, 398–401.
- Epstein S, Buchbaum R, Lowenstam HA, Urey HC (1953) Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geological Society of America Bulletin* **64**, 1315.

- Erez J (1978) Vital effect on stable-isotope composition seen in foraminifera and coral skeletons. *Nature* **273**, 199–202.
- Espitalie J, Deroo G, Marquis F (1985) La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Première partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **40**, 563–579.
- Flower BP, Kennett JP (1993) Middle Miocene ocean-climate transition: High-resolution oxygen and carbon isotopic records from Deep Sea Drilling Project Site 588A, Southwest Pacific. *Paleoceanography* **8**, 811–843.
- Foster GL (2008) Seawater pH, pCO<sub>2</sub> and [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] variations in the Caribbean Sea over the last 130kyr: A boron isotope and B/Ca study of planktic foraminifera. *Earth and Planetary Science Letters* **271**, 254–266.
- Foster GL, Rae JWB (2016) Reconstructing Ocean pH with Boron Isotopes in Foraminifera. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **44**, 207–237.
- Freeman H, Hayes JM, Freeman KH, Hayes JM (1992) Fractionation of carbon isotopes by phytoplankton and estimates of ancient CO<sub>2</sub> levels. *Global Biogeochemical Cycles* **6**, 185–198.
- Gardin S, Krystyn L, Richoz S, Bartolini A, Galbrun B (2012) Where and when the earliest coccolithophores? *Lethaia* **45**, 507–523.
- Gibbs SJ, Poulton AJ, Bown PR, Daniels CJ, Hopkins J, Young JR, Jones HL, Thiemann GJ, O’Dea S A., Newsam C (2013) Species-specific growth response of coccolithophores to Palaeocene–Eocene environmental change. *Nature Geoscience* **6**, 1–5.
- Giordano M, Beardall J, Raven JA (2005) CO<sub>2</sub> concentrating mechanisms in algae: mechanisms, environmental modulation, and evolution. *Annual review of plant biology* **56**, 99–131.
- Gómez JJ, Goy A (2011) Warming-driven mass extinction in the Early Toarcian (Early Jurassic) of northern and central Spain. Correlation with other time-equivalent European sections. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **306**, 176–195.
- Goodney DE, Margolis S V., Dudley WC, Kroopnick P, Williams DF (1980) Oxygen and carbon isotopes of Recent calcareous nannofossils as paleoceanographic indicators. *Marine Micropaleontology* **5**, 31–42.
- Hansen J, Sato M, Russell G, Kharecha P, A PTRS (2013) Climate sensitivity, sea level and atmospheric carbon dioxide. *Philosophical Transactions of The Royal Society A* **1**, 20120294.
- Hardenbol J (1998) Mesozoic–Cenozoic Sequence Stratigraphy of European Basins. In: *Mesozoic and Cenozoic Sequence Stratigraphy of European basins*. SEPM Special Publication 60.
- Hayes JM, Strauss H, Kaufman AJ (1999) The abundance of <sup>13</sup>C in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during the past 800 Ma. *Chemical Geology* **161**, 103–125.
- Henderiks J, Rickaby REM (2007) A coccolithophore concept for constraining the Cenozoic carbon cycle. *Biogeosciences* **4**, 323–329.
- Henderiks J (2008) Coccolithophore size rules – Reconstructing ancient cell geometry and cellular calcite quota from fossil coccoliths. *Marine Micropaleontology* **67**, 143–154.
- Henderiks J, Pagani M (2008) Coccolithophore cell size and the Paleogene decline in atmospheric CO<sub>2</sub>. *Earth and Planetary Science Letters* **269**, 576–584.
- Herfort L, Thake B, Roberts J (2002) Acquisition and use of bicarbonate by *Emiliania huxleyi*. *New Phytologist* **427–436**.
- Hermoso M, Callonnec L Le, Hauteville Y, Minoletti F, Renard M (2006) Carbonate Geochemistry and Organic Biomarkers Evolutions During the Early Toarcian in the Paris Basin. In: *Eos Trans. AGU, 87(52), Fall Meet. Suppl., Abstract PP41B-1195*.
- Hermoso M, Callonnec L Le, Minoletti F, Renard M, Hesselbo SP (2009a) Expression of the Early Toarcian negative carbon-isotope excursion in separated carbonate microfractions (Jurassic, Paris Basin). *Earth and Planetary Science Letters* **277**, 194–203.
- Hermoso M, Minoletti F, Callonnec L Le, Jenkyns HC, Hesselbo SP, Rickaby REM, Renard M, Rafélis M de, Emmanuel L (2009b) Global and local forcing of Early Toarcian seawater chemistry: A comparative study of different paleoceanographic settings (Paris and Lusitanian basins). *Paleoceanography* **24**, PA4208.
- Hermoso M, Minoletti F, Rickaby REM, Hesselbo SP, Baudin F, Jenkyns HC (2012) Dynamics of a stepped carbon-isotope excursion: Ultra high-resolution study of Early Toarcian environmental change. *Earth and Planetary Science Letters* **319–320**, 45–54.
- Hermoso M, Minoletti F, Pellenard P (2013) Black shale deposition during Toarcian super-greenhouse driven by sea level. *Climate of the Past* **9**, 2703–2712.
- Hermoso M (2014) Coccolith-derived isotopic proxies in palaeoceanography: Where geologists need biologists. *Cryptogamie, Algologie* **35**, 323–351.
- Hermoso M, Pellenard P (2014) Continental weathering and climatic changes inferred from clay mineralogy and paired carbon isotopes across the early to middle Toarcian in the Paris Basin. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **399**, 385–393.
- Hermoso M, Horner TJ, Minoletti F, Rickaby REM (2014) Constraints on the vital effect in coccolithophore and dinoflagellate calcite by oxygen isotopic modification of seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 612–627.
- Hermoso M (2015) Control of ambient pH on growth and stable isotopes in phytoplanktonic calcifying algae. *Paleoceanography* **30**, PA002844.

- Hermoso M, Candelier Y, Browning TJ, Minoletti F (2015) Environmental control of the isotopic composition of subfossil coccolith calcite: Are laboratory culture data transferable to the natural environment? *GeoResJ* **7**, 35–42.
- Hermoso M (2016) Isotopic record of Pleistocene glacial/interglacial cycles in pelagic carbonates: Revisiting historical data from the Caribbean Sea. *Quaternary Science Reviews* **137**, 69–78.
- Hermoso M, Chan IZX, McClelland HLO, Heureux AMC, Rickaby REM (2016a) Vanishing coccolith vital effects with alleviated carbon limitation. *Biogeosciences* **13**, 301–312.
- Hermoso M, Minoletti F, Aloisi G, Bonifacie M, McClelland HLO, Labourdette N, Renforth P, Chaduteau C, Rickaby REM (2016b) An explanation for the  $^{18}\text{O}$  excess in Noelaerhabdaceae coccolith calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **189**, 132–142.
- Hermoso M., Lefeuve B., Minoletti F. et de Rafélis M., 2017. Extreme strontium concentrations reveal specific biomineralization pathways in certain coccolithophores. *Proceedings National Academy Science of the USA*, en cours d'évaluation.
- Hesselbo S, Grocke D, Jenkyns H, Bjerrum C, Farrimond P, Morgans Bell HS, Green O (2000) Massive dissociation of gas hydrate during a Jurassic oceanic anoxic event. *Nature* **406**, 392–395.
- Hesselbo SP, Jenkyns HC, Duarte L V., Oliveira LCV (2007) Carbon-isotope record of the Early Jurassic (Toarcian) Oceanic Anoxic Event from fossil wood and marine carbonate (Lusitanian Basin, Portugal). *Earth and Planetary Science Letters* **253**, 455–470.
- Hesselbo SP, Pieńkowski G (2011) Stepwise atmospheric carbon-isotope excursion during the Toarcian Oceanic Anoxic Event (Early Jurassic, Polish Basin). *Earth and Planetary Science Letters* **301**, 365–372.
- Higgins MB, Robinson RS, Husson JM, Carter SJ, Pearson A (2012) Dominant eukaryotic export production during ocean anoxic events reflects the importance of recycled  $\text{NH}_4^+$ . *Proceedings of the National Academy of Sciences* **109**, 2269–2274.
- Holtz L-M, Wolf-Gladrow D, Thoms S (2015) Numerical cell model investigating cellular carbon fluxes in *Emiliana huxleyi*. *Journal of theoretical biology* **364**, 305–315.
- Honisch B *et al.* (2012) The Geological Record of Ocean Acidification. *Science* **335**, 1058–1063.
- Jenkyns H, Clayton CJ (1997) Lower Jurassic epicontinental carbonates and mudstones from England and Wales: chemostratigraphic signals and the early Toarcian anoxic event. *Sedimentology* **44**, 687–706.
- Jenkyns HC (2010) Geochemistry of oceanic anoxic events. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **11**, 1–30.
- Juillet-Leclerc A, Reynaud S, Dissard D, Tisserand G, Ferrier-Pagès C (2014) Light is an active contributor to the vital effects of coral skeleton proxies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **140**, 671–690.
- Katz A, Bonifacie M, Hermoso M, Cartigny P, Calmels D (2017) Laboratory-grown coccoliths exhibit no vital effect in clumped isotope ( $\Delta_{47}$ ) composition on a range of geologically relevant temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **208**, 335–353.
- Keller MD, Selvin RC, Claus W, Guillard RRL (2007) Media for the culture of oceanic ultraphytoplankton. *Journal of Phycology* **23**, 633–638.
- Kemp D, Coe A, Cohen A, Schwark L (2005) Astronomical pacing of methane release in the Early Jurassic period. *Nature* **437**, 396–399.
- Kemp DB, Coe AL, Cohen AS, Weedon GP (2011) Astronomical forcing and chronology of the early Toarcian (Early Jurassic) oceanic anoxic event in Yorkshire, UK. *Paleoceanography* **26**, 1–17.
- Kim S-T, O'Neil JR (1997) Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 3461–3475.
- Kottmeier DM, Rokitta SD, Tortell PD, Rost B (2014) Strong shift from  $\text{HCO}_3^-$  to  $\text{CO}_2$  uptake in *Emiliana huxleyi* with acidification: new approach unravels acclimation versus short-term pH effects. *Photosynthesis research* **121**.
- Kump LR, Bralower TJ, Ridgwell A (2009) Ocean acidification in deep time. *Oceanography* **22**, 94–107.
- Küspert W (1982) Environmental Changes During Oil Shale Deposition as Deduced from Stable Isotope Ratios. In: *Cyclic and Event Stratification*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 482–501.
- Kuypers MM., Blokker P, Hopmans EC, Kinkel H, Pancost RD, Schouten S, Sinninghe Damsté JS (2002) Archaeal remains dominate marine organic matter from the early Albian oceanic anoxic event 1b. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **185**, 211–234.
- Langer G, Gussone N, Nehrke G, Riebesell U, Eisenhauer A, Kuhnert H, Rost B, Trimborn S, Thoms S (2006) Coccolith strontium to calcium ratios in *Emiliana huxleyi*: The dependence on seawater strontium and calcium concentrations. *Limnology and Oceanography* **51**, 310–320.
- Laroche J, Rost B, Engel A (2010) Experimental design of perturbation experiments Bioassays , batch culture and chemostat experimentation, Part 2, Publ. European Union, Luxembourg, 81–94.
- Lea DW, Bijma J, Spero HJ, Archer D (1999) Implications of a Carbonate Ion Effect on Shell Carbon and Oxygen Isotopes for Glacial Ocean Conditions. *Use of Proxies in Paleoceanography: Examples from the South Atlantic* 513–522.
- Lear CH, Elderfield H, Wilson PA (2000) Cenozoic Deep-Sea Temperatures and Global Ice Volumes from Mg/Ca in Benthic Foraminiferal Calcite. *Science* **287**, 269–272.

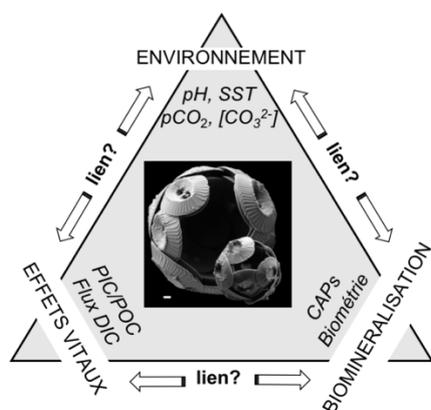
- Lee RBY, Mavridou DAI, Papadakos G, McClelland HLO, Rickaby REM (2016) The uronic acid content of coccolith-associated polysaccharides provides insight into coccolithogenesis and past climate. *Nature Communications* **7**, 13144.
- Lefevre, B (2015). Étude de l'anomalie en Strontium présentée chez certaines espèces de coccolithes. Mémoire Master Université Pierre et Marie Curie, Paris 6. 27 pages.
- LeGrande AN, Schmidt GA (2006) Global gridded data set of the oxygen isotopic composition in seawater. *Geophysical Research Letters* **33**, L12604.
- Lézin C, Andreu B, Pellenard P, Bouchez J-L, Emmanuel L, Fauré P, Landrein P (2013) Geochemical disturbance and paleoenvironmental changes during the Early Toarcian in NW Europe. *Chemical Geology* **341**, 1–15.
- Margolis (1975) Oxygen and Carbon Isotopes from Calcareous Nannofossils as Paleocyanographic Indicators. *Science* **281**, 555–557.
- McArthur JM, Algeo TJ, Schootbrugge B van de, Li Q, Howarth RJ (2008) Basinal restriction, black shales, Re-Os dating, and the Early Toarcian (Jurassic) oceanic anoxic event. *Paleoceanography* **23**, PA4217.
- McClelland HLMO, Barbarin N, Beaufort L, Hermoso M, Ferretti P, Greaves M, Rickaby REMEM (2016) Calcification response of a key phytoplankton family to millennial-scale environmental change. *Scientific Reports* **6**, 34263.
- McClelland HLMO, Bruggeman J, Hermoso M, Rickaby R (2017) The origin of carbon isotope vital effects in coccolith calcite. *Nature Communications* **8**, 14511.
- McConnaughey T (1989)  $^{13}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}$  isotopic disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 151–162.
- Mercado JM, Ramírez T, Cortés D, Liger E (2009) Effect of Carbonic Anhydrase Inhibitors on the Inorganic Carbon Uptake By Phytoplankton Natural Assemblages. *Journal of Phycology* **45**, 8–15.
- Merrett J, Park S (1994) Extra- and intra-cellular carbonic anhydrase in relation to culture age in a high-calcifying strain of *Emiliania huxleyi*. *New Phytologist* **126601**, 601–67.
- Meyer J, Riebesell U (2015) Reviews and Syntheses: Responses of coccolithophores to ocean acidification: a meta-analysis. *Biogeosciences* **12**, 1671–1682.
- Meyers PA (2014) Why are the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  values in Phanerozoic black shales more negative than in modern marine organic matter? *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **15**, 3085–3106.
- Minoletti F (2001) Mise au point d'un protocole expérimental de séparation granulométrique d'assemblages de nannofossiles calcaires; applications paléocologiques et géochimiques. *Bulletin de la Société Géologique de France* **172**, 437–446.
- Minoletti F, Hermoso M, Gressier V (2009) Separation of sedimentary micron-sized particles for palaeoceanography and calcareous nannoplankton biogeochemistry. *Nature protocols* **4**, 14–24.
- Monteiro FM, Bach LT, Brownlee C, Bown P, Rickaby REM, Poulton AJ, Tyrrell T, Beaufort L, Dutkiewicz S, Gibbs S, Gutowska MA, Lee R, Riebesell U, Young J, Ridgwell A (2016) Why marine phytoplankton calcify. *Science Advances* **2**, e1501822–e1501822.
- Müller MN, Barcelos e Ramos J, Schulz KG, Riebesell U, Kaźmierczak J, Gallo F, Mackinder L, Li Y, Nesterenko PN, Trull TW, Hallegraeff GM (2015) Phytoplankton calcification as an effective mechanism to alleviate cellular calcium poisoning. *Biogeosciences* **12**, 6493–6501.
- Noireaux J, Mavromatis V, Gaillardet J, Schott J, Montouillout V, Louvat P, Rollion-Bard C, Neuville DR (2015) Crystallographic control on the boron isotope paleo-pH proxy. *Earth and Planetary Science Letters* **430**, 398–407.
- Omta AW, Voorn GAK Van, Rickaby REM, Follows MJ (2013) On the potential role of marine calcifiers in glacial-interglacial dynamics. *Global Biogeochemical Cycles* **27**, 692–704.
- Pagani M, Arthur MA, Freeman KH (1999) Miocene evolution of atmospheric carbon dioxide. *Paleoceanography* **14**, 273–292.
- Pagani M (2002) The alkenone- $\text{CO}_2$  proxy and ancient atmospheric carbon dioxide. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* **360**, 609–32.
- Pagani M, Huber M, Liu Z, Bohaty SM, Henderiks J, Sijp W, Krishnan S, DeConto RM (2011) The role of carbon dioxide during the onset of Antarctic glaciation. *Science* **334**, 1261–1264.
- Pagani M, Huber M, Sageman B (2014) Greenhouse Climates. In: *Treatise on Geochemistry: Second Edition*. Elsevier B.V., pp. 280–304.
- Pancost RD, Crawford N, Magness S, Turner A, Jenkyns HC, Maxwell JR (2004) Further evidence for the development of photic-zone euxinic conditions during Mesozoic oceanic anoxic events. *Journal of the Geological Society* **161**, 353–364.
- Pearce CR, Cohen AS, Coe AL, Burton KW (2008) Molybdenum isotope evidence for global ocean anoxia coupled with perturbations to the carbon cycle during the Early Jurassic. *Geology* **36**, 231–234.
- Pearson PN, Ditchfield PW, Singano J, Harcourt-Brown KG, Nicholas CJ, Olsson RK, Shackleton NJ, Hall MA (2001) Warm tropical sea surface temperatures in the Late Cretaceous and Eocene epochs. *Nature* **413**, 481–487.
- Pearson PN, Foster GL, Wade BS (2009) Atmospheric carbon dioxide through the Eocene–Oligocene climate transition. *Nature* **461**, 1110–1113.

- Penman DE, Hönisch B, Zeebe RE, Thomas E, Zachos JC (2014) Rapid and sustained surface ocean acidification during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Paleoceanography* **29**, 357–369.
- Petit RJ, Raynaud D, Basile I, Chappellaz J, Ritz C, Delmotte M, Legrand M, Lorius C, Pe L (1999) Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature* **399**, 429–413.
- Popp BN, Laws EA, Bidigare RR, Dore JE, Hanson KL, Wakeham SG (1998) Effect of Phytoplankton Cell Geometry on Carbon Isotopic Fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 69–77.
- Rafélis M de, Renard M, Emmanuel L, Durllet C (2000) Apport de la cathodoluminescence à la connaissance de la spéciation du manganèse dans les carbonates pélagiques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* **330**, 391–398.
- Raven J, Crawford K (2012) Environmental controls on coccolithophore calcification. *Marine Ecology Progress Series* **470**, 137–166.
- Reinfelder JR (2011) Carbon Concentrating Mechanisms in Eukaryotic Marine Phytoplankton. *Annual Review of Marine Science* **3**, 291–315.
- Renard M (1986) Pelagic carbonate chemostratigraphy (Sr, Mg, <sup>18</sup>O, <sup>13</sup>C). *Marine Micropaleontology* **10**, 117–164.
- Rickaby REM, Henderiks J, Young JN (2010) Perturbing phytoplankton: response and isotopic fractionation with changing carbonate chemistry in two coccolithophore species. *Climate of the Past* **6**, 771–785.
- Rickaby REM, Schrag DP, Zondervan I, Riebesell U (2002) Growth rate dependence of Sr incorporation during calcification of *Emiliana huxleyi*. *Global Biogeochemical Cycles* **16**, 1006.
- Rickaby REM, Hermoso M, Lee RB, Rae BD, Heurreux AM, Balestreri C, Chakravarti L, Schroeder D, Brownlee C (2016) Environmental carbonate chemistry selects for phenotype of recently isolated strains of *Emiliana huxleyi*. *Deep-Sea Research Part II* **127**, 28–40.
- Riebesell U, Zondervan I, Rost B, Tortell PD, Zeebe RE, Morel FM (2000) Reduced calcification of marine plankton in response to increased atmospheric CO<sub>2</sub>. *Nature* **407**, 364–7.
- Röhl H-J, Schmid-Röhl A, Oschmann W, Frimmel A, Schwark L (2001) The Posidonia Shale (Lower Toarcian) of SW-Germany: an oxygen-depleted ecosystem controlled by sea level and palaeoclimate. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **165**, 27–52.
- Rollion-Bard C, Chaussidon M, France-Lanord C (2011) Biological control of internal pH in scleractinian corals: Implications on paleo-pH and paleo-temperature reconstructions. *Comptes Rendus Geoscience* **343**, 397–405.
- Romanek CS, Morse JW, Grossman EL (1992) Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 419–430.
- Royer DL (2001) Stomatal density and stomatal index as indicators of paleoatmospheric CO<sub>2</sub> concentration. *Review of Palaeobotany and Palynology* **144**, 1–28.
- Sabatino N, Neri R, Bellanca A, Jenkyns HC, Baudin F, Parisi G, Masetti D (2009) Carbon-isotope records of the Early Jurassic (Toarcian) oceanic anoxic event from the Valdorbia (Umbria-Marche Apennines) and Monte Mangart (Julian Alps) sections: palaeoceanographic and stratigraphic implications. *Sedimentology* **56**, 1307–1328.
- Sachs HM, Webb T, Clark DR (1977) Paleoeological transfer functions. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **5**, 159–178.
- Sanyal A, Hemming NG, Hanson GN, Broecker WS (1995) Evidence for a higher pH in the glacial ocean from boron isotopes in foraminifera. *Nature* **373**, 234–236.
- Sato T, Yuguchi S, Takayama T, Kameo K (2004) Drastic change in the geographical distribution of the cold-water nannofossil *Coccolithus pelagicus* (Wallich) Schiller at 2.74 Ma in the late Pliocene, with special reference to glaciation in the Arctic Ocean. *Marine Micropaleontology* **52**, 181–193.
- Schmidt MW, Vautravers MJ, Spero HJ (2006) Western Caribbean sea surface temperatures during the late Quaternary. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **7**, doi:10.1029/2005GC000957.
- Schootbrugge B van de (2005) Toarcian oceanic anoxic event: An assessment of global causes using belemnite C isotope records. *Paleoceanography* **20**.
- Shackleton NJ (1967) Oxygen Isotope Analyses and Pleistocene Temperatures Re-assessed. *Nature* **215**, 15–17.
- Shackleton NJ, Kennett JP, others (1975) Paleotemperature history of the Cenozoic and the initiation of Antarctic glaciation: oxygen and carbon isotope analyses in DSDP Sites 277, 279, and 281. *Initial reports of the deep sea drilling project* **29**, 743–755.
- Spero HJ, Bijma J, Lea DW, Bemis BE (1997) Effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal carbon and oxygen isotopes. *Nature* **390**, 497–500.
- Spero HJ, Lea DW (1993) Intraspecific stable isotope variability in the planktic foraminifera *Globigerinoides sacculifer*: Results from laboratory experiments. *Marine Micropaleontology* **22**, 221–234.
- Spero HJ, Mielke KM, Kalve EM, Lea DW, Pak DK (2003) Multispecies approach to reconstructing eastern equatorial Pacific thermocline hydrography during the past 360 kyr. *Paleoceanography* **18**.
- Steinmetz JC, Anderson TF (1984) The significance of isotopic and paleontologic results on Quaternary calcareous nannofossil assemblages from Caribbean core P6304-4. *Marine Micropaleontology* **8**, 403–424.
- Stevenson EI, Hermoso M, Rickaby REM, Tyler JJ, Minoletti F, Parkinson IJ, Mokadem F, Burton KW (2014) Controls on Stable strontium isotope fractionation in coccolithophores with implications for the marine Sr cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **128**, 225–235.

- Stoll H, Langer G, Shimizu N, Kanamaru K (2012) B/Ca in coccoliths and relationship to calcification vesicle pH and dissolved inorganic carbon concentrations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **80**, 143–157.
- Stoll HM, Schrag DP (2000) Coccolith Sr/Ca as a new indicator of coccolithophorid calcification and growth rate. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **1**, 1006.
- Suan G, Pittet B, Bour I, Mattioli E, Duarte L, Mailliot S (2008) Duration of the Early Toarcian carbon isotope excursion deduced from spectral analysis: Consequence for its possible causes. *Earth and Planetary Science Letters* **267**, 666–679.
- Suan G, Schootbrugge B van de, Adatte T, Fiebig J, Oschmann W (2015) Calibrating the magnitude of the Toarcian carbon cycle perturbation. *Paleoceanography* **30**, 495–509.
- Taylor AR, Brownlee C, Wheeler GL (2012) Proton channels in algae: reasons to be excited. *Trends in plant science* **17**, 675–84.
- Taylor AR, Chrachri A, Wheeler G, Goddard H, Brownlee C (2011) A voltage-gated H<sup>+</sup> channel underlying pH homeostasis in calcifying coccolithophores. *PLoS biology* **9**, e1001085.
- Tindall J, Flecker R, Valdes P, Schmidt DN, Markwick P, Harris J (2010) Modelling the oxygen isotope distribution of ancient seawater using a coupled ocean–atmosphere GCM: Implications for reconstructing early Eocene climate. *Earth and Planetary Science Letters* **292**, 265–273.
- Tremblin M, Hermoso M, Minoletti F (2016) Equatorial heat accumulation as a long-term trigger of permanent Antarctic ice-sheets during the Cenozoic. *Proceedings National Academy Science of the USA* **113**, 11782–11787.
- Turekian K (1964) The marine geochemistry of strontium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **28**, 1479–1496.
- Uchikawa J, Zeebe RE (2010) Examining possible effects of seawater pH decline on foraminiferal stable isotopes during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Paleoceanography* **25**.
- Urey HC (1947) The thermodynamic properties of isotopical substances. *J. Chem. Soc* 562–581.
- Urey HC, Lowenstam H, Epstein S, McKinney C. (1951) Measurement of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark, and the southeastern United States. *Geological Society of America Bulletin* **62**, 399.
- Usdowski E, Michaelis J, Böttcher ME, Hoefs J (1991) Factors for the oxygen isotope equilibrium fractionation between aqueous and gaseous CO<sub>2</sub>, carbonic acid, bicarbonate, carbonate, and water (19°C). *Z. Phys. Chem.* **170**, 237–249.
- Vincent E, Berger WH (1985) Carbon dioxide and polar cooling in the Miocene: The Monterey hypothesis. In: *The Carbon Cycle and Atmospheric CO<sub>2</sub>: Natural Variations Archean to Present* (eds. Sundquist E.T., Broecker WS). American Geophysical Union, pp. 455–468.
- Warren J (2000) Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth-Science Reviews* **52**, 1–81.
- Watkins JM, Hunt JD, Ryerson FJ, DePaolo DJ (2014) The influence of temperature, pH, and growth rate on the δ<sup>18</sup>O composition of inorganically precipitated calcite. *Earth and Planetary Science Letters* **404**, 332–343.
- Watkins JM, Nielsen LC, Ryerson FJ, DePaolo DJ (2013) The influence of kinetics on the oxygen isotope composition of calcium carbonate. *Earth and Planetary Science Letters* **375**, 349–360.
- Wefer G, Berger WH (1991) Isotope paleontology: growth and composition of extant calcareous species. *Marine Geology* **100**, 207–248.
- Westbroek P, Jong EW de, Wal P van der, Borman A. H, Vrind JPM de, Kok D, Bruijn WC de, Parker SB (1984) Mechanism of Calcification in the Marine Alga *Emiliania huxleyi* [and Discussion]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* **304**, 435–444.
- Young JR, Didymus JM, Brown PR, Prins B, Mann S (1992) Crystal assembly and phylogenetic evolution in heterococcoliths. *Nature* **356**, 516–518.
- Young JR, Poulton AJ, Tyrrell T (2014) Morphology of *Emiliania huxleyi* coccoliths on the northwestern European shelf – is there an influence of carbonate chemistry? *Biogeosciences* **11**, 4771–4782.
- Zachos J, Pagani M, Sloan L, Thomas E, Billups K (2001) Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present. *Science* **292**, 686–693.
- Zachos JC, Röhl U, Schellenberg S A, Sluijs A, Hodell D a, Kelly DC, Thomas E, Nicolo M, Raffi I, Lourens LJ, McCarren H, Kroon D, Schneider A, Cook W, Bowman C (2005) Rapid Acidification of the Ocean During the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Science* **308**, 1611–1615.
- Zeebe R (2007) An explanation of the effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal oxygen isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 2001–2007.
- Zeebe RE, Wolf-Gladrow (2001) *CO<sub>2</sub> in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes*. Elsevier Ltd.; Amsterdam.
- Zhang YG, Pagani M, Liu Z, Bohaty SM, Deconto R (2013) A 40-million-year history of atmospheric CO<sub>2</sub>. *Philosophical Transactions of The Royal Society A* **371**, 20130096.
- Ziveri P, Stoll H, Probert I, Klaas C, Geisen M, Ganssen G, Young J (2003) Stable isotope ‘vital effects’ in coccolith calcite. *Earth and Planetary Science Letters* **210**, 137–149.
- Ziveri P, Thoms S, Probert I, Geisen M, Langer G (2012) A universal carbonate ion effect on stable oxygen isotope ratios in unicellular planktonic calcifying organisms. *Biogeosciences* **9**, 1025–1032.

## C - PERSPECTIVES

Dans cette dernière partie du mémoire, je présente des chantiers thématiques que je souhaiterais mettre en œuvre, notamment via des projets doctoraux. Ils représentent à la fois la continuation des recherches présentées dans les trois chapitres précédents, et une ouverture vers des aspects nouveaux et complémentaires à mes recherches que je juge utiles pour faire progresser l'état de l'art dans les disciplines de la biogéochimie marine et de la paléocéanographie.



**Figure 34 :** Illustration schématique des grands thèmes de recherche et leur interopérabilité que je souhaiterais développer dans mes activités futures. Ils reposent sur la combinaison de données de culture de coccolithophoridés et d'analyses biogéochimiques de coccolithes sédimentaires. Prise dans son ensemble, cette approche multidisciplinaire vise à mieux contraindre le cycle du carbone à différentes échelles (intracellulaire au système atmosphère–océan) et les paléoclimats.

### I. Étude de la biominéralisation des coccolithes

Dans ce concept de "boîte noire" qu'est l'effet vital, j'espère avoir montré des éléments importants dans la nature de ce phénomène au niveau cellulaire. Il reste néanmoins une étape importante à contraindre dans les cas des coccolithophoridés qui précipitent la calcite totalement intracellulairement [*hétérococcolithes*], c'est la chimie du fluide minéralisateur au site de calcification dans un organite qui dérive de l'appareil de Golgi. Dans le cytosol, le  $\text{CO}_{2\text{aq}}$  est présent en quantité très limitée et est "préempté" par le chloroplaste pour la photosynthèse qui est une voie métabolique impérative pour le fonctionnement et la croissance de la cellule. Pour calcifier, la cellule doit recourir à des phénomènes de transport actif de  $\text{HCO}_3^-$  vers la vésicule de calcification. Il est donc très probable que ce phénomène s'accompagne de fractionnements cinétiques. Il est souvent mis en avant dans les modèles thermodynamiques que la précipitation d'un minéral nécessite d'atteindre un état de saturation. Or, dans la vésicule de calcification, la précipitation minérale ne se fait pas inorganiquement, mais est aidée par une trame protéinique et glucidique (polysaccharidique), notamment pour amorcer, guider et arrêter la croissance, et conférer au biominéral une morphologie très spécialisée et propre à l'espèce. Il existe seulement une poignée d'études, notamment dans les années 80, qui ont tenté d'étudier le lien entre l'environnement et la trame organique biominéralisatrice des coccolithes (Borman *et al.*, 1982; Westbroek *et al.*, 1984; Lee *et al.*, 2016). Malgré l'importance de la calcification mésopélagique à l'échelle globale sur la chimie de l'océan et le climat, très peu de contraintes existent étonnamment sur les processus intracellulaires mis en jeu chez les coccolithophoridés.

#### I.1. Coccolith-Associated Polysaccharides (CAPs)

Ainsi, je souhaite mieux comprendre l'action des polysaccharides sur la biominéralisation tant du point qualitatif que quantitatif en relation avec la morphologie des coccolithes et l'expression des effets vitaux. Cet objectif nécessite une double approche biochimique (analyses des CAPs par des techniques de chimie organique) et géochimique (rapports B/Ca et les isotopes du bore). Elle pourrait être menée en collaboration étroite avec Frédéric Marin (Université de Bourgogne) qui possède une expertise reconnue dans ce type d'analyses organique sur les métazoaires, et avec Claire Rollion-Bard (IPGP) pour les mesures chimiques du bore qui ont le potentiel de contraindre les  $\Omega_{\text{CaCO}_3}$  et pH au site de calcification.

Lee *et al.* (2016) et Rickaby *et al.* (2016) ont récemment montré que les CAPs qui restent encapsulés dans le coccolithes pouvaient être analysés à partir de spécimens de culture et sédimentaires (y compris provenant des sédiments toarciens de Sancerre). Notamment les quantités relatives d'acide galacturonique (le sucre qui a la plus grande capacité biominéralisatrice par un fort potentiel d'échange  $\text{Ca}^{2+} / \text{H}^+$ ) ont été mise en relation avec la taille du pool de DIC intracellulaire.

Cette thématique pourrait être abordée au travers de deux projets qui demanderont des développements méthodologiques préalables relativement ambitieux.

### *1.1.1. Acidification océanique (OA)*

Face aux changements climatiques actuels, il existe une menace spécifique au plancton calcaire qui tient à la diminution des pH des océans de surface en lien avec l'infusion de  $\text{CO}_2$  anthropogénique. Il y a dans la littérature un consensus que la photosynthèse sera positivement affectée du fait de l'augmentation de la ressource carbonée pour le phytoplancton (Bach *et al.*, 2011). À l'inverse, la calcification connaîtrait, elle, une diminution dont la nature (lors de la biominéralisation *vs.* due à l'augmentation de la corrosion des carbonates lors de l'exportation) reste mal contrainte (Beaufort *et al.*, 2007). Des indices morphométriques sur *Emiliania huxleyi* plaident en faveur d'un impact sur la biominéralisation elle-même (Young *et al.*, 2014).

Pour mieux comprendre l'effet de l'environnement sur la biominéralisation, il s'agirait d'explorer les causes de la diminution de la production intracellulaire des coccolithes par des souches cultivées en condition de pH allant de 8,1 à 7,4. L'hypothèse de travail est que la calcification peut être entravée par un flux diminué de DIC vers la vésicule de calcification, une difficulté à expulser les protons hors de la cellule et/ou par une trame organique modifiée. Ceci nécessiterait, outre des mesures des rapports PIC/POC, des analyses des CAPs, et des compositions élémentaires et isotopiques en bore.

### *1.1.2. Évolution au cours du Méso-Cénozoïque*

Au cours des temps géologiques, il existe des relais nannofloristiques avec des transitions abruptes (extinctions/radiations) ou des changements évolutifs progressifs comme au sein de la lignée des Noelaerhabdaceae. La taille de coccolithes est une donnée primordiale pour contraindre les effets vitaux. Un tel lien avec les fractionnements isotopiques a été récemment illustré à partir de l'enregistrement fossile à l'échelle du Néogène (Bolton *et al.*, 2016).

Il serait primordial de comprendre la nature intrinsèque de cette relation biogéochimique. Ceci pourrait passer par des analyses de coccolithes reticulofenestrés de sédiments cénozoïques qui combindraient l'analyse de leur CAPs, de leur taille et de leurs fractionnements biologiques (nécessitant une référence foraminifère).

## 1.2. Morphométrie des coccolithes

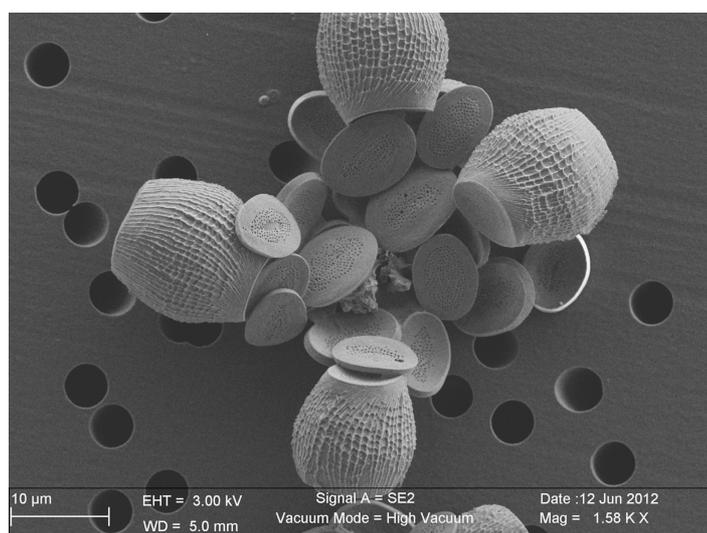
Comme explicité précédemment, la taille des coccolithe permet une bonne approximation de la tailles de cellules (Henderiks, 2008; Henderiks & Pagani, 2008). Toutefois, je pense qu'il existe une information paléophysiological portée par la biométrie des coccolithes. Des analyses morphométriques en cours de spécimens de culture de *Gephyrocapsa oceanica* RCC 1314 (Figures 23-24; Hermoso, 2015) en collaboration avec Fabrice Minoletti (ISTeP) montrent que des paramètres "subtils" de motifs de calcification, comme l'épaisseur et la largeur du tubes des coccolithes par rapport à la surface bouclier se corrélaient avec les compositions  $\delta^{18}\text{O}$ , et donc avec la modulation de l'intensité de l'effet vital. Ceci suggère

qu'une approche inverse à partir de coccolithes fossiles permettrait d'accéder à des paramètres de l'environnement capitaux en paléocéanographie, sous réserve qu'une possible altération diagénétique des spécimens puisse être contrainte en amont.

### I.3. Incorporation des ions alcalino-terreux

Un autre aspect notoirement mal contraint de la biominéralisation intracellulaire chez les coccolithophoridés concerne l'autre élément de base nécessaire à la calcification que sont les ions alcalino-terreux. Le premier d'entre eux, le calcium, est un élément chimique essentiel à la vie et dont les concentrations cytosoliques sont régulées par l'homéostasie et maintenues à des niveaux extrêmement faibles. Le cytosol représente une barrière électrochimique entre l'eau de mer où les  $[Ca^{2+}]$  sont très élevées et la vésicule de calcification où l'afflux de ce cation est nécessaire pour soutenir la calcification. En termes de *proxies* élémentaires, le strontium a fait l'objet de plusieurs études en culture et dans le registre sédimentaire. Il reste incertain si les Sr/Ca des coccolithes reflètent les températures de calcification ou les taux de calcification, ces deux paramètres étant liés (Stoll & Schrag, 2000; Rickaby *et al.*, 2002; Langer *et al.*, 2006; Stevenson *et al.*, 2014).

Je souhaiterais mettre en œuvre l'étude des modalités d'assimilation des cations divalents par la cellule et leur transit intracellulaire jusqu'au site de calcification afin de mieux contraindre cet aspect de la biominéralisation et les *proxies* élémentaires à partir des coccolithes dans l'archive sédimentaire. Le point de départ de ce chantier peut être la compréhension de l'anomalie strontique de deux taxons de coccolithes abordée en *chapitre I*. Au cours de mes recherches, j'ai en effet mis en évidence un premier taxon de coccolithe jurassique, *Crepidolithus*, présentant un enrichissement extrême en strontium par rapport au calcium (Fig. 9). Par la suite, deux autres espèces plus récentes et phylogénétiquement proches entre elles ont également montré des rapports Sr/Ca un ordre de grandeur plus grands que les autres espèces comme *E. huxleyi* (Lefevre, 2015; Hermoso *et al.*, en cours de publication). Il est possible de mettre une de ces espèces (*Scyphosphaera apsteinii*; Fig. 35) en culture et de "manipuler" l'environnement physico-chimique pour comprendre cette anomalie notable élémentaire du plancton calcaire.

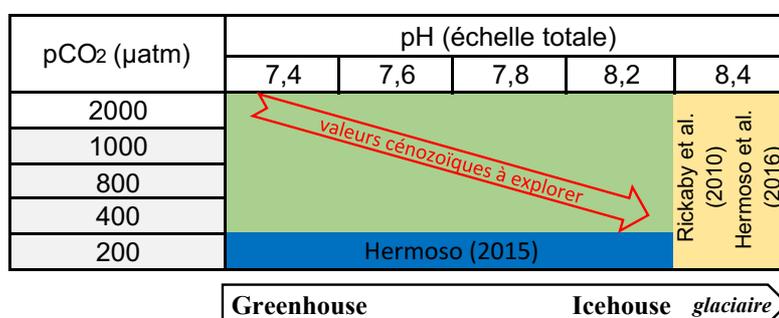


*Figure 35* : Coccosphère collapsée de *Scyphosphaera apsteinii* (souche RCC 1480) présentant des rapports Sr/Ca atteignant 35 mmol/mol dans la calcite (?) des coccolithes aussi bien dans les lopadolithes (formes en urnes) que dans les coccolithes plats (ceux-ci sont proches des *Pontosphaera*) [dimorphisme]. Figure de Hermoso *et al.* (2017 – under review).

Des données "préliminaires" de culture sont en cours de publication avec des mesures effectuées à la sonde EDS sur des coccolithes qui ont poussé dans des médiums à Sr/Ca variables, mais les mécanismes de cet enrichissement, à la fois cellulaires que cristallographiques en Sr restent non contraints. Pourtant je pense qu'élucider cette anomalie aura des implications la compréhension des flux ioniques d'ions du milieu extérieur vers la vésicule de calcification. La prochaine étape de l'étude de ce point serait des co-additions de baryum pour déterminer sur ces sur-concentrations en Sr sont spécifiques ou s'il s'agit d'une perte sélective en Ca. Il conviendra également de mettre en œuvre des techniques chimiques (traçage des flux cationiques par des techniques d'imagerie comme la microfluorescence X) et cristallographiques (présence de nanophases au sein de la calcite des coccolithes). Des contacts ont été établis avec Karim Benzerara (Sorbonne Université - IMPMC) pour mener à bien cette étude à relativement court-terme. En parallèle, la caractérisation de la trame organique de ces coccolithes comme explicitée précédemment pourra potentiellement apporter des éléments décisifs si les monosaccharides constitutifs des CAPs s'avèrent être différents des autres espèces présentant des Sr/Ca "normaux", de l'ordre de 2 mmol/mol.

## II. Mise en œuvre de cultures "Cénozoïque"

Les cultures de coccolithophoridés visant à reproduire les conditions cénozoïques et présentées dans le chapitre II restent imparfaites du fait d'un parti que j'avais pris de ne manipuler qu'un paramètre environnemental à la fois. Rétrospectivement, ce choix est discutable pour les applications des coefficients de fractionnements déduits de cultures à l'enregistrement fossile. Ainsi, il conviendrait en mettant en pratique une autre technique de culture par bullage de CO<sub>2</sub> et non par ajout de DIC de pouvoir combinant dans le même temps les co-variations des trois paramètres environnementaux fondamentaux que sont température, pCO<sub>2</sub> et pH (Fig. 36). Tirant profit de ces campagnes expérimentales qui seraient idéalement faites en *chémstats*, il serait également intéressant de procéder à des mesures des compositions isotopiques de la matière organique, d'alcénones (pour *G. oceanica*) et d'éléments trace de la calcite d'une grande variété de taxons.



**Figure 36 :** Gamme de co-variabilité des pCO<sub>2</sub>/pH qu'il conviendrait d'appliquer aux coccolithophoridés en culture avec des mesures isotopiques, morphométriques et organiques pour couvrir l'évolution climatique du Cénozoïque, à laquelle il faudra ajouter le paramètre température (10 – 30 °C).

## III. Isotopes associés ( $\Delta_{47}$ )

Depuis quelques années, la paléothermométrie de isotopes associés est apparu comme un *proxy* capable de s'affranchir de problèmes comme ceux des effets vitaux, comme sur d'autres marqueurs géochimiques de température ( $\delta^{18}\text{O}$ , Mg/Ca,  $\text{U}_k^{37}$  et  $\text{TEX}_{86}$ ). À l'heure actuelle, il s'agit encore d'un outil en développement au vu du rapport du nombre de publications de calibration et méthodologiques par rapport aux applications paléoclimatiques. La thèse d'Amandine Katz qui s'achève et qui a porté sur le développement de ce *proxy* à la calcite des coccolithes a apporté des éléments de réalisme sur le potentiel des rapports  $\Delta_{47}$  de la calcite biogène en paléocéanographie. Si les cultures que nous avons réalisées pour des mesures de *clumped isotopes* de coccolithes ont montré de très bons résultats (reproductibles et prédictibles par rapport à la

théorie) et des relations température/ $\Delta_{47}$  univoques, le volet sédimentaire (core tops et toarcien) s'est révélé plus bien compliqué à interpréter. Il est apparu au cours de ces travaux, avec comme le veut l'expression consacrée *une thèse qui a soulevé plus de questions qu'elle n'en a résolues*, que les mesures sur microfractions à coccolithes, qui ont pourtant livré des informations décisives par leurs compositions  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$ , restent difficilement exploitables en l'état. Il convient donc de poursuivre ces développements tant en culture (via des mesures de coccolithes calcifiés en conditions *greenhouse* – point précédant) qu'en domaine sédimentaire en recherchant les facteurs compliquant les mesures sédimentaires.

#### IV. Établissement d'une courbe de référence long-terme

En guise de synthèse de perspectives présentées, la documentation d'une courbe long-terme "coccolithes" combinant les différentes approches morphométriques, isotopiques, élémentaires et organiques sur le Cénozoïque aurait un fort potentiel dans la communauté paléocéanographique. À l'heure actuelle, le travail de référence sur cet intervalle de temps consiste en une compilation de données isotopiques de foraminifères benthiques sans prise en compte des effets vitaux, ni des variations séculaires de la composition physico-chimique de l'eau de mer (Zachos *et al.*, 2001). Les données de  $\text{pCO}_2$  et de pH restent relativement parcellaires avec de fortes incertitudes (sur les mesures et les calibrations). Je propose à plus long-terme en mettant en œuvre une approche interspécifique (en réalité inter-taille) de la composition et morphométrie des coccolithes qu'un enregistrement paléoclimatique sur les 65 derniers millions d'années. Le fait d'être en capacité de reconstruire température et  $\text{pCO}_2$  à partir d'une même archive plus résistante à la diagénèse que les foraminifères représenterait un accomplissement majeur dans la discipline et qui justifierait et gratifierait les développements méthodologiques et conceptuels que j'ai mis en œuvre au cours des dix dernières années.

#### Conclusion

En guise de synthèse sur mes perspectives de recherche pour les années à venir, je propose le diagramme ci-dessous qui reprend ma démarche *in vitro*, *in silico* et les applications de la géochimie des coccolithes au registre sédimentaire.

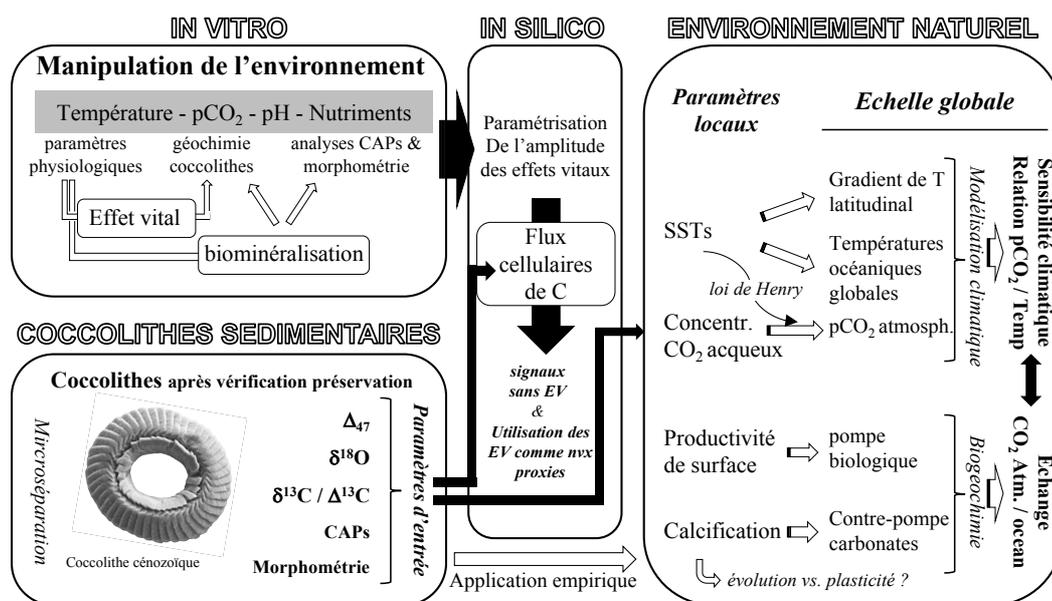


Figure 34 : Diagramme reprenant les aspects de développements méthodologiques et conceptuels, de compréhension des mécanismes de l'effet vital, et des applications possibles en paléocéanographie de ma démarche scientifique et qui, je l'espère, pour continuer à animer celle-ci dans le futur avec comme "kairos" des financements de projets nationaux et européens.