



HAL
open science

**Diagenèse et reconstruction de variables
environnementales à partir de la géochimie du corail
Porites sp. (Nouvelle-Calédonie, Pacifique Sud-Ouest)**

Clement Lelabousse

► **To cite this version:**

Clement Lelabousse. Diagenèse et reconstruction de variables environnementales à partir de la géochimie du corail Porites sp. (Nouvelle-Calédonie, Pacifique Sud-Ouest). Autre. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2012. Français. NNT : 2012ENAM0035 . tel-00787482v2

HAL Id: tel-00787482

<https://pastel.hal.science/tel-00787482v2>

Submitted on 9 Sep 2013

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.

École doctorale n° 432 : Sciences de Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité " Mécanique des Fluides "

présentée et soutenue publiquement par

Clément LELABOUSSE

le 16 octobre 2012

Diagenèse et reconstruction de variables environnementales

à partir de la géochimie du corail *Porites sp.*

(Nouvelle-Calédonie, Pacifique Sud-Ouest)

Directeur de thèse : Mostafa FOURAR
Co-encadrement de la thèse : Yannick ANGUY

Jury

Mme. Claire LAZARETH, Chercheur IRD, UMR 7159 LOCEAN, Bondy
Mme. Florence LE CORNEC, IR IRD, UMR 7159 LOCEAN, Bondy
M. Yannick ANGUY, CR CNRS, UMR CNRS 5295 I2M, Bordeaux
M. Jean-Christophe BATSALE, PU, UMR CNRS 5295 I2M, AMPT Centre de Bordeaux-Talence
M. Thierry CORREGE, PU, UMR CNRS 5805 EPOC, Université de Bordeaux
M. Lucien MONTAGGIONI, PU Emeritus, UMR CNRS 7330 CEREGE, Université Aix-Marseille

Rapporteur
Rapporteur

Arts et Métiers ParisTech - Centre de Bordeaux Talence
Laboratoire I2M département TREFLE

**T
H
È
S
E**

He who makes a beast of himself gets rid of the pain of being a man.

Dr Johnson

Remerciements

Les seules personnes que je devrais remercier sont mes parents. Sans eux, je n'aurais sans doute pas le BAC. Merci pour tout !

Merci aussi à ma petite sœur qui m'a donné des coups de main pour soigner mon anglais !

Un gros merci à Audrey qui a du me supporter pendant quatre longues, très longues années. Je ne sais pas comment tu as fait, quelle patience !

Je remercie vivement les quelques personnes qui ont su m'accueillir et m'intégrer au sein d'un laboratoire où je ne me suis jamais senti à ma place : Jean-Luc (oliver master class) Vincent (le Vinc' c'est Schick), Sammy, Christophe...

Un grand merci et plein de bisous pour mes camarades de baignade : Manu (mais qu'est ce qu'on fout ici ?), Serge (un super voisin de bureau !), Christophe (tu t'es vite barré, tu as bien eu raison !), Fouzia (ta bonne humeur est vraiment contagieuse), Marie & Alex dit le padawan (on se sera bien marré, allez, courage, c'est presque fini pour vous !), Cécile (ma sœur de thèse), et tous les autres : Vanessa, Vlad, Essam, Vigen, Mario, Andrea, Malick, Lilian, Arnaud, Carolina, Jesus, Wafa, Elvire et tous ceux que j'oublie, merci pour vos coups de main et vos coups de gueule.

Un merci spécial pour Fred : merci pour le temps passé ensemble, mais surtout merci pour faire tenir un peu la boutique, sans toi, pas d'ordinateurs, réseau, mails...

Un autre merci spécial pour Mumu : merci pour le temps passé ensemble et ton aide permanente.

Ensuite, les remerciements « officiels » : alors merci à Mostafa pour l'intérêt porté à mes travaux ... Merci à Yannick pour m'avoir envoyé dans le Pacifique (2x), ce dont je rêvais ! Et Merci à Guy pour m'avoir accueilli à Nouméa, je te dédie cette thèse !

Un Grand merci pour Azita qui m'a toujours supporté, que ce soit pour les cours que j'ai donnés pendant 3 ans et vis-à-vis de l'ENSAM.

Merci aussi à David et l'équipe Thermicar de m'avoir hébergé dans leurs locaux (Fred, Sam, Alex, Richard, Sabri).

Encore un merci « maison » au personnel ENSAM ainsi qu'à Elena, Jean-Rodolphe, Jean-Luc, Jean-François (lol), Jean-Christophe, Christophe, Alain, Jean, Patrick, Waste, Denis, Wahbi, Laurent, Audrey et peut être quelques autres... Merci de m'avoir enrichi et ouvert l'esprit (des fois).

Enfin, un grand merci aux personnes extérieures m'ayant grandement aidé pour mes travaux : la « team IRD » (Guy, Sandrine, Florence, Claire, Bruno), la « team EPOC » (Thierry, Bernard, Joël, Sébastien, Julien, Loïc), la sacrée « team Reni-show » (Michel et Seb.), la « team FEI » (Yannick, Michel) et les autres : Karim, Franck, Brigitte et tous ceux que j'oublie.

SOMMAIRE

Contexte Général	10
Introduction	12
CHAPITRE 1 : Sites d'études et échantillonnage	17
1.1 Contexte géographique : La Nouvelle-Calédonie	17
1.2 Contexte Géologique	18
1.2.1 Grandes étapes de l'histoire récifale de la Nouvelle-Calédonie.....	18
1.2.2 Géologie Quaternaire de la Nouvelle-Calédonie	19
1.3 Localisation et Échantillonnage.....	20
1.3.1 Échantillons modernes - Côte SO de la Nouvelle-Calédonie – Canal de Uitoe	21
1.3.2 Échantillons fossiles (2 sites de prélèvements).....	22
1.3.2.1 Nouméa	22
1.3.2.2 Îlot Ténia	24
1.3.3 Datation au ¹⁴ C.....	27
1.4 Quelques remarques de synthèse	28
CHAPITRE 2 : Matériel et méthodes	31
2.1 Remarques introductives	31
2.2 Le carbonate de calcium et ses spécificités	32
2.2.1 Focus sur les trois éléments principaux	33
2.3 Protocole expérimental général pour l'analyse de nos échantillons de corail.....	34
2.4 Méthodes mises en œuvre pour une évaluation qualitative de l'état diagénétique des échantillons	35
2.4.1 Analyse cristalline par diffractométrie aux rayons X (DRX)	36
2.4.2 Analyse pétrographique	38
2.4.2.1 Microscopie photonique	38
2.4.2.2 Microscopie électronique	40
2.5 Les analyses effectuées en (paléo) climatologie tropicale.....	40
2.5.1 Les radiographies X ou SCOPIX	40

2.5.2 Diffusion anisotrope et radiographies X : un programme de séparation de bandes automatique.....	41
2.5.2.1 Principe.....	41
2.5.2.2 Mise en œuvre	42
2.5.2.3 Exemple d'application : l'échantillon 3A1.....	45
2.6 Analyse géochimique : La spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP MS).....	50
2.6.1 Échantillonnage	50
2.6.2 Principe de l'ICP-MS.....	51
2.6.3 Protocole utilisé.....	51
2.7 Méthodes mises en œuvre pour une évaluation semi quantitative de l'état diagénétique des échantillons.....	54
2.7.1 Spectrométrie Raman.....	56
2.7.1.1 Premières acquisitions sur un spectromètre Raman à l'ISM de Bordeaux	57
2.7.1.2 Acquisitions sur le spectromètre Raman du département TREFLE de l'I2M... ..	57
2.7.2 La microanalyse X ou microsonde électronique.....	68
2.8 Quelques remarques de synthèse	73
CHAPITRE 3 : Diagenèse corallienne – Analyse pétrographique	74
3.1 Les coraux <i>Porites spp.</i> dans leur état initial.....	74
3.1.1 Minéralogie	75
3.1.2 Structure aux différentes échelles	75
3.1.2.1 Échelle microscopique	76
3.1.2.2 La méso-échelle.....	77
3.1.2.3 Échelle macroscopique.....	77
3.2 Les différentes diagenèses du <i>Porites spp.</i>	77
3.2.1 La diagenèse marine précoce	78
3.2.1.1 Action des micro-organismes :.....	78
3.2.1.2 Les ciments précoces.....	81
3.2.2 La diagenèse marine.....	83
3.2.3 La diagenèse en eau douce.....	88
3.2.3.1 Rappels karstologiques.....	89
3.2.3.2 Les produits de la diagenèse en eau douce :.....	90
3.2.4 La diagenèse dans la zone de mélange.....	97

3.2.5 Un faciès non identifié :	98
3.2.6 Synthèse	99
3.2.6.1 Etat de l'art	99
3.2.6.2 Bilan des observations.....	101
3.2.6.3 Tableau récapitulatifs des figures diagénétiques.....	103
CHAPITRE 4 : Échantillons modernes et Holocènes : Reconstitution de la température de surface de l'océan	104
4.1 Échantillon moderne (NC94).....	104
4.1.1 Profils géochimiques.....	104
4.1.2 Reconstitution de la température de surface de l'océan	111
4.2 Échantillon d'âge Holocène 3A1 - Analyse ICP-MS et SSTs reconstruites.....	113
4.3 Analyse par ICP-MS versus Microanalyse X.....	121
4.4 Synthèse / Discussion	128
CHAPITRE 5 : Impact de la diagenèse sur les proxys du climat : Tendances qualitatives pour la calcite.....	129
5.1 Profils géochimiques ICP-MS sur quelques échantillons de corail <i>Porites sp.</i> Altérés.....	129
5.2 Analyse par ICP-MS versus Microanalyse X.....	132
5.3 Analyse ICP-MS vs. spectrométrie Raman : quelques résultats qualitatifs sur l'impact de la calcite sur les ratios Sr/Ca et Mg/Ca.....	133
CONCLUSION.....	139
PERSPECTIVES.....	142
BIBLIOGRAPHIE.....	143
ANNEXE A : Echantillonnage.....	155
ANNEXE B : Datation au ¹⁴C	163
B.1 Principe	163
B.2 Résultats.....	164

ANNEXE C : Composition minéralogique des échantillons (analyses DRX)	165
C.1 But de l'analyse DRX	165
C.2 Principe	165
C.3 Le diffractomètre :	167
C.4 Résultats :	167
ANNEXE D : Usinage des lames minces	170
ANNEXE E : Tomographie X	171
ANNEXE F : Principe de la Microscopie Electronique à Balayage Environnementale	172
ANNEXE G : Analyses géochimiques : Spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS)	174
G.1 Solutions multi-éléments utilisées pour calibrer les mesures par ICP-MS.....	174
G.2 Profils géochimiques ICP-MS bruts et corrigés de la justesse	176
G.2.1 Échantillon Holocène bien préservé 3A1	176
G.2.2 Échantillon Pléistocène T3-9	180
G.2.3 Échantillon Pléistocène T4-8	181
G.2.4 Échantillon Pléistocène T4-12	184
G.2.5 Échantillon Pléistocène T5-6	187
ANNEXE H : Spectrométrie Raman (premières analyses effectuées à l'Institut des Sciences Moléculaires)	190
ANNEXE I : Microanalyse X	195
I.1 L'analyse quantitative	195
I.2 Spectrométrie X EDS	196
I.2.1 Quelques exemples	196
I.2.1.1 Échantillon de corail moderne NC94.....	196
I.2.1.2 Échantillon fossile de corail peu altéré par la diagenèse : T4-8	200

I.2.1.3 Échantillon fossile de corail très altéré par une diagenèse météorique : T4-12	203
I.2.2 Conclusions partielles	206
I.3 Spectrométrie X WDS ou microsonde de Castaing	207
I.3.1 Échantillon Moderne NC94	207
I.3.2 Échantillon Holocène 3A1	209
I.3.3 Échantillon Pléistocène T3-9	211
I.3.4 Échantillon Pléistocène T4-12	214

Contexte Général

Mieux connaître le climat du passé peut permettre de mieux comprendre le climat actuel, voire de prédire le climat futur. L'enjeu est d'autant plus sensible dans le contexte actuel où la notion de réchauffement climatique global est bien souvent évoquée. Les données sur le climat du passé restent toutefois limitées. Par exemple, en Europe, on dispose d'archives climatiques fiables depuis environ un siècle. Dans les îles tropicales, les données disponibles ne couvrent que quelques décennies.

La compréhension du climat global, des phénomènes climatiques à grande échelle comme ENSO (El Nino Southern Oscillation), le Gulf Stream et mousson, et plus généralement l'étude des interactions océans / atmosphère / continents demandent en particulier des données aux pôles, mais également sous les tropiques. Sous les tropiques, les coraux et autres organismes marins possédant une coquille comme les bécards, les foraminifères et les bivalves, en tant que témoins et mémoire des climats passés (Knutson et al., 1972 ou encore Smith et al., 1979) sont ainsi largement utilisés en climatologie / paléoclimatologie pour remonter aux variables environnementales du passé comme la température de surface de l'océan (dite SST pour Sea Surface Temperature). Comme la dendrochronologie, la glaciologie ou encore la sédimentologie dans d'autres zones du globe, la paléoclimatologie en zones tropicales est donc une discipline majeure pour la compréhension globale du climat (McGregor & Gagan, 2003).

L'utilisation du contenu géochimique des coraux pour accéder au climat du passé a environ une quarantaine d'années. Le vrai point de départ est sans aucun doute dans les années 90, avec la publication de référence des travaux de Beck et al. (1992). Depuis peu (McGregor & Gagan, 2003), les communautés scientifiques contribuant à la paléoclimatologie ont toutefois réalisé que les modifications subies par les coraux au cours du temps, ou diagenèse, pouvaient largement biaiser / fausser les reconstitutions du climat dans les zones tropicales. Mon travail de thèse s'inscrit, avec beaucoup de modestie, dans cette prise de conscience.

Il est sans doute opportun d'expliquer en quelques mots à l'occasion de ce chapitre introductif pourquoi / comment on vient à s'intéresser aux reconstitutions de paléo variables environnementales en zones tropicales dans un département de mécaniciens comme le TREFLE (Transferts et Fluides) de l'I2M (Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux). Pendant plusieurs années, Yannick Anguy, chercheur au TREFLE-I2M et qui co-encadre ma thèse, a assuré la coordination du thème « Karstogénèse » du GdR N° 2990 « Hydrodynamique et Transferts dans les Hydrosystèmes Souterrains » piloté par Fred Delay. Les équipes du GdR impliquées dans le thème « Karstogénèse » se sont notamment intéressées à la formation des karsts et à leur fonctionnement hydrique en relation avec le réseau de fractures. Les îles Loyautés (Pacifique Sud Ouest), et notamment Lifou, ont été le site d'investigation privilégié du GdR. Les travaux du thème « Karstogénèse » portaient sur deux échelles distinctes : l'échelle du système karst (« grande échelle ») et l'échelle microscopique qui concerne plus particulièrement l'activité de Yannick Anguy. Dans le cadre de ces activités, mon encadrant a pu rencontrer Guy Cabioch, spécialiste de renom des coraux. Cette rencontre et les nombreux échanges qui ont suivis ont donné lieu à une première thèse soutenue en 2005, et portant sur l'étude à l'échelle microscopique de ces systèmes carbonatés si particuliers et passionnants. Le point de vue adopté pour cette première thèse est resté celui du mécanicien. Après cette première thèse, il fut donc décidé de poursuivre le sujet en collaboration avec Guy Cabioch en essayant, cette fois, de mettre en place une démarche

devant permettre in fine de traiter la problématique de l'influence de la diagenèse sur les traceurs chimiques du climat contenus dans les coraux. Le point de vue privilégié est cette fois celui de la Communauté des Géosciences afin de bien nous imprégner de l'ensemble des aspects de ce sujet passionnant qui représente à bien des égards un domaine d'application nouveau pour le TREFLE-I2M.

Introduction

La composition géochimique, soit les isotopes ($\delta^{18}\text{O}...$) et métaux traces (Sr, Mg, U, Ba...), de l'aragonite biogénique primaire corallienne reflète les facteurs environnementaux tels que la température de surface de l'océan (SST pour Sea Surface Temperature) ou encore la salinité en vigueur au moment de la formation du corail (Gagan et al., 1998 ; Huguen et al., 1999 ; Corrège et al., 2000 ; Kilbourne & Quinn, 2004 ; Montaggioni et al., 2006 ; Corrège, 2006). La composition du corail est ainsi une archive climatique mise à profit par la communauté internationale pour accéder aux évolutions du climat et discuter de l'amplitude des paléo variations climatiques par rapport aux tendances actuelles.

Considérons à titre d'illustration l'exemple de l'élément trace strontium (Sr) et de la température de surface de l'océan (SST). L'incorporation du Sr dans l'aragonite primaire du corail (CaCO_3) est régie par l'équation :

$$\left(\frac{\text{Sr}}{\text{Ca}}\right)_{\text{Aragonite biogénique}} = D_{\text{Sr}}^{\text{Aragonite}}(\text{SST}, \dots) \left(\frac{\text{Sr}}{\text{Ca}}\right)_{\text{Océan}} \quad (1)$$

Dans l'Eq. 1, on admet pratiquement que le ratio $\left(\frac{\text{Sr}}{\text{Ca}}\right)_{\text{Océan}}$ (mmol/mol) de l'élément trace Sr et de l'élément majeur Ca reste constant (en temps et espace) dans l'océan (Beck et al., 1992 et Corrège, 2006). En outre, on considère que le coefficient de distribution $D_{\text{Sr}}^{\text{Aragonite}}$ du Sr dans l'aragonite du corail ne dépend que de la température de surface de l'océan (SST). Dans ces conditions (qui restent des approximations, voir. Corrège (2006) pour une revue complète), il devient possible de calibrer le traceur $\left(\frac{\text{Sr}}{\text{Ca}}\right)_{\text{Aragonite biogénique}}$ en (mmol/mol), dit aussi proxy en climatologie / paléoclimatologie, en fonction de la température de surface de l'océan. En effet, les variations de composition chimique constituent un indicateur climatique qui signe les variations du climat. On fournit ci-dessous (Eq. 2) l'exemple d'une moyenne de l'ensemble des calibrations compilées dans la littérature (Corrège, 2006).

$$\left(\frac{\text{Sr}}{\text{Ca}}\right)_{\text{Aragonite biogénique}} (\text{mmol/mol}) = 10,553 - 0,0607 \text{ SST } (^{\circ}\text{C}) \quad (2)$$

Avec ce type de calibration, et en datant les coraux échantillonnés (^{14}C , U/Th...), il est donc a priori possible de remonter aux variations de la température de surface de l'océan (au cours des derniers 250000 ans pour fixer les idées).

Cependant, un nombre croissant de proxies du climat, comme le ratio $\frac{\text{Sr}}{\text{Ca}}$ suscités, sont maintenant mesurés sur des coraux datant de l'Holocène ou de la dernière période interglaciaire. Ces coraux, souvent prélevés en position subaérienne sur des terrasses récifales maintenant émergées ont ainsi pu connaître à un moment de leur histoire des conditions phréatiques (zone saturée en eau) et/ou vadose (zone non saturée à l'interface pédosphère / nappe phréatique) très différentes des conditions caractérisant l'environnement marin où le corail se développe. Ces coraux peuvent donc avoir été modifiés par la diagenèse minérale (ensemble des processus bio-physico-chimiques transformant un sédiment en roche ou un organisme en fossile) sous l'effet, par exemple, de l'eau douce percolante dans les récifs

surrectés (Bar-Matthews et al., 1993; Corrège et al., 2000; McGregor & Gagan, 2003; Lazar et al., 2004; Corrège, 2006; Rabier et al., 2008; McGregor et al., 2008). La diagenèse peut modifier la composition chimique originelle du corail. Elle représente donc une source d'erreur potentielle majeure dans les reconstitutions paléoclimatiques (McGregor & Abram, 2008). Considérons pour illustrer ceci un échantillon de corail fossile qui aurait été prélevé sur un ancien récif corallien surrecté (donc dans un environnement météorique / phréatique) et contenant une fraction x de calcite secondaire (diagénétique) lié à l'action de l'eau douce (Rabier et al., 2008). Dans ce cas, l'Eq. (1) devient :

$$\left(\frac{Sr}{Ca}\right)_{Echantillon\ altéré} = (1 - x)D_{Sr}^{Aragonite}(SST)\left(\frac{Sr}{Ca}\right)_{Océan} + xD_{Sr}^{calcite}\left(\frac{Sr}{Ca}\right)_{Eau\ douce} \quad (3)$$

Où $D_{Sr}^{calcite}$ est le coefficient de distribution du Sr dans la calcite et où $\left(\frac{Sr}{Ca}\right)_{Eau\ douce}$ représente le ratio du strontium et du calcium de l'eau douce percolant à partir de laquelle la calcite diagénétique précipite. Quelle que soit la température, on sait que le coefficient de répartition du strontium dans le réseau rhomboédrique de la calcite est bien inférieur à celui du strontium dans le système orthorhombique de l'aragonite ($D_{Sr}^{calcite} \ll D_{Sr}^{Aragonite}$). Ainsi dans cet échantillon altéré, le ratio mesuré $\left(\frac{Sr}{Ca}\right)_{Echantillon\ altéré}$ sera plus faible que dans un échantillon bien préservé (fait de 100% d'aragonite primaire) lié à la présence de la fraction x de calcite diagénétique. D'un point de vue qualitatif, la température de surface de l'océan construite en appliquant au ratio mesuré $\left(\frac{Sr}{Ca}\right)_{Echantillon\ altéré}$ une calibration du type Eq. (2) sera donc artificiellement chaude, et donc fausse.

Depuis peu, les paléoclimatologues ont ainsi pris conscience du biais que la diagenèse peut introduire dans les reconstructions environnementales. Le type de tendance illustré ci-dessus a ainsi été (récemment) rapporté au moins qualitativement par plusieurs auteurs. On commence donc à reconnaître que la présence de calcite secondaire, typique d'une diagenèse météorique (Dravis, 1996), conduit à des anomalies positives dans les températures reconstruites (McGregor & Gagan, 2003; Allison et al., 2007; Nothdurft et al., 2007; McGregor & Abram, 2008). On reconnaît également que la présence d'aragonite secondaire, caractéristique cette fois de la diagenèse marine peu profonde des coraux, peut générer des anomalies froides dans les températures reconstruites (Enmar et al., 2000; Muller et al., 2001, 2004; Lazar et al., 2004; Allison et al., 2005, 2007; McGregor & Abram, 2008). Enfin, on rapporte que les figures de dissolution, susceptibles d'être créées par l'eau douce percolante, génèrent elles aussi des artefacts froids dans les reconstitutions de la température de l'océan (Hendy et al., 2007; McGregor & Abram, 2008).

On peut donc considérer que les communautés scientifiques concernées ont pris conscience que la diagenèse, même quand elle reste discrète, peut introduire un biais important dans les reconstitutions de variables environnementales comme la température de surface de l'océan. On ajoutera ainsi aux références citées plus haut les travaux de Ribaud-Laurenti et al. (2001), Quinn & Taylor (2006), Scholz & Mangini (2007), Nothdurft & Webb (2008) ou encore de Webb et al. (2009).

Suite à cette prise de conscience de l'impact de la diagenèse sur les proxys climatiques d'intérêt, comme $\delta^{18}O$, $\frac{Sr}{Ca}$, $\frac{Mg}{Ca}$ ou encore $\frac{U}{Ca}$ on remarque que certaines études commencent à s'appuyer sur des « screening » préalables assez complets afin d'éliminer de l'analyse géochimique subséquente tout échantillon altéré qui biaiserait la reconstitution des (paléo) variables environnementales (Hendy et al., 2007). Afin de ne plus rater la présence de

matériel diagénétique, même en quantité infime, certains auteurs suggèrent de combiner désormais au moment du « screening » des outils standards comme la radiographie X et/ou l'analyse par diffraction au rayons X (DRX), avec par exemple une analyse pétrographique beaucoup plus fine sur lames minces (Allison et al., 2007; Nothdurft et al., 2007; Nothdurft & Webb, 2008; McGregor & Abram, 2008). D'autres auteurs, comme Corrège (2006) suggèrent aussi de combiner plusieurs proxies afin de mieux détecter, après l'analyse géochimique, la présence de matériel diagénétique dans les échantillons utilisés.

Néanmoins peu (ou en tous cas encore assez) d'études sont dédiées à évaluer, qualitativement ou quantitativement, l'impact de la diagenèse sur les proxies climatiques, et donc sur la reconstitution des variables environnementales. On citera ici les travaux remarquables de Enmar et al. (2000), Ribaud- Laurenti et al. (2001), McGregor & Gagan (2003), Lazar et al. (2004), Muller et al. (2004), Quinn & Taylor (2006), Buster & Holmes (2006), Nothdurft et al. (2007) and Allison et al. (2007). Ce type de travaux est important à bien des égards : on a vu plus haut que les stratégies modernes de « screening », combinant maintenant radiographies X, analyses DRX et/ou μ DRX, microscopie optique et/ou électronique, impliquent des mesures et observations coûteuses en temps et argent. Il serait donc souhaitable de les mettre à profit pour aller plus loin que la seule élimination des échantillons incluant une trace de diagenèse. On pourrait ainsi valoriser / utiliser ces analyses pour compléter les efforts des auteurs suscités à proposer des modèles / lois empiriques quantifiant l'impact de tel ou tel produit de la diagenèse sur tel ou tel proxy. Mentionnons en outre que sur certaines îles coralliennes, les coraux bien préservés deviennent très rares ou absents. Ainsi, il n'existe pas, par exemple, de données quantitatives sur le taux de soulèvement de Futuna (Pacifique Sud Ouest) lié à l'absence de coraux non altérés (Rabier et al., 2008). La disponibilité de lois quantitatives sur l'impact de la diagenèse sur les variables environnementales reconstruites permettrait ainsi de corriger des effets de la diagenèse les reconstitutions là où il n'existe pas de coraux dans un état originel. A titre d'exemple, citons ici McGregor & Gagan (2003) qui déduisent de leurs travaux que la présence de 1 % de calcite diagénétique a un impact Δ SST de 1,15 °C sur la température de surface de l'océan SST reconstruite à partir du proxy $\frac{Sr}{Ca}$ (Eq. 4)

$$\left(\frac{Sr}{Ca}\right) - \Delta SST = 1,15 (\pm 0,03)^\circ C \text{ par pourcent de calcite} \quad (4)$$

L'exemple de l'Eq. (4) tiré des travaux de McGregor & Gagan (2003) nous permet de commenter davantage l'intérêt de compléter, par d'autres études de cas, les lois du même type, encore peu nombreuses, disponibles aujourd'hui : l'Eq. (4) basée sur un jeu d'échantillons de coraux *Porites spp.* De Papouasie-Nouvelle Guinée peut-elle être utilisée pour corriger des reconstitutions de la température de l'océan faites en d'autres lieux? En effet, le deuxième terme du membre droit de l'Eq. (3) montre bien que la composition (en éléments traces, soit ici le Sr) d'une calcite diagénétique peut varier (temporellement et spatialement à toutes les échelles) lié :

- au coefficient de répartition $D_{Sr}^{calcite}$ du strontium dans la calcite qui dépend de la température de la solution à partir de laquelle le carbonate secondaire précipite, mais aussi de facteurs cinétiques comme le taux de précipitation,
- à la composition $\left(\frac{Sr}{Ca}\right)_{Eau\ douce}$ de la solution à partir de laquelle le carbonate précipite. Cette composition dépend du ratio du/des minéraux précédemment dissous et aussi du degré d'ouverture ou fermeture du système diagénétique (Kinsman, 1969; Veizer, 1983; Rabier et al., 2008).

Il est ainsi tout à fait intéressant vérifier dans quelles mesures les lois de correction obtenues pour un même type de ciment (comme une calcite diagénétique), diffèrent entre elles afin d'évaluer la généralité des modèles de corrections obtenus.

Mon travail de thèse a ainsi consisté à (1) sélectionner une série d'échantillons de coraux du genre *Porites*, et (2) à en caractériser la composition géochimique par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS pour Inductive coupled plasma mass spectrometry), notamment les ratios $\frac{Sr}{Ca}$, $\frac{Mg}{Ca}$, $\frac{U}{Ca}$ classiquement utilisés en paléoclimatologie pour remonter à la température de surface de l'océan (SST). Contrairement à ce qui se fait classiquement dans les études de (paléo) climatologie, j'ai inclus tout à fait volontairement dans mes échantillons des coraux *Porites* altérés par la diagenèse pour mieux comprendre l'impact de cette dernière sur les proxies du climat. Dans ce document, je rapporte les difficultés rencontrées pour quantifier cette diagenèse (nature et abondance des produits diagénétiques) et faire cette quantification suffisamment près des points de mesures géochimiques (ICP-MS) afin de minimiser les effets liés à l'hétérogénéité du corail. Les solutions testées / mises en œuvre ne sont toutefois que préliminaires et ne confirment que les tendances qualitatives rapportées dans la littérature. J'espère que mon travail pourra être poursuivi afin de quantifier les tendances exhibées.

Le premier chapitre du document présente les sites de mon étude situés dans la Province Indo-Pacifique en Nouvelle-Calédonie. J'y discute également l'échantillonnage des coraux du genre *Porites*. L'idée sous jacente à cet échantillonnage était de collecter une série d'échantillons susceptibles de contenir un « gradient » de diagenèse météorique, soit un contenu en calcite de 0 à 100% en passant par des états intermédiaires.

Dans le Chap. 2, je présente les méthodes mises en œuvre dans le cadre de ce travail. La présentation se fait en trois temps. Dans la Sect. 2.4, je présente les méthodes typiquement mises en œuvre dans les études de paléoclimatologie au moment du screening des échantillons : la DRX et l'observation par microscopie optique et électronique qui permettent donc d'apprécier qualitativement l'état diagénétique des échantillons. Dans la Sect. 2.5, j'aborde la radiographie X qui est typiquement utilisée pour repérer les isochrones de croissance des échantillons (avec un programme de diffusion anisotrope) de corail et contraindre la direction, normale aux isochrones de croissance, de l'analyse subséquente par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS pour inductively coupled plasma mass spectrometry) dont j'ai automatisé le traitement des données brutes (correction de la justesse, estimation de la reproductibilité et de l'incertitude moyenne). Dans la Sect. 2.7, je présente enfin les deux techniques de cartographie (2D) pressenties pour quantifier de part et d'autre des transepts ICP-MS le degré d'altération des échantillons : la microanalyse X et la micro spectrométrie Raman. J'insiste sur les difficultés rencontrées au niveau de la mise en œuvre de ces deux méthodes d'investigation microscopique.

Dans le Chap. 3, je procède à l'analyse pétrographique (microscopie optique sur lame minces et microscopie électronique sur éclats) de mes échantillons. Je formalise un atlas aussi exhaustif que possible des transformations / modifications que les coraux *Porites* peuvent subir dans les zones météoriques, mixtes et marines. Ce chapitre révèle aussi une difficulté / déconvenue. Le gradient escompté de calcitisation en zone météorique n'est pas trouvé : seuls les états extrêmes (quelques % de calcite ou ~ 100% de calcite) sont observés dans les échantillons révélant la signature d'une diagenèse météorique tandis qu'un grand nombre des échantillons restent dominés par des transformations caractéristiques de la zone marine. Dans la Sect. 3.2.6, je sélectionne un nombre limité d'échantillons pour les analyses géochimiques subséquentes.

Dans le Chap. 4, je m'appuie sur deux *Porites spp.* non perturbés par la diagenèse, 1. un corail moderne, et 2. un fossile daté de l'Holocène Moyen, pour reconstruire la température de surface de l'océan (SST) à partir de l'analyse par ICP-MS du contenu géochimique de ces coraux. Mes SSTs reconstruites sont comparées à des données de température mesurées in situ pour le premier échantillon (station Amédée et thermosalinographe de l'IRD) et à des études antérieures pour le second (Montaggioni et al. (2006); Bustamante Rosel (2009)). A l'occasion de cet exercice, je propose parfois des solutions pour aborder / traiter certains aspects du protocole conduisant aux SSTs reconstruites. Une méthode numérique basée sur la diffusion anisotrope est ainsi proposée pour mieux percevoir la chronologie (sclérobandes) sur les radiographies X des échantillons. Dans la Sect. 4.3, je compare les données géochimiques mesurées par ICP-MS à des données cartographiées à la microsonde de Castaing de part et d'autre des transepts ICP-MS.

A l'occasion du Chap. 5, je présente quelques profils géochimiques mesurés par ICP-MS sur des *Porites spp.* du Pléistocène remaniés à des degrés divers par la diagenèse. J'utilise la spectrométrie Raman (en mode cartographie) pour évaluer de part et d'autre des transepts ICP-MS la fraction de calcite secondaire présente. J'évalue alors l'impact de cette calcite diagénétique sur les proxies mesurés par ICP-MS. Lié à la quantité encore insuffisante de données Raman collectées / interprétées, je confirme tout au plus les tendances qualitatives de la littérature sur l'impact de la calcite sur les proxies climatiques $\frac{Sr}{Ca}$ et $\frac{Mg}{Ca}$.

Chapitre 1

Sites d'études et échantillonnage

Le travail de terrain a été effectué en partenariat avec l'IRD avec l'aide de Guy Cabioch au cours de l'hiver 2008/2009. Au cours de cette mission, j'ai notamment appris à identifier les espèces de coraux du genre *Porites*, que ces derniers soient vivants sur les platiers récifaux de Nouméa ou encore à l'état fossile dans des carottes prélevées par les équipes de l'IRD au cours de missions antérieures.

1.1 Contexte géographique : La Nouvelle-Calédonie

Les échantillons proviennent de Nouvelle-Calédonie (territoires français d'Outre-mer) localisée dans la Province Indo-Pacifique (Fig. 1.1).

L'archipel néo-calédonien se situe dans le Pacifique sud-ouest en zone intertropicale, entre 160° et 170° Est de longitude et 15° et 25° Sud de latitude. La Nouvelle-Calédonie est formée d'un ensemble d'îles dont la principale est la « Grande Terre ». La Grande Terre est allongée suivant une direction Nord-Ouest/Sud-est, prolongée au Sud par l'île des Pins, et bordée parallèlement à l'Est par les atolls soulevés des îles Loyauté dont l'altitude décroît du Sud vers le Nord avec Maré, Lifou, Ouvéa et Beautemps-Beaupré.

La Grande Terre est la partie émergée de la chaîne sous-marine de Norfolk (Dupont et al., 1975). On trouve à l'ouest, le bassin de Nouvelle-Calédonie et à l'est, le bassin des Loyauté, la ride des Loyauté et la fosse des Nouvelles-Hébrides (Vanuatu) où la plaque australienne plonge sous celle du Pacifique. La Nouvelle-Calédonie présente le plus vaste ensemble récifal du monde, après celui de la Grande Barrière australienne. Des récifs barrières de 1500 km de long ceinturent la Grande Terre (Coudray, 1976; Debenay, 1985). Des récifs internes parsèment les lagons et des récifs frangeants bordent les côtes. Bien mieux développés à l'est qu'à l'ouest, ces derniers constituent une des caractéristiques de la dissymétrie des lagons (Coudray, 1976; Debenay, 1985; Cabioch, 1988).

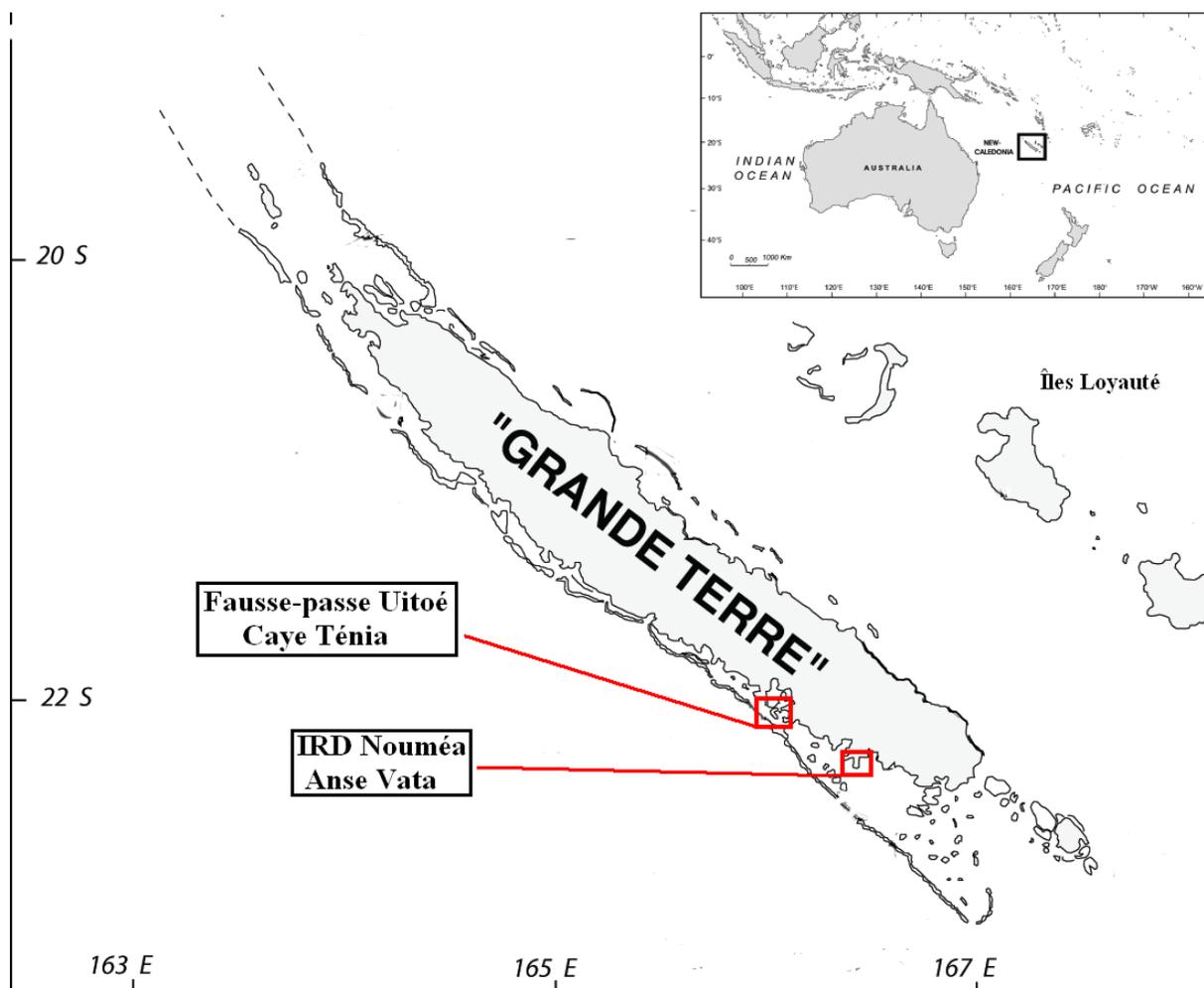


Figure 1.1: Localisation des sites d'études en Nouvelle-Calédonie

1.2 Contexte Géologique

1.2.1 Grandes étapes de l'histoire récifale de la Nouvelle-Calédonie

On donne ci-dessous un très court résumé des étapes de l'histoire récifale en Nouvelle Calédonie (Cabioch, 1988).

- **Eocène** (55,8 à 33,9 Ma) : premières constructions récifales en bordure des reliefs (période de calme orogénique) (Chevalier, 1971)
- **Miocène** (23 à 5,3 Ma) : l'histoire récifale néo-calédonienne débute vraiment (Coudray, 1976)
- **Pléistocène** (2,6 Ma à 11000 ans) **et Holocène** (les 10000 dernières années) : développement des formations récifales que l'on connaît actuellement à la faveur des stades interglaciaires (hauts niveaux marins) (Avias, 1959; Avias & Coudray, 1965; Coudray, 1976) et des mouvements tectoniques (Launey & Récy, 1972; Dubois et al., 1974).

1.2.2 Géologie Quaternaire de la Nouvelle-Calédonie

Un nombre important de carottages a été effectué au cours de plusieurs campagnes de terrain de l'IRD (à l'époque l'ORSTOM). Une carotte de 222 mètres a notamment été faite sur l'îlot Ténia ainsi qu'une quarantaine de carottes sur une dizaine de récifs frangeants entre 1981 et 1987 (Cabiocch et al., 1996). Ces carottes ont permis de préciser la géologie Quaternaire de la Grande Terre. On se concentre ici sur les derniers 125 ka (qui concernent la majorité de nos échantillons). Sur cette période, l'étude des carottages faits par l'IRD permet de différencier deux unités récifales superposées : une unité supérieure d'âge Holocène et une unité inférieure d'âge Pléistocène Supérieur. Ces unités sont fréquemment séparées par une discontinuité matérialisée par des niveaux de croûtefactation calcaire d'origine émerive (Glaciation de Würm) (Coudray, 1976; Lecolle & Cabiocch, 1988; Cabiocch et al., 1996; Lafoy et al., 2000).

Depuis le Quaternaire, les marges néo-calédoniennes sont globalement affectées par un processus de subsidence. On note localement quelques mouvements positifs (surrection) de la Grande Terre durant le Quaternaire, au niveau de la côte sud-est. Nos sites d'études, sur la côte sud-ouest (Fig. 1.1) sont donc sujets à une subsidence depuis le Quaternaire. Pour les récifs proches de Nouméa comme le récif de Ricaudy, la subsidence est faible, en moyenne 0,07 mm/an. Sur l'îlot Ténia, la subsidence depuis 125 ka est plus importante, de l'ordre de 0,11 mm/an. On a ainsi un gradient de subsidence notoire de la côte vers le large, engendrant l'éloignement progressif du récif barrière et donc l'agrandissement du lagon (Dugas & Debenay, 1978).

Le Pléistocène

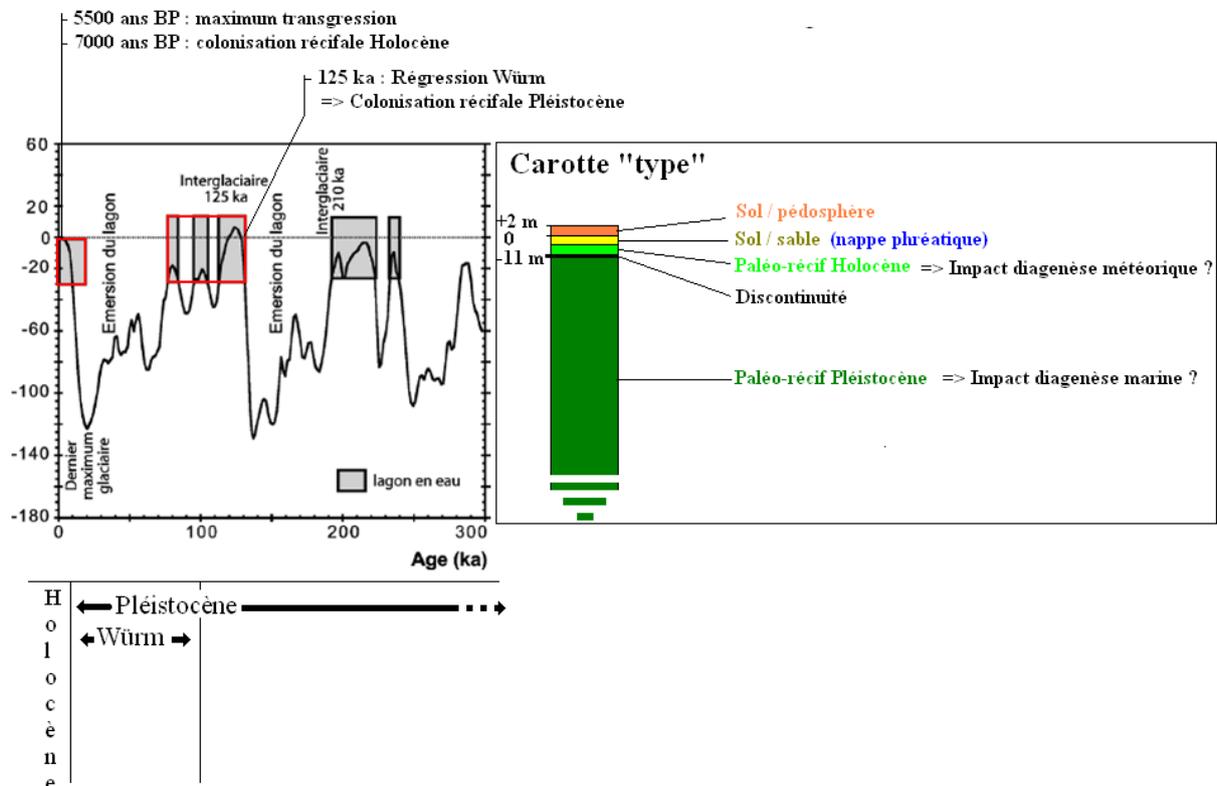


Figure 1.2: Courbe de la variation du niveau marin relatif du Pacifique depuis 300 ka (modifié d'après Chevillotte et al., 2005) et carotte type schématique à laquelle on peut s'attendre.

L'unité corallienne datant du Pléistocène Supérieur s'est formée à l'occasion d'un haut niveau marin (125 ka) (Fig. 1.2). Elle repose sur un substrat de roches anciennes (péridotites métamorphiques et/ou altérites). Les peuplements coralliens sont majoritairement branchus et associés à des herbiers, des algues rouges et *Halimeda* (Cabioch et al., 1996). Une première phase diagénétique marine est mise en évidence. La régression de Würm qui s'ensuit, combinée à des mouvements tectoniques actifs (côte sud est) conduit à l'émersion de cette unité corallienne (Fig. 1.2) avec karstification de cette dernière (côte sud-est). Une deuxième phase diagénétique météorique caractérise l'évolution de cette unité corallienne Pléistocène.

L'Holocène

A l'Holocène, le retour de la mer (Fig. 1.2) permet à nouveau la colonisation récifale (aux alentours de 7000 ans BP) du substrat karstifié (côtes sud-est, sud-ouest et nord-ouest). On trouve des constructions coralliennes branchues et massives associées à des algues rouges encroûtantes (Cabioch et al., 1996). Puis une nouvelle phase diagénétique a lieu. Sur l'îlot Ténia, l'unité récifale Holocène est plus typique d'une accumulation détritique d'arrière récif, composée de sables bioclastiques avec des intercalations bioconstruites coralliennes plus rares. La coiffe de cette unité est faite de sables fins qu'on retrouve sur la caye.

Le maximum de la transgression Holocène a lieu vers 5500 ans BP. Il se caractérise par le creusement d'encoches et la mise en place de plages surélevées. Ce maximum est attribué à un réajustement isostatique suite à la transgression Holocène.

Pour résumer, nous sommes donc en présence d'une unité récifale supérieure, d'origine post Glaciaire, datée de l'Holocène et située entre 0 et 11 mètres. Cette première unité est séparée d'une deuxième unité récifale datée du Pléistocène (~ 125 ka) par un encroûtement calcaire d'origine aérienne, correspondant à la régression de Würm. Dans les carottes, cette discordance est marquée par le passage, vers -11 m, de calcaires construits à des dépôts sableux non consolidés.

1.3 Localisation et Échantillonnage

L'échantillonnage a porté sur des coraux du genre *Porites spp.* Rappelons tout d'abord brièvement que les coraux appartiennent à un embranchement zoologique primitif et polymorphe, les Cnidaires (Fig.1.3). Cet embranchement regroupe des animaux apparemment très différents, comme les méduses, le corail rouge de Méditerranée, les anémones de mer, le corail noir, le corail blanc de l'atlantique, les alcyonaires ou coraux mous, les gorgones, etc. (Montaggioni, 2007). Les coraux utilisés dans les reconstitutions paléoclimatiques possèdent un squelette calcaire. Les coraux utilisés dans notre étude sont du genre *Porites*. Par opposition aux coraux branchus, les *Porites spp.* sont dits massifs (Fig. 1.4). Parce qu'ils vivent en symbiose avec des micro-algues, ils se développent préférentiellement dans la zone euphotique dans des eaux oligotrophiques, peu turbides et bien oxygénées dont la température est comprise entre 18 et 35°C.

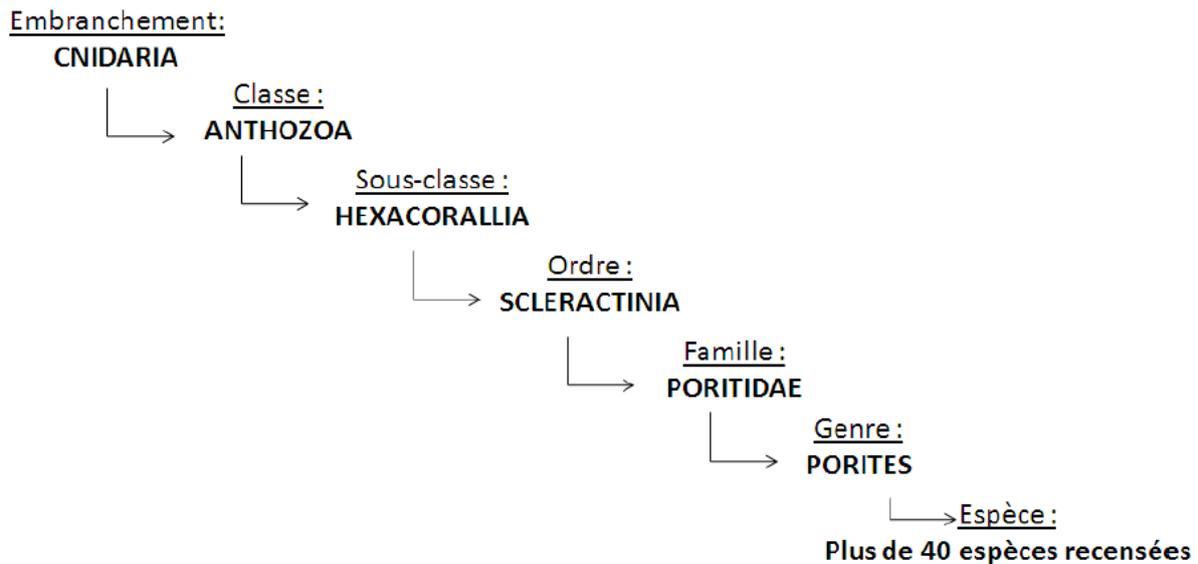


Figure 1.3: Appartenance taxonomique : classification phylogénétique du genre *Porites spp.*

La morphologie des *Porites spp.* présente plusieurs avantages pour les études (paléo) climatiques. Tout d'abord, leur résistance notable à l'érosion mécanique leur concède une relative bonne conservation mécanique au cours du temps (Corrège, 2006). Leur fort taux de croissance, supérieur à 1 cm/an (Lough & Barnes, 2000), leur permet de fonder des colonies pouvant atteindre 5 à 10 m de hauteur (Corrège, 2006) qui représentent des « archives climatiques » de plusieurs centaines d'années (Quinn & Sampson, 2002). De plus, comparé aux sédiments marins qui peuvent être affectés par la bioturbation, ces coraux offrent un enregistrement continu des variables environnementales. Les potentielles perturbations sont celles faites par les poissons perroquets qui viennent « brouter » le corail ou encore l'action des micro-organismes dont nous verrons les actions dans le chapitre 3. Une dernière perturbation, plus fatale, se produit lors d'évènements très chauds durant lesquels les coraux subissent un arrêt de croissance, c'est le phénomène de blanchissement (Linsley & Schrag, 2000; Corrège, 2006).

Une des particularités des coraux, très marquée sur le genre *Porites spp.* est leurs bandes saisonnières de croissance, dites sclérobandes, qu'on peut distinguer par radiographie X du fait de leurs densités différentes (voir chapitre 2). Une année de croissance correspond à un doublet formé d'une bande claire de forte densité (saison humide) et d'une bande sombre de plus faible densité (saison sèche) (Knutson et al., 1972)

1.3.1 Échantillons modernes - Côte SO de la Nouvelle-Calédonie – Fausse passe de Uitoé

Trois échantillons modernes de corail, *Porites spp.* (Échantillons UITOE 1A, UITOE 1B et NC94) (Fig. 1.4) ont été prélevés in-vivo en 2008 dans le lagon de la côte sud-ouest de la Nouvelle Calédonie, dans le lagon, au niveau de la fausse passe de Uitoé (coordonnées : 22°10'13,43" S 166°06'01,01" E). L'objectif avec ces échantillons, a priori exempts de toute altération diagénétique, est d'observer le corail du genre *Porites* dans son état originel puis d'en caractériser le contenu géochimique (soit les ratios $\frac{Sr}{Ca}$, $\frac{Mg}{Ca}$, $\frac{U}{Ca}$) pour investiguer la

variabilité saisonnière de la température de surface de l'océan obtenue à partir de cette caractérisation géochimique.

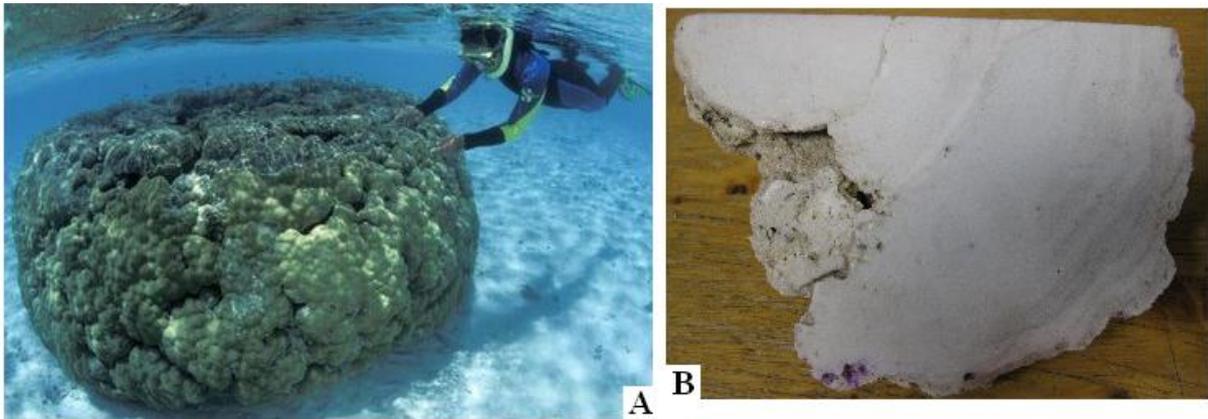


Figure 1.4: Exemple de colonies de *Porites* spp. A. Individu in-situ. B. Échantillon (nommé Uitoe 1) coupé longitudinalement (d'une vingtaine de cm) de corail moderne du genre *Porites* spp.

1.3.2 Échantillons fossiles (2 sites de prélèvements)

1.3.2.1 Nouméa

Six carottes de 10 cm de diamètre ont été prélevées en 2004 par l'équipe de l'IRD de Nouméa, sur le site même de l'institut de l'IRD, situé sur la côte SO (Anse Vata) à Nouméa (Fig. 1.5). La plus profonde atteint 17,2 m. Dans cette zone, la nappe phréatique se trouve à environ 2 mètres de la surface (données de résistivité électrique) alors que le sol se trouve à quelques mètres d'altitude. Ces six carottes ont été mises à ma disposition. Plus précisément, la moitié (demi cylindre) de chaque carotte m'a été confiée, l'autre moitié restant en tant qu'archive dans la carothèque de l'IRD. J'ai donc repéré et prélevé le long de ces carottes les coraux *Porites* spp. Cet exercice n'est pas trivial car les coraux peuvent être très altérés, difficiles à repérer lié à la présence de ciments, etc.

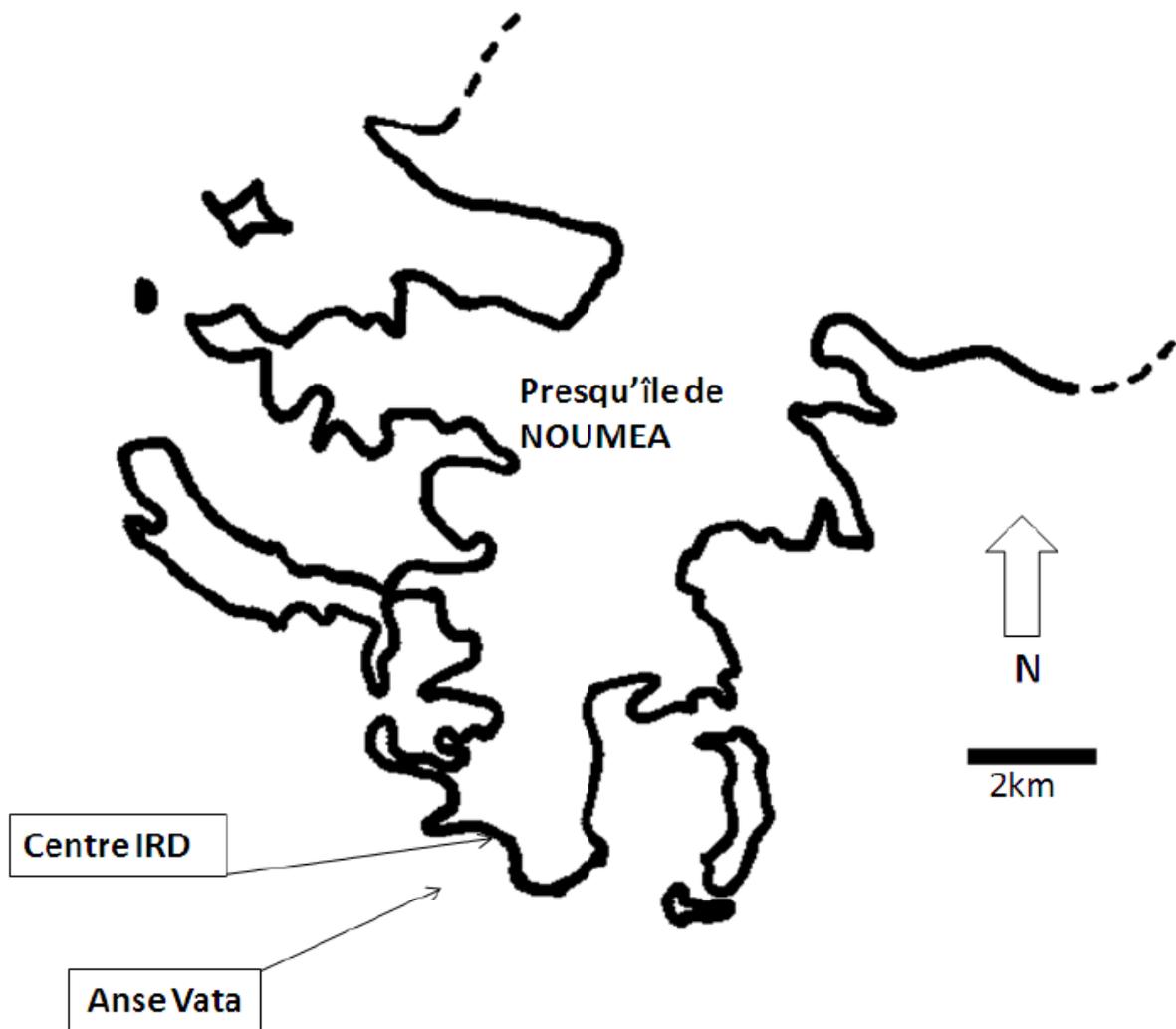


Figure 1.5: Localisation du centre IRD à Nouméa dans l'Anse Vata

Je résume ci-dessous cette étape d'échantillonnage dans le tableau 1.1 où sont répertoriés les 18 échantillons prélevés dans les 6 carottes du site IRD (voir Fig. 1.8). On trouvera plus d'information (description des carottes) dans l'annexe A.

Carotte	Localisation	Profondeur	Echantillons prélevés
1A (centre 1)	S22° 18,021' ; E166° 26,656'	11,6 m	1A1
2A (centre 2)	S22° 18,024' ; E166° 26,657'	10,1 m	2A1
			2A2
			2A3
			2A4
			2A5
3A (centre 3)	S22° 18,023' ; E166° 26,659'	10,1 m	3A1
			3A2
			3A3
			3A4
			3A5
1B	S22° 18,046' ; E166° 26,673'	14,4 m	1B1
2B	S22° 18,046' ; E166° 26,673'	17,2 m	2B1
			2B2
			2B3
			2B4
			2B5
C	S22° 18,047' ; E166° 26,631'	16,9 m	C1

Tableau 1.1 : Liste des échantillons prélevés dans les carottes du site IRD.

1.3.2.2 Îlot Ténia

Cet îlot fait parti de la commune de Boulouparis. Il est situé à environ 10 km de la côte et à 1 km du récif (Fig. 1.1). Les coordonnées du centre de l'îlot sont 22°00'35,38" S ; 165°56'16,79"E. L'îlot Ténia (Fig. 1.6) est l'une des seules cayes sableuses du récif barrière de la côte SO de Nouvelle-Calédonie (Coudray, 1976). Les cayes sont de petites îles basses souvent faites de sable et de corail. Les cayes sablonneuses sont formées par l'action des marées et du vent et par l'accumulation sur des récifs, sur une période de temps assez longue, d'excréments d'oiseaux, de débris de coraux et de sable.

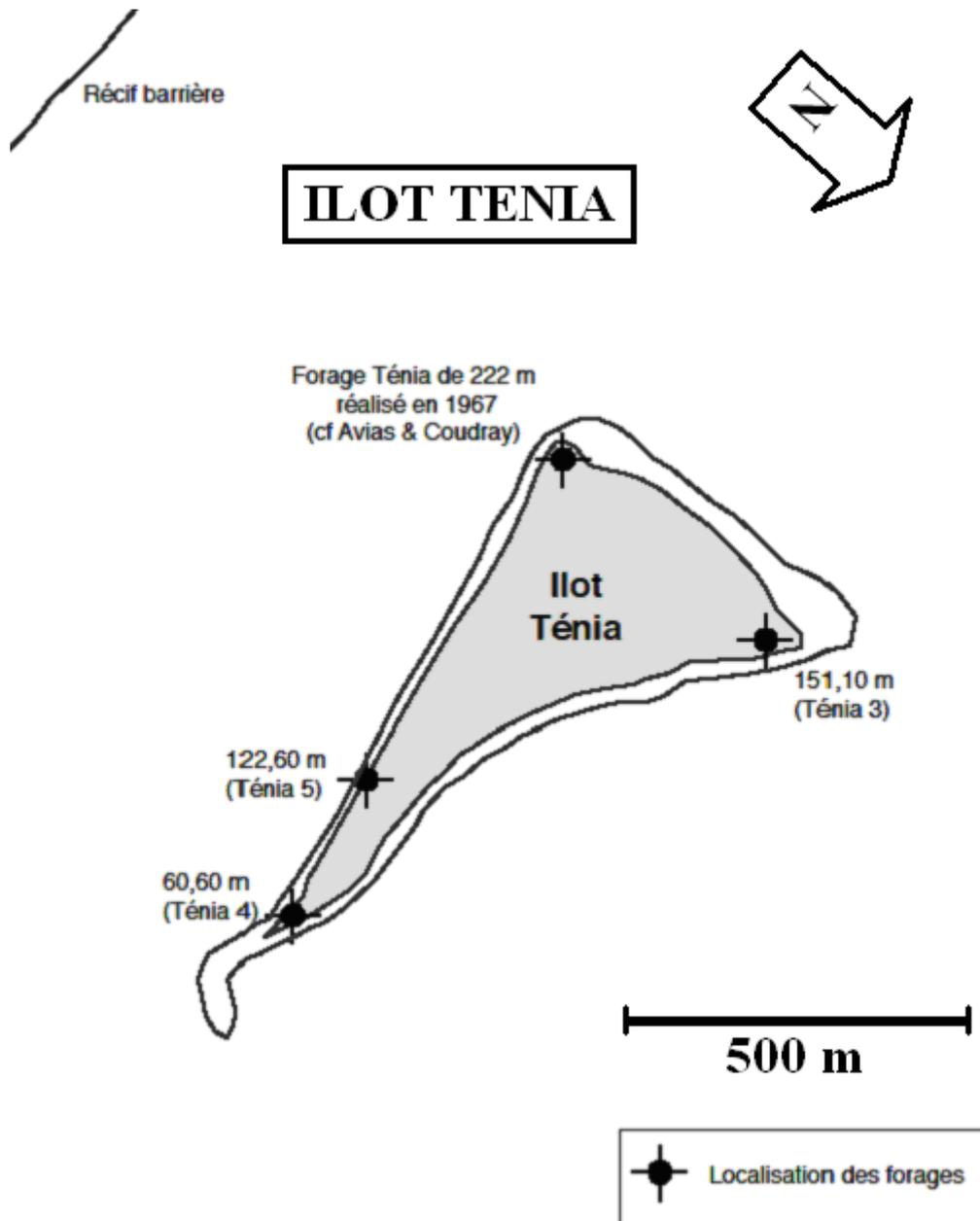


Figure 1.6: Localisation des carottages effectués sur l'îlot Ténia situé dans le lagon.

Cet îlot semble bien fixé sur le récif. Sa position, à 600 m en retrait de la crête externe, en bordure de la passe de Saint-Vincent, offre un emplacement privilégié pour y effectuer des forages. Plus précisément, la caye est séparée de la pente extérieure du récif par un platier corallien en partie découvert à marée basse. Sa forme évoque celle d'un croissant long de 1 km suivant la direction Est-Ouest et dont la pointe nord est faite d'une queue de sable mobile (Fig. 1.6). Dominant de 1 m environ le niveau des hautes marées de vives eaux, l'îlot est composé en surface de sables calcaires éoliens supportant une abondante végétation. Sa face Ouest, attaquée par des vents plus violents, forme un talus d'érosion surplombant quelques dalles de beach rocks en voie de destruction. La côte Sud est bien régularisée, rectiligne, et en pente douce vers la mer. Sa côte nord, de forme concave, laisse apparaître deux dalles de beach rocks témoignant des migrations de la caye (Coudray, 1976).

En 1967, Jean Coudray, spécialiste de la géologie de Nouvelle-Calédonie, a effectué une carotte de 222 m sur l'îlot Ténia. Il conclut à l'existence de quatre phases de sédimentation intercalées de trois émerSIONS majeures correspondant à des périodes glaciaires. Trois carottages supplémentaires ont été faits en 2003 par l'équipe IRD de Nouméa (Fig. 1.6), le plus long dépassant 150 m. Ces quatre carottes ont été largement étudiées (de 1976 par Coudray jusqu'à 2011 par Montaggioni et al. en passant par de nombreux auteurs) depuis de nombreuses années et leurs études sont à la base de la compréhension de la géologie Quaternaire de la Nouvelle-Calédonie. Voici la liste des 30 échantillons prélevés dans ces trois carottes :

Carotte	Profondeur	Echantillons prélevés
T3	151,1 m	T3-1
		T3-2
		T3-3
		T3-4
		T3-5
		T3-6
		T3-7
		T3-8
		T3-9
T4	60,6 m	T4-1
		T4-2
		T4-3
		T4-4
		T4-5
		T4-6
		T4-7
		T4-8
		T4-9
		T4-10
		T4-11
		T4-12
		T4-13
T5	118 m	T5-1
		T5-2
		T5-3
		T5-4
		T5-5
		T5-6
		T5-7
		T5-8

Tableau 1.2 : Liste des échantillons prélevés dans les carottes du site Ténia.

La Fig. (1.7) montre une partie de la carotte T3. On se référera à l'annexe A pour plus de détails sur ces carottes. Un Schéma récapitulatif de toutes les carottes est disponible figure 1.8.



Figure 1.7: Une partie de la carotte T3 faite sur l'îlot Ténia en 2003 et stockée dans la carothèque de l'IRD de Nouméa.

1.3.3 Datation au ^{14}C

Un certain nombre d'échantillons situés dans la partie haute des carottes, au dessus de la discordance (vers -11 m) séparant les deux unités récifales décrites dans la Sect. 1.2, ont été datés au ^{14}C sur l'équipement ARTEMIS du Laboratoire Mesures Carbone-14 de Saclay, UMS 2572. Les âges obtenus confirment bien l'âge Holocène de la formation récifale supérieure (voir Fig. 1.8). L'annexe B présente l'ensemble des datations effectuées dans le cadre de ma thèse. On ne donne ci-dessous que les résultats obtenus pour la carotte 3A (Nouméa).

Echantillon	Profondeur dans la carotte	Âge ^{14}C
3A1	0,3 m	5445 ± 30 ans
3A2	0,4 m	5915 ± 30 ans
3A3	0,5 m	6045 ± 30 ans
3A4	0,6 m	6130 ± 30 ans
3A5	0,7 m	6085 ± 30 ans

Tableau 1.3: Échantillons de la carotte 3A datés au ^{14}C

La méthode de datation au ^{14}C ne peut pas être appliquée à des échantillons anciens d'âge Pléistocène pour lesquels le ratio ^{14}C / carbone total est trop faible pour être mesuré. Par contre, on peut trouver dans la littérature un certain nombre de datations par la méthode U-Th faites sur les forages IRD de 2003 sur l'îlot Ténia. Par exemple, un échantillon de corail à 16,5 mètres dans la carotte T3 a pu être daté par d'autres à 135ka BP (Montaggioni et al, 2011), confirmant que ce dernier s'est mis en place au Pléistocène, à l'occasion de la dernière interglaciaire (Riss-Würm) (Fig. 1.2) (Coudray, 1976).

1.4 Quelques remarques de synthèse

Lorsque je me suis rendu sur le terrain en Nouvelle-Calédonie en Novembre et Décembre 2008, j'espérais trouver assez facilement une série d'échantillons de *Porites spp.* incluant dans des proportions variées l'expression d'une diagenèse météorique, afin de me concentrer sur l'impact de la calcite secondaire sur les proxies utilisés en paléoclimatologie (cf. discussions personnelles avec Guy Cabioch). Le contexte géologique décrit dans ce chapitre laisse cependant supposer / craindre que la diagenèse subie par les *Porites spp.* que j'ai trouvé peut être très complexe, lié aux différents environnements (phréatiques et marins) dans lesquels ces échantillons ont pu évoluer (Ces environnements seront décrits dans le chapitre 3). Dans tous les cas, j'ai choisi les carottes forées sur l'îlot Ténia (fig. 1.8) et dans l'Anse Vata (Nouméa) pour des raisons différentes (mais toujours avec cette idée de trouver de la calcite secondaire, faiblement magnésienne, typique d'une diagenèse en eau douce). Par exemple, sur la caye Ténia, les coraux qui se sont formés à l'occasion de la dernière phase interglaciaire sont (certes) « morts » dans l'eau de mer, mais ont été ensuite émergés pendant environ 100 000 ans, puis à nouveau ré-émergés. Ils ont donc passé plus de temps en milieu subaérien que sous l'eau de mer et peuvent donc a priori inclure une diagenèse liée à l'action de l'eau douce (tableau 1.4). Concernant les forages de Nouméa (fig. 1.8), je comptais bien sûr sur la présence de la nappe phréatique (eau douce), située à environ 2 mètres de profondeur, sous le centre de l'IRD. Le corail Holocène traversé par les forages s'est ainsi formé en fond de baie, puis l'île est montée (rebond isostatique) lié à l'érosion des roches de la « Grande Terre » (Cabioch et al., 1995). Ils sont donc restés peu de temps dans l'eau de mer (tableau 1.4). Toutefois, l'eau dans laquelle ils baignent depuis au minimum la création de Nouméa doit être saumâtre (cf. conversations personnelles avec Guy Cabioch).

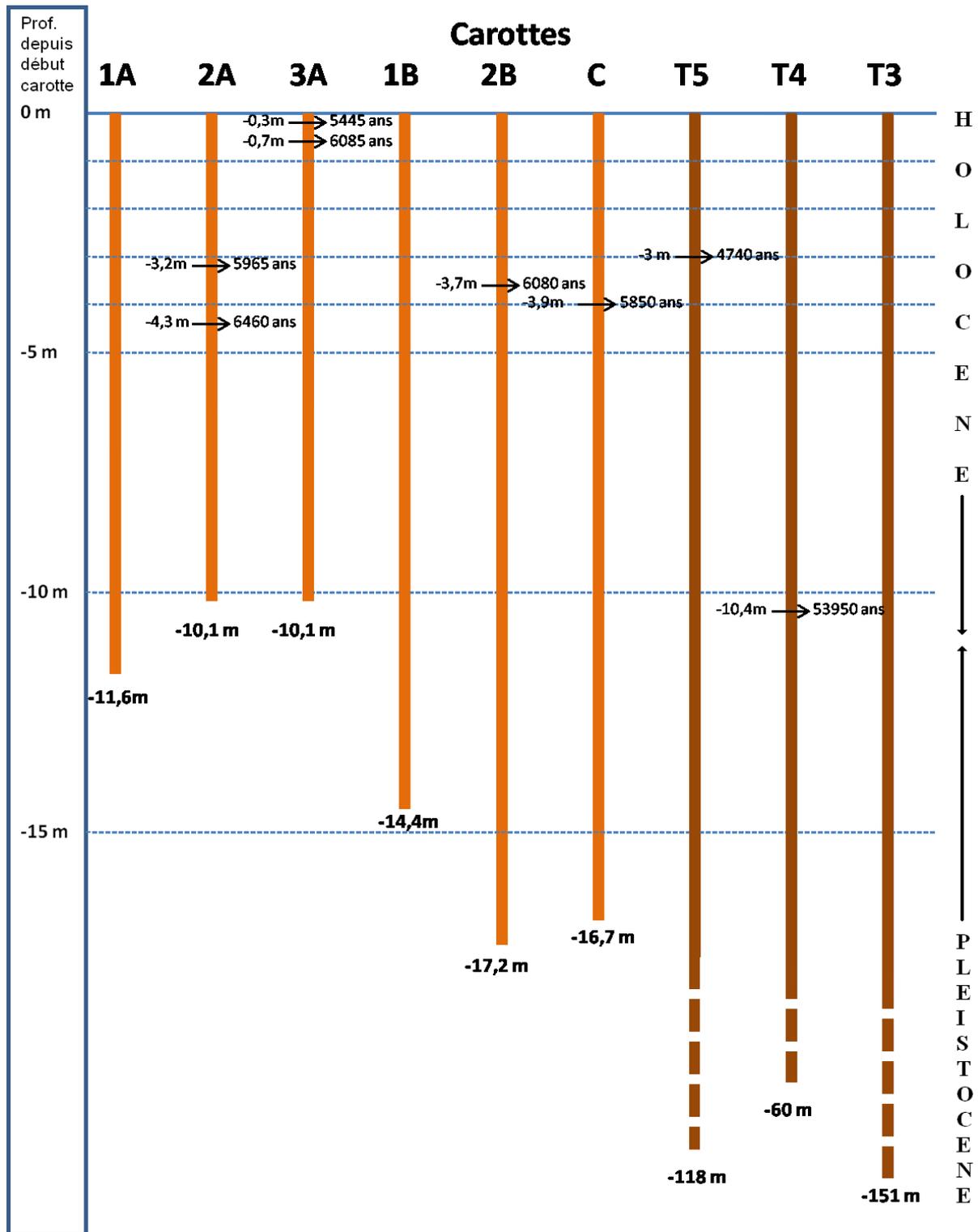


Figure 1.8 : Schéma illustrant les carottes prélevées sur les deux sites d'étude avec juxtaposition des dates ¹⁴C.

Site	Âge coraux	Etat de conservation	Ciments attendus	Ciments observés	Condition après dépôt	Diagenèse type attendue
IRD	Holocène	Très Bon	Action micro-organismes	Action micro-organismes	Eau saumâtre / eau douce	Prédominance météorique ?
			Dissolution intense	Aragonite secondaire		
			LMC	HMC		
				Dissolution		
Ténia	Pleistocène	Moyen à très mauvais	Action micro-organismes	Action micro-organismes	100 ka en milieu météorique	Prédominance météorique ?
			HMC	Aragonite secondaire	25 ka en milieu marin	
			Aragonite secondaire	HMC		
			Dissolution	Aragonite secondaire		
			LMC	Dissolution intense		
				LMC		

Tableau 1.4 : (LMC = Low Magnesian Calcite ; HMC = High Magnesian Calcite). Tableau ou figure les conditions après dépôt de la carotte (soit le milieu dans lequel se trouve la carotte depuis la mort du récif) et donc la diagenèse (et ses ciments correspondant) attendue en vis-à-vis avec les ciments diagénétiques réellement observés et ceci pour les deux sites d'étude. La diagenèse et ses produits seront détaillés lors du chapitre 3.

Chapitre 2

Matériel et méthodes

2.1 Remarques introductives

De retour au Département TREFLE de l'I2M début 2009 avec une cinquantaine d'échantillons de corail *Porites*, il a fallu réfléchir à un protocole. Le travail à faire allait comporter trois étapes majeures : (1) sélectionner une partie de mes coraux pour (2) en caractériser la géochimie par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS). J'allais devoir me familiariser et mettre en œuvre l'ensemble des outils et méthodes utilisées en paléo climatologie tropicale. Concernant l'étape (1) de sélection des échantillons pour l'analyse chimique que j'allais ainsi utiliser, comme de coutume en paléo climatologie les radiographies X, l'analyse par diffraction aux rayons X (DRX) et l'observation pétrographique sur éclat par microscopie électronique. Ces techniques vont, dans un premier temps, me permettre comme lors d'un screening conventionnel, de sélectionner quelques échantillons (de référence) exempts de toute trace d'altération diagénétique (puis des échantillons de plus en plus perturbés). L'étape (2), l'analyse géochimique par ICP-MS, me permettra ensuite à partir des ratios mesurés $\frac{Sr}{Ca}$, $\frac{Mg}{Ca}$, $\frac{U}{Ca}$..., d'obtenir des profils de température de surface de l'océan sur quelques années d'une époque du passé. Il s'agit donc, dans un premier temps, d'assimiler grâce à l'aide des centres IRD de Nouméa et de Bondy, les « habitudes » d'un champ disciplinaire tout à fait nouveau pour un Département comme le TREFLE-12M. Se faisant, je compte bien mettre à profit / valoriser les habitudes et outils « de mécaniciens » qui peut être pourraient apporter « un plus » à ce qui se pratique habituellement en paléo climatologie tropicale.

Mais c'est bien au niveau de l'étape (1) de sélection des échantillons que mon travail se devait de s'éloigner du protocole standard suivi en paléo climatologie tropicale. Il était nécessaire de prévoir pour cette étape un protocole plus complet qui permettrait de sélectionner des échantillons présentant différents degrés d'altération diagénétiques. Il s'agissait en particulier de définir un protocole expérimental permettant de quantifier le degré d'altération de chaque échantillon, soit (1 - x) % d'aragonite primaire vs. x % de calcite diagénétique. L'étape (3) de mon travail consisterait alors à mettre en regard cette quantification de l'état diagénétique des échantillons avec les données géochimiques ICP-MS pour évaluer in fine l'impact de tel ou tel type de transformation diagénétique sur tel ou tel proxy climatique et donc sur la variable environnementale d'intérêt, la température de surface de l'océan (SST) dans notre cas.

A cette époque, j'avais été très impressionné par les travaux d'Helen McGregor et al., 2003 (ainsi que Nothdurft & Webb, 2008 et Hendy et al., 2007). Dans l'un de ses articles (McGregor & Abram, 2008), Helen McGregor et N. J. Abram soulignaient (comme d'autres : Nothdurft & Webb, 2008 ; Hendy et al., 2007) que les sections polies pétrographiques conventionnelles (lames minces imprégnées d'une trentaine de μm d'épaisseur) étaient le support idéal pour détecter toute présence de diagenèse, même dans des proportions très faibles inférieures aux limites de détection d'autres techniques comme l'analyse DRX. De ce fait, j'ai ainsi adopté l'idée d'utiliser de manière préférentielle la lame mince, donc un support 2D, tout au long de mes travaux de thèse. Avec le soutien du GdR CNRS N° 2990 (Fred

Delay), le laboratoire a ainsi commencé à s'équiper en se dotant d'un premier microscope optique polarisé Leica (fonctionnant en lumière transmise et réfléchi, muni d'objectifs HI PLAN et N PLAN de très grande qualité) sur lequel j'allais passer de longues journées.

2.2 Le carbonate de calcium et ses spécificités

Avant de présenter le protocole d'analyse adopté, je rappelle ci-dessous quelques caractéristiques des carbonates de calcium qui sont mises à profit dans les différentes méthodes de caractérisation utilisées.

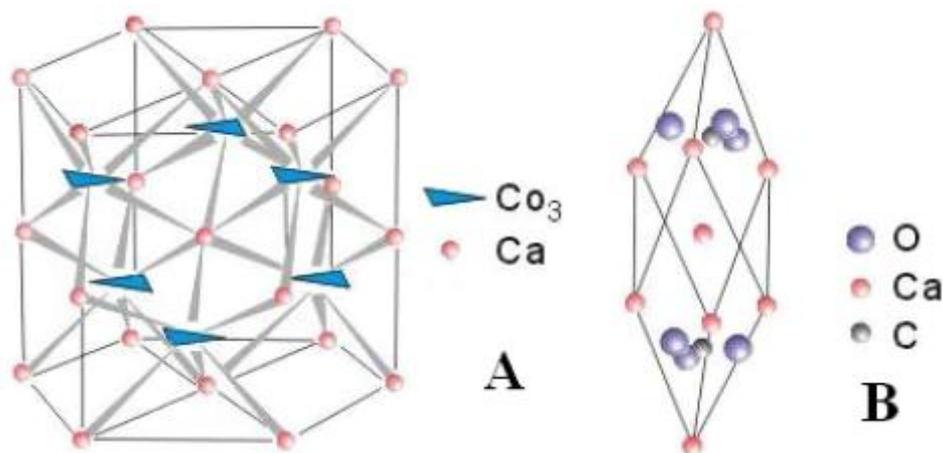


Figure 2.1 : Structure cristalline orthorhombique de l'aragonite (A) et rhomboédrique de la calcite (B).

Cristallographie : Le carbonate de calcium CaCO_3 existe sous la forme de trois polymorphes qui ne diffèrent que par leur maille cristalline : l'aragonite orthorhombique (Fig. 2.1), la calcite rhomboédrique (Fig. 2.1) et la vaterite (système hexagonal). Seules l'aragonite et la calcite sont discutées ici. Parmi ces trois polymorphes, la calcite est la seule stable à pression et température ambiantes (Deer et al., 1966). Toutefois, bien que l'aragonite soit thermodynamiquement moins stable que la calcite, certaines concentrations en Mg^{2+} , Sr^{2+} ... comme par exemple en milieu marin ou encore l'action de la vie peuvent favoriser le développement de cristaux d'aragonite métastable aux dépens de la calcite. Ainsi, les coraux, sécrétés par des organismes vivants en environnement marin, sont faits d'aragonite biogène. Ce phénomène est appelé calcification (à ne pas confondre avec calcitisation, terme utilisé lorsqu'un squelette aragonitique se voit cimenté par des précipités de calcite). En effet, pour « fabriquer » leur squelette, les coraux doivent transporter le Ca et les molécules carbonées du milieu marin vers les centres de calcifications, mais aussi éliminer tous les éléments pouvant inhiber ce phénomène. Les facteurs suivants vont influencer sur le rendement de squelettogenèse : physiologie du corail lui-même et son régime trophique, les ions présents dans l'eau de mer et sa chimie (comme le pH), la photosynthèse des micro-algues symbiotes, etc. (Montaggioni, 2007).

Substitutions cristallines : La structure cristalline des carbonates de calcium peut notamment être modifiée par des substitutions. Les ions de rayon ionique plus petit que le calcium comme le Mn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , U^{2+} ou $4+$ peuvent se substituer à Ca^{2+} dans le réseau de la calcite. A l'inverse, certains ions de rayon supérieur à celui du calcium comme le Sr^{2+} , peuvent se substituer à Ca^{2+} dans le réseau de l'aragonite (Morse & Mackenzie, 1990)

Morphologie des cristaux : Le magnésium joue un rôle fondamental sur la morphologie des cristaux (Bathurst, 1971). En mer, la précipitation inorganique d'aragonite est possible liée à un fort ratio Mg/Ca qui inhibe la précipitation de la calcite. La précipitation de cette dernière est par contre favorisée en zone météorique (faible ratio Mg/Ca). La co-précipitation de Mg^{2+} dans la calcite a été d'autant étudiée que la calcite comporte communément un taux variable de magnésium. La calcite enrichie en magnésium est dite calcite magnésienne ($Mol\%MgCO_3 > 4$). Les cristaux d'aragonite sont le plus souvent aciculaires (aiguilles en franges ou amas) ou sphérolitiques (éventail d'aiguilles) (Purser, 1973). La calcite précipite sous forme de cristaux rhomboédriques de taille variable (sparite ou micrite).

2.2.1 Focus sur les trois éléments principaux

Les modalités d'incorporation d'éléments métalliques vont dépendre des caractéristiques de l'ion en question : charge (anion ou cation), rayon ionique (Ri), le coefficient de distribution (D)... Selon la maille du cristal en question, la plupart des modes d'incorporation va être par substitution du calcium.

Le Strontium (Sr) : Son rayon ionique (116 pm) est légèrement plus grand que celui du calcium (100 pm). De ce fait, il est facilement incorporé dans le réseau orthorhombique de l'aragonite, formant des cristaux de strontionite ($SrCO_3$). La concentration en Sr des Scléactiniaires varie entre 500 et 10000 ppm, cette variation est due à différents paramètres comme l'insolation, le taux de croissance, l'activité métabolique de la colonie, le rapport Sr/Ca de l'eau de mer et le coefficient de distribution du Sr entre l'aragonite et l'eau de mer (valeur proche de 1). Les mécanismes de transport du Sr aux centres de calcification restent encore peu connus et sembleraient dépendre de l'insolation et donc de la photosynthèse mais aussi des cycles de reproduction (Montaggioni, 2007). Selon certains auteurs, Sr/Ca est considéré comme un traceur robuste de la température de l'eau de mer (Corrège, 2006).

Le Magnésium (Mg) : Son rayon ionique (72 pm) est plus petit que celui du calcium (100 pm). Il est doc facilement intégré dans le réseau rhomboédrique de la calcite. Les cristaux obtenus sont appelés magnésite ($MgCO_3$). Par contre, le réseau orthorhombique de l'aragonite permet l'incorporation des ions Mg^{2+} , mais de manière plus localisée et réduite. Les Scléactiniaires peuvent contenir entre 400 et 2000 ppm de Mg. Environ 25% de ce magnésium se trouvent associé avec la matière organique déposée entre les cristaux. Le rapport Mg/Ca varie en fonction de la vitesse de calcification, de la température, mais semble indépendante de la concentration en Mg et du rapport Mg/Ca de l'eau de mer (Montaggioni, 2007). Il s'agit d'un proxy plus délicat à utiliser.

L'Uranium (U) : Sa concentration dans l'eau de mer est une constante. Dans l'eau de mer, on peut rencontrer quatre formes chimiques différentes : UO_2^{2+} , UO_2CO_3 , $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ et $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ et sous deux formes ioniques : U^{2+} et U^{4+} . Selon l'ion incorporé dans le squelette, le réseau aragonitique en sera modifié différemment. Peut importe sa forme ionique, sa concentration totale (entre 1 et 4 ppm) dans les coraux reflète bien celle de l'eau de mer car son coefficient de distribution est compris entre 0,6 et 1. Les mécanismes d'incorporation de l'U dans l'aragonite sont au nombre de deux. Soit on arrive à la substitution de Ca^{2+} par le groupe urnayle UO_2^{2+} , soit par le complexe carbonaté $UO_2(CO_3)_2^{2-}$. Selon l'une ou l'autre de ces substitutions, le rapport U/Ca du corail en sera modifiée, d'ailleurs, il varie énormément localement dans une même colonie et en fonction des espèces considérées. Pour cet élément,

les effets dits vitaux n'auraient que peu d'influence sur sa concentration, contrairement à la salinité, au pH et le taux de calcification (Montaggioni, 2007).

Une multitude d'autres ions de ce type sont utilisés pour reconstituer diverses paléovariabiles : on peut citer le Baryum (Ba), le Cadmium (Cd), le Manganèse (Mn), le Bore (B), le Plomb (Pb), les Terres Rares...

2.3 Protocole expérimental général pour l'analyse de nos échantillons de corail

Au cours de la thèse de Mlle Rabier, effectuée au TREFLE et dédiée à l'étude des coraux, j'ai pris conscience que les coraux fossiles d'âge Holocène ou Pléistocène peuvent présenter une hétérogénéité de composition chimique forte, notamment à l'échelle microscopique (Rabier et al., 2008). En d'autres termes, lorsqu'on observe au microscope optique à un grossissement standard (x 200), un échantillon de corail, le faciès peut changer d'un centimètre à l'autre, voire sur des longueurs bien plus faibles. La notion même de représentativité est donc une difficulté intrinsèque. J'avais ainsi imaginé un protocole qui devait permettre d'effectuer un ensemble de mesures complémentaires aussi proches que possible les unes des autres. La version originale de ce protocole est schématisée sur la Fig. (2.2). Je rappelle que chacun de mes échantillons de corail du *Porites* se présente sous la forme d'un demi-cylindre (voir Sect. 1.3). Chaque demi-cylindre a été coupé longitudinalement en trois tranches faisant chacune de 5 à 12 mm d'épaisseur. Le coup de scie fait un peu moins de 2 mm (matériel perdu) (Fig. 2.2). La tranche N°1 sera utilisée pour faire des lames minces (d'environ 30 µm d'épaisseur) pour l'observation pétrographique en microscopie optique et/ou électronique. Je prévois également d'utiliser les lames minces pour faire des cartographies chimiques 2D (par microanalyse X) complémentaires aux mesures faites par ICP-MS. La tranche N°3 est dédiée à l'analyse par diffraction aux rayons X (DRX) et à l'observation d'éclats en microscopie électronique à balayage (MEB). Les analyses géochimiques par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS pour inductively coupled plasma mass spectrometry) sont faites sur la tranche N° 2.

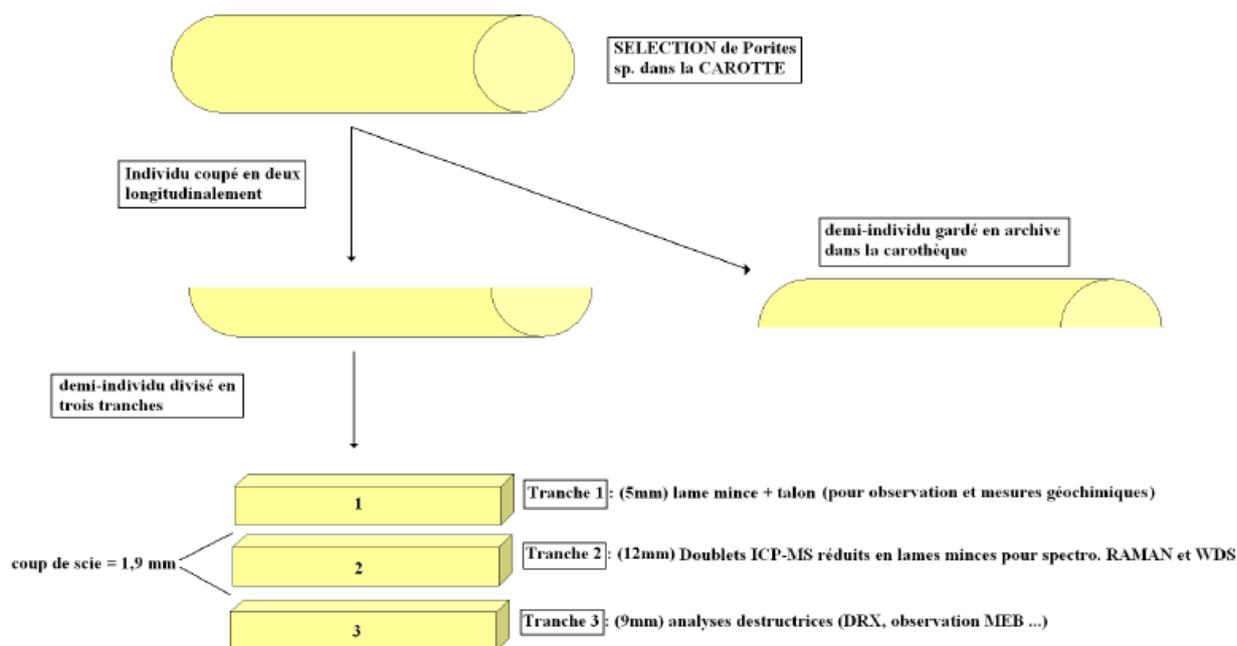


Figure 2.2 : Protocole expérimental initialement imaginé pour l'analyse des échantillons

A l'époque où ce protocole a été pensé, le TREFLE n'était pas équipé de la plupart des moyens expérimentaux nécessaires. Je savais donc que je serai amené à me déplacer dans toute la France, voire en Europe, pendant de longs mois pour faire ces mesures dans les laboratoires possédant l'équipement nécessaire. Ces nombreuses missions à l'extérieur sont bien entendu « un plus » car j'ai été amené à rencontrer des spécialistes pour chaque type d'analyses. L'idée était que je fasse moi même la totalité des mesures (sauf les datations ^{14}C) afin d'avoir un regard critique vis-à-vis des résultats. Ceci pour plusieurs raisons : (1) abaisser le coût de chaque campagne de mesures, (2) me forger une solide expérience dans le domaine de l'imagerie et de l'analyse à l'échelle microscopique et (3) faire ces mesures sur des zones d'intérêt que seule la personne connaissant parfaitement ses échantillons peut trouver rapidement sans ambiguïté. Cet aspect positif comprend aussi un côté négatif : je savais qu'en fonction de ce que j'allais trouver au fil des campagnes de mesures, je serais amenés à modifier le protocole. Mais le fait d'utiliser des appareils à l'extérieur sur des créneaux et des missions réservés de longue date m'a fait perdre énormément de flexibilité / adaptabilité et aussi beaucoup de temps malgré l'aide et la gentillesse de toutes les équipes qui m'ont accueilli.

2.4 Méthodes mises en œuvre pour une évaluation qualitative de l'état diagénétique des échantillons

Dans cette section, sont décrits les principes des méthodes qui ont été utilisées pour se faire une première idée de l'état diagénétique de mes échantillons de corail. Ces méthodes sont celles la mêmes qui sont typiquement mises en œuvre dans les études de paléo climatologie tropicale, au moment du screening, en amont de la quantification par ICP-MS des proxies du climat (Sr/Ca, Mg/Ca, U/Ca ...). Les résultats de l'analyse par diffraction aux rayons X sont présentés immédiatement après les principes de la méthode car les tendances révélées par

cette première série de mesure n'ont pas été celles que nous espérions. Les images tirées de l'observation en microscopie électronique et optique seront discutées au chapitre 3.

2.4.1 Analyse cristalline par diffractométrie aux rayons X (DRX)

Cette section résume brièvement cette technique analytique ainsi que les résultats obtenus. Plus de détails sur la technique en elle-même ainsi que tous les résultats obtenus sont donnés dans l'annexe C.

Principe : La diffraction de rayons X permet d'accéder aux distances interréticulaires de chaque espèce cristalline en bombardant avec un faisceau de rayons X un échantillon préalablement réduit en poudre. Les plans réticulaires diffractent les rayons X pour des valeurs discrètes de l'angle d'incidence θ vérifiant la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

Où d représente la distance entre deux plans réticulaires caractéristiques de l'espèce cristalline et n , l'ordre de diffraction.

Acquisitions : Les analyses ont été réalisées à l'IRD de Bondy avec l'aide de Sandrine Caquineau. Sur chaque échantillon de corail, deux fragments (en effet, il faut faire attention à l'hétérogénéité de composition) de corail d'environ 1 g ont été prélevés et réduits en poudre fine. Le diffractomètre Siemens D500 opérant à 40 kV et 30 mA et équipé d'un porte échantillon rotatif a été utilisé avec une anticathode de cuivre ($\text{Cu K}\alpha$).

Cette série d'analyse a été la première effectuée sur mes échantillons. Il s'agit là d'études très préliminaires qui n'ont que pour but de dégager les grandes tendances minéralogiques des échantillons. Des analyses plus poussées auraient été certainement utiles.

Résultats : Les diffractogrammes obtenus donnent l'intensité des photons X en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Après avoir identifié les pics de diffractions significatifs (Tucker, 1988), on convertit la valeur 2θ en distance interréticulaire d (Eq. 2.1). Le diffractogramme permet ainsi d'identifier, de façon qualitative, les différentes phases cristallines du matériau réduit en poudre (chaque phase cristalline a un diffractogramme unique). L'utilisation de base(s) de données (comme JCPDS pour Joint Committee on Powder Diffraction Standard) s'avère souvent nécessaire pour identifier sans ambiguïté une phase minérale.

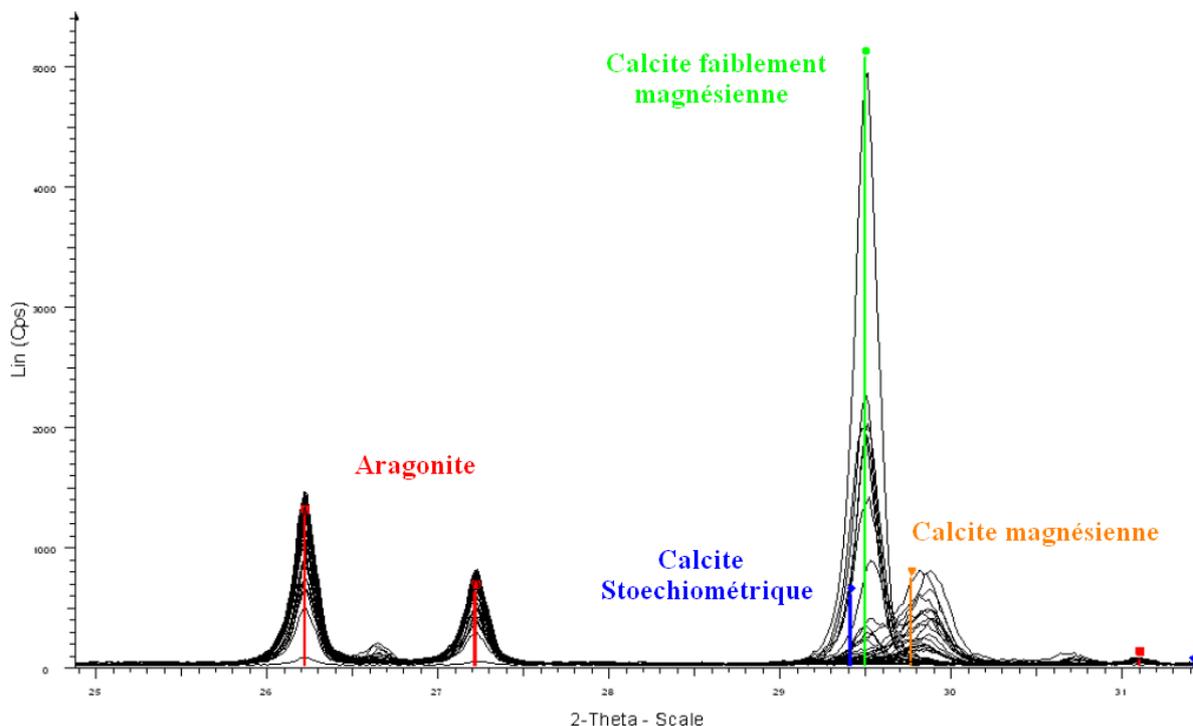


Figure 2.3 : Compilation des diffractogrammes effectués à l'IRD de Bondy. Les pics pointés en rouge correspondent à l'aragonite, le pic en bleu à une calcite stœchiométrique. Le pic vert correspond à une calcite faiblement magnésienne ($\text{Mol\%MgCO}_3 = 3$). Le pic en orange correspond à de la calcite très magnésienne ($\text{Mol\%MgCO}_3 = 13$).

La Fig. 2.3 représente une compilation des diffractogrammes mesurés. Les pics caractéristiques des deux polymorphes permettent d'apprécier la présence d'aragonite (pointés en rouge sur la Fig. 2.3) et/ou de calcite diagénétique dans les échantillons. L'inclusion éventuelle dans un échantillon d'une fraction de calcite diagénétique stœchiométrique est avérée par la présence d'un pic sur le diffractogramme à $2\theta = 29,4$ correspondant à la réflexion 104 sur le plan de clivage de la calcite (Tsipursky & Buseck, 1993; Santos et al., 1999; Xu et al., 1999; Neal, 2002; Cailleau et al., 2005). On note que ce pic est systématiquement décalé sur les diffractogrammes de nos échantillons. Le pic à $2\theta = 29,5$ indique la présence de calcite faiblement magnésienne d'origine météorique, les pics apparaissant avec un décalage plus important (marqueur orange sur la Fig. 2.3) attestant de la présence d'une calcite magnésienne d'origine marine (Tsipursky & Buseck, 1993; Santos et al., 1999; Xu et al., 1999; Neal, 2002; Cailleau et al., 2005).

Comme mentionné dans la Sect. 1.4, je pensais trouver dans tous nos échantillons de corail l'expression d'une diagenèse météorique d'intensité variable pour me concentrer sur l'impact de la calcite diagénétique faiblement magnésienne sur les proxies utilisés en paléoclimatologie. Ces premières analyses par DRX sont donc ont été pour moi une déception, puisqu'elles semblent indiquer qu'un grand nombre de nos coraux sont dominés par une diagenèse marine. En outre, les quelques échantillons incluant la signature d'une altération météorique, donc sous l'action de l'eau douce, représentent les étapes « extrêmes » du processus de calcitisation. La calcite est en effet présente soit sous forme de traces ou bien représente la quasi totalité de l'échantillon (pas de étapes intermédiaires). On peut attribuer ces caractéristiques, au moins en partie, au caractère métastable de l'aragonite en eau douce (Friedman, 1964, 1975; Longman, 1980; James & Choquette, 1984). Les tableaux de l'annexe synthétisent l'interprétation qualitative des diffractogrammes.

Les diffractogrammes acquis (annexe C) fournissent cependant uniquement des indications qualitatives et doivent être considérés en tant que tels. Rappelons tout d'abord qu'un certain nombre d'auteurs ont déjà souligné les limites de ce type d'analyses DRX (le seuil de détection de la calcite est de l'ordre du pourcent, voire de quelques pourcents ; Allison et al., 2007). En outre, l'analyse DRX ne permet pas de discriminer l'aragonite biogénique primaire du corail de l'aragonite secondaire (McGregor & Abram, 2008) (produit de la diagenèse en environnement marin). La DRX ne « voit » pas non plus les figures de dissolution. Enfin, pour chaque échantillon, plusieurs fragments prélevés en différents points de la tranche N°3 (Fig. 2.2) ont été analysés par DRX (soit 2 fragments d'environ 1 gramme distant de plusieurs centimètres sur la tranche 3). La variabilité des résultats (parfois) observée entre différents fragments d'un même échantillon souligne l'hétérogénéité spatiale de la diagenèse et l'importance de quantifier cette diagenèse au plus près de la mesure géochimique (ICP-MS), surtout dans la cadre d'une étude visant à évaluer l'impact de la première sur la seconde. Il est ainsi impératif de compléter les analyses discutées dans cette section par l'analyse pétrographique.

2.4.2 Analyse pétrographique

La caractérisation pétrographique à l'échelle microscopique vient compléter les analyses macroscopiques par DRX. L'analyse pétrographique a été faite en microscopie optique (MO) et en microscopie électronique à balayage (MEB) et ce, à des fins qualitatives. Il s'agit bien ici d'utiliser un microscope (MO et/ou MEB) pour observer / visualiser les différents produits de la diagenèse à l'échelle microscopique. Les résultats seront présentés au chapitre 3. Les moyens expérimentaux utilisés pour quantifier la diagenèse, soit, évaluer un % de calcite diagenétique, seront abordés dans la dernière section de ce chapitre 2. Précisons tout de suite que cette quantification ne peut se faire que si l'échantillon est observé sous forme d'une surface très plane (soit une lame mince) et en utilisant des dispositifs additionnels éventuellement installés sur le microscope utilisé, comme un spectromètre Raman ou un microanalyseur X. Afin de disposer d'un support à la fois observable en microscopie optique et en microscopie électronique, nous avons choisi de faire pour chaque échantillon une lame mince (25 x 35 mm) de 30 µm d'épaisseur de surcroît polie au quart de µm. Chaque lame mince est faite sur la face inférieure de la tranche N°1, au plus près des analyses ICP-MS subséquentes (face supérieure de la tranche N°2) (Fig. 2.2).

2.4.2.1 Microscopie photonique

Une série de 50 lames minces polies (¼ µm) imprégnées de résine amorphe, et non recouvertes ont été réalisées sur tous mes échantillons. La majeure partie de ces lames ont été usinées par Bernard Martin au Département de Géologie et d'Océanographie (DGO, EPOC, UMR 5805, Talence). Avec l'aide de Cédric Demeurie, laboratoire G2R (UHP Nancy 1, Vandoeuvre les Nancy), j'ai aussi contribué à la réalisation de la plupart des lames. La totalité des lames minces a ensuite été polie par Brigitte Spiteri (EGID, Université Bordeaux 3). L'annexe D illustre les différentes étapes de l'usinage d'une lame mince. La Fig. 2.4 montre un exemple.

J'ai effectué l'observation de mes lames minces au département TREFLE-I2M sur notre microscope optique Leica polarisant DM750 P (modes réfléchis et transmis). Ce microscope est aussi doté d'une caméra permettant de photographier « en live » la lame observée avec des objectifs x4 à x63 (grossissement total de x40 à x630 ; oculaire x10).

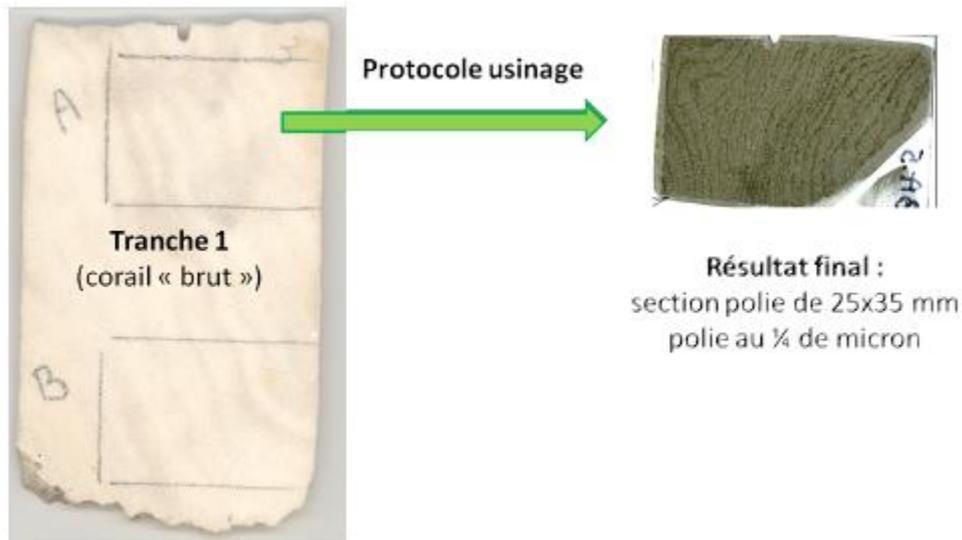


Figure 2.4 : Exemple de lame mince usinée dans le cadre de ma thèse.

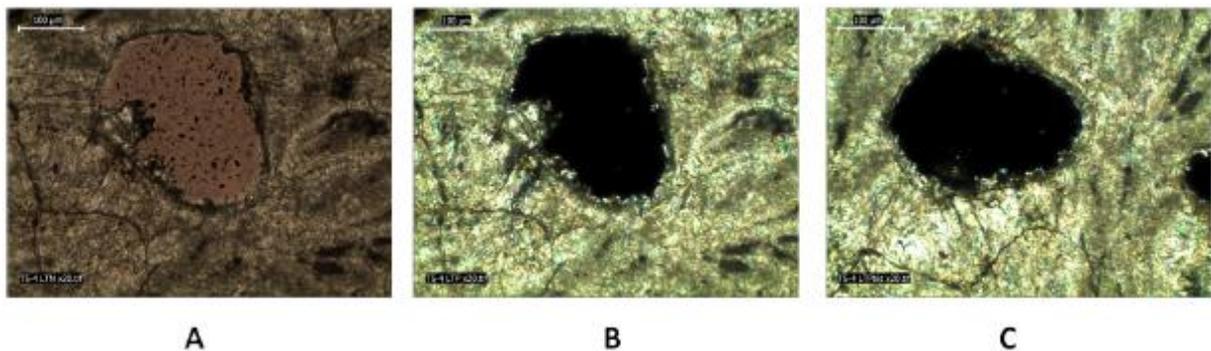


Figure 2.5 : Observation d'une lame mince de corail en lumière polarisée non analysée (A) et analysée (B-C).

L'intérêt d'observer une lame mince de corail imprégnée de résine amorphe entre un polariseur et un analyseur croisés est que les cristaux biréfringents, qui « influencent le plan de polarisation », apparaissent plus ou moins lumineux (voire de couleurs différentes) lié à leurs orientations différentes par rapport au plan de polarisation. Si on tourne la platine du microscope, la teinte d'un objet biréfringent change, l'objet biréfringent s'éteignant quatre fois suivant deux directions perpendiculaires voir Fig. 2.5 (Roblin, 1999). En lumière polarisée analysée (LPA), les cristaux de calcite bien individualisés comme le « gros » scalénoèdre de la Fig. 2.5-B sont facilement identifiable lié à sa variation de teinte ou extinction au cours d'une rotation (extinction sur la Fig. 2.5-C). Les cristaux d'aragonite ont un comportement bien différent lié à leur morphologie (amas de très petites aiguilles d'orientation différente) qui donne l'impression d'une « ondulation » de la teinte au cours d'une rotation en LPA. La porosité, remplie d'une phase amorphe reste éteinte. Ainsi, la microscopie photonique permet de repérer rapidement les différentes phases : aragonite, calcite et porosité.

2.4.2.2 Microscopie électronique

J'ai largement utilisé l'imagerie électronique qui donne accès à différents avantages par rapport à la microscopie optique. En outre, la microscopie électronique à balayage permet des observations sur éclats / fragments de corail qui nécessitent moins de préparation spécifique (métallisation mise à part si le microscope utilisé est « HiVac »), à l'opposé des lames minces dont l'usinage est long et coûteux. Un microscope électronique à balayage (MEB) permet ainsi un examen très rapide, à condition de posséder cet appareil très coûteux. A l'époque, nous ne possédions pas un tel équipement. La majorité des observations au MEB a été réalisée avec l'aide de Sandrine Caquineau, au centre IRD de Bondy sur un Stereoscan HiVac de Cambridge Instrument (tension = 15 kV ; working distance = 10 mm, 2,43 A). L'autre partie des clichés ont été obtenus par le MEB Environnemental Quanta FEG 250 de FEI, présent dans la plate forme de microscopie et analyse chimique dont je me suis occupé pendant deux ans. Les éclats / fragments d'environ 1cm³ sont issus de la tranche N°3 (utilisée pour les analyses DRX; Fig. 2.2). Le principe de fonctionnement d'un MEB est expliqué dans l'annexe F.

A noter qu'en complément à l'imagerie « 2D » par microscopie photonique et électronique, quelques images 3D de corail ont été faites en micro tomographie X sur le Nanotom (Phoenix) du département TREFLE. L'utilisation de ce type d'images à des fins quantitatives sortant du cadre de mon travail (mais reste une technique très prometteuse), je me limite ici à présenter un exemple dans l'annexe E.

2.5 Les analyses effectuées en (paléo) climatologie tropicale

Dans les études de paléoclimatologie, les analyses DRX vues dans la Sect. 2.4.1 et l'observation sur éclats au MEB (Sect. 2.4.2.2) sont typiquement mises en œuvre dans une étape dite de screening (voir plus haut). Avant d'effectuer l'analyse géochimique par spectrométrie de masse (Sect. 2.6.2) des échantillons sélectionnés, il est également de coutume de faire l'acquisition d'un « SCOPIX » afin de distinguer les bandes de croissance du corail.

2.5.1 Les radiographies X ou SCOPIX

Principe général : Le Scopix est un système de radioscopie X utilisé pour l'étude des archives sédimentaires. Il est composé d'une source de rayons X couplée à un amplificateur de brillance et une caméra CCD 16 bits (Migeon et al., 1999; Lofi & Weber, 2001). Les acquisitions ont été réalisées par Joël St-Paul au Département de Géologie et d'Océanographie (DGO, EPOC, UMR 5805, Talence). Avant d'être « réduite » en lame mince (Sect. 2.4.2.1), la tranche N° 1 de chaque échantillon (Fig. 2.2) a ainsi d'abord été radiographiée à l'aide de ce système. Plus tard, une seconde série d'acquisition a aussi été réalisée sur les tranches N°2 servant de support à l'analyse par ICP-MS (voir Fig. 2.6). La source de rayons X a été réglée systématiquement à une tension de 160 kV et une intensité de 19 mA. La résolution spatiale des radiographies est de 0,21 mm par pixel. Sur un cliché comme celui de la Fig. 2.6, le niveau de gris de chaque pixel est donc lié à la densité du matériel traversé par les rayons X.

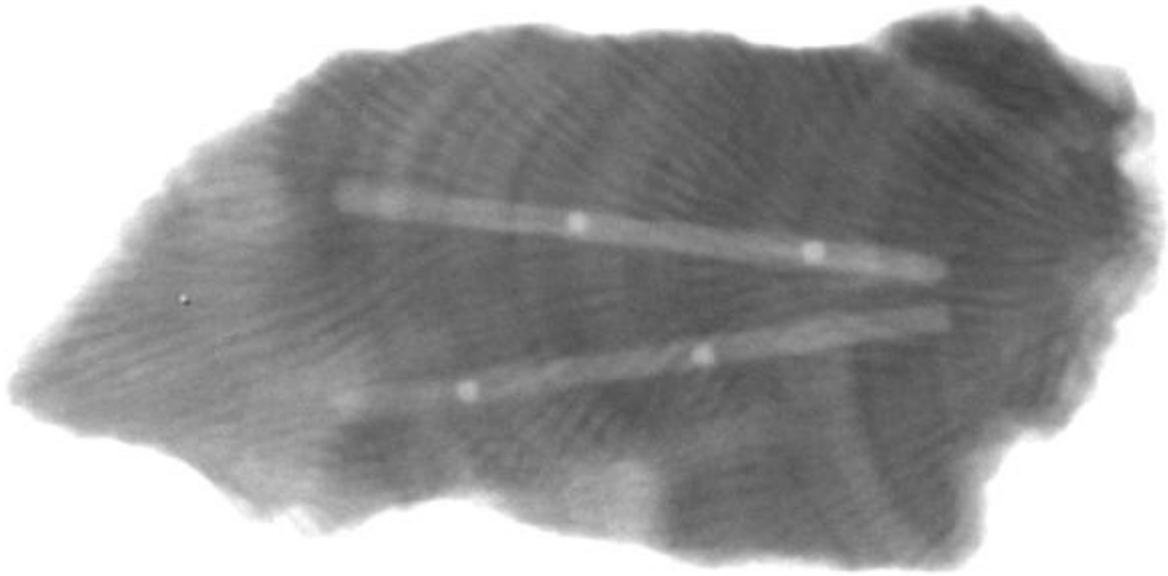


Figure 2.6 : Radiographie X de la tranche 2 de l'échantillon de corail *Porites spp.* T5-6. Deux graduations sont distantes d'un centimètre. (Les deux « traits » blancs en forme de > sont les sillons effectués lors des analyses géochimiques).

Dans certaines études de paléoclimatologie, ce type de cliché est utilisé à l'étape du screening comme moyen d'évaluation de l'état de préservation du corail (point de vue très qualitatif). La motivation première de ces clichés est cependant d'identifier les bandes saisonnières de croissance, ou sclérobandes, qui se distinguent plus ou moins nettement en radiographie X du fait de leurs densités différentes. Sur la radiographie 2.6 (dont l'échelle des niveaux de gris est inversée), une année de croissance correspond ainsi à un doublet formé d'une bande sombre de forte densité (saison humide) et d'une bande claire de faible densité (saison sèche). Les analyses géochimiques (voir ci-dessous) sont typiquement faites le long de transects normaux à ces isochrones.

2.5.2 Diffusion anisotrope et radiographies X : un programme de séparation de bandes automatique

Afin de mieux percevoir la chronologie / isochrones de croissance sur les radiographies X (Sect. 2.5.1) de la tranche N°2 des échantillons (Fig. 2.2), nous avons implémenté en Fortran 90 (sous Linux) un programme de débruitage et de rehaussement de contraste utilisant la notion de filtre(s) par diffusion anisotrope.

2.5.2.1 Principe

Le filtrage par diffusion anisotrope consiste à résoudre sur une image en niveaux de gris (NdGs) une équation de diffusion (Eq. 2.2) dont la fonction de diffusion g est fonction du gradient local des niveaux de gris. Afin (1) de préserver (voire rehausser) la dynamique de

certain contours et (2) d'homogénéiser les zones « plates » de l'image, la fonction de diffusion g doit vérifier deux critères :

1. La diffusion doit être isotrope dans les zones « plates » soit, dans les zones où le gradient des NdGs est faible,
2. Dans les zones où le gradient des NdGs est fort, soit les contours, la diffusion doit être privilégiée dans une direction orthogonale au gradient.

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \nabla \cdot (g(|\nabla u|)\nabla u) \quad (2.2)$$

où u est le niveau de gris au point r et au temps t .

On va supposer que les gradients introduits par les discontinuités d'intérêt de l'image sont supérieurs à un seuil noté κ , lui-même supérieur aux variations du gradient des NdGs dues au bruit de l'image. D'une part la fonction g sera choisie de manière à diffuser très peu quand $|\nabla u| \gg \kappa$. D'autre part g doit tendre vers une constante quand $|\nabla u| \sim 0$ (diffusion isotrope).

2.5.2.2 Mise en œuvre

a) Discrétisation

On réécrit l'Eq. 2.2 sous la forme (Krissian et al., 1996) :

$$\frac{\partial u(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot (c(\mathbf{x}, t)\nabla u(\mathbf{x}, t)) \quad (2.3)$$

où $c(\mathbf{x}, t) = (g(|\nabla u|))(\mathbf{x}, t)$. L'Eq. 2.3 est approchée numériquement par :

$$\begin{aligned} \frac{\partial u(\mathbf{x}, t)}{\partial t} &= \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \left(c(\mathbf{x}, t) \frac{\partial}{\partial x_i} u(\mathbf{x}, t) \right) \\ &\approx \sum_i \frac{1}{dx_i} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(c(\mathbf{x}, t) \left(u\left(\mathbf{x} + \frac{dx_i \mathbf{e}_i}{2}, t\right) - u\left(\mathbf{x} - \frac{dx_i \mathbf{e}_i}{2}, t\right) \right) \right) \\ &\approx \sum_i \frac{1}{dx_i^2} \left[c\left(\mathbf{x} + \frac{dx_i \mathbf{e}_i}{2}, t\right) (u(\mathbf{x} + dx_i \mathbf{e}_i, t) - u(\mathbf{x}, t)) + c\left(\mathbf{x} - \frac{dx_i \mathbf{e}_i}{2}, t\right) (u(\mathbf{x}, t) - u(\mathbf{x} - dx_i \mathbf{e}_i, t)) \right] \end{aligned}$$

On note $\varphi(\mathbf{x}, t) = c(\mathbf{x}, t) \nabla u(\mathbf{x}, t)$. Il vient

$$\begin{aligned} \varphi_i^+ &= c\left(\mathbf{x} + \frac{dx_i \mathbf{e}_i}{2}, t\right) (u(\mathbf{x} + dx_i \mathbf{e}_i, t) - u(\mathbf{x}, t)) \\ \varphi_i^- &= c\left(\mathbf{x} - \frac{dx_i \mathbf{e}_i}{2}, t\right) (u(\mathbf{x}, t) - u(\mathbf{x} - dx_i \mathbf{e}_i, t)) \end{aligned}$$

Si $\forall i, dx_i = 1$, on a :

$$\frac{\partial u(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \sum_i (\varphi_i^+ - \varphi_i^-)$$

En notant $\sum_i (\varphi_i^+ - \varphi_i^-) = \delta u(\mathbf{x}, t)$, il vient enfin :

$$u(\mathbf{x}, t + dt) = u(\mathbf{x}, t) + \delta u(\mathbf{x}, t) \times dt \quad (2.4)$$

L'approche consiste alors à itérer l'Eq. 2.4.

Krissian et al. (1996) soulignent que le calcul de $\delta u(\mathbf{x}; t)$ n'est pas trivial. Il s'agit en effet d'évaluer $|\nabla u|$ entre deux pixels voisins, au milieu de leur côté commun. Afin d'éviter d'interpoler les valeurs de u aux sommets d'un pixel, on choisit de discrétiser $|\nabla u(x \pm \frac{dx_i \mathbf{e}_i}{2})|$ comme suit :

$$\begin{aligned} \left| \nabla u \left(\mathbf{x} \pm \frac{dx_i \mathbf{e}_i}{2} \right) \right| &= \sqrt{\sum_j \left(\frac{\partial}{\partial x_j} u \left(\mathbf{x} \pm \frac{dx_i \mathbf{e}_i}{2} \right) \right)^2} \\ &= \sqrt{\sum_j \left(\frac{u(\mathbf{x} \pm \frac{dx_i \mathbf{e}_i}{2} + dx_j \mathbf{e}_j) - u(\mathbf{x} \pm \frac{dx_i \mathbf{e}_i}{2} - dx_j \mathbf{e}_j)}{2dx_j} \right)^2} \end{aligned}$$

où $u(\mathbf{x} \pm \frac{dx_i \mathbf{e}_i}{2} + dx_j \mathbf{e}_j)$ est approximé par la moyenne des niveaux de gris des pixels adjacents. Par exemple $u(\bar{i} + \frac{1}{2}, j + 1) = \frac{1}{2} (u(i + 1, j + 1) + u(i, j + 1))$.

Concernant les conditions aux limites, on considère que le flux normal à la surface du domaine est nul. Pour l'interpolation de u à la surface du domaine, on considère que u est constant entre la surface du domaine et le centre de la maille.

b) Les principaux paramètres du filtrage par diffusion anisotrope

Quatre fonctions de diffusion $c(\mathbf{x}) = g(|\nabla u|)(\mathbf{x})$ ont été implémentées (Eqs. 2.5 à 2.8):

$$c(\mathbf{x}) = e^{-\left(\frac{|\nabla u|}{\kappa}\right)^2} \quad (2.5)$$

$$c(\mathbf{x}) = \frac{1}{1 + \frac{|\nabla u|^2}{\kappa^2}} \quad (2.6)$$

$$c(\mathbf{x}) = \frac{\tanh\left(\frac{|\nabla u|}{\kappa}\right)}{\kappa |\nabla u|} \quad (2.7)$$

$$c(\mathbf{x}) = \frac{1}{\kappa^2 \sqrt{1 + \frac{|\nabla u|^2}{\kappa^2}}} \quad (2.8)$$

Les fonctions 2.5 et 2.6 sont dues à Perona & Malik (1990) et fournissent des résultats assez similaires. La fonction 2.7 est due à Green (1990) et la fonction 2.8 à Charbonnier et al. (1994).

Quelque soit la fonction, l'idée est d'atténuer davantage les gradients (des NdGs) inférieurs à la constante κ que les gradients (très) supérieurs à κ et donc associés aux contours d'intérêt. Parmi ces fonctions, on distingue les fonctions instables (Eqs. 2.5 et 2.6) des fonctions stables (Eqs. 2.7 et 2.8). Lorsque le processus de diffusion est stable et que l'on itère l'Eq. 2.4 à l'infini, on tend vers une image de gradient nul (minimum de la surface d'énergie ; Krissian et al., 1996). Lorsque le processus est instable, il possède en outre la propriété de rehausser les gradients lorsque $|\nabla u| \gg \kappa$ tout en lissant les fluctuations $< \kappa$. Nous avons donc choisi de travailler essentiellement avec une fonction instable qui permet à la fois de rehausser le contraste et de lisser les zones plates (Gerig et al., 1992; Acton, 1998).

La constante κ qui précise quelles pentes seront préservées et quelles pentes seront lissées peut être fixée à une valeur arbitraire par « essai / erreur ». Nous avons fait ici le choix d'estimer cette constante κ de façon automatique via un estimateur du niveau de bruit de l'image. A la manière de Schulze (1994), la valeur adoptée pour κ est celle du niveau de bruit de l'image que l'on associe à l'écart type correspondant au plus grand pic de l'histogramme des écarts types locaux des NdGs calculé avec une fenêtre glissante de taille $m \times m$ ($m = 9$). L'idée sous-jacente à cette approche de l'évaluation du bruit est que les valeurs locales de l'écart type (σ) dues aux contours sont « étalées » dans l'histogramme alors que les valeurs de σ liées au bruit vont être concentrées dans un intervalle étroit de valeurs. La taille $\Delta\sigma$ des intervalles de l'histogramme est déterminée automatiquement selon le protocole de Schulze (1994).

Nous avons systématiquement travaillé avec un pas de temps (adimensionnel) dt (Eq. 2.4) $< 0,2$ (Schulze, 1994).

2.5.2.3 Exemple d'application : l'échantillon 3A1

En climatologie tropicale, les radiographies X ou SCOPIX sont quasi systématiquement utilisées pour établir la chronologie. Sur le cliché X (en positif) de l'échantillon d'âge Holocène 3A1 (Fig. 2.7), le niveau de gris de chaque pixel est lié à la densité du matériel traversé par les rayons X. Les zones foncées ont une densité élevée et les zones claires une densité plus faible. On note (en très clair) la ligne d'échantillonnage ICP-MS contenant 3 points plus clairs espacés de 12 mm (20 points de mesure ICP-MS) et correspondant aux perforations plus profondes effectuées lors de la phase d'échantillonnage pour la géochimie et servant de repères/marqueurs. Sur cet échantillon pourtant très bien préservé (voir Chap. 3), la chronologie est certes percevable, mais vraiment difficile à quantifier car les bandes de croissance du corail ne sont pas bien individualisées (on rappelle qu'une bande de croissance annuelle est faite d'un doublet : une bande sombre de haute densité et une bande claire de faible densité).

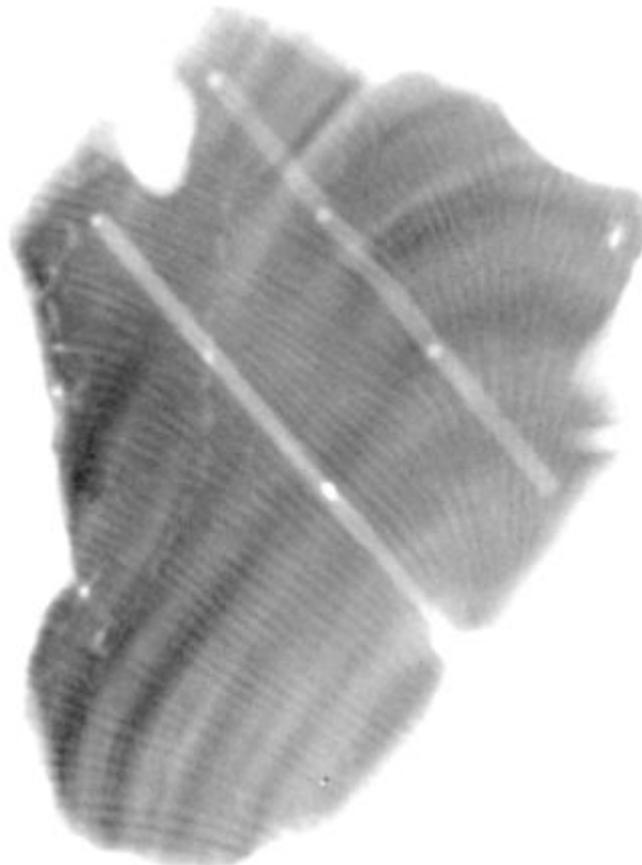


Figure 2.7: Image Scopix de la tranche N°2 de l'échantillon bien préservé 3A1.

L'idée est ici de s'appuyer sur la diffusion anisotrope pour tenter de mieux distinguer les isochrones du corail. On illustre ci-dessous les effets des différentes fonctions de diffusion programmées (Eqs. 2.5 à 2.8).

On commence par illustrer l'effet d'une fonction stable (Eq. 2.8). La Fig. 2.8 montre l'évolution au cours du temps adimensionnel t (représenté par un N° d'itération ; Eq. 2.4) de l'histogramme de l'écart type local des niveaux de gris (NdGs). L'histogramme de l'écart type local des NdGs $\sigma_{\text{local}}(x; t)$ montre à $t = 0$ (courbe en rouge « Iter. 0000 ») un maximum à $\sigma = 6,75$ qui multiplié par un facteur de pondération (inférieur à 1 dans toutes nos expériences)

fournit le paramètre κ de l'Eq. 2.8. Globalement, on voit sur la Fig. 2.8 que le processus de diffusion (Eqs. 2.3-2.4) homogénéise / lisse l'image initiale (Fig. 2.2). Le maximum de l'histogramme de l'écart type local tend vers 0 au cours du temps, comme lorsque le N° d'itération augmente. Sur la Fig. 2.9 on voit bien qu'au cours de ce processus stable les gradients les plus faibles ($<$ au seuil κ) sont beaucoup plus (vite) atténués que les gradients forts ($\gg \kappa$) (voir Fig. 2.9b). Par contre, lorsque le nombre d'itérations augmente, le processus tend vers une image de gradient nul (voir Fig. 2.9d).

On préférera donc utiliser une fonction instable afin que le processus rehausse la pente lorsque la norme du gradient est bien supérieure à κ .

La Fig. 2.10 montre l'évolution au cours du temps t de l'histogramme de l'écart type local des NdGs en utilisant cette fois une fonction de diffusion instable : l'Eq. 2.6. La Fig. 2.11 montre l'évolution de l'image initiale (Fig. 2.11a) à trois instants assez proches. On note immédiatement qu'un processus instable permet à la fois de rehausser le contraste et de lisser les zones plates. Concernant les fonctions instables, on préfère ici l'usage de la fonction 2.6 à celui de la fonction 2.5 car la première met en valeur les régions de taille importante (les bandes de croissance recherchées) par rapport aux régions plus petites alors que la seconde privilégie la mise en valeur dans le résultat final des objets de plus petite taille et de fort contraste (Perona & Malik, 1990).

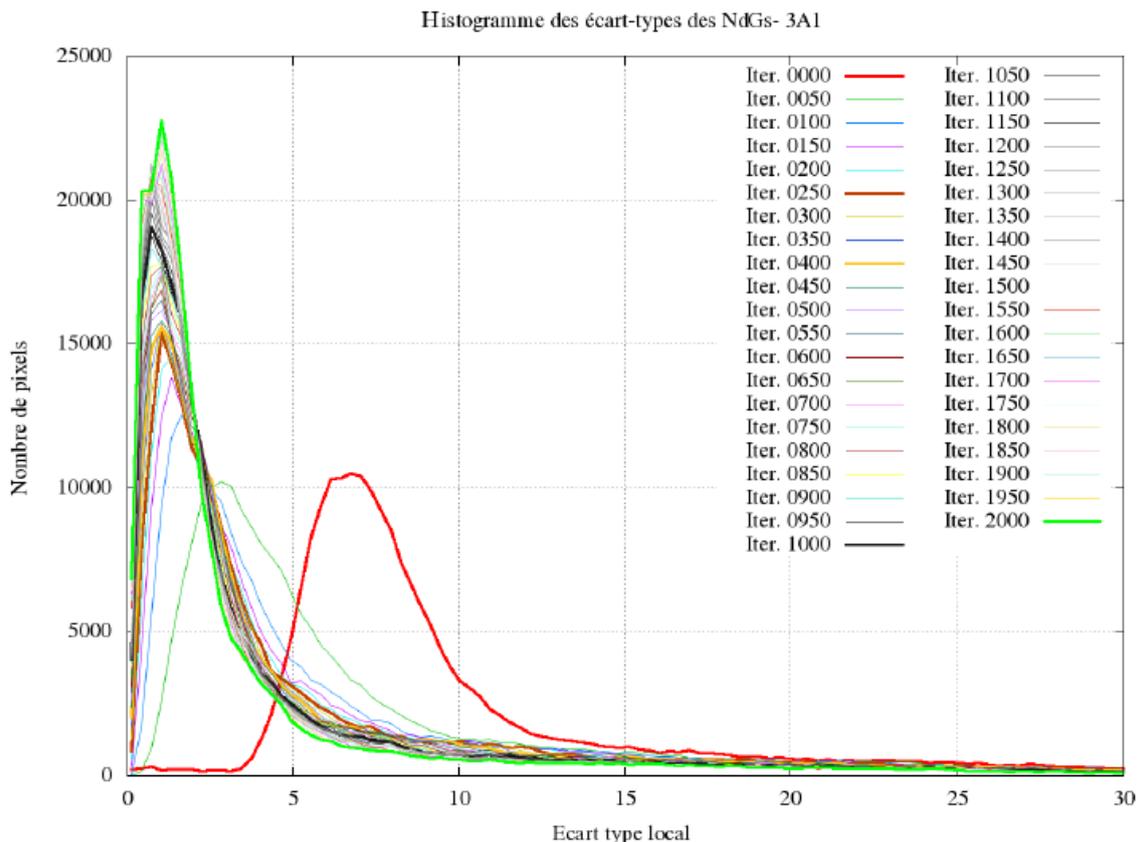


Figure 2.8: Évolution de l'histogramme de l'écart type local (fenêtre glissante de taille 9×9 pixels) des niveaux de gris de la Fig. 2.2 au cours du processus de diffusion anisotrope - Fonction de diffusion : Eq. 2.8.

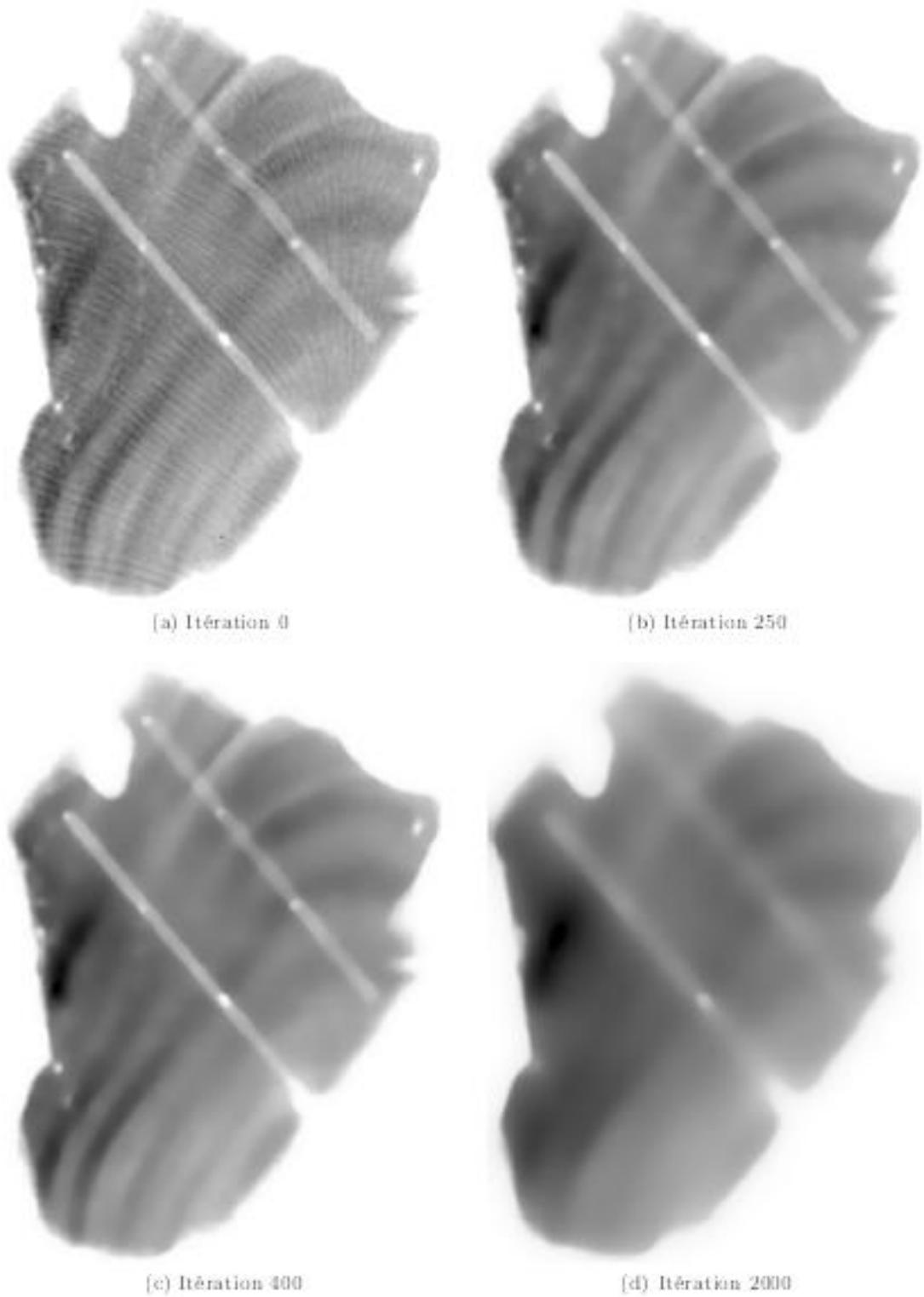


Figure 2.9: Évolution de l'image 2.9a au cours d'un processus de diffusion anisotrope caractérisé par une fonction stable (Eq. 2.8).

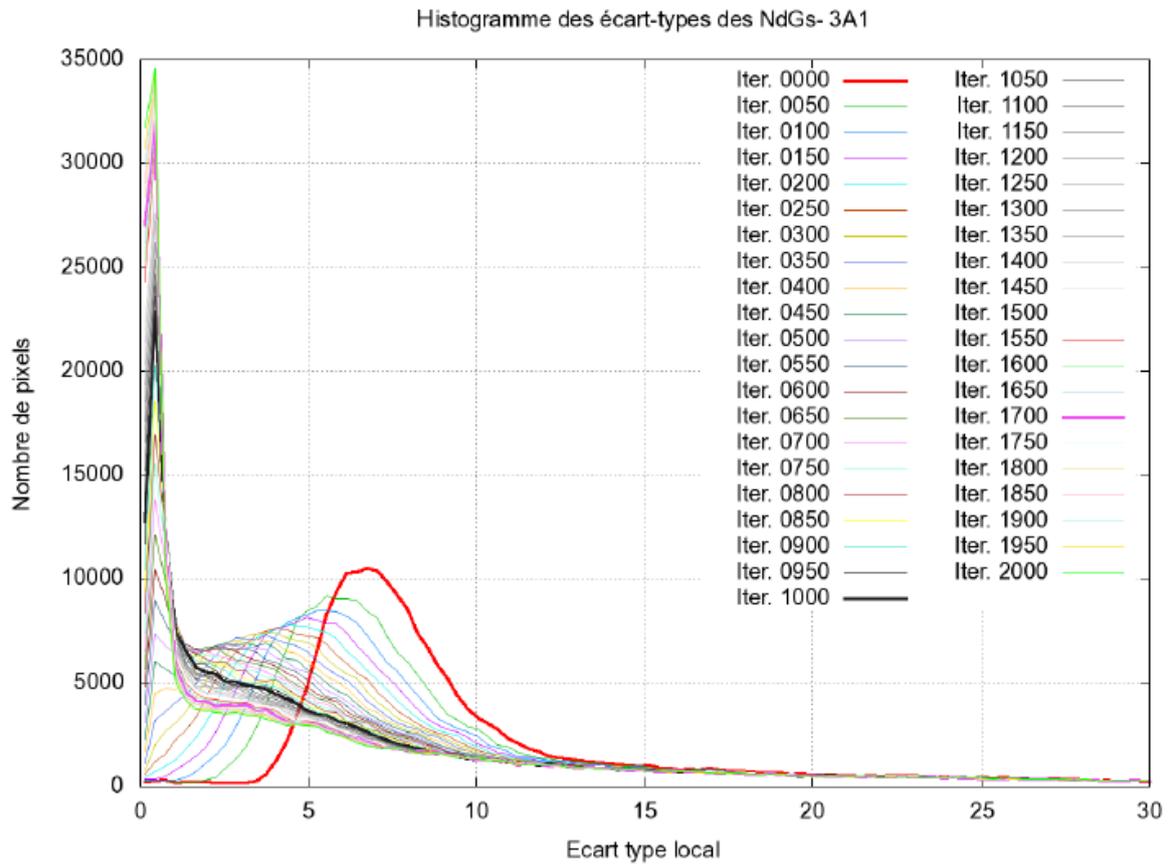


Figure 2.10: Évolution de l'histogramme de l'écart type local (fenêtre glissante de taille 9 x 9 pixels) des niveaux de gris de la Fig. 2.2 au cours du processus de diffusion anisotrope - Fonction de diffusion instable : Eq. 2.6 (facteur de pondération : 0.1).

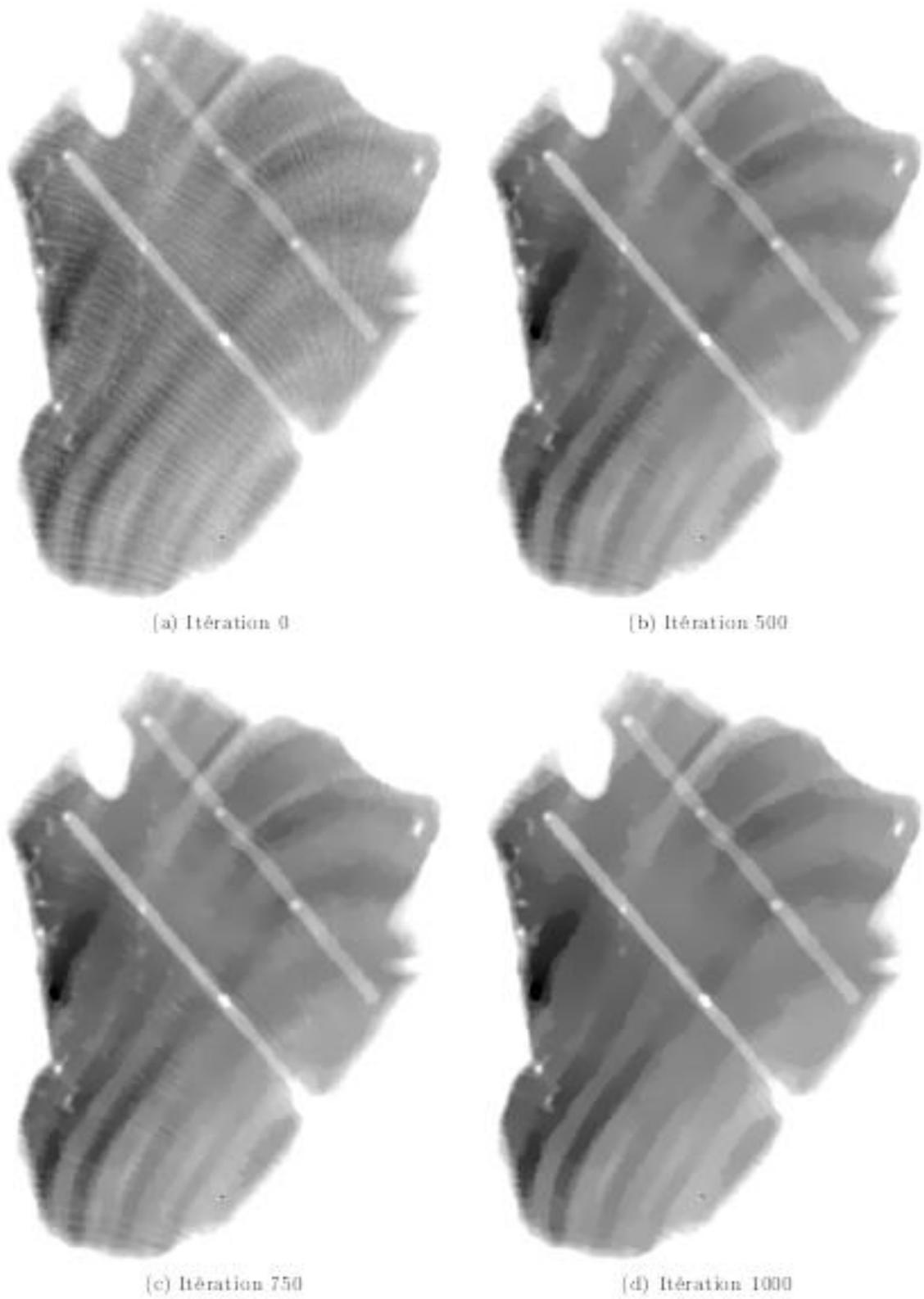


Figure 2.11: Évolution de l'image 2.11a au cours d'un processus de diffusion anisotrope caractérisé par une fonction instable (Eq. 2.6).

2.6. Analyse géochimique : La spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP MS)

La mesure des ratios Sr/Ca, Mg/Ca, U/Ca ... permettant de remonter aux paléo variables environnementales (comme la température de surface de l'océan) est une étape clé en paléoclimatologie. Qu'il s'agisse de Sr, Mg ou U, rappelons que ces éléments sont incorporés par le squelette de CaCO₃ du corail vivant dans une quantité fonction de la température de l'océan et aussi d'autres paramètres environnementaux (Beck et al., 1992; Lea, 1995; Min et al., 1995; Mitsugushi et al., 1996). Les concentrations sont très variables, ainsi la concentration moyenne de Sr dans un corail est de 8000 µg/g alors que celle de U n'est que de 3 µg/g. Ces mesures ont été effectuées sur un spectromètre de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) (Falkner et al., 1995) avec un protocole modifié de LeCornec & Corrège (1997). L'ICP-MS est une technique de quantification élémentaire basée sur l'analyse par spectrométrie de masse d'ions générés par un plasma à couplage inductif (Paucot & Potin-Gautier, 2010). La limite de détection est de l'ordre du ng/L en phase dissoute. L'ICP-MS est plus rapide que la spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS). J'ai effectué l'ensemble des mesures géochimiques avec l'aide de Florence LeCornec (Centre IRD de Bondy) sur un appareil quadripolaire (7500 cx Agilent) (Fig. 2.12).

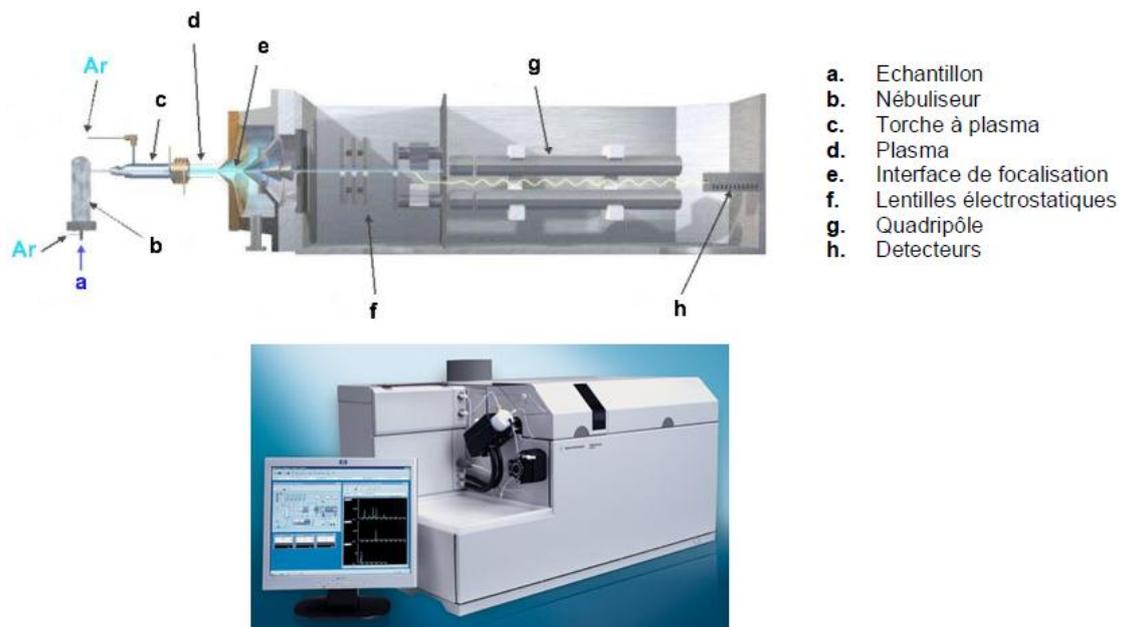


Figure 2.12 : Spectromètre de masse couplé à un plasma inductif (d'après Agilent Technologies)

2.6.1 Échantillonnage

Pour chaque échantillon de corail, les prélèvements sont faits sur la tranche N°2 (Fig. 2.2). A l'aide d'une micro-perceuse, on fait une série de prélèvements en continu le long d'un ou deux transepts de quelques centimètres de long (Fig. 2.13). Chaque prélèvement représente quelques mg de poudre de corail. Les prélèvements se font avec un pas sous-millimétrique (0.6 mm ou 0.8 mm) correspondant à une résolution quasi mensuelle (d'après les radios scopix, j'ai déterminé un taux de croissance moyen d'environ 1 cm/an).

2.6.2 Principe de l'ICP-MS

Pour chaque prélèvement, une petite quantité (environ 1 mg) de poudre de corail prélevée est d'abord mise en solution dans de l'acide nitrique (environ 8 ml de HNO_3 à 2%). Les échantillons en solution sont ensuite disposés sur un passeur.

L'échantillon sous forme liquide est transformé en un aérosol par un nébuliseur (Fig. 2.12). La chambre de nébulisation permet de ne conserver que les micro-gouttelettes les plus petites (diamètre $< 10 \mu\text{m}$; Paucot & Potin-Gautier, 2010). Le flux de gaz de nébulisation (environ 1 L/min) amène ces gouttelettes au sein du plasma d'argon dont la température est de l'ordre de 6000 à 8000 K. L'échantillon y est désolvaté, vaporisé, atomisé et ionisé. Les ions restent confinés dans un canal central lié à la viscosité du plasma qui s'oppose à leur diffusion (Paucot & Potin-Gautier, 2010). Une interface permet de prélever les ions au cœur du plasma et de les injecter dans le spectromètre de masse quadripolaire (Fig. 2.12) (Taylor, 2001). Les atomes ionisés traversent deux cônes en Nickel aspirés par un système de lentilles pour ne pas réduire la sensibilité du détecteur. Seuls les ions positifs arrivent dans le quadripôle (filtreur de masse). La séparation des ions est basée sur le fait que chaque rapport masse / charge bénéficie successivement d'une trajectoire stable en fonction des tensions appliquées et parvient donc successivement au détecteur. Le détecteur, de type multiplicateur d'électrons, transforme le flux cationique en un flux électronique qui est amplifié par impact sur une série de dynodes secondaires (Paucot & Potin-Gautier, 2010).

2.6.3 Protocole utilisé

La méthode utilisée pour mesurer les variations des ratios Sr/Ca, Mg/Ca, U/Ca ... est celle mise au point par LeCornec & Corrège (1997) avec quelques modifications.

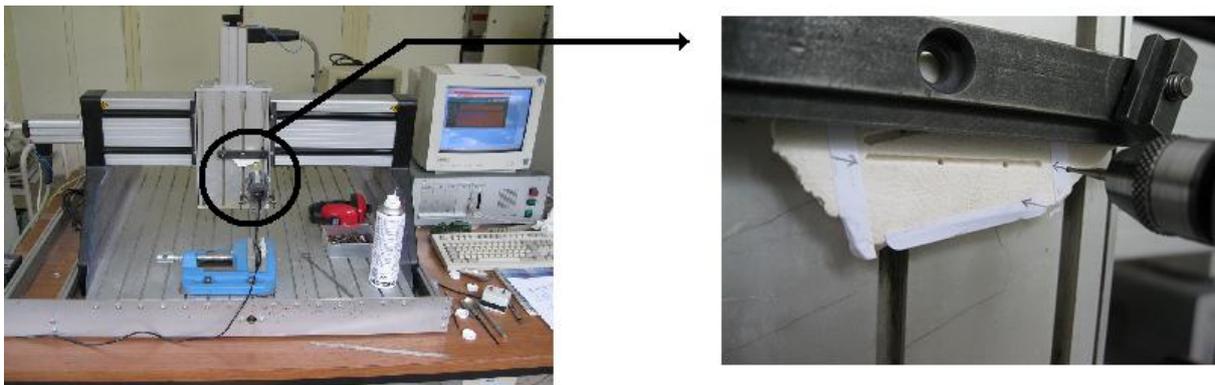


Figure 2.13: Prélèvements à la micro perceuse sur la tranche N°2 d'un échantillon de corail pour l'analyse ICP-MS. La micro perceuse est fixée à un bâti et pilotée par un ordinateur. Les prélèvements sont faits de façon semi automatique : on met le programme utilisateur / perceuse en pause après chaque pas. On récupère la poudre et on relance le programme

Lié à la forte concentration de Ca dans les échantillons en solution (de l'ordre de 70 mg/L, voire davantage), les isotopes ^{42}Ca et ^{43}Ca , d'abondances naturelles 0.647% et 0.135%, ont été sélectionnés. Les conditions opératoires de l'instrument sont ajustées de façon à minimiser l'interférence faible qui peut exister entre l'ion doublement chargé $^{86}\text{Sr}^{++}$ et $^{43}\text{Ca}^+$ (LeCornec & Corrège, 1997). La concentration de Sr dans les échantillons en solution est de l'ordre de quelques mg/L. Les isotopes ^{86}Sr et ^{88}Sr d'abondances naturelles 9.86% et 82.58% ont été choisis. Pour l'uranium, présent en très faible quantité (de l'ordre du $\mu\text{g/L}$), l'isotope le plus abondant ^{238}U est sélectionné. Pour Mg, notre choix a porté sur les isotopes ^{24}Mg et ^{25}Mg . Le manganèse jouant le rôle d'indicateur de diagenèse (Lea & Martin, 1996; Rabier et al., 2008), l'isotope ^{55}Mn a enfin été sélectionné.

Mentionnons que des isotopes d'autres métaux traces, Fe et Ba, ont également été sélectionnés mais n'ont pas été exploités dans le cadre de ce travail.

Le protocole adopté ici et défini par Florence LeCornec (IRD, Bondy) est du type calibration externe avec ajout de standard interne (LeCornec & Corrège, 1997, 1998). Cette stratégie de standardisation interne est réputée être celle fournissant les données de concentration de meilleure qualité (Taylor, 2001). L'intérêt d'utiliser des standards internes est de corriger les dérives de l'appareil et d'obtenir des mesures dont la stabilité est typiquement améliorée d'un ordre de grandeur. Les standards internes sont des éléments ajoutés (1) aux solutions standards de calibration et (2) aux échantillons à une concentration fixe, suffisamment importante pour permettre une mesure de courant d'ions (coups/s) qui ne soit pas limitée par la statistique de comptage. On cherche typiquement à avoir un ratio courant d'ions I_i (coups/s) de l'analyte i / courant d'ions I_{IS} (coups/s) du standard interne proche de l'unité. Plusieurs critères doivent être vérifiés pour une standardisation interne satisfaisante.

- Le / les standards internes doivent être absents des échantillons à quantifier (ou présents dans des proportions infiniment basses),
- La masse du standard interne doit être la plus proche possible de la masse de l'élément à doser afin qu'il ait le même comportement que l'élément à corriger.
- Pour la mesure de I_{IS} (coups/s), au moins l'un des isotopes de standard interne ne doit pas être interféré (LeCornec & Corrège, 1997; Taylor, 2001) par les autres éléments présents dans l'échantillon.

Les standards internes, yttrium et indium (In) sont ainsi ajoutés aux solutions standards de calibration et aux échantillons à une concentration fixe de 50 $\mu\text{g/L}$ pour Sc et Y et à 5 $\mu\text{g/L}$ pour In. L'annexe G donne un exemple de solutions de calibration utilisées ici pour construire les droites de calibration $\frac{I_i}{I_{IS}} = aCi + b$ où C_i est la concentration de l'élément i à quantifier.

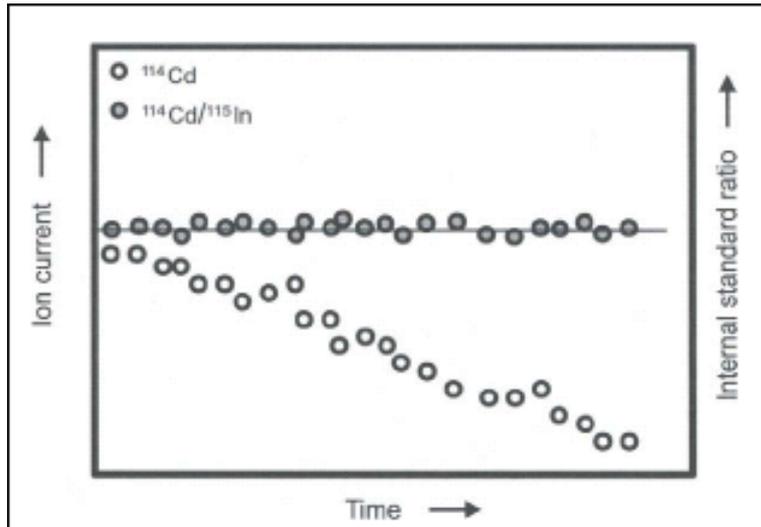


Figure 2.14 : Tiré de Taylor (2001). Courant d'ions (spectrométrie de masse) en fonction du temps. On remarquera la correction de la dérive permise ici par une standardisation interne avec de l'indium

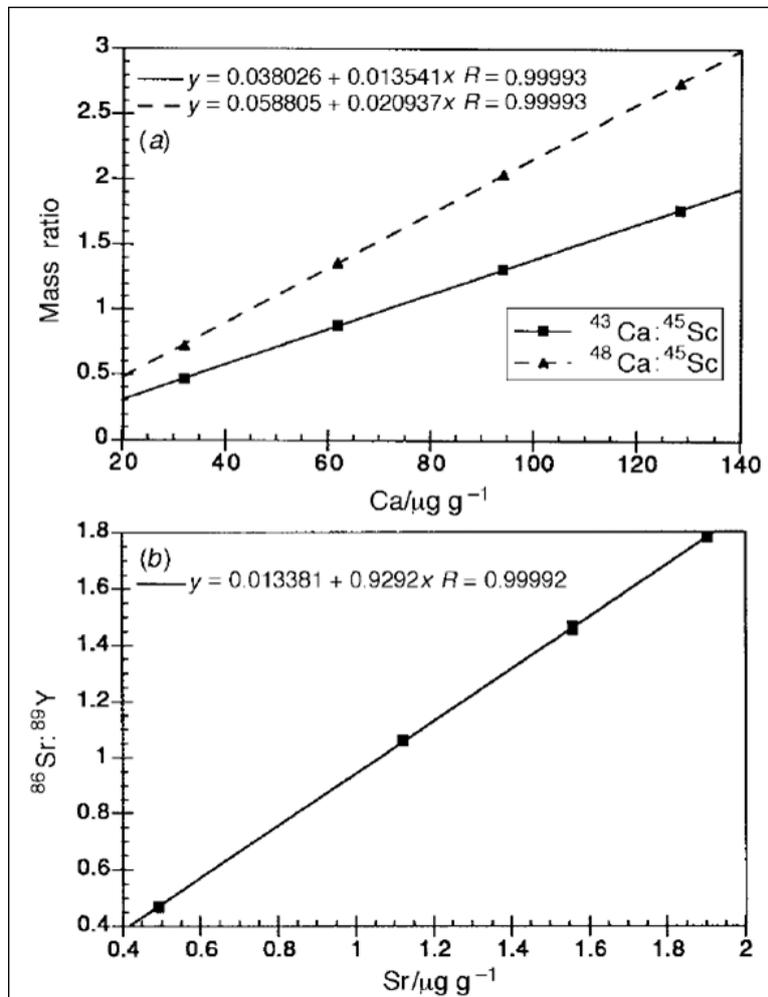


Figure 2.15: Tiré de LeCornec & Corrège (1997). En haut, droites de calibration liant les ratios mesurés des courants ioniques $\frac{^{43}\text{Ca}}{^{45}\text{Sc}}$ et $\frac{^{48}\text{Ca}}{^{45}\text{Sc}}$ à la concentration ($\mu\text{g/g}$) de Ca. En bas, droite de calibration donnant la concentration de Sr à partir de la mesure du ratio des courants ioniques $\frac{^{86}\text{Sr}}{^{89}\text{Y}}$

A noter que d'autres, par exemple Lea & Martin (1996), utilisent le scandium et l'yttrium pour quantifier Ca et Sr selon une approche s'apparentant à tous égards à de la dilution isotopique. LeCornec & Corrège (1997) ont toutefois rapporté l'existence d'une différence d'ionisation dans le plasma entre Sc et Ca fonction de la concentration de Ca. Ils observent ainsi une relation linéaire entre la concentration de Ca et la différence entre les taux de comptage normalisés (en coups.ng⁻¹.g) de ⁴³Ca et ⁴⁵Sc. Ils notent également que pour une même solution standard, cette relation linéaire varie fortement d'une journée à l'autre. Le même type d'observation est rapporté pour Sr et Y. LeCornec & Corrège (1997) concluent ainsi que l'utilisation de Sc et Y pour quantifier par dilution isotopique Ca et Sr n'est pas adaptée et recommande la standardisation interne adoptée ici.

Afin d'améliorer l'exactitude et la précision de la quantification, les concentrations données sont la moyenne de trois mesures consécutives. Ceci réalise deux objectifs : (1) la comparaison de trois expériences permet, le cas échéant, de rejeter les points aberrants et (2) on peut calculer (après propagation des erreurs) une incertitude relative à partir des trois répliques. Nous reviendrons au Chap. 4 sur ces notions d'exactitude et de précision qui sont très importantes lorsqu'on réalise qu'une variation de 1°C de la température de surface de l'océan correspond à une variation de 0.9% du ratio Sr Ca et que la variation annuelle de la température de l'océan en zone tropicale est d'environ 5 à 6°C.

L'ensemble des résultats ICP-MS sont donnés annexe G.

2.7 Méthodes mises en œuvre pour une évaluation semi quantitative de l'état diagénétique des échantillons

Dans cette section, on décrit les principes des méthodes mises œuvre pour tenter de quantifier l'état diagénétique de nos échantillons de corail. Rappelons que l'idée directrice est d'évaluer in fine l'impact de l'intensité de la diagenèse sur les profils géochimiques mesurés par ICP-MS sur la tranche N°2 des échantillons sélectionnés. Rappelons en outre que chaque transept ICP MS fait quelques centimètres de long. Le long d'un transept, un point ICP-MS est fait avec un pas de 0.6 mm, 0.8 mm ou 1 mm à l'aide d'une micro perceuse (Fig. 2.13). Un point ICP-MS correspond ainsi à un volume de quelques millimètres cubes broyé puis homogénéisé pour la mesure (Sect. 2.6.2). Il s'agit donc ici d'être capable d'associer à chaque point ICP-MS un pourcentage de chaque produit de la diagenèse corallienne, par exemple un % de calcite diagénétique. Comme vu dans la Section 2.1, nous avons assez vite adopté l'idée d'utiliser de manière préférentielle la lame mince, donc un support 2D, pour quantifier l'état diagénétique des échantillons. Lié à la notion d'hétérogénéité de la diagenèse, cette quantification doit être faite au plus près des données ICP-MS. Ainsi, les tranches de corail N°2 ayant été utilisées pour la mesure ICP-MS (Fig. 2.2) ont été imprégnées de résine, puis réduites en lames minces (30µm) polies (quart de micron) contenant la trace des transepts ICP-MS (Figs 2.16 et 2.17). Il s'agit donc de mettre à profit ces lames minces pour caractériser l'état diagénétique du squelette corallien de part et d'autre de la trace des transepts ICP-MS (Fig. 2.17). J'ai pensé à deux techniques d'imagerie chimique / physique complémentaires présentées ci dessous : la spectrométrie Raman et la microanalyse X.



Figure 2.16: Lame mince (échantillon T4-8) après réduction de la tranche N°2 (hauteur de la lame : 35 mm) utilisée pour les mesures ICP-MS. On note la trace des deux transepts ICP-MS où le matériel arraché par la micro-perceuse (Fig. 2.13) est ici rempli par la résine.



Figure 2.17 : Observation en lumière polarisée analysée (LNPA ; grossissement x50) d'une partie de la lame mince représentée Fig. 2.16. La résine amorphe apparaît en noir. Le squelette corallien apparaît avec des teintes grisées.

2.7.1 Spectrométrie Raman

Principe : (On ne considère ici que l'effet Raman spontané (Barbillat et al., 1999)). La spectrométrie de diffusion Raman est une technique permettant l'observation des états vibrationnels des molécules formant la matière pour identifier et quantifier les différentes molécules constituant l'échantillon. Ce dernier est soumis à un rayonnement électromagnétique interagissant avec la matière et donnant une information quantitative sur la nature de cette dynamique vibrationnelle (Barbillat et al., 1999). Une large partie des photons constituant la radiation incidente est réfléchié ou absorbée. Dans une proportion bien moindre, une partie du faisceau incident est diffusé dans toutes les directions, lié à la polarisation des molécules. Le rayonnement diffusé comporte (1) une composante majeure de même fréquence ν_0 que le rayonnement excitateur correspondant à une diffusion élastique (diffusion Rayleigh) et (2) une composante beaucoup plus faible (moins d'un millièrme des photons diffusés) diffusée de façon inélastique aux fréquences $\nu_0 + \nu_V$ (diffusion anti-Stokes) et $\nu_0 - \nu_V$ (diffusion Stokes) où ν_V représente les fréquences de vibration des molécules actives en Raman. C'est cette diffusion inélastique qu'on appelle effet Raman (Barbillat et al., 1999).

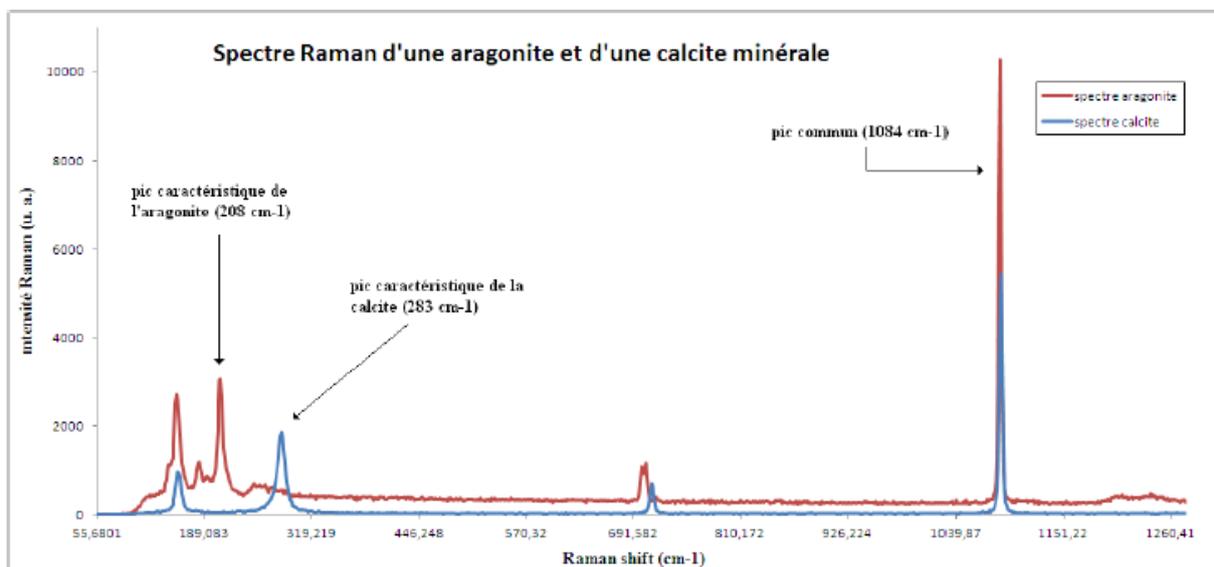


Figure 2.18: Spectres Raman de calcite et d'aragonite minérales (cf. Fig. 2.18).



Figure 2.19 : Calcite et d'aragonite minérales ayant servi de référence.

Pour observer l'effet Raman, l'échantillon (voir Figs 2.16 et 2.17) est excité par une lumière monochromatique de fréquence / longueur d'onde connue provenant d'une source laser. Le spectre Raman (voir Fig. 2.18) contient diverses informations. Chaque raie ou bande peut être ainsi caractérisée par exemple par sa position dans le spectre qu'on peut relier à la fréquence d'un mode de vibration d'une molécule / groupement d'atomes ou par son intensité liée au nombre de molécules diffusantes ainsi qu'au mode de vibration considéré (Barbillat et al., 1999). Il est d'usage d'utiliser non pas la fréquence de vibration des photons diffusés ($\nu_0 + \nu_V$ et $\nu_0 - \nu_V$) mais une grandeur qui lui est proportionnelle, le nombre d'onde (fréquence normalisée par la vitesse de la lumière $c = 3 \times 10^8$ m/s) qu'on exprime classiquement en cm^{-1} . De plus, on préfère utiliser une grandeur caractéristique de la molécule $\frac{\nu_V}{c}$ (indépendante de du choix de la radiation excitatrice). C'est cette grandeur égale à l'écart entre la raie Raman et la raie Rayleigh qu'on fait apparaître sur les spectres pour les raies Stokes (voir Fig. 2.18).

2.7.1.1 Premières acquisitions sur un spectromètre Raman à l'ISM de Bordeaux

On a bien compris ici, l'intérêt de la spectrométrie Raman : pouvoir discriminer des polymorphes comme l'aragonite et la calcite via leurs raies spécifiques. Le laboratoire TREFLE ne possédant pas de ce type d'appareil, j'ai eu le plaisir de travailler avec Lydie Bourgeois et Jean-Luc Bruneel à l'ISM (Institut des Sciences Moléculaires) durant le printemps 2010 en utilisant un spectromètre Jobin Yvon Labram HR-800. J'ai effectué de nombreuses analyses et cartographies sur ce spectromètre, mais je me suis vite rendu compte que vu les surfaces de lames minces que je voulais cartographier (le pourtour des transepts ICP-MS) avec une résolution assez fine pour distinguer un cristal de calcite, le temps d'acquisition ne serait pas raisonnable (plusieurs mois pleins). En 2011, le laboratoire TREFLE a fait l'acquisition, entre autre, d'un spectromètre Raman plus moderne sur lequel j'ai effectué toutes les analyses Raman exploitées pour ma thèse.

Le temps que j'ai passé sur le spectromètre Raman de l'ISM n'a pas été vain puisque c'est pendant ce temps et les nombreux entretiens avec Lydie Bourgeois que j'ai appris à maîtriser cette technique analytique et pensé la manière de quantifier la proportion de calcite sur une surface donnée. C'est pour cette raison que les résultats obtenus dans cette première série de données et leurs interprétations sont tout de même donnée en Annexe H.

2.7.1.2 Acquisitions sur le spectromètre Raman du département TREFLE de l'I2M

Au vu des temps d'acquisition sur le spectromètre de l'ISM, il est devenu clair que je ne pouvais plus envisager de monopoliser un spectromètre ne m'appartenant pas sur une période aussi longue (plusieurs mois pleins). Il devenait tout aussi clair qu'il faudrait revoir sérieusement mes prétentions à la baisse. A ce moment là, réaliser au moins une partie des objectifs que je m'étais fixés pour ma thèse n'a tenu qu'à un fil, ou plutôt à la réussite d'un pari fait par mon co-encadrant. En effet, lié à d'autres activités de recherche développées dans le cadre de collaborations entre le département TREFLE et deux industriels, Abengoa Solar (Espagne) et PSA Peugeot Citroën, Yannick Anguy a déposé à cette époque un projet dans le cadre de l'Appel à Projets du Conseil Régional d'Aquitaine 2010. Le projet porte sur l'achat d'une plate forme de microscopie environnementale nécessaire pour traiter les problématiques de l'énergie et de l'environnement du laboratoire. Cette plate forme comporte en particulier un spectromètre Raman confocal Renishaw inVia équipé de deux excitatrices laser à 785 nm et à 532 nm et d'un dispositif pour analyse in SEM (à l'intérieur d'un microscope électronique) à 532 nm. Une des particularités de ce matériel est un ensemble de logiciels et hardware, dit

imagerie streamline (Bernard & Beyssac, 2008) permettant l'acquisition de cartographies Raman plusieurs dizaines de fois plus rapidement qu'en mode imagerie point par point conventionnelle. Ce projet, dans lequel je me suis grandement impliqué, a été accepté. A compter du début de l'été 2011, j'ai pu à nouveau faire l'acquisition de cartographie Raman, cette fois sur un équipement disponible au TREFLE-I2M. Néanmoins, la prise en main de cet appareil, le temps d'acquisition des données (certes plus court qu'en mode cartographie conventionnelle mais néanmoins toujours limitant) et le traitement de ces données fait qu'en dépit d'une quatrième inscription, je n'ai pu traiter par spectrométrie Raman que des zones spatiales assez limitées (voir Chap. 5).

Une des particularités de ce matériel est un ensemble de logiciels et hardware, dit imagerie streamline (Bernard & Beyssac, 2008) (Fig. 2.20) permettant l'acquisition de cartographies Raman plusieurs dizaines de fois plus rapidement qu'en mode imagerie point par point conventionnelle. Cette option fait appel aux optiques du microscope pour illuminer une ligne sur l'échantillon. La platine motorisée (dont le déplacement est précis à quelques centaines de nanomètre) fait bouger l'échantillon sous la lentille objectif de sorte que la ligne est balayée à travers la région d'intérêt. Les données sont ainsi balayées de manière synchrone à travers le détecteur, comme la ligne se déplace à travers l'échantillon, les données sont lues en continu. Ce qui constitue un gain de temps énorme par rapport aux méthodes de cartographie classique fonctionnant en " point par point ". En effet, ce dernier mode traditionnel, opère de façon séquentielle, en ouvrant le shutter (obturateur), puis en collectant la lumière dispersée (scattered), puis en fermant le shutter, puis les données sont lues par le détecteur CCD et enfin, la platine du microscope se positionne au point d'analyse suivant et ainsi de suite des milliers de fois jusqu'à l'obtention de tous les spectres constituant le maillage de la cartographie. Alors que l'option streamline fait que le shutter ne s'ouvre qu'une fois, au début de la manipulation et ne le ferme qu'une fois, à la fin. Entre l'ouverture et la fermeture, l'échantillon est en mouvement, tout en collectant la lumière réémise par l'échantillon et en lisant les données spectrales sur le CCD en parallèle (Bernard et al., 2008).

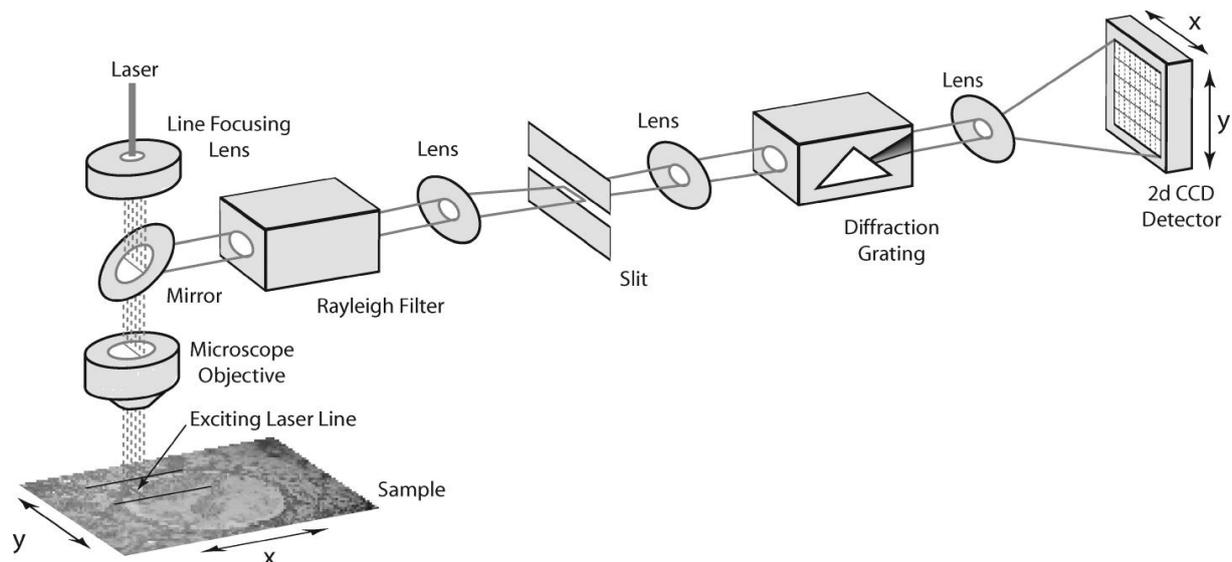


Figure 2.20 : Schéma synthétique de la technique streamline pour la spectroscopie Raman, d'après Bernard et al., 2008.

Notre spectromètre est équipé de deux excitatrices laser à 785 nm et à 532 nm. J'ai utilisé la diode à 785 nm à 10% de sa puissance pour toutes mes acquisitions en mettant en outre à

profit l'imagerie streamline. J'ai utilisé systématiquement un « temps de référence » de 10 s pour l'illumination de la ligne streamline. Ce compromis puissance / temps d'illumination permet de préserver l'échantillon. Les acquisitions faites avec un pas de 1.4µm dans les deux directions cartésiennes ont été faites avec l'objectif x50. Celles faites à une résolution de 3.5µm ont été faites avec l'objectif x20.

2.7.1.2.1 Traitement des données acquises

En mode streamline, les données brutes collectées sont un ensemble de spectres Raman (voir Fig. 2.18), acquis ici avec une résolution de 1.4 µm ou 3.5 µm selon l'objectif utilisé sur une petite surface / zone élémentaire dont le côté fait une centaine à quelques centaines de µm pour fixer les idées. Lié à la technologie streamline la zone scrutée doit être rectangulaire (le côté le plus long est parallèle à la ligne streamline) plutôt que carrée (Bernard & Beyssac, 2008). La surface d'une cartographie streamline élémentaire est limitée par le logiciel propriétaire de Renishaw dont le module de débruitage des spectres (par analyse en composante principales ; ACP) et de suppression des raies cosmiques ne permet pas de traiter des cartographies comportant plus d'environ 50 000 spectres. Cette limite du logiciel est de mon point de vue extrêmement pénalisant. Elle est partiellement compensée par la possibilité de programmer l'acquisition automatique d'une séquence de cartographies streamline élémentaires qui, une fois interprétées (voir plus bas), peuvent alors être automatiquement assemblées en une mosaïque grâce à un programme numérique développé au laboratoire (la platine motorisée du spectromètre à une précision de l'ordre de 200 nm). La Fig. 2.21 illustre l'opération de débruitage par ACP et de suppression des raies cosmiques sur un spectre tiré de l'échantillon T3-9.

Comme je l'ai déjà évoqué, on comprend bien ici qu'une cartographie comprenant plusieurs dizaines de milliers de spectres Raman (acquis sur l'intervalle 100 cm^{-1} à 1200 cm^{-1}) contient de très nombreuses informations qu'on cherche à représenter « de la manière la plus commode et compacte » pour l'utilisateur. Pour identifier les phases d'intérêt (aragonite, calcite et porosité/résine), j'ai choisi de limiter l'information contenue dans cette collection de spectres à 3 cartographies de l'aire de raies particulières :

- La cartographie de l'aire du pic à 1085 cm^{-1} , commun à l'aragonite et la calcite et correspondant à la vibration d'élongation symétrique ν_1 de l'ion carbonate,
- La cartographie de l'aire de la raie à 208 cm^{-1} , spécifique à l'aragonite,
- La cartographie de l'aire du pic à 283 cm^{-1} (rotation) spécifique à la calcite.

Pour chacune de ces 3 raies, le calcul de l'aire est fait en recherchant et en ajustant de manière contrainte sur chaque spectre (après débruitage par ACP et suppression des raies cosmiques) un pic modèle mesuré sur un matériau de référence (Fig. 2.18). La Fig. 2.22 illustre ce point.

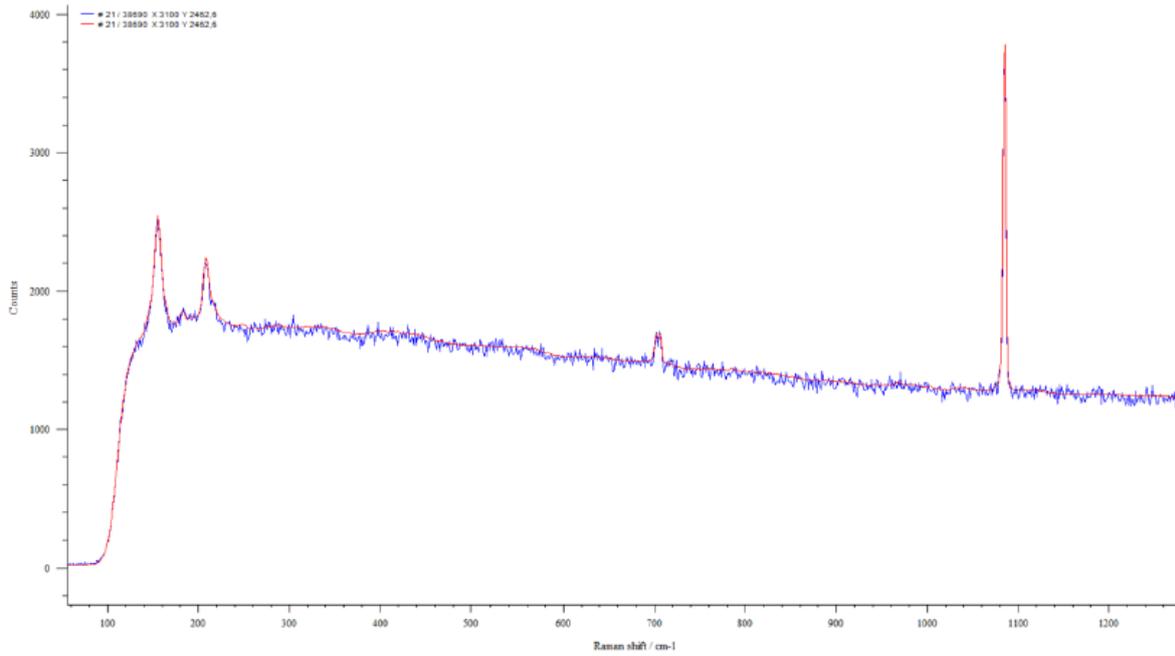


Figure 2.21 : Spectre N° 21 (aragonite) dans une cartographie Raman comprenant 38690 spectres. En bleu, le spectre brut. En rouge, le spectre après débruitage par ACP (j'ai conservé 11 composantes principales) et suppression des raies cosmiques.

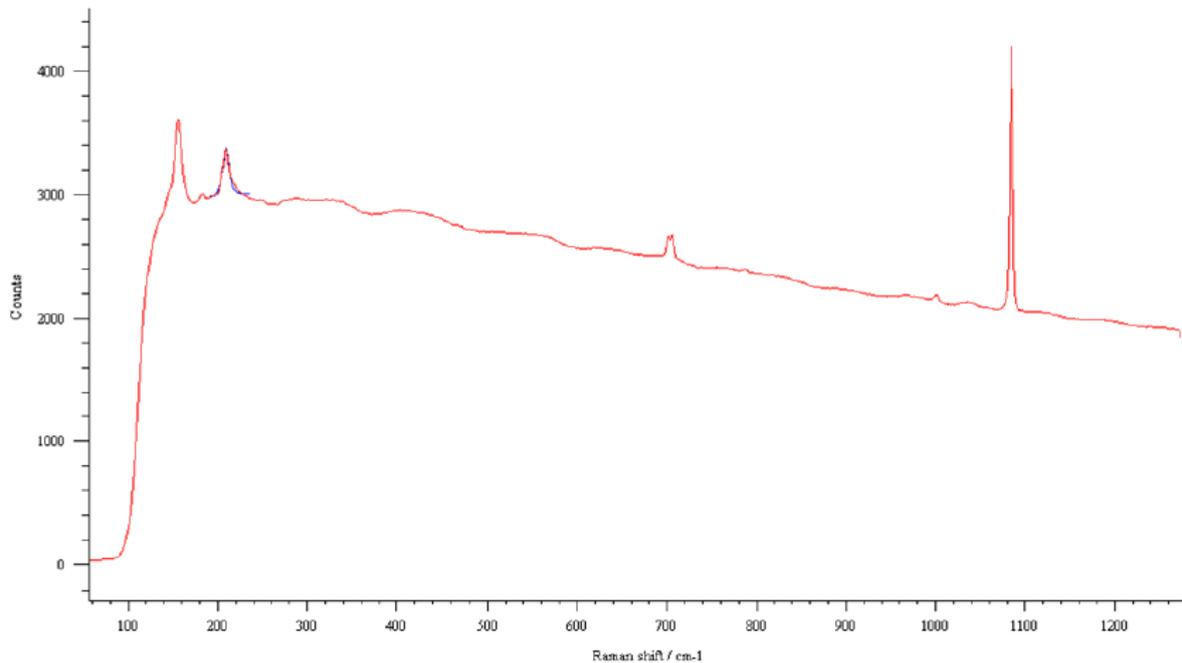


Figure 2.22 : En rouge, exemple de spectre après débruitage et suppression des raies cosmiques. En bleu, le résultat de la recherche de la présence (ou absence) du pic caractéristique de l'aragonite à 208 cm^{-1} . La courbe bleu est le résultat de l'ajustement contraint au spectre courant d'un pic modèle pour la raie à 208 cm^{-1} mesuré sur une aragonite pure.

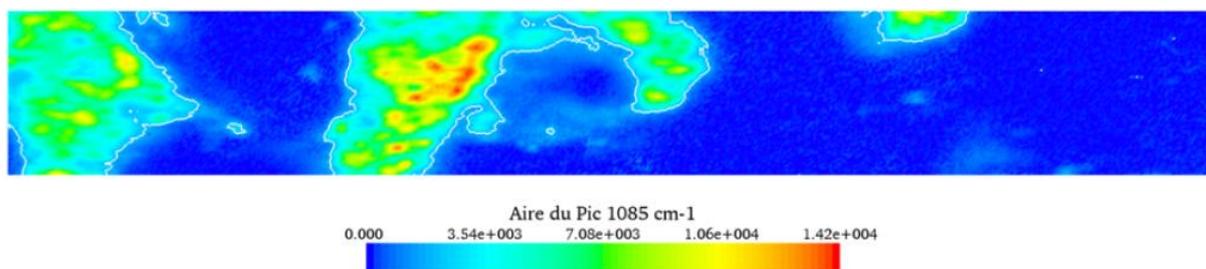


Figure 2.23 : Échantillon T3-9. Segmentation de la porosité et du CaCO₃ (aragonite ou calcite) en seuillant la cartographie du pic commun (1085 cm⁻¹) aux deux polymorphes. Le seuil retenu sur cet exemple vaut 1900 et est représenté par l'isosurface en blanc qui sépare la résine de CaCO₃ (les pixels > 1900 sont du CaCO₃ (aragonite ou calcite)).

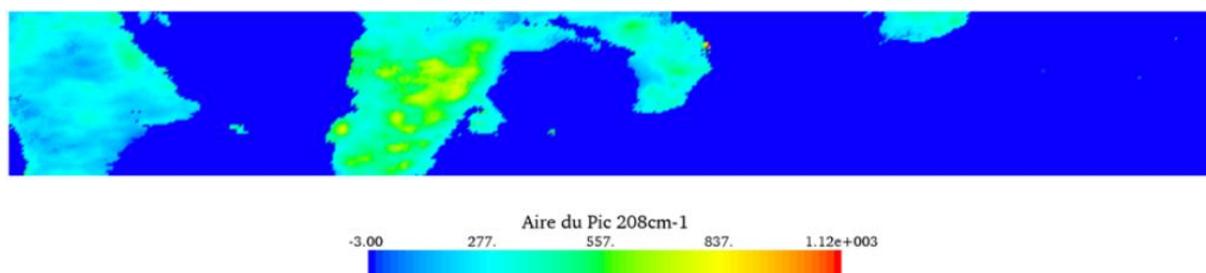


Figure 2.24 : Échantillon T3-9. Cartographie de l'aire du pic à 208 cm⁻¹ spécifique à l'aragonite. Les valeurs en bleu foncé (masque) correspondent à la porosité (résine) qui a été identifiée par seuillage sur la cartographie du pic à 1085 cm⁻¹ commun aux deux polymorphes (Fig. 2.23).

Chaque triplet de cartographies d'aires de pics est ensuite exporté au format .TXT et traité à l'aide d'un de nos programmes pour segmenter les phases présentes (porosité et/ou aragonite et/ou calcite). Le programme permet le cas échéant d'éliminer les points/pixels (encore) aberrants (zones de fluorescence liées à la résine qui peut fluorescer localement violemment, raies cosmiques ratées sous Wire, etc.). Après cet étape éventuelle de « nettoyage » complémentaire, on segmente (on sépare) la résine (porosité) du carbonate de calcium (aragonite ou calcite) en seuillant la cartographie du pic commun (1085 cm⁻¹) aux deux polymorphes. La Fig. 2.23 illustre cette opération pour une des cartographie relative à l'échantillon T3-9. La zone identifiée comme porosité (résine) sur la cartographie à (1085 cm⁻¹) est utilisé comme un masque que l'on vient ensuite plaquer (automatiquement) sur les cartographies du pic spécifique à l'aragonite (208 cm⁻¹) et du pic spécifique à la calcite (283 cm⁻¹). Les Figs. 2.24 et 2.25 illustrent cette nouvelle étape du traitement. La dernière étape consiste à segmenter l'aragonite de la calcite en dehors du masque défini par la porosité (résine). Pour ce faire, on « balaye » les cartographies des pics à 208 cm⁻¹ (Fig. 2.24) et à 283 cm⁻¹ (Fig. 2.25) en dehors du masque associé à la porosité en appliquant pixel par pixel le test suivant :

$$Si \frac{\text{Aire du pic à } 208 \text{ cm}^{-1}}{\text{Aire du pic à } 283 \text{ cm}^{-1}} > \alpha, \text{ le pixel est de l'aragonite, sinon le pixel est de la calcite}$$

(Eq. 2.9)

où α est un facteur de pondération obtenu via une statistique représentative sur les échantillons de référence et qui prend en compte le poids relatif des deux pics spécifiques. Le résultat de cette opération est illustré sur la Fig. 2.26.

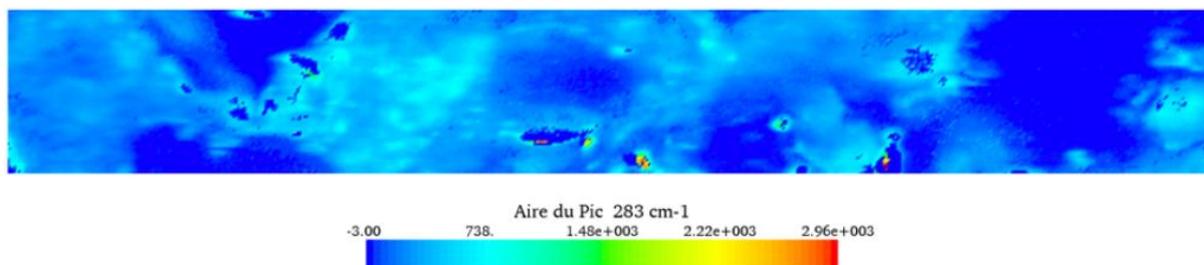


Figure 2.25: Échantillon T3-9. Cartographie de l'aire du pic à 283 cm^{-1} spécifique à la calcite. Les valeurs en bleu foncé (masque) correspondent à la porosité identifiée par seuillage sur la cartographie du pic commun aux deux polymorphes (Fig. 2.23).



Figure 2.26: Échantillon T3-9. Segmentation de l'aragonite et de la calcite en dehors du masque associé à la porosité (en bleu ciel) à l'aide de l'équation du test 2.9. Sur cet exemple pris dans une zone bien préservée, seuls quelques pixels correspondent à de la calcite (en rouge). L'aragonite est en vert. Porosité : 71.30%. Aragonite : 28.69%. Calcite : 0.01%. $\frac{\text{Calcite}}{\text{Aragonite} + \text{Calcite}}$: 0.04%. La Fig. 2.27 illustre juste un autre exemple où une fraction très importante de calcite est cette fois identifiée avec un protocole strictement identique.

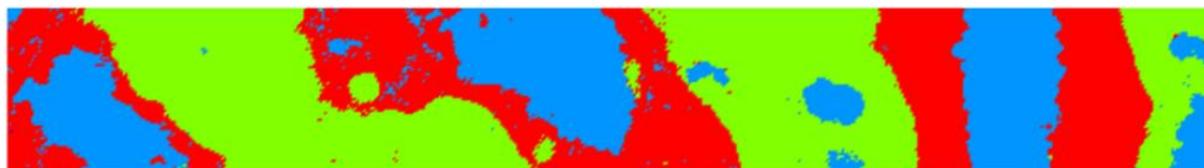


Figure 2.27: Échantillon T4-5. Résultat de la segmentation de la porosité, de l'aragonite et de la calcite à partir de l'imagerie streamline Raman. Sur cet exemple pris dans une zone largement remaniée par la diagenèse météorique, on trouve beaucoup de la calcite secondaire (en rouge). L'aragonite est en vert et la porosité en bleu ciel. Porosité : 26.95.30%. Aragonite : 40.66%. Calcite : 32.38%. $\frac{\text{Calcite}}{\text{Aragonite} + \text{Calcite}}$: 44.43%.

Sans en dire beaucoup plus ici, je précise tout de même que la recherche du seuil adéquat pour différencier la porosité du carbonate de calcium (aragonite ou calcite) (Fig. 2.23) a fait l'objet d'une très longue série de tests en comparant systématiquement le résultat obtenu à des images de la même zone en microscopie optique et/ou électronique. Au fil des expériences, j'ai ainsi pu me convaincre de la pertinence des seuils utilisés et donc de la robustesse de l'approche mise en œuvre. Nous travaillons actuellement sur une automatisation complète de la procédure sous l'environnement APHelion Dev (Imaging software Suite).

Les mosaïques présentées dans les sections suivantes (échantillons T3-9 ; T4-8 ; T4-12 et T5-6) sont toutes des mosaïques de cartographies interprétées, donc du type Fig. 2.26 et 2.27.

L'échantillon fossile T3-9

Concernant l'échantillon fossile Pléistocène T3-9, je n'avais interprété qu'une dizaine de cartographies streamline acquises avec un pas de 1.4 μm dans les deux directions cartésiennes locales. La Fig. 2.28 montre la mosaïque résultante. La (petite) zone étudiée ne contient pas de calcite. Dans l'état actuel des données acquises et interprétées, l'échantillon T3-9 n'a donc pas pu être utilisé pour essayer d'apprécier l'impact de la calcite sur les proxys climatiques.

Ces données Raman ont été acquises sur une longueur de 1.5 mm et une largeur de 0.7 mm au bord du transept ICP-MS T3-9, en vis à vis des points de mesure 16, 17 et 18 (Fig. 5.1). La Fig. 2.29 permet de localiser la zone cartographiée au bord d'une petite partie du transept ICP-MS.

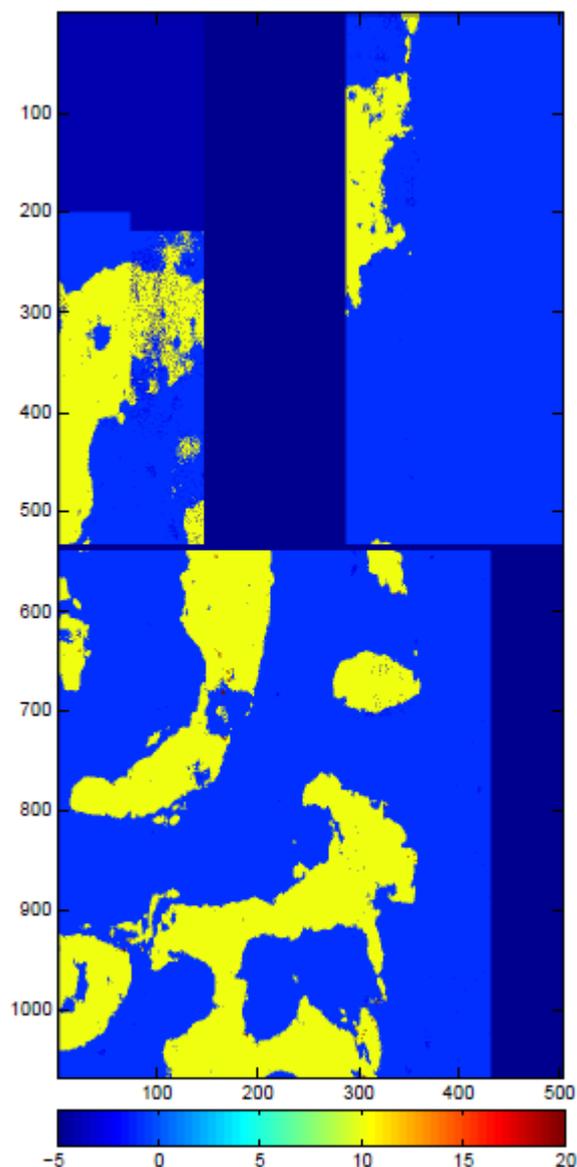


Figure 2.28 : Échantillon T3-9. Identification des différentes phases par spectrométrie Raman en mode streamline (le protocole conduisant à ce type de cartographie interprétée est décrit dans la section précédente). Taille de l'image : 504 x 1068 pixels de 1.4 μm de côté (soit environ 700 x 1500 μm). L'aragonite apparaît arbitrairement en jaune (label 10 sur l'échelle de couleur) et la porosité en bleu ciel (label -1 sur l'échelle de couleur). Les bleus plus foncés indiquent une absence de données

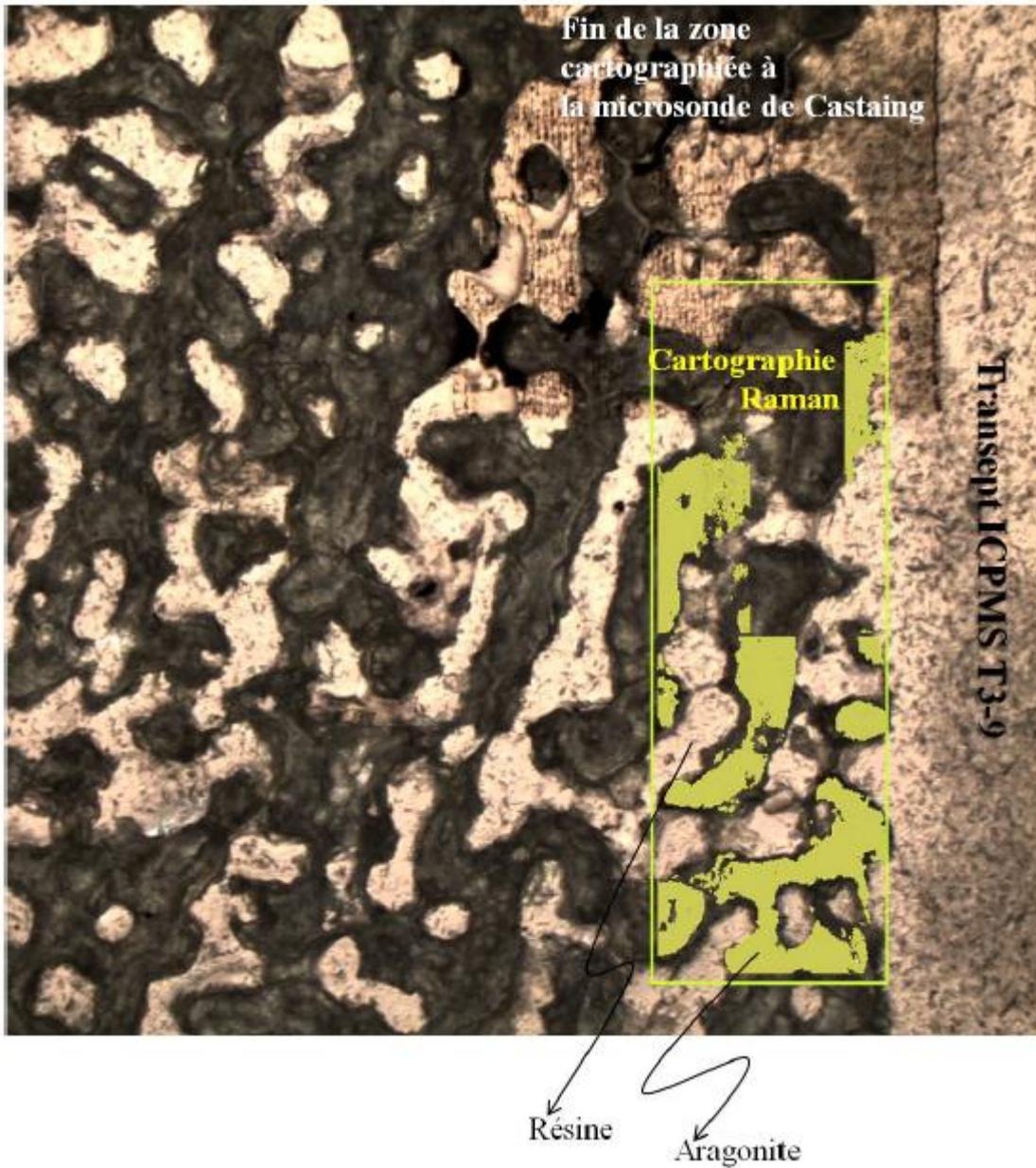


Figure 2.29 : Échantillon T3-9. Localisation des différentes données mesurées. Sur la droite, la trace d'une petite partie du transept ICP-MS (points de prélèvement 16 à 18) maintenant rempli de résine après avoir réduit en lame mince la tranche N°2 de l'échantillon utilisée pour la mesure ICP-MS. On note que les données Raman ont été acquises sur une zone de 0.7 mm x 1.5 mm, juste sous la bande cartographiée à la microsonde de Castaing qui a endommagé l'échantillon. .

L'échantillon Fossile T4-8

La Fig. 2.30 localise la zone de 2 mm par 7 mm cartographiée avec notre spectromètre Raman au bord de la fin du transept ICP-MS T4-8B.



Figure 2.30 : Échantillon T4-8. On note les traces des transepts ICP-MS T4-8A (en haut) et T4-8B (en bas), larges de 2 mm, remplies de résine après réduction en lame mince la tranche N° 2 de l'échantillon utilisée pour la mesure ICP-MS. Les données Raman (voir Fig. 5.7) ont été acquises au voisinage de la partie haute du profil ICP-MS TA-8B. Sur ce montage, l'aragonite est en vert et la calcite en rouge dans la zone imagée en Raman.

L'Échantillon fossile T4-12

La Fig. 2.31 localisée la zone de 1.6 mm par 3 mm cartographiée en spectrométrie Raman au bord d'une petite partie de la partie haute du transept ICP-MS T4-12B.

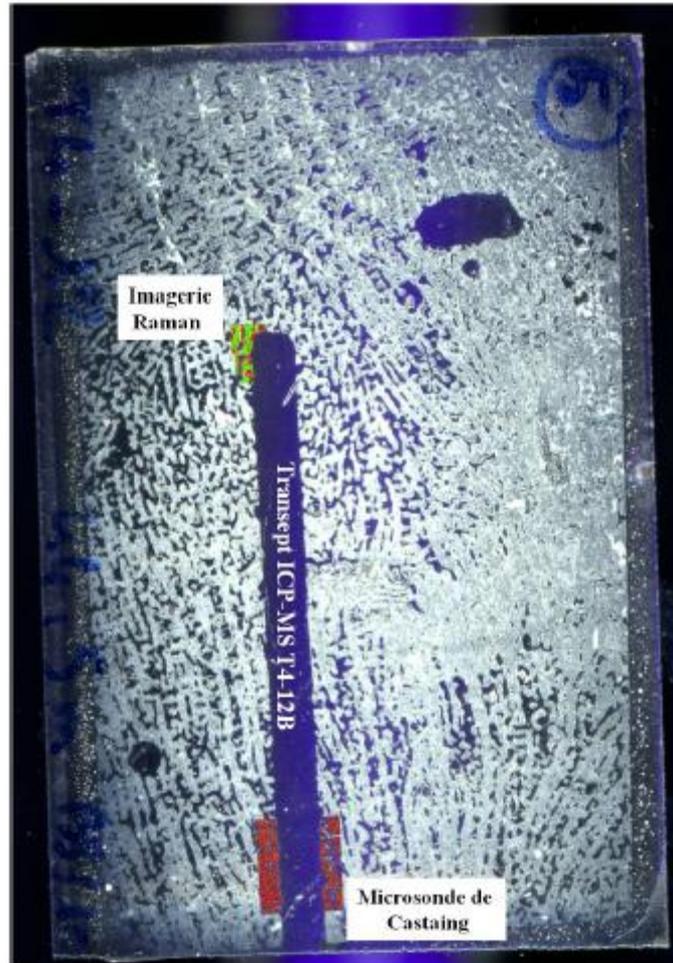


Figure 2.31: Échantillon T4-12. Localisation des différentes données mesurées. On note la trace du transept ICP-MS T4-12B, large de 2 mm, remplie de résine après avoir réduit en lame mince la tranche N° 2 de l'échantillon utilisée pour la mesure ICP-MS. Les données Raman (voir Fig. 5.7) ont été acquises au voisinage de la partie haute du profil ICP-MS. Sur ce montage, l'aragonite est en vert et la calcite en rouge dans la zone imagée en Raman. La partie basse du profil a été cartographiée à la microsonde de Castaing. On représente ici en superposition la cartographie de Ca (% poids/poids) (voir Fig. I.18)

L'échantillon fossile T5-6

Comme pour l'échantillon T3-9, les cartographies Raman faites sur l'échantillon T5-6 sur plusieurs zones millimétriques adjacentes aux transepts ICP-MS T5-6A et T5-6B n'ont pas révélé la présence de calcite et se sont ainsi avérées inappropriées pour préciser davantage l'impact de ce ciment sur les proxies d'intérêt. A titre d'information, on présente sur la Fig. 2.32 une mosaïque Raman faite pendant la thèse le long du transept ICP-MS T5-6A.

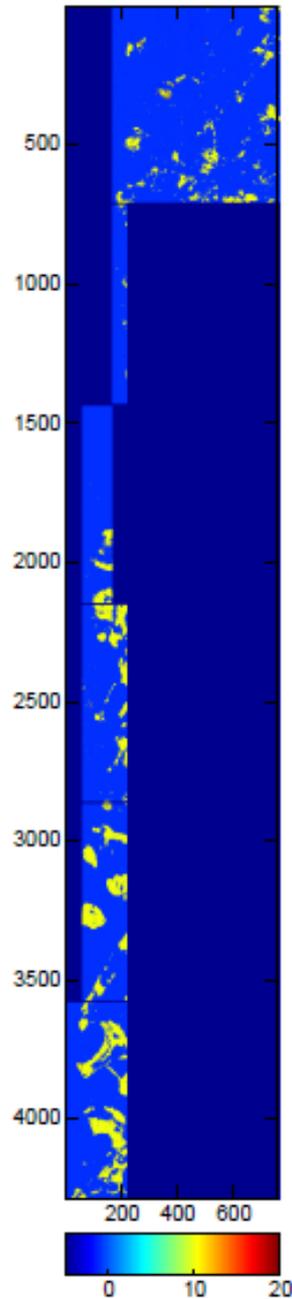


Figure 2.32: Échantillon T5-6. Identification des différentes phases par spectrométrie Raman. Taille de l'image : 751 x 4278 pixels de 1.4 μm de côté (soit environ 1 x 6 mm). L'aragonite apparaît arbitrairement en jaune (label 10 sur l'échelle de couleur) et la porosité en bleu ciel (label -1 sur l'échelle de couleur). Bleus plus foncés : absence de données.

2.7.2 La microanalyse X ou microsonde électronique

La spectrométrie Raman est de toute évidence une technique adaptée pour identifier et cartographier la calcite diagénétique. En effet, l'imagerie Raman produit « un fort contraste » entre l'aragonite, la calcite et la porosité (résine) dont les fractions relatives peuvent alors être calculées trivialement comparée à la situation sur une vue en lumière naturelle. De façon complémentaire, la microanalyse X va donner accès à la concentration massique (plus précisément le titre massique ; Ruste, 2009a) de chaque élément chimique (Ca, C, O, Sr, Mg, Mn...). Elle peut ainsi a priori permettre de mettre en évidence certaines nuances au sein d'un même polymorphe, par exemple une calcite diagénétique magnésienne (d'origine marine) versus une calcite diagénétique faiblement magnésienne / stœchiométrique (d'origine météorique).

Cette technique d'analyse chimique, complémentaire à la spectrométrie Raman est donc susceptible de permettre une identification plus complète des différents produits diagénétiques. Bien que l'usage fait dans cette thèse de la microanalyse X n'ait pas été non plus aussi systématique que prévu (voir Chap. 5), j'en présente brièvement les principes.

La microanalyse X à sonde électronique est une méthode d'analyse chimique à l'échelle du μm^3 . Elle consiste à analyser le spectre caractéristique de rayons X généré par un faisceau d'électrons finement focalisé sur l'échantillon. On distingue :

- Le microanalyseur X à sonde électronique, dénommée en France « microsonde de Castaing », qui utilise des spectromètres de rayons X à cristaux monochromateurs (spectromètres à dispersion de longueur d'onde WDS), mais également une imagerie électronique par balayage Ruste (2009b).
- La microanalyse X en tant que complément analytique des microscopes électroniques et qui utilise surtout des spectromètres de rayons X à détecteur solide dits spectromètres à sélection d'énergie (EDS) Ruste (2009b).

On distingue différents types d'interactions entre un faisceau d'électrons et la matière qui sont exploités à l'aide de détecteurs dédiés. Les interactions élastiques ou inélastiques entre les électrons primaires du faisceau incident et l'échantillon (le volume d'interaction varie entre 0.01 et 100 μm^3 selon la densité du matériau et la tension d'accélération) conduisent en effet à l'émission d'électrons d'énergie différente, de photons X ou de photons visibles qui apportent des informations complémentaire sur la nature de l'échantillon. On a vu plus haut que la détection (par un cristal semi conducteur) des électrons rétrodiffusés (résultant de chocs élastiques entre les électrons incidents et le noyau des atomes de l'échantillon) dont le rendement d'émission dépend du numéro Z des atomes du matériau fournit une image en contraste chimique de la surface du matériau. Nous avons aussi vu que la détection des électrons secondaires (à l'aide d'un scintillateur) fournit des images de contraste topographique de la surface de l'échantillon. Rappelons que les électrons secondaires sont arrachés au matériau par les électrons incidents et/ou par les électrons rétrodiffusés. Plus précisément, lors de l'interaction inélastique entre (1) un électron primaire ou rétrodiffusé et (2) un atome du matériau, le premier cède une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction, d'où l'émission d'électrons secondaires de faible énergie (< 50eV). Plus rarement, l'électron primaire / rétrodiffusé va céder son énergie à un électron lié interne de l'atome, provoquant une ionisation par éjection de ce dernier. Dans le cas de l'éjection d'un électron interne, on a alors relaxation avec émission d'un photon X (ou d'un électron Auger) qui est l'objet de la microanalyse X.

Du point de vue technologique, le spectromètre de rayons X à dispersion de longueur d'onde (WDS) de la microsonde de Castaing a une partie mécanique constituée d'un cristal monochromateur et d'un compteur proportionnel à flux gazeux (Ruste, 2009b). Le rôle du cristal monochromateur est de filtrer le faisceau incident polychromatique de rayons X (résultant de l'interaction entre le faisceau électronique primaire et l'échantillon) pour en extraire un rayonnement caractéristique relatif à un élément donné de l'échantillon. Ce filtrage s'obtient par diffraction des rayons X par une famille de plans cristallographiques du monochromateur. Pour un angle θ (connu) du faisceau de rayons X et une distance interréticulaire d (connue), seuls les rayonnements de longueur d'onde λ vérifiant la loi de Bragg (Eq. 2.1) sont diffusés vers le compteur proportionnel gazeux (Ruste, 2009b). La longueur d'onde λ étant caractéristique des transitions électroniques de l'atome ionisé revenant à son état fondamental, on identifie ainsi la nature des atomes composant l'échantillon.

La spectrométrie de rayons X à sélection d'énergie (EDS) utilise quant à elle un détecteur solide (une diode semi conductrice) (Ruste, 2009b). Par rapport au compteur proportionnel à flux gazeux, les différences résident avant tout dans le mécanisme physique de base : création de paires trou-électrons vs. ionisations secondaires pour le WDS.

La résolution spectrale d'un spectromètre EDS (de l'ordre de 130 eV) est toujours bien moins bonne que celle d'un spectromètre WDS (de l'ordre de quelques eV pour fixer les idées). L'amplification importante dans le détecteur du WDS permet d'avoir un bruit très faible. La faible amplification dans le détecteur de l'EDS fait qu'il y a un bruit de fond important.

La majorité de mes analyses a été faite avec l'aide de Michel Lahaye au Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés (CeCaMA) avec une microsonde électronique à émission de RX Cameca SX 100 incluant trois spectromètres WDS et un EDS-SDD (Bruker). Une partie des analyses a également été effectuée avec exactement le même modèle de microsonde au centre d'analyse Camparis (Université Pierre et Marie Curie, Paris VI) avec l'aide de Michel Fialin. Quelques analyses ont enfin été faites sur une Cameca SX 50 à l'Université Henry Poincaré (Nancy) avec l'aide de Yohann Ravaux. En outre, un certain nombre de mesures ont été faites sur un MEB Hitachi S800 FEG équipé d'un EDS SAMx au Centre Technologique des Microstructures (Université Claude Bernard Lyon 1) dirigé par Béatrice Burdin. Quelques tests très préliminaires ont aussi été faits avec l'EDS EDAX Apollo XL dont le TREFLEI2M s'est récemment doté dans le cadre de l'achat de la plateforme de microscopie mentionnée plus haut.

Quel que soit le spectromètre (EDS ou WDS), les analyses ont été faites sur des sections minces planes et polies (et métallisées) pour éviter toute absorption anormale du spectre de rayons X issu de l'échantillon (Ruste, 2009a). Illustrons ici rapidement la spectrométrie par EDS sur l'un de nos échantillons de corail moderne, UITOE 1B (Figs 2.33). Du point de vue qualitatif, l'acquisition de spectres d'émission X (Fig. 2.34) révèle la nature des éléments présents dans l'échantillon : Ca, C, O, Sr, Mg, Mn et Fe dans ce cas. Les méthodes de quantification (Ruste, 2008, 2009a) permettant de passer d'une intensité X détectée à un titre massique sont discutées dans l'annexe I. L'analyse quantitative conduit ici par exemple à un ratio Sr Ca de 8.65 mmol/mol pour le spectre de la Fig. 2.34a et un ratio Sr Ca de 7.3 mmol/mol pour le spectre de la Fig. 2.34b. Cette variation trop importante illustre que pour les éléments en faible concentration (< 1% pour fixer les idées) comme le Sr ou encore le Mg, l'analyse des spectres EDS peut être délicate. En balayant électroniquement en spectrométrie

EDS la surface de l'échantillon, on peut aussi obtenir des cartographies X représentatives de la répartition des éléments analysés. Ceci est illustré Fig. 2.35.

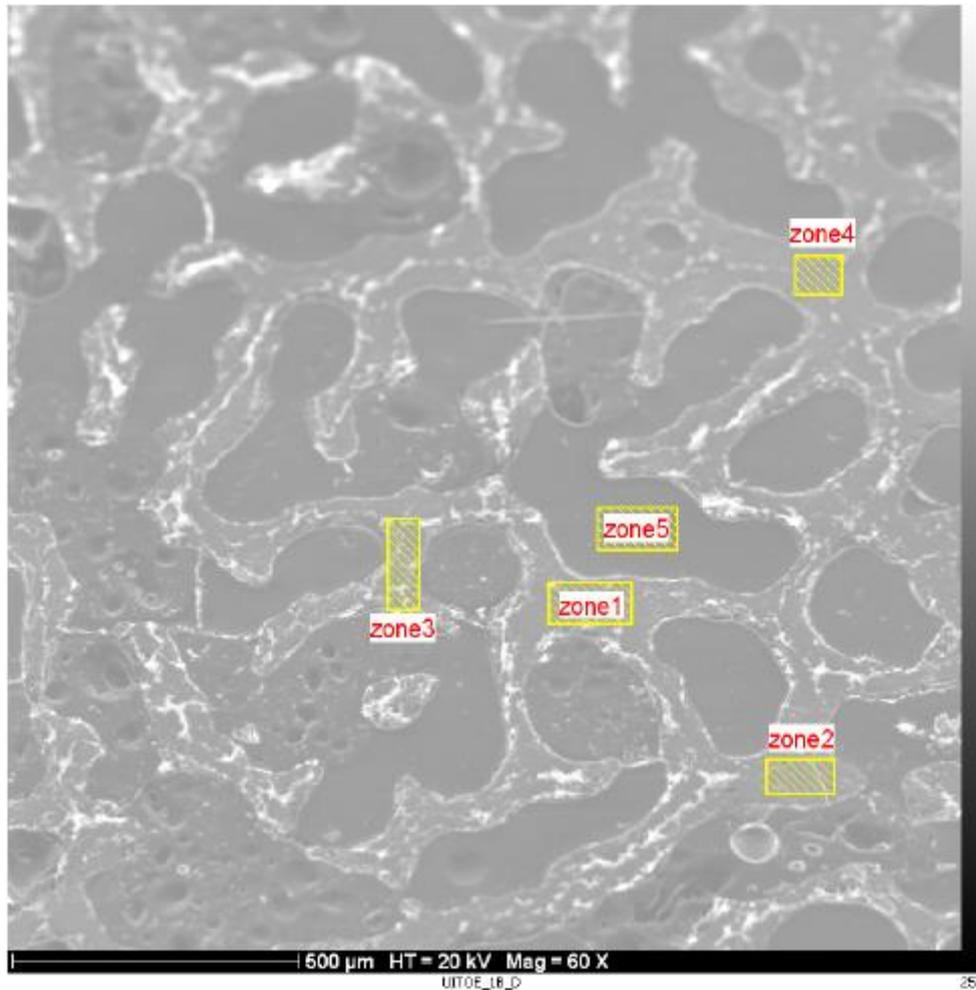
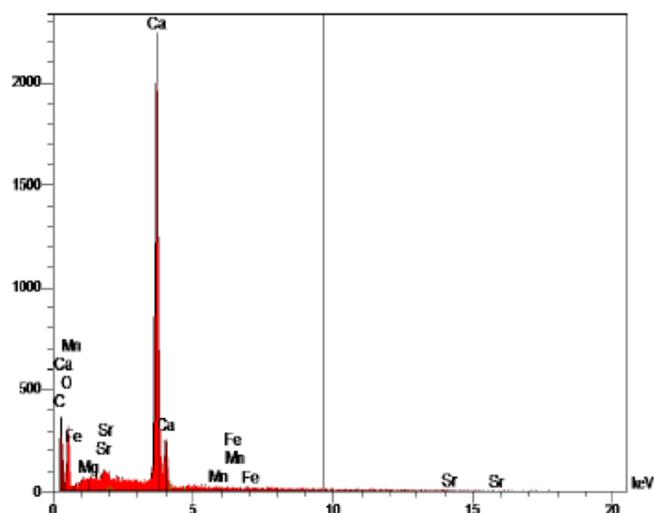
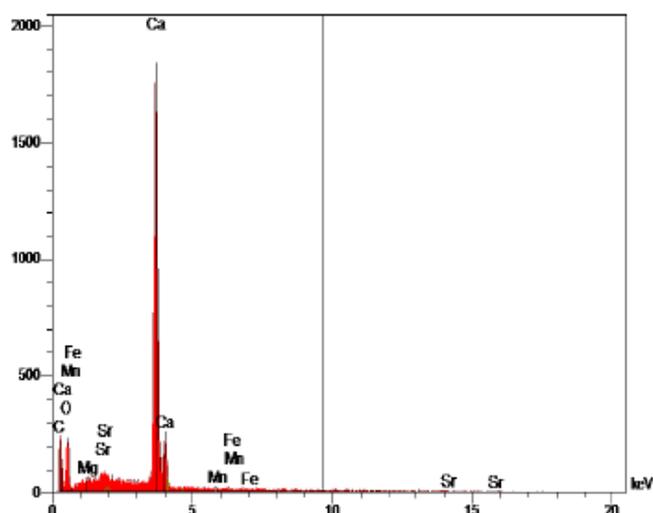


Figure 2.33 : Cliché au MEB (modèle Hitachi S800 FEG) d'un échantillon moderne de corail : UITOE 1B. La totalité de l'image n'est pas parfaitement focalisée car l'échantillon a été tilté pour les besoins de l'analyse par EDS.



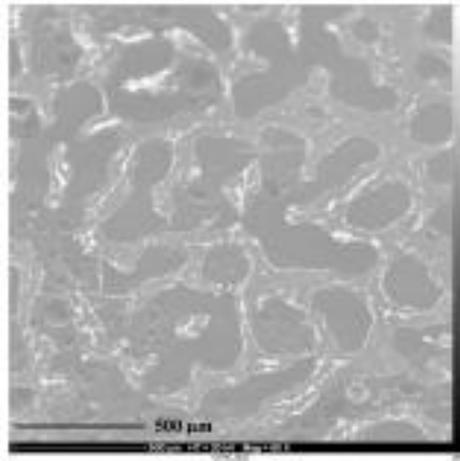
(a) Spectre d'émission X moyenné sur la zone 2 du squelette de l'échantillon de la Fig. 2.22. Courant de faisceau : 10nA, grandissement : 60, Temps de comptage : 4s.



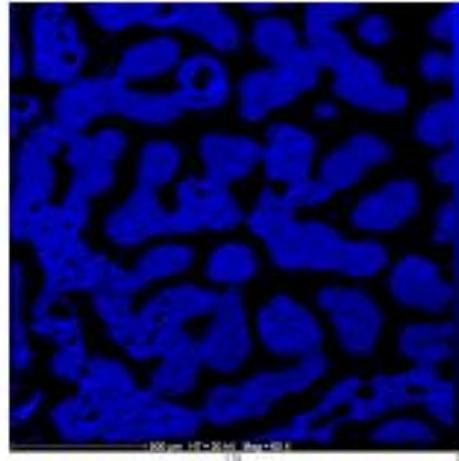
(b) Spectre d'émission X moyenné sur la zone 4 de l'échantillon de la Fig. 2.22. Courant de faisceau : 10nA, grandissement : 60, Temps de comptage : 3s.

Figure 2.34 : Spectres d'émission X collectés sur l'échantillon de corail de la Fig. 2.33

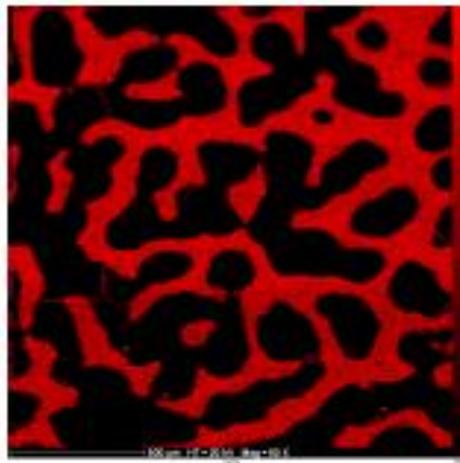
La Sect. I.2 de l'annexe I fournit quelques illustrations supplémentaires de la spectrométrie EDS par laquelle nous avons commencé pour ce qui est de la microanalyse X. Comme mentionné ci-dessus, ces illustrations supplémentaires confirment que d'un point de vue strictement quantitatif, l'intérêt de l'EDS est limité lié à la faible abondance des éléments d'intérêt. A l'issue de la campagne de mesures EDS effectuée au deuxième semestre 2009 à Lyon, nous avons ainsi décidé d'utiliser la spectrométrie WDS dont l'intérêt sera discuté au Chapitre 5. Ceci étant dit, les données de spectrométrie EDS ont ici un intérêt qualitatif car elles permettent tout de même de distinguer des spectres collectés dans l'aragonite, dans une calcite faiblement magnésienne (produite par la diagenèse météorique) et dans des calcites plus magnésiennes caractéristiques d'une diagenèse marine. L'information contenue dans l'imagerie spectrale EDS, même si elle reste qualitative, pourrait ainsi être mis à profit pour discriminer les différentes phases en présence, avec peut être l'avantage de permettre de faire le distinguo entre une calcite faiblement magnésienne et une calcite magnésienne. Ce point est ici très rapidement illustré par la Fig. 2.36.



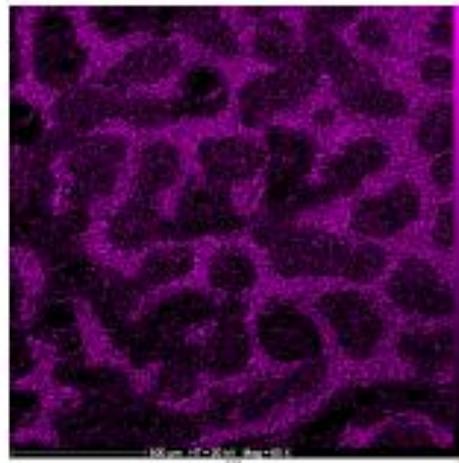
(a) Image MEB - Échantillon de rail moderne UTTOE 1B



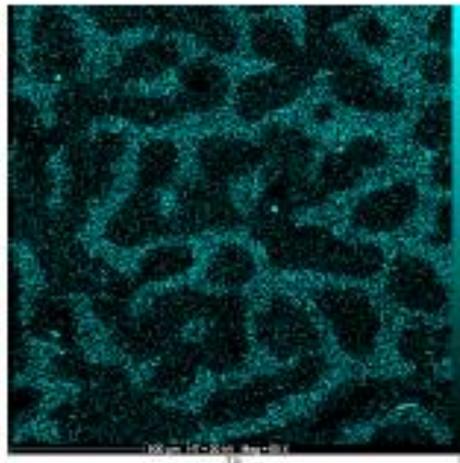
(b) Image X de la répartition du C



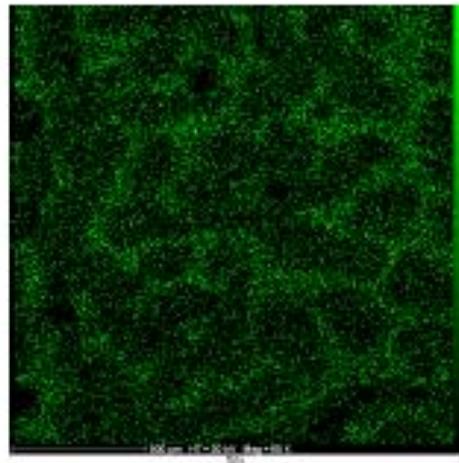
(c) Image X de la répartition du Ca



(d) Image X de la répartition de O



(e) Image X de la répartition du Sr



(f) Image X de la répartition de Mg

Figure 2.35 : Cartographies X par spectrométrie EDS collectées sur l'échantillon de la Fig. 2.33. Chaque élément est représenté par un code de couleur arbitraire dont la brillance caractérise l'abondance relative.

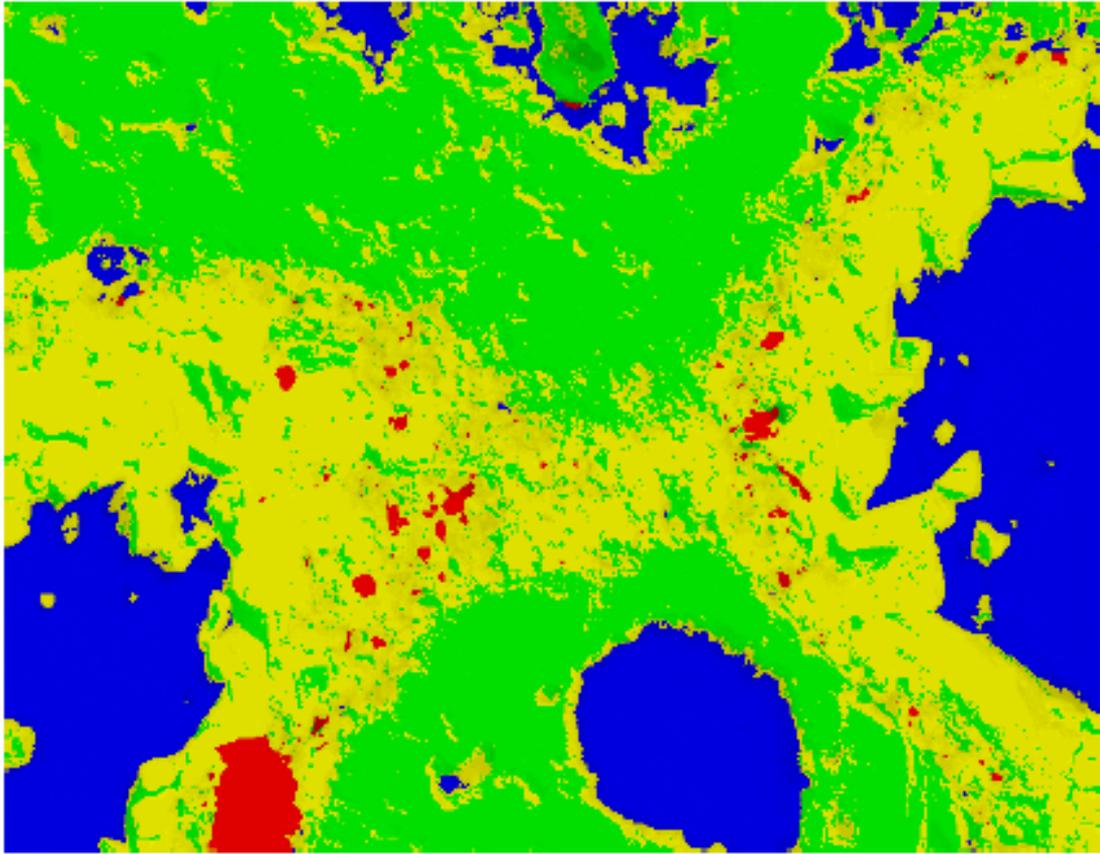


Figure 2.36: Échantillon fossile T4-5. Discrimination des différentes phases par imagerie spectrale EDS. Bleu : porosité (résine) ; Vert : aragonite ; Jaune : calcite LMC ; Rouge : calcite magnésienne (Cliché réalisé avec l'aide de Karim Djellab, Université de Picardie). Il est intéressant de remarquer les deux générations de ciments calcitiques.

2.8 Quelques remarques de synthèse

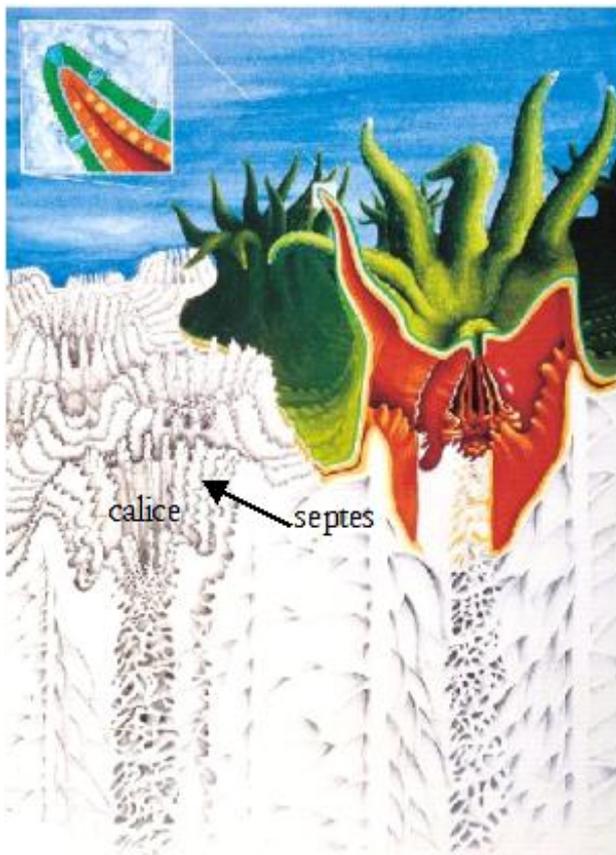
Dans ce second chapitre j'ai présenté l'ensemble des techniques que j'ai mises en œuvre pendant ma thèse. La spectrométrie Raman et de la spectrométrie X en mode cartographie sur sections minces polies se sont rapidement avérées plus complexes et plus longues à mettre en œuvre que prévu. A mi-parcours de la thèse, je savais ainsi que je ne pourrais pas aller aussi loin que prévu dans la quantification de l'impact de la diagenèse sur les proxies climatiques qui en reste donc à des considérations qualitatives (voir Chap. 5). En outre, et comme déjà mentionné, l'altération de mes échantillons s'avère plus complexe que prévu en ceci que ces derniers ne contiennent pas le gradient de diagenèse météorique escompté (contenu en calcite de 0 à 100% en passant par des états intermédiaires) et sur lequel je pensais me concentrer dans le cadre de ma thèse. Mes échantillons ayant subi a priori des conditions de transformation les plus variées (zone météorique et/ou marine et/ou mixte), j'avais ainsi décidé d'exploiter cette complexité en formalisant un « atlas », aussi exhaustif que possible, des transformations / modifications susceptibles d'être rencontrées dans des coraux *Porites*. Cet examen pétrographique est l'objet du Chap. 3 qui je l'espère pourra être utile à d'autres tant l'identification de la nature d'un ciment / précipité peut parfois être délicate. On précisera que l'œil d'expert de notre Collègue Guy Cabioch a été essentiel dans la constitution de ce « catalogue » que j'avais utilisé ici pour sélectionner les échantillons discutés dans les Chaps. 4 et 5.

CHAPITRE 3

Diagenèse corallienne – Analyse pétrographique

3.1 Les coraux *Porites spp.* dans leur état initial

Les coraux du genre *Porites spp.* présentent une homogénéité macroscopique à la fois minéralogique et structurale. Cette particularité est propre à la squelettogenèse des Scléactiniaires coloniaux (Fig. 1.3) qui sont des coraux massifs dont l'exosquelette aragonitique est sécrété en environnement marin par l'animal (le polype) sous forme d'une structure systématique, quasi périodique (Sorauf, 1972; Veron, 2000). A chaque animal de la colonie correspond un calice composé d'une cavité centrale délimitée longitudinalement par des septes et perpendiculairement par le plancher basal (Fig. 3.1).



LE POLYPE

Partie vivante composée d'une bouche avec une ou plusieurs couronnes de tentacules, extensions de la cavité gastro-vasculaire.

LE SQUELETTE

Exosquelette de carbonate de calcium sécrété par le polype.

Figure 3.1 : Structure d'un corail colonial d'après Veron (2000)

3.1.1 Minéralogie

L'exosquelette est essentiellement fait de carbonate de calcium sous forme d'aragonite biogène.

D'après Perrin (2004), une diagenèse ultra-précoce peut intervenir dans certains cas dans la partie « basse » des colonies encore vivantes. Cette partie « basse » qui n'est plus directement sous le contrôle de l'organisme vivant serait ainsi le siège d'une recristallisation graduelle de l'aragonite biologique initiale en aragonite minérale. La transformation s'effectuerait via des mécanismes de dissolution-précipitation favorisés par la dégradation des enveloppes organiques des biocristaux initiaux. Elle induit des changements texturaux mais aucun changement minéralogique. Au cours de cette recristallisation, chaque fibre corallienne initialement constituée d'une multitude de biocristaux élémentaires est progressivement recristallisée en un seul cristal.

Certains auteurs comme Houck et al. (1975), Macintyre & Towe (1975) et Perrin C., (2003 et 2004) rapportent en outre la présence de calcite en quantité infime dans les coraux vivants. Cette calcite, détectée dans les derniers centimètres de croissance du *Porites* (donc du temps de son vivant) pourrait être attribuée à un mécanisme alternatif dans la squelettogenèse, d'origine biogénique (Houck et al., 1975), ou plus vraisemblablement à un processus diagénétique ultra-précoce lié à la présence d'érodeurs (Macintyre & Towe, 1975 ; Perrin, 2004 et Nothdurft and Webb, 2008).

3.1.2 Structure aux différentes échelles

L'observation d'échantillons de corail moderne (échantillons UITOE 1A, UITOE 1B et NC94) ou de fossiles très bien préservés (comme 2A4) en microscopie optique et au microscope électronique m'a permis de me familiariser avec la structure initiale, systématique, du squelette des coraux *Porites spp.* (Fig. 3.2). On adopte ici la terminologie de Wells (1956) et on décrit l'organisation du squelette corallien en trois niveaux structuraux hiérarchiques à la manière de Barnes & Devereux (1988).

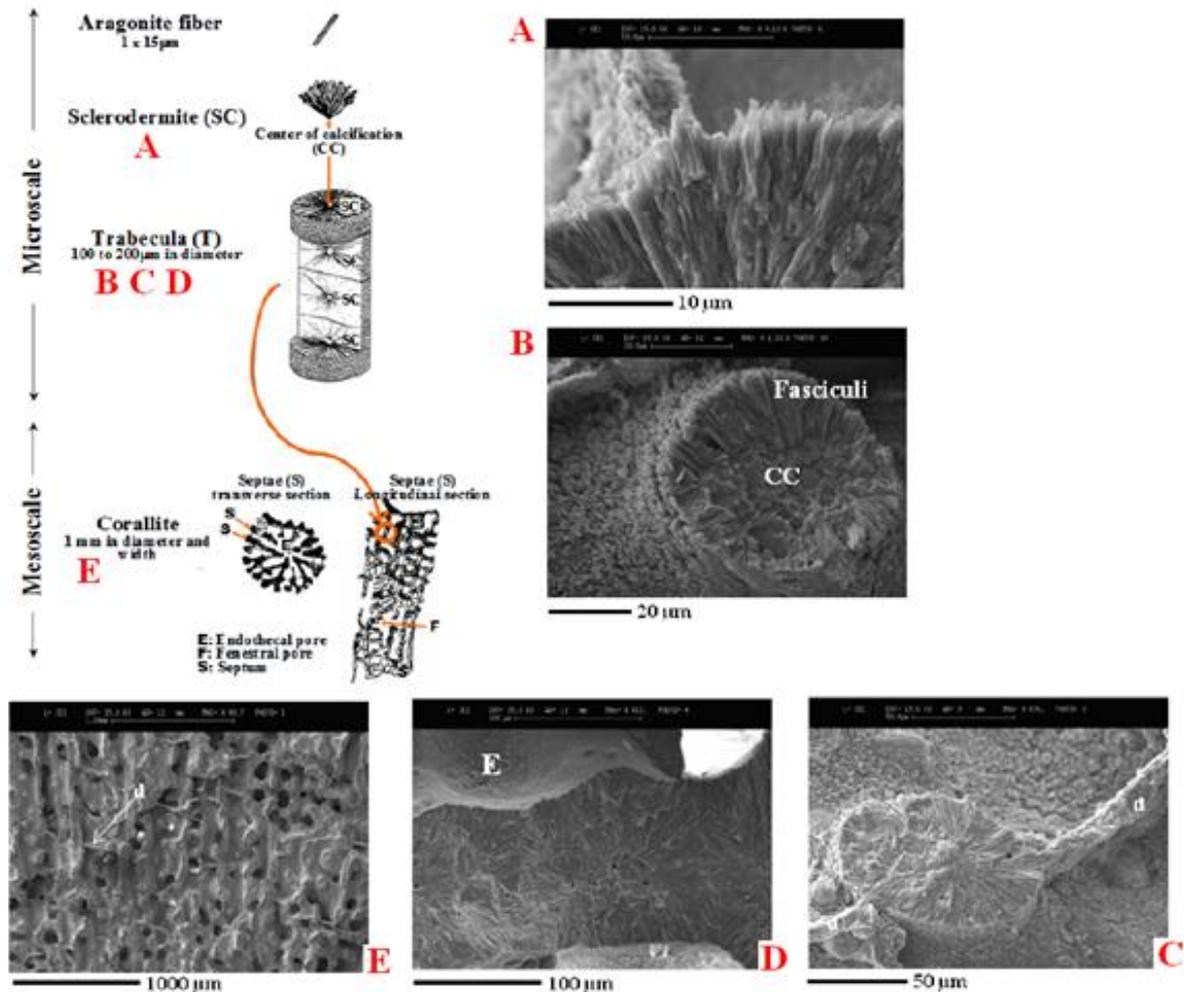


Figure 3.2 : Structure schématique du *Porites* dans son état initial (modifié d'après James, 1974 ; Gvirtzman & Friedman, 1977 et Rabier et al., 2005) et illustrations. Échelle microscopique - Vue A : fasciculi constitué de baguettes d'aragonite coalescentes rayonnant à partir d'un centre de calcification (échantillon moderne NC94). Vue B : Coupe transversale d'une trabécule (T). Au centre, le « centre de calcification » (CC) constitué de petits cristaux sans orientation particulière (Échantillon fossile 2A4). L'ensemble CC et fasciculi forme le sclérodermite. Vue C : Idem vue B mais avec deux dissépiments qui sont des plans horizontaux jouant le « rôle de plancher » pour l'animal de son vivant (Cohen & McConnaughey, 2003) (échantillon moderne UITOE 1B). Vue D : Vue longitudinale d'une trabécule (NC94). Méso-échelle - Vue E : Coupe longitudinale d'une corallite (UITOE 1B). On notera les dissépiments (d). La vue E correspond aussi à la figure 3.3 en microscopie optique

3.1.2.1 Échelle microscopique

Elle correspond à l'agencement de baguettes d'aragonite coalescentes de 1 par 15 μm. Ces cristaux aciculaires peuvent fusionner et former des « bouquets » de cristaux pseudo parallèles (de 5 à 25 μm) appelées fasciculi (vue A, Fig. 3.2) (Wise, 1972) divergents à partir d'une ligne centrale, les centres de calcification (CC) ou centres de nucléation, d'où partent les faisceaux de cristaux (vues B et C, Fig. 3.2). En lame mince, ces centres de calcification (de 3 à 40 μm de diamètre) correspondent à des points bruns sans structure interne visible, contrastant avec

l'arrangement des fibres alentours. Au MEB, ils semblent être constituées de cristaux granuleux courts, sans orientation particulière, parfois associés à de la matière organique (Perrin, 2003). L'ensemble, centre de calcification et cristaux rayonnants, est appelé sclérodermite ou sphérolite. L'arrangement de ces amas de fibres divergent à partir de l'apex du cône produit des discontinuités entre amas adjacents, donnant l'apparence de petites unités cristallines (voir vue B, Fig. 3.2) (Cuif et Dauphin, 2005 ; Meibom et al., 2008)

3.1.2.2 La méso-échelle

Cette échelle de description (vue E; Fig. 3.2) correspond à l'arrangement des trabécules (d'un diamètre moyen de 100 à 600 μm) formées par l'empilement des sclérodermites (vues B-E ; Fig. 3.2). En agencement simple ou multiple, les trabécules sont l'élément fondamental de la matrice squelettique d'aragonite (Rabier et al., 2008).

3.1.2.3 Échelle macroscopique

Elle correspond à l'agencement des calices ou corallites (cavités millimétriques) anciennement occupés par les polypes et séparés par des cloisons du squelette aragonitique sécrété par l'animal (Fig. 3.2, vue E et Fig. 3.3). Chez le *Porites spp.*, le mur extérieur est commun à deux calices (Gvirtzman & Friedman, 1977).

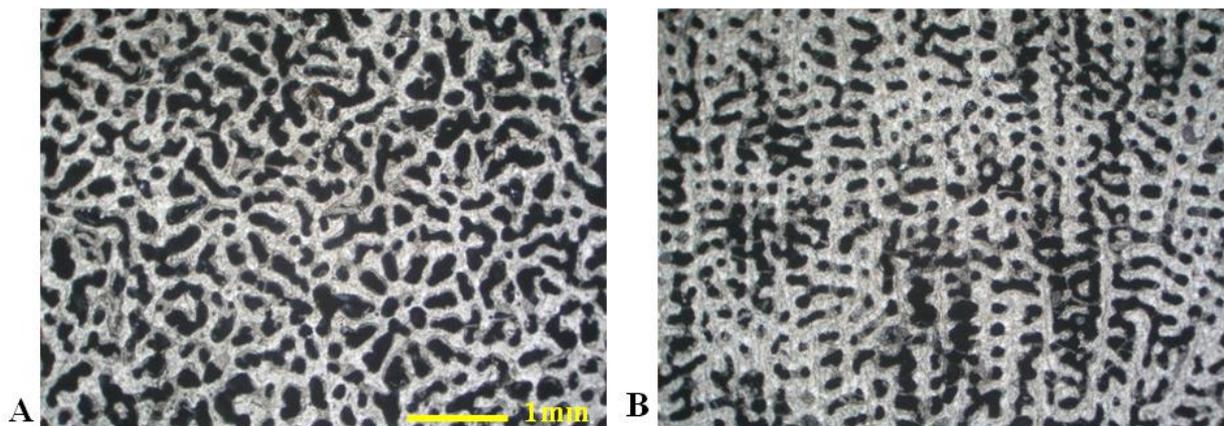


Figure 3.3: Architecture macroscopique d'un corail colonial du genre *Porites spp.* (clichés de microscopie optique fonctionnant en lumière polarisée analysée) A) Coupe transversale. Les corallites sont jointives, les murs du squelette sont communs à deux calices (corallites). Chez le *Porites*, les corallites sont formées de 12 septes séparant les pores endothécaux (90 à 900 μm de diamètre). B) Coupe longitudinale. Les septes, les murs et les dissépiments (planchers horizontaux qui sont périodiquement déposés par les polypes) sont agencés de sorte à ce que les pores fénestreaux communiquent avec les corallites des polypes voisins.

3.2 Les différentes diagenèses du *Porites spp.*

La diagenèse des coraux Scléactiniaires a été très étudiée. On se référera par exemple à Sorauf & Cuif (2001) ou encore McGregor et al. (2008) pour une revue.

3.2.1 La diagenèse marine précoce

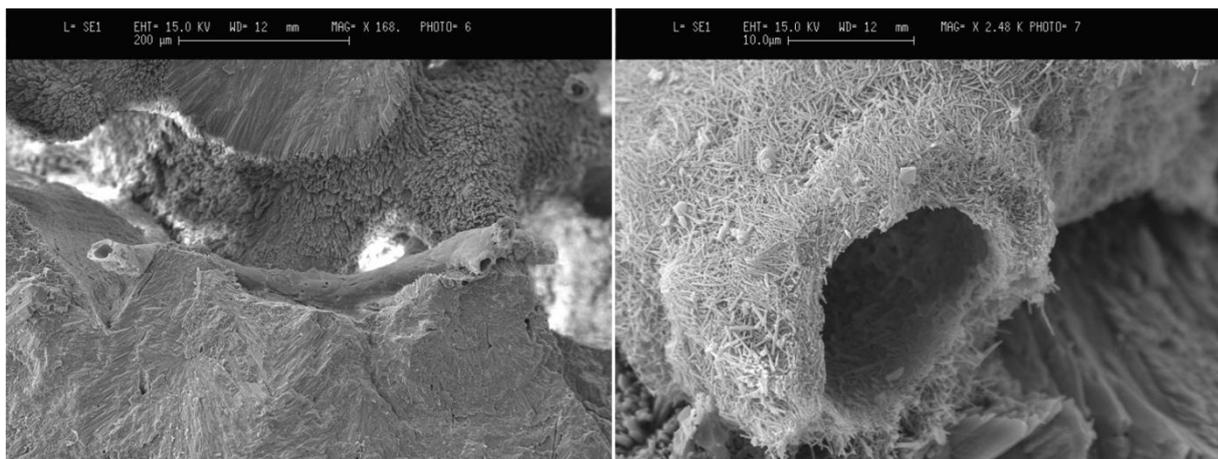
La diagenèse précoce est importante non seulement en raison des modifications qu'elle introduit quasiment du temps du vivant de l'animal, mais aussi parce qu'elle va contraindre les « cheminements » diagénetiques ultérieurs (James & Choquette, 1990).

Elle débute quasiment du temps du vivant de l'animal, les coraux du genre *Porites spp.* peuvent donc montrer la signature d'une diagenèse précoce sous la forme de micro et/ou macro perforations (dues à l'action de divers micro-organismes), de ciments d'aragonite secondaire, de calcite magnésienne, de calcite faiblement magnésienne et/ou de brucite (Perrin, 2004; Nothdurft & Webb, 2008).

Macintyre (1977), Perrin (2004), Assaoui & Purser (1986) ou encore Allison et al. (2007) rapportent par exemple que l'aragonite secondaire est précocement observée dans les cavités squelettiques, à juste quelques millimètres sous l'animal vivant. Potthast (1992) décrit lui aussi des ciments syntaxiaux d'aragonite dans des *Porites* d'une dizaine d'années.

3.2.1.1 Action des micro-organismes :

- **Les vers polychètes (sécrétion de $Mg(OH)_2$):** nombre des ciments secondaires précoces sont directement liés à l'action de microendolithes et/ou d'organismes endogènes dans les corallites récemment abandonnées par l'animal (Schroeder, 1972; Nothdurft et al., 2005, 2007; Nothdurft & Webb, 2008). Certains vers comme des polychètes, peuvent ainsi sécréter des tubes de brucite $Mg(OH)_2$. La Fig. 3.4 illustre ce point dans un échantillon Pléistocène (T4-2). Les précipités associés aux microenvironnements sont plus fréquents dans les macros cavités laissées par l'animal et moins observés dans les perforations du squelette lui même (Allison & Tudhope, 1992; Nothdurft et al., 2007).



(a) Tube de ver

(b) Zoom sur a. Le tube de ver est formé par des fines baguettes de brucite

Figure 3.4: Échantillon Pléistocène T4-2. Présence de brucite sécrétée par un ver

- **Éponges perforantes (micro-perforations)** : ces bio-érodeurs sont à l'origine de perforations fréquentes très précoces (Schroeder, 1972). Les galeries faites par les éponges se caractérisent par des bords en écailles et dans la plupart des cas par la présence de spicules siliceuses (fig. 3.6). L'accumulation de morceaux d'éponges soit des clones, à la base des galeries est assez commune (Schonberg, 2002; Calcinaï et al., 2003). Bien que l'action des éponges marines soit l'un des phénomènes importants de la diagenèse précoce, nous n'avons pas observé ce type d'altération dans nos échantillons modernes UITOE 1A, UITOE 1B et NC94 prélevés in-vivo dans le lagon de la côte sud-ouest de la Nouvelle Calédonie. Par contre, nous en avons retrouvé la trace dans certains échantillons fossiles du Pléistocène (Figs. 3.5 à 3.7).

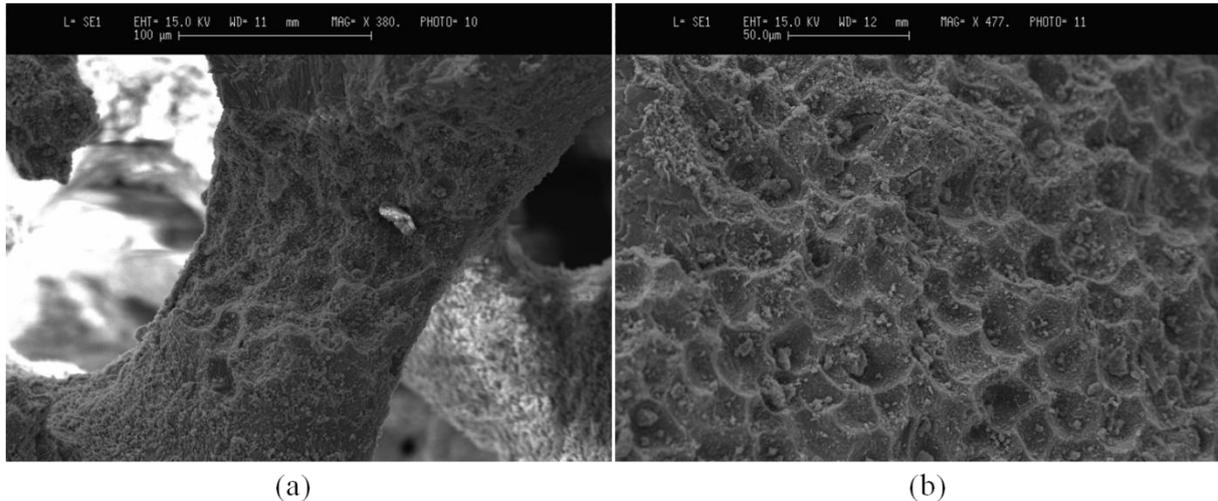


Figure 3.5: Empreintes de clones (micro-éponges qui fragmentent le corail). Échantillon fossile T4-3 bien préservé

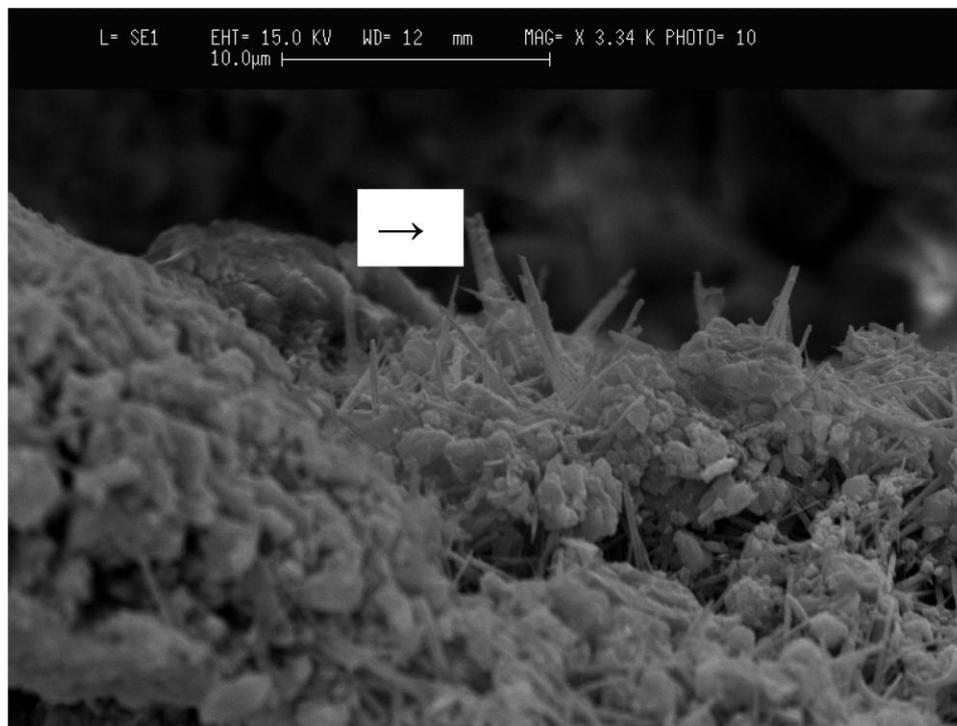


Figure 3.6: Très probablement, spicules siliceuses (indiqué par →) (restes d'une éponge ou d'un autre microorganisme). Échantillon fossile T4-13 très mal préservé

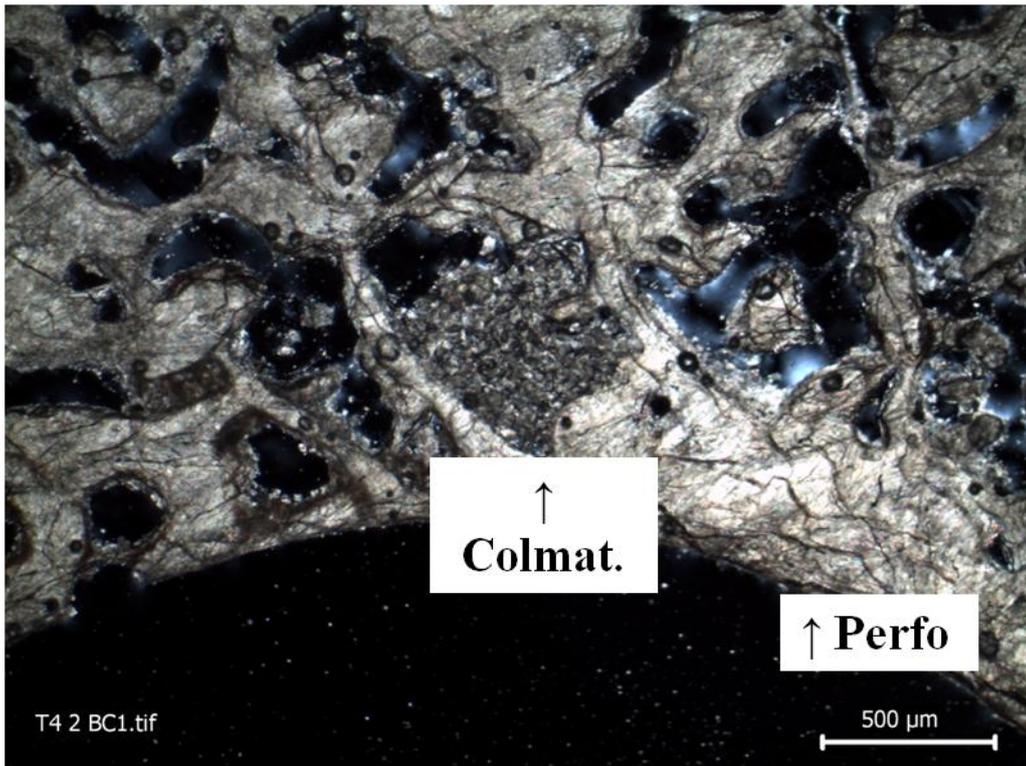


Figure 3.7: Nombreuses perforations (noté Perfo) et colmatage (noté Colmat.) d'un gros pore par des débris de micro éponges (clones). Échantillon fossile T4-2 moyennement préservé

- **Algues et champignons (microperforations, protubérances)** : les microperforations ($< 10 \mu\text{m}$), notamment liées aux algues vertes (*Ostreobium quekettii*), sont aussi une expression très commune de la diagenèse précoce des *Porites* (Nothdurft & Webb, 2008) (Figs. 3.8 et 3.9). Outre les micro-perforations, les micro-organismes (champignons endolithes, algues vertes filamenteuses endolithes *Ostreobium quekettii* ...) sont à l'origine de protubérances (Nothdurft & Webb, 2008) que l'on retrouve dans nos échantillons modernes (voir Fig. 3.10).

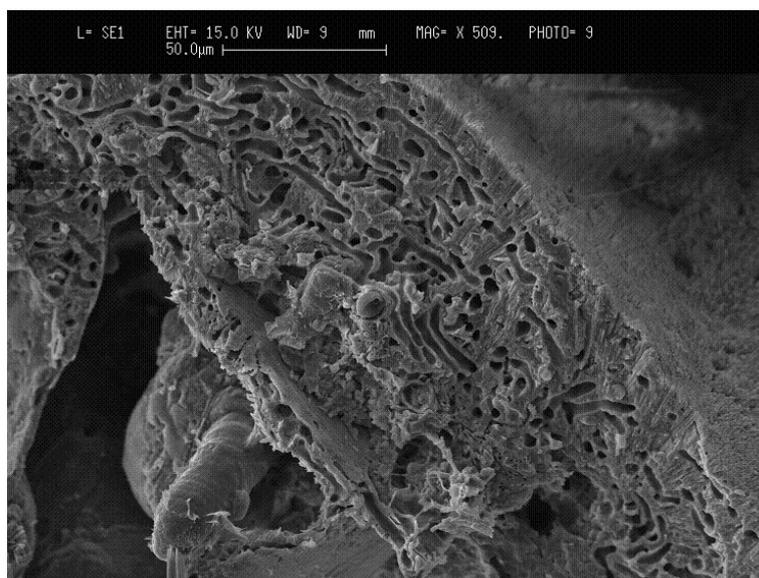


Figure 3.8: Nombreuses micro-perforations. Échantillon moderne UITOE 1B

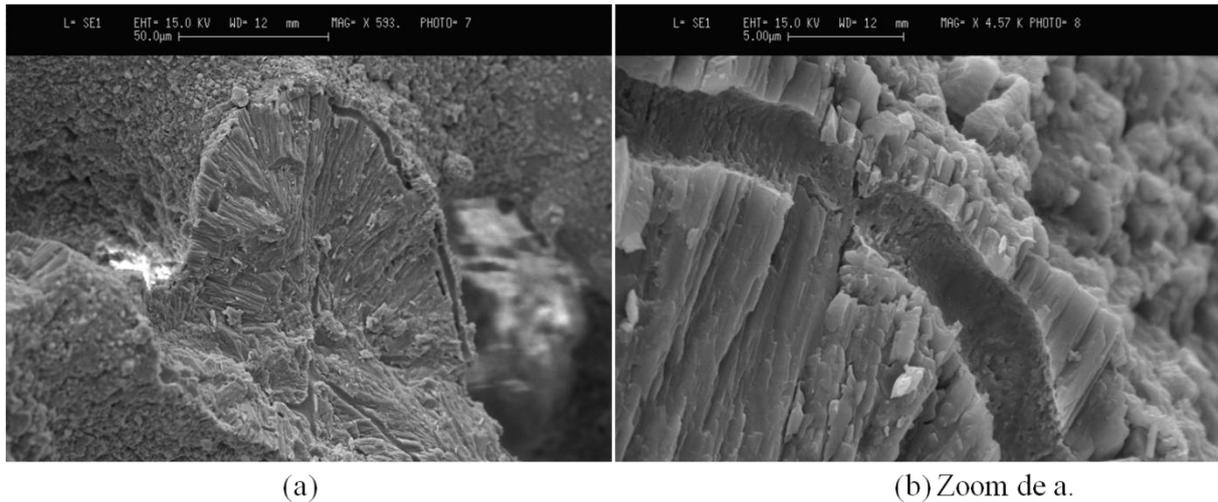


Figure 3.9: Micro-perforation filamenteuse dans un échantillon Holocène très bien conservé (2A5)

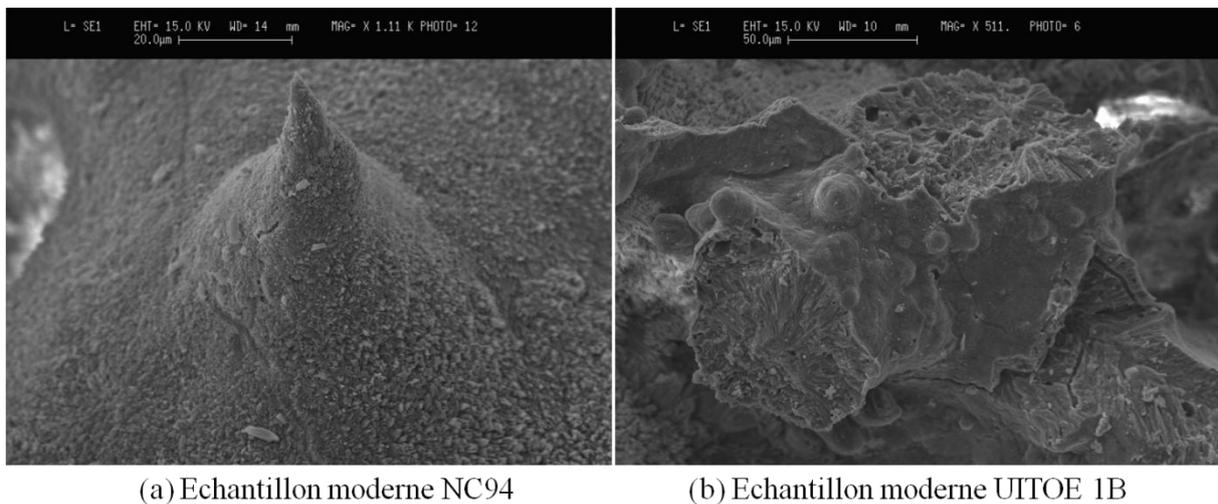


Figure 3.10: Quelques exemples de protubérances liées à l'action de micro-organismes (champignons Endolithes)

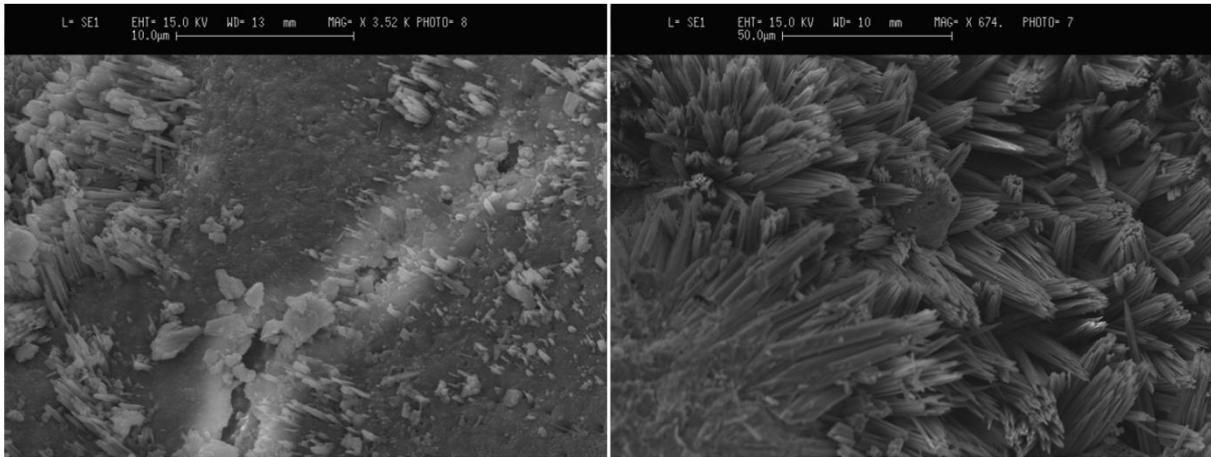
Notons que Nothdurft et al. (2007) ont trouvé des ciments de calcite faiblement magnésienne très précoces en remplissage de ces diverses perforations. Cette expression de la diagenèse précoce n'est pas observée dans nos échantillons modernes.

3.2.1.2 Les ciments précoces

Que les ciments / précipités précoces soient liés à l'action de microenvironnements ou pas, ils ne vont pas refléter la chimie de l'eau salée au moment de la précipitation du squelette. Par exemple, les ciments aragonitiques précoces ont une teneur un peu plus forte en Sr et une moindre teneur en Mg que l'aragonite biogène squelettale primaire (Dauphin et al., 1990; Sherman et al., 1999; Enmar et al., 2000; Quinn & Taylor, 2006; Allison et al., 2007).

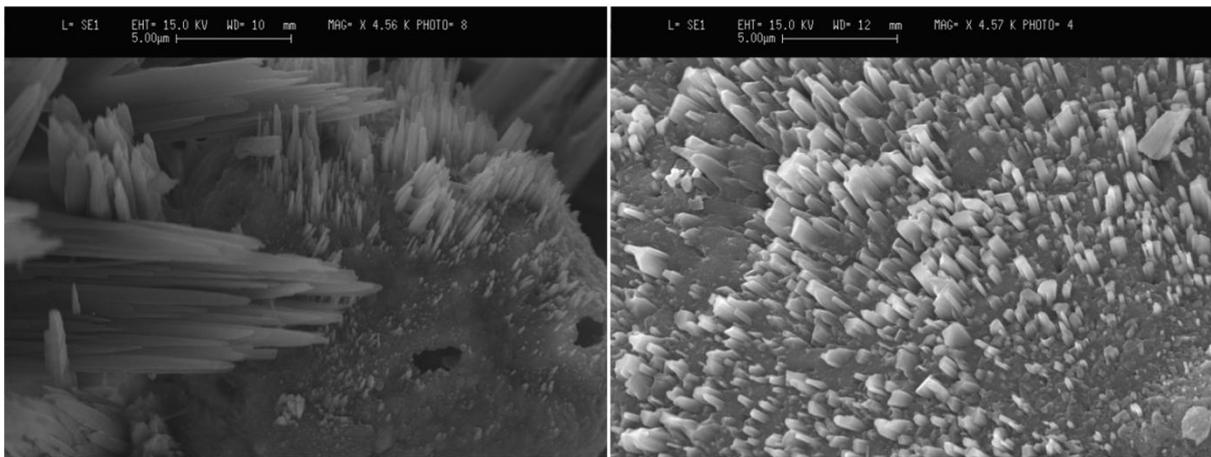
- **Aragonite secondaire** : les ciments précoces d'aragonite peuvent présenter des morphologies différentes, soit des aiguilles d'aragonite (aciculaire), « barres / cannes » ou encore botryoïdes (Enmar et al., 2000; Muller et al., 2001; Quinn & Taylor, 2006;

Hendy et al., 2007; Nothdurft & Webb, 2008). La Fig. 3.11 montre que nos échantillons modernes contiennent des ciments précoces d'aragonite de morphologie aciculaire. La taille de ces aiguilles d'aragonite secondaire peut aller jusqu'à 80 μm , mais reste classiquement $< 30\mu\text{m}$ (diamètre de l'ordre du μm).



(a) Echantillon moderne NC94. Ciment précoce aciculaire sous forme de massifs d'aiguilles parallèles

(b) Echantillon moderne UITOE 1B.

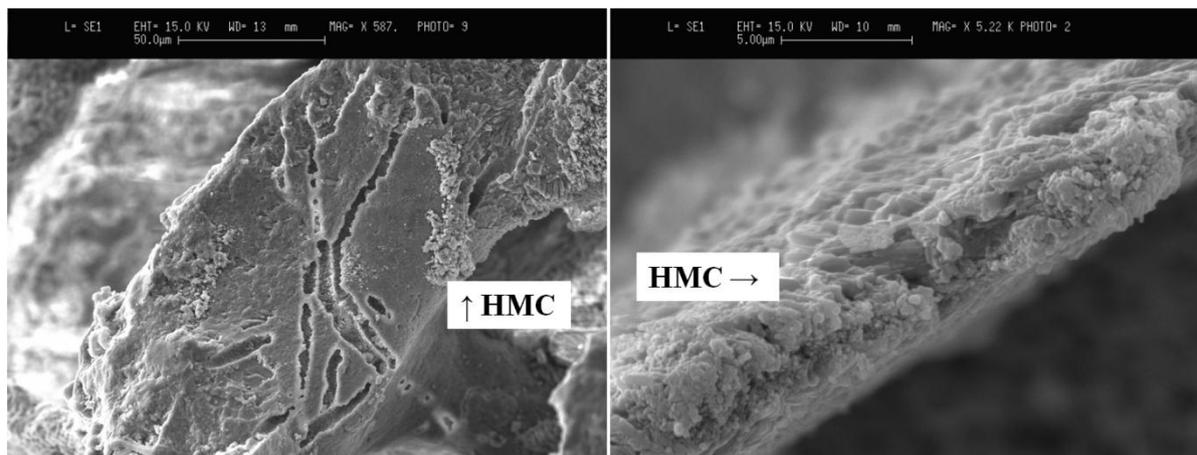


(c) Echantillon moderne UITOE 1B. On notera les deux tailles d'aiguilles très différentes

(d) Echantillon moderne UITOE 1B.

Figure 3.11: Ciments aciculaires (et syntaxiaux) précoces d'aragonite secondaire dans des échantillons modernes (NC94 et UITOE 1B)

- **Calcite magnésienne** : la diagenèse précoce peut aussi impliquer la précipitation de calcite magnésienne (HMC pour high magnesian calcite), par exemple sous forme de petits cristaux aplatis et allongés aux terminaisons triangulaires ou encore sous forme d'aiguilles aciculaires très fines (Assaoui & Purser, 1986; Allison et al., 2007; Nothdurft & Webb, 2008). Il semblerait que nos échantillons modernes contiennent (mais très rarement) ce type de ciment HMC précoce (Fig. 3.12). Dans les Sects. 3.2.2 à 3.2.3, on considère les produits de la diagenèse susceptibles d'apparaître après les transformations précoces décrites ci-dessus.



(a) Echantillon moderne NC94. Traces de perforations sur une aragonite primaire avec probablement quelques amas de petits cristaux HMC

(b) Echantillon moderne UITOE 1B. Dissémination recouvert de petits cristaux HMC

Figure 3.12: « Présomption » de présence (très rare) de ciments précoces de calcite magnésienne (HMC) dans nos échantillons modernes

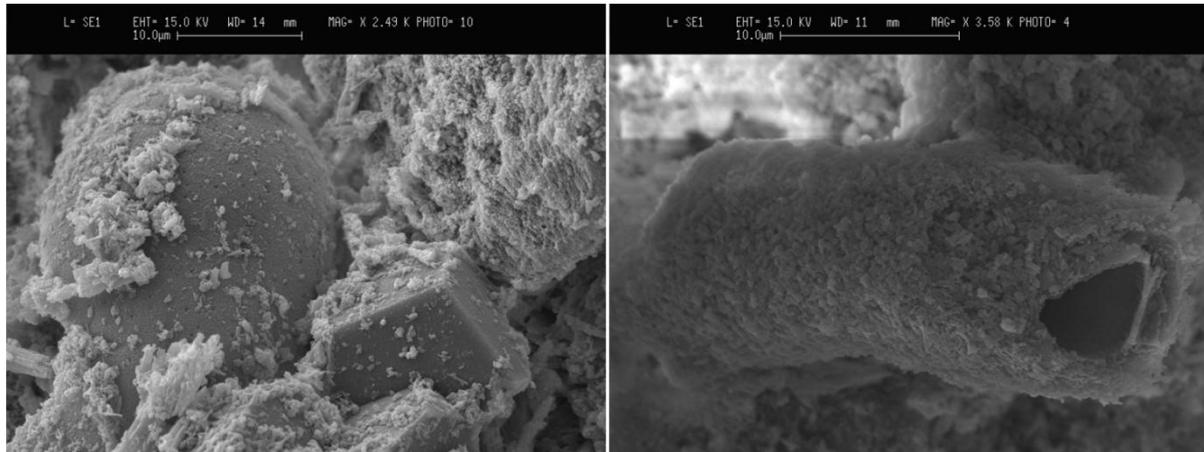
3.2.2 La diagenèse marine

Bien que les eaux marines peu profondes (< 100 m) soient sursaturées par rapport au carbonate de calcium, seule une infime quantité de CaCO_3 peu éventuellement précipiter à partir d'un volume d'un pore remplis d'eau de mer. Ainsi, la notion de cimentation va nécessiter qu'un grand nombre de volumes de pore d'eau salée traverse le sédiment (Matthews, 1974; Longman, 1980; Vollbrecht, 1990).

Après la disparition de l'animal, les ciments non organiques susceptibles d'être précipités au cours de la diagenèse marine sont l'aragonite secondaire et la calcite secondaire magnésienne (HMC) (James, 1974; James & Ginsburg, 1979; Longman, 1980; James & Choquette, 1990; Xu et al., 1999; McGregor & Abram, 2008).

- **La calcite magnésienne** : la HMC peut présenter des morphologies variées : fibreuse (quelques dizaines de μm de long), lamellaire, micritique (< 4 μm), sparitique ou encore péloïdale (agrégats de cristaux micritiques dont la taille va de 20 à 100 μm) (Assaoui, 1988; James & Choquette, 1990). James & Choquette (1990) ou encore Sherman et al. (1999) mentionnent que le ciment le plus rencontré dans les carbonates submergés est la forme micritique typique de la HMC. Ceci s'applique à nos échantillons où l'on peut observer une croûte de petits cristaux micritiques autour de particules (Fig. 3.13a) ou de structures filamenteuses (Fig. 3.13b). Nous observons également de la HMC micritique en remplissage de pores (Fig. 3.14) (James & Choquette, 1990). Dans ce dernier cas, elle a l'aspect d'une « boue carbonatée » lorsqu'on la regarde en microscopie optique (Fig. 3.15). La calcite magnésienne précipitée a généralement une composition allant de 12 à 19 mole% (James & Choquette, 1990). Le Sr se substituant difficilement au Ca dans le réseau de la calcite, la calcite magnésienne contient généralement au plus 1000 ppm de Sr (Kinsman, 1969).

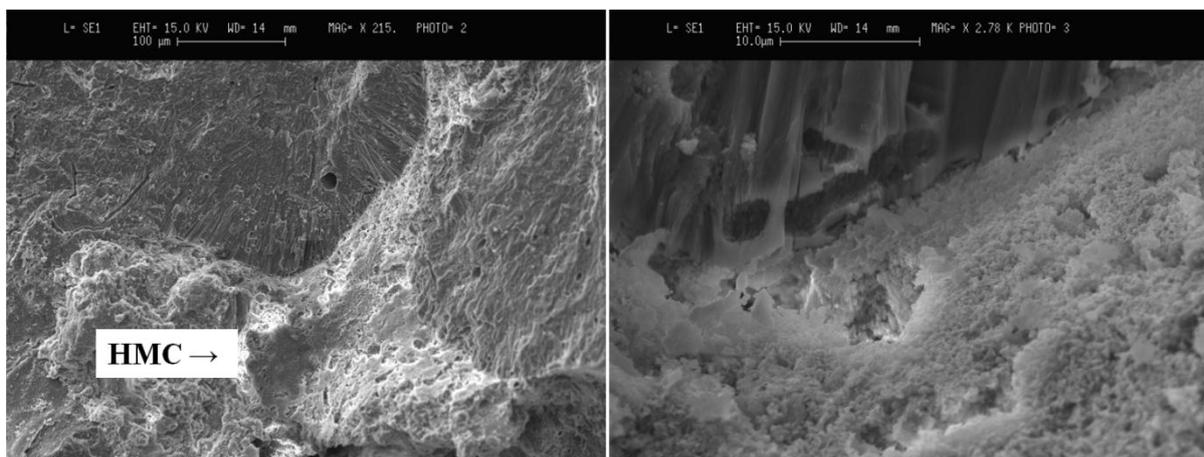
Concernant nos échantillons, le ciment marin globalement le plus présent est donc une calcite magnésienne micritique que ce soit en tapissage de parois ou en remplissage de pores (Fig. 3.19) (James & Ginsburg, 1979). L'aragonite secondaire est toutefois également fréquemment observée (voir Fig. 3.20).



(a) Diatomée et cristal de calcite LMC (low magnesium calcite) commençant à se faire encroûter par de la calcite magnésienne micritique (HMC). Echantillon Pléistocène T4-2 relativement altéré.

(b) Tube de verre recouvert d'une croûte de HMC micritique. Echantillon Pléistocène T4-4 peu altéré.

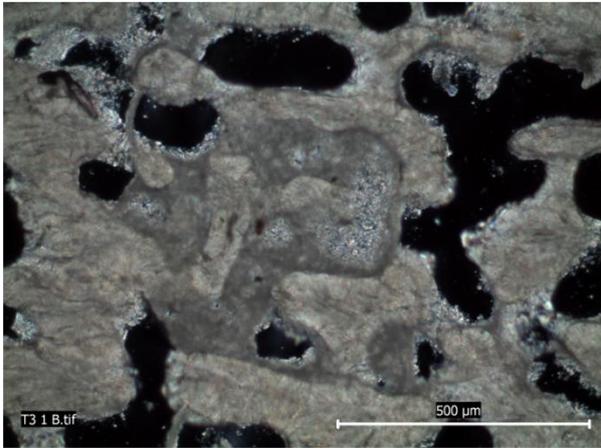
Figure 3.13: Ciments (marins) de calcite magnésienne (HMC)



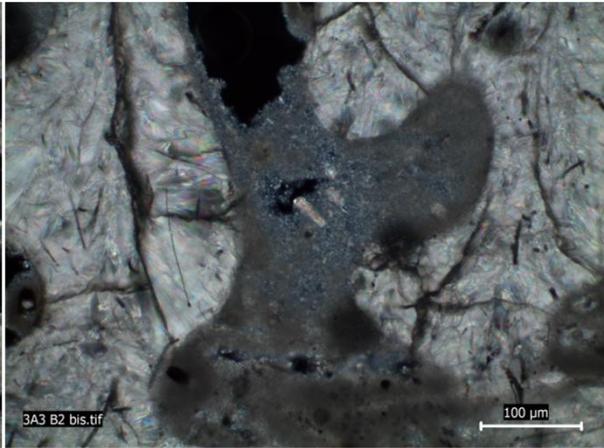
(a) Remplissage par de la calcite magnésienne micritique (HMC) de la porosité inter-squelettique. Echantillon Pléistocène T4-2 relativement altéré.

(b) Zoom de a. permettant de visualiser l'interface entre l'aragonite primaire du squelette et la calcite magnésienne (HMC) comblant les macro-pores endothécaux.

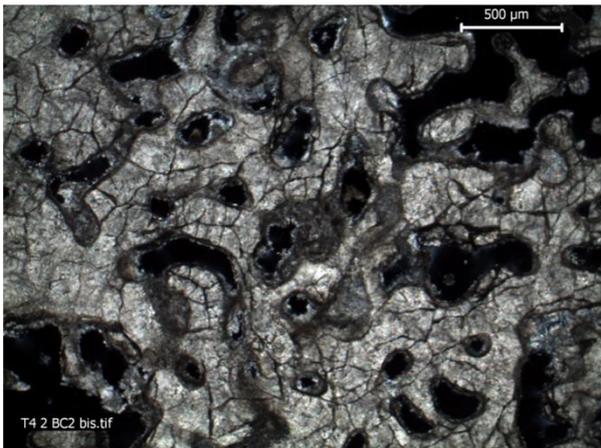
Figure 3.14: Ciments (marins) de calcite magnésienne (HMC)



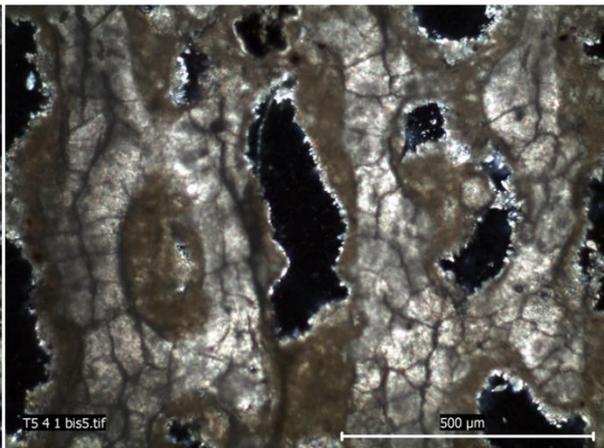
(a) Remplissage par de la calcite magnésienne micritique (HMC) de la porosité inter-squelettique. En LNPA, la HMC apparaît avec un aspect « sale », gris brun. Echantillon Pléistocène T3-1 relativement bien préservé.



(b) Echantillon Holocène 3A3 très bien conservé. En gros plan un ciment de HMC qui peut encroûter certains débris coralliens ou autres.

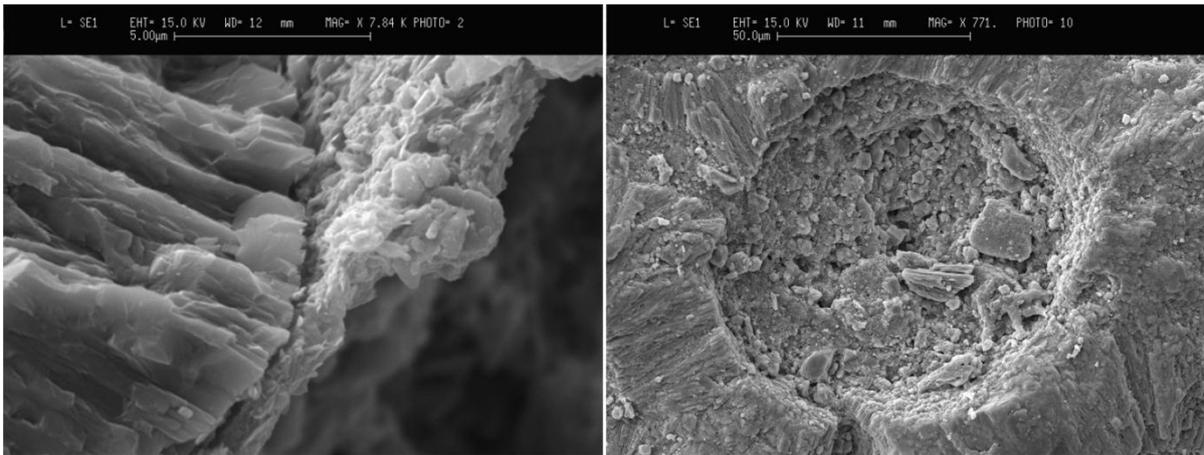


(c) Echantillon Pléistocène T4-2 assez altéré. Le squelette est mal préservé (bioérosion et fracturation) et le colmatage par de la micrite HMC marine est assez marqué.



(d) Echantillon Pléistocène T5-4 mal préservé. Le squelette est en mauvais état. Sur celui-ci, une micrite HMC s'est encroûtée (la HMC comble complètement certains pores). Sur le ciment HMC, de petits cristaux de calcite faiblement magnésienne (LMC) ont précipité.

Figure 3.15: Ciments marins de calcite magnésienne en remplissage de pore - Aspect en lumière naturelle polarisée analysée (LNPA)

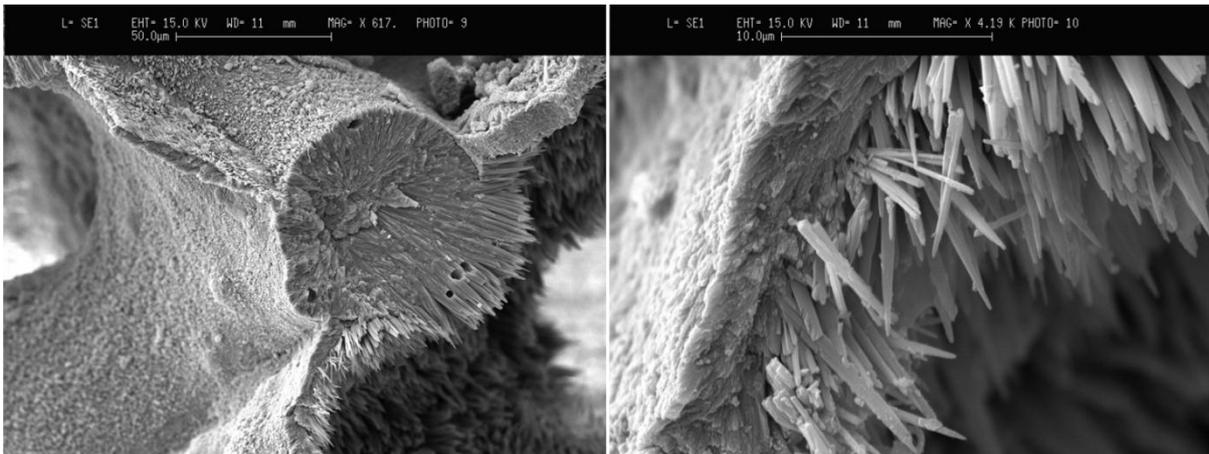


(a) Tapissage par de la calcite magnésienne micritique (HMC) d'une trabécules – Vue de l'interface en coupe.

(b) Remplissage par de la calcite HMC et divers débris de porosité. Echantillon Pléistocène T5-6 très altéré.

Figure 3.16: Ciments (marins) de calcite magnésienne (HMC)

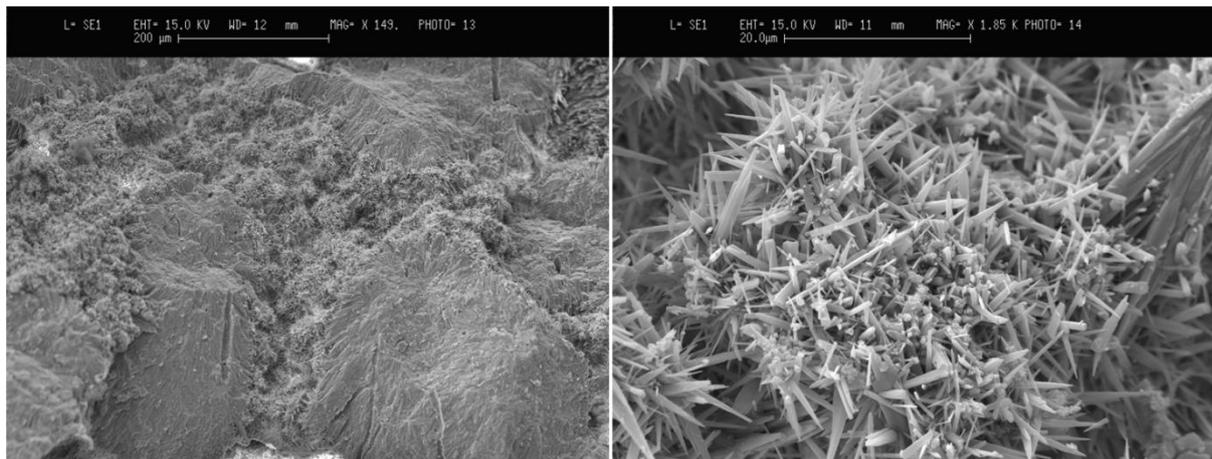
L'aragonite secondaire : ce produit diagénetique est surtout observé sous forme de ciments aciculaires syntaxiaux sur un substrat aragonitique (soit le squelette) (Fig. 3.17) ou en remplissage de pores (Fig. 3.18) (James & Choquette, 1990). La Fig. (3.19) illustre l'apparence de l'aragonite secondaire en microscopie optique. L'aragonite secondaire a quant à elle un contenu en Sr de 8000 à 9000 ppm (James & Choquette, 1990). Il peut aussi y avoir plusieurs « vagues » de précipitation, engendrant des générations de baguettes d'aragonite de tailles différentes (fig. 3.20).



(a) Echantillon Pléistocène T4-8 relativement bien préservée. Sur cette vue, un centre de calcification et des dissépients bien conservés avec de l'aragonite secondaire dans la partie basse.

(b) Zoom de a.

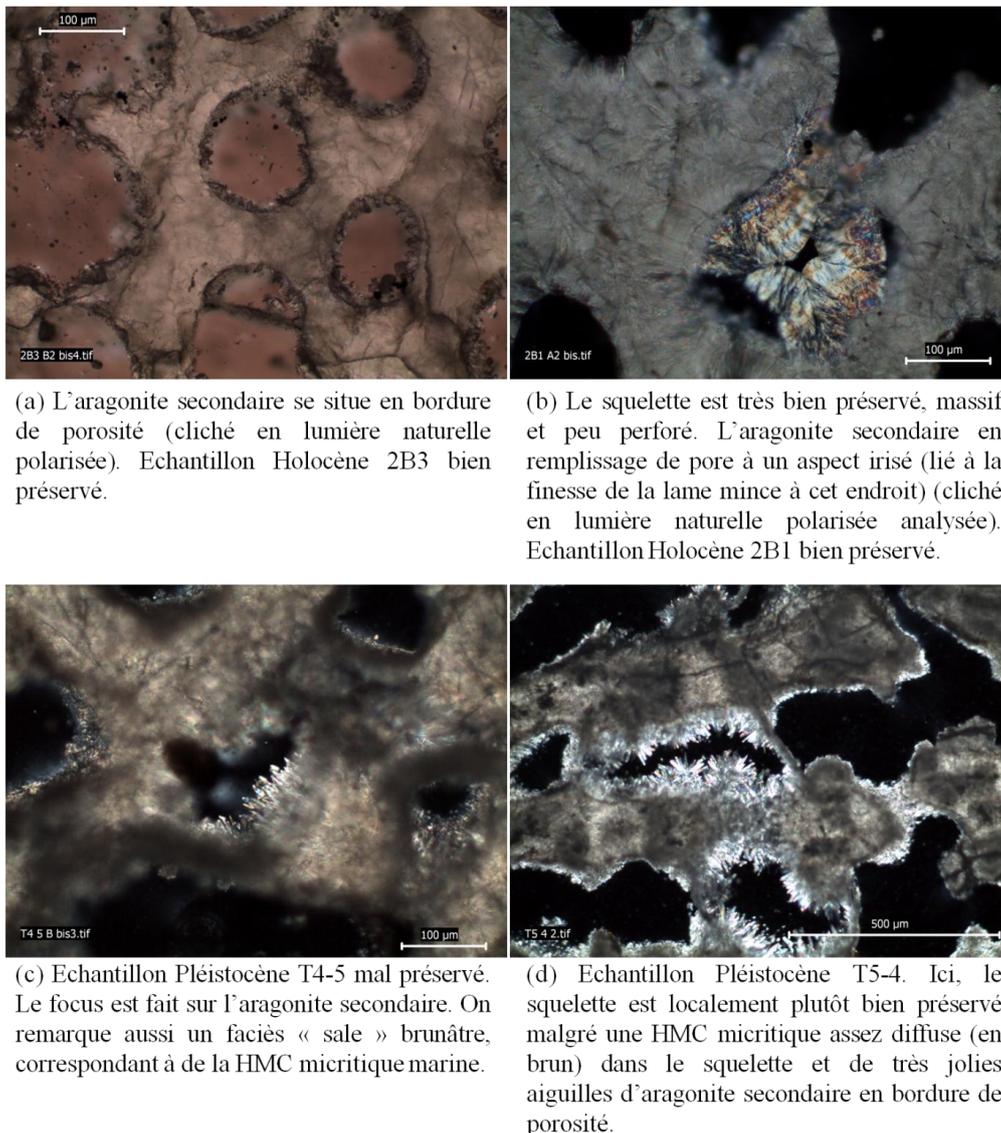
Figure 3.17: Ciments syntaxiaux marins d'aragonite secondaire



(a) Echantillon Pléistocène T4-2 relativement altéré. L'espace entre les trabécules est remplis de « pelotes » d'aragonite secondaire aux aiguilles très fines.

(b) Zoom de a.

Figure 3.18: Ciments d'aragonite secondaire en remplissage de la porosité



(a) L'aragonite secondaire se situe en bordure de porosité (cliché en lumière naturelle polarisée). Echantillon Holocène 2B3 bien préservé.

(b) Le squelette est très bien préservé, massif et peu perforé. L'aragonite secondaire en remplissage de pore à un aspect irisé (lié à la finesse de la lame mince à cet endroit) (cliché en lumière naturelle polarisée analysée). Echantillon Holocène 2B1 bien préservé.

(c) Echantillon Pléistocène T4-5 mal préservé. Le focus est fait sur l'aragonite secondaire. On remarque aussi un faciès « sale » brunâtre, correspondant à de la HMC micritique marine.

(d) Echantillon Pléistocène T5-4. Ici, le squelette est localement plutôt bien préservé malgré une HMC micritique assez diffuse (en brun) dans le squelette et de très jolies aiguilles d'aragonite secondaire en bordure de porosité.

Figure 3.19: Ciments marins d'aragonite secondaire - Aspects en microscopie optique

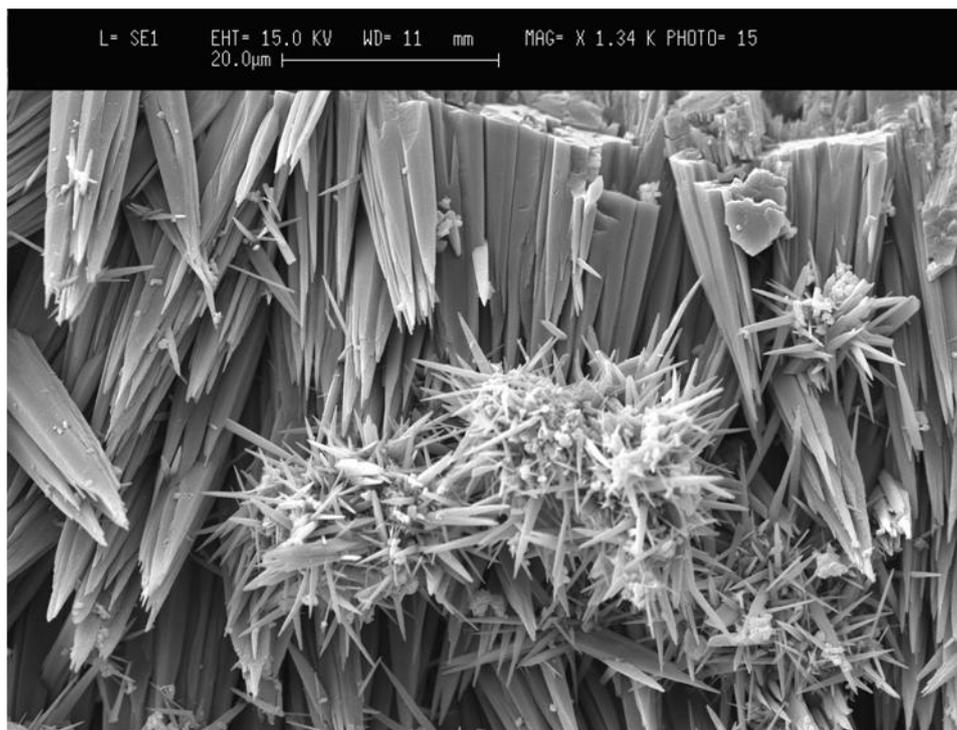


Figure 3.20: Échantillon Pléistocène T4-2 relativement altéré. Ici, deux tailles différentes d'aragonite Secondaire

Remarque : un certain nombre d'auteurs comme Longman (1980); Melim et al. (1995, 2002) (Voir également Tucker & Wright, 1990), distinguent la diagenèse marine « en eau peu profonde » (qui est discutée ici) d'une diagenèse marine dite d'enfouissement dont la signature ressemble à celle de la diagenèse météorique. Cette diagenèse d'enfouissement, susceptible d'affecter les sédiments carbonatés anciens qui se sont déposés en eau peu profonde, se caractérise par des ciments de calcite faiblement magnésienne, par des processus de dissolution / recristallisation relevant du néomorphisme (il s'agit d'un terme regroupant toutes les transformations entre un minéral et lui-même ou ses polymorphes, soit pour nous, le remplacement de l'aragonite par de la calcite, ou encore, dissolution et précipitation concomitante) et/ou par une porosité moldique (porosité induite par la dissolution).

3.2.3 La diagenèse en eau douce

Dans la zone subaérienne, on distingue classiquement l'environnement diagénétique vadose situé au dessus de nappe phréatique, de l'environnement phréatique sous le niveau de la nappe (James & Choquette, 1984).

3.2.3.1 Rappels karstologiques

Avant de parler des différents environnements diagénétiques, il est important d'avoir en tête ces différents environnements d'un point de vue géologique / hydrographique (Fig. 3.21). On remarque généralement deux zones bien distinctes : la zone vadose et la zone phréatique (James et Choquette, 1984).

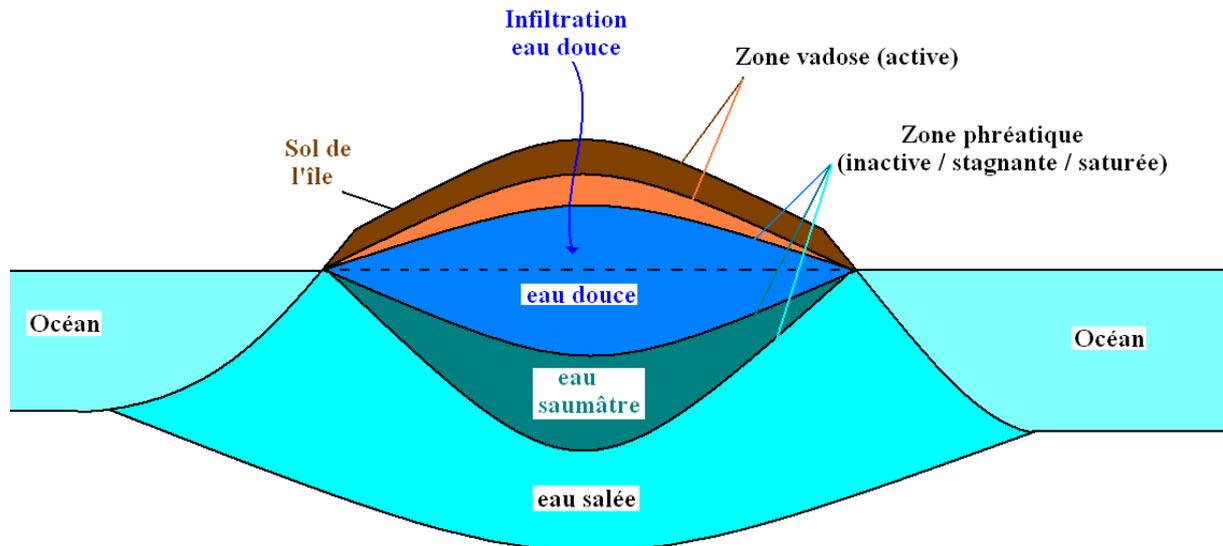
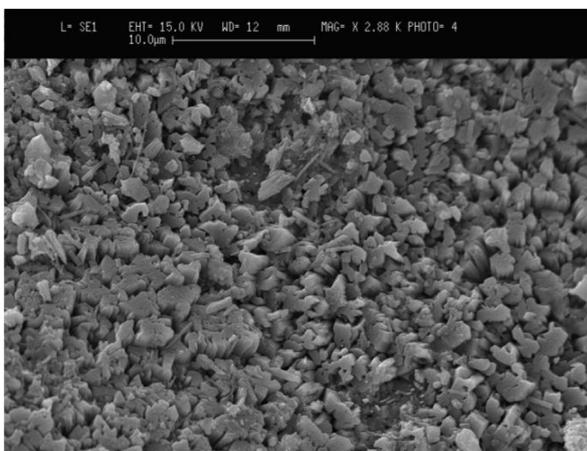


Figure 3.21: Schéma type des zones vadose et phréatique d'une île.

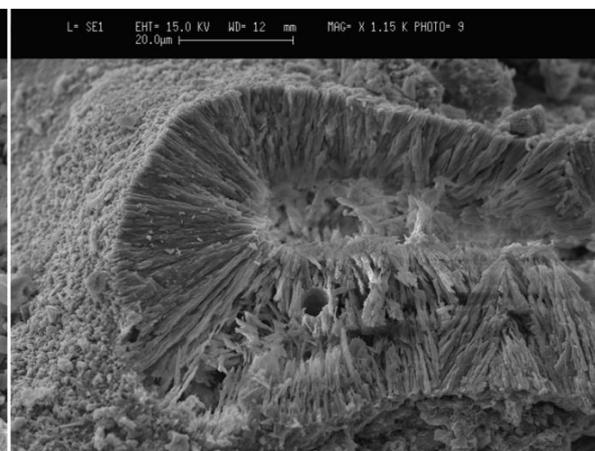
- **La zone vadose** (Fig. 3.21) est non saturée en eau (les espaces entre les grains contiennent de l'air et de l'eau). C'est la zone comprise entre l'atmosphère et la zone phréatique où l'eau issue des précipitations coule / circule / percole jusqu'à la zone saturée en eau. Les coraux se retrouvant au cours du temps dans cet environnement vadose météorique vont donc subir l'action de l'eau douce par intermittence (Pingitore, 1976). Dans cette zone, les pores contiennent de l'air et éventuellement de l'eau de pluie. L'eau météorique sous saturée par rapport à CaCO_3 va plus ou moins rapidement se retrouver à l'équilibre lorsqu'elle percole à travers le sédiment. Ainsi, la diagenèse en zone vadose est caractérisée par des phénomènes de dissolution dans la zone dite de sol, mais aussi par la précipitation de calcite faiblement magnésienne (LMC) dans la zone capillaire (au dessus de la nappe phréatique) une fois que l'eau a éventuellement atteint la saturation. On notera toutefois que l'activité biologique qui caractérise la zone de sol peut aussi impliquer la précipitation de carbonate (James & Choquette, 1984).
- **La zone phréatique** (Fig. 3.21) est saturée en eau (les espaces entre les grains sont entièrement remplis d'eau). Son interface avec la zone vadose fluctue beaucoup selon la météo et la saison. On divisera cette zone en trois sous-zones selon la nature de l'eau qu'elle contient. La première est la lentille d'eau douce (plus légère). La deuxième est la zone mixte qui est un mélange entre eau douce et eau salée. La dernière sous-zone est la zone phréatique marine dont l'eau est issue de l'eau salée océanique. Bien entendu, chacune de ces zones vont affecter différemment le squelette corallien, on peut alors s'attendre à voir la signature de tel ou tel environnement sur le faciès corallien (Pingitore, 1976 ; James & Choquette, 1984).

3.2.3.2 Les produits de la diagenèse en eau douce :

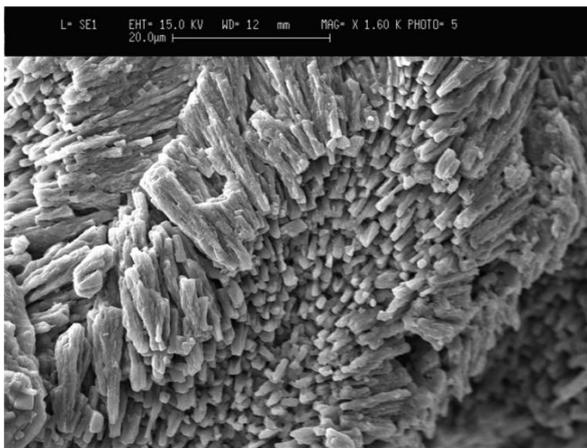
- **Dissolution** : En milieu météorique, tous les carbonates de calcium sont susceptibles d'être dissous. L'aragonite et la calcite-Mg sont notamment métastables dans l'eau douce (James & Choquette, 1984; Vollbrecht, 1990). L'aragonite reste la plus sujette au lessivage et c'est elle qui disparaît la première lorsqu'elle est associée à de la calcite ou à d'autres ciments (Longman, 1980). Les centres de calcification, sont souvent sujet à dissolution. Notons aussi que la calcite très magnésienne peut être encore moins stable que l'aragonite (James & Choquette, 1984). De nombreux auteurs soulignent qu'il est généralement difficile de distinguer un lessivage ayant eu lieu en zone vadose et un lessivage en zone phréatique (cf. Longman 1980, p. 470 and p. 472). Au plus peut on dire qu'une eau sous saturée par rapport à CaCO_3 a été présente (Vollbrecht, 1990). Les illustrations de la dissolution données ci-dessous (Figs. 3.22 et 3.23) s'appliquent indifféremment à la zone vadose et à la zone phréatique.



(a) Etat de surface : les baguettes d'aragonite primaires présentent une dissolution marquée. Echantillon Holocène 3A1 plutôt bien préservé.



(b) Echantillon Holocène 3A2 bien conservé. Observation d'une cassure du squelette avec de grosses perforations. La dissolution semble individualiser les baguettes d'aragonite primaire (voir Ribaud-Laurenti et al., 2001).



(c) Echantillon Pléistocène T3-9 assez altéré. La dissolution intense individualise les baguettes d'aragonite primaire.

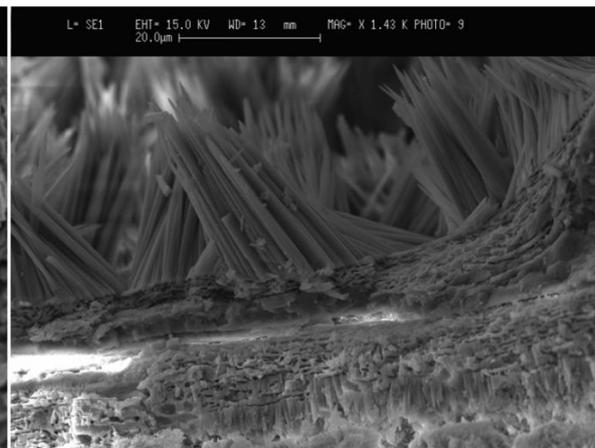
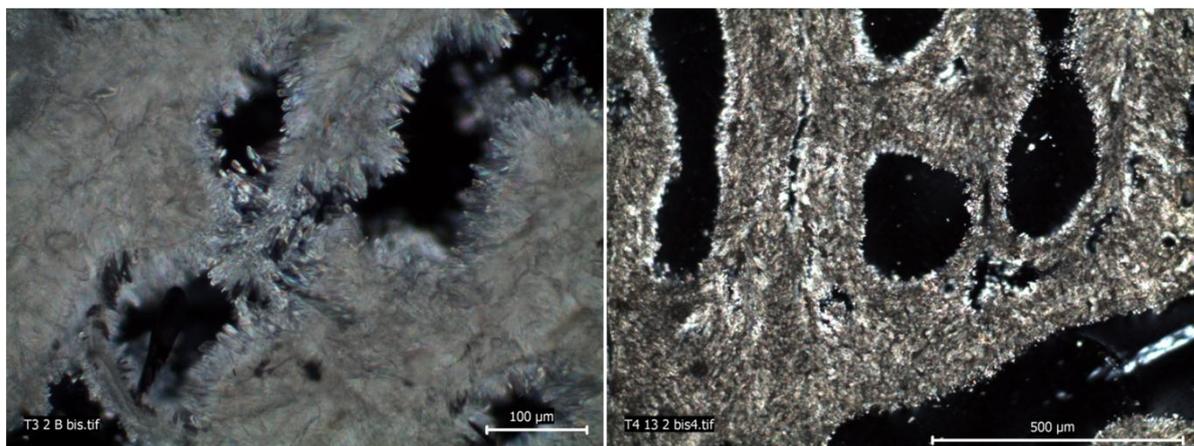
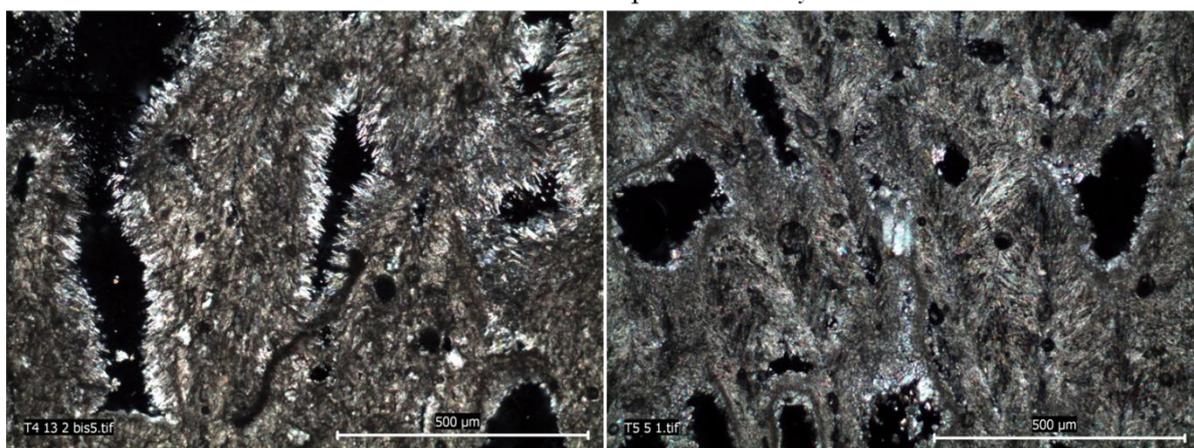


Figure 3.22: Figures de dissolution (microscopie électronique)



(a) Vue du squelette : aragonite primaire dont la dissolution individualise les baguettes. Echantillon Pléistocène T3-2 globalement bien préservé.

(b) Echantillon Pléistocène T4-13 mal préservé. Ce cliché illustre très bien le faciès de la dissolution qui individualise les baguettes d'aragonite primaire à l'intérieur même du squelette (faciès en « sapin » quand on fait tourner la lame sous une lumière polarisée analysée).



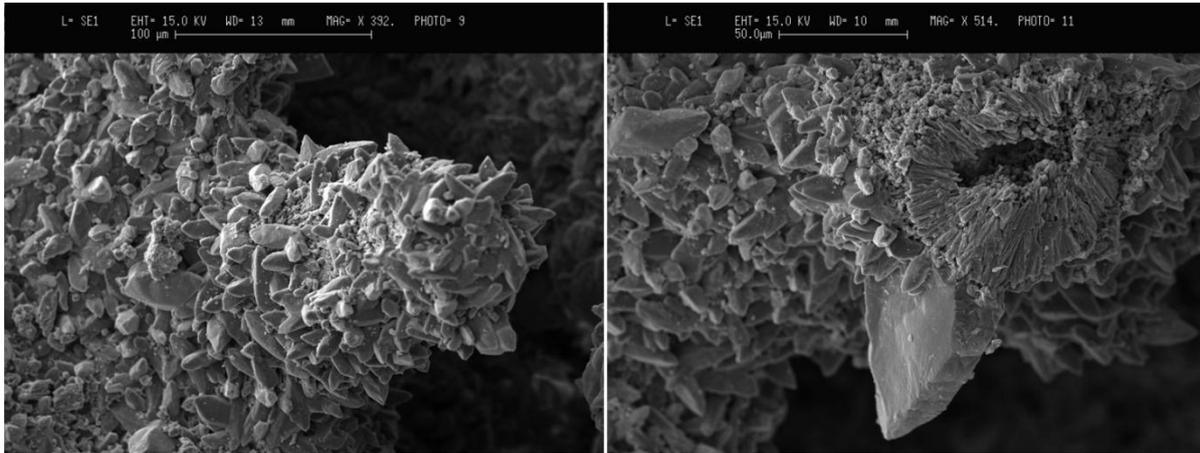
(c) Echantillon Pléistocène T4-13. La dissolution intense individualisant les baguettes d'aragonite primaire.

Figure 3.23: Figures de dissolution (microscopie optique)

Si l'eau qui percole à travers la zone vadose reste sous saturée, le processus de dissolution (Figs 3.21 et 3.22), aura lieu aussi sous le niveau de la nappe, dans la zone phréatique, jusqu'à ce que le point de saturation soit ultimement atteint (Longman, 1980).

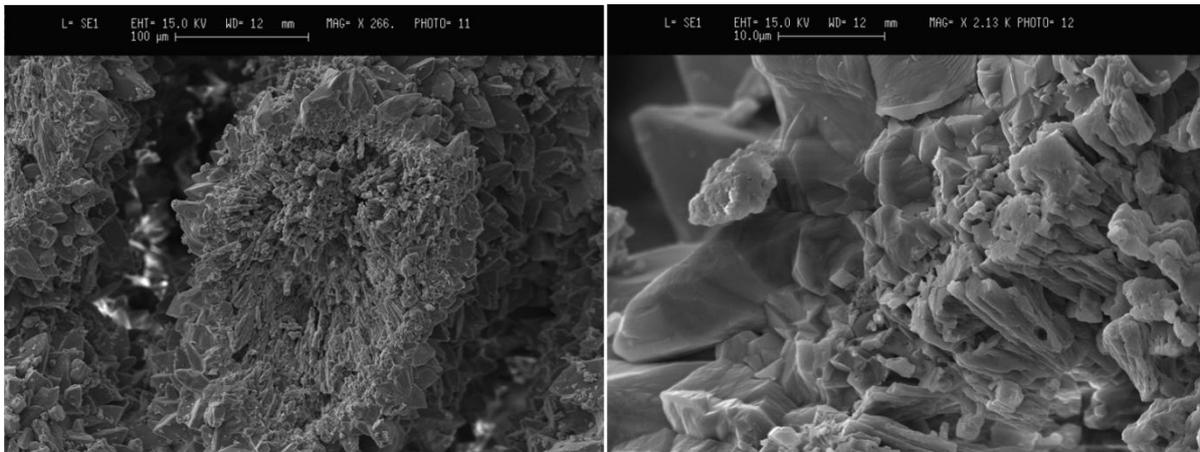
- **La calcite faiblement magnésienne** (LMC) : En percolant à travers le sédiment, l'eau va se charger en CaCO_3 et atteindre éventuellement le point de saturation. Dans tous les cas, la cimentation en zone vadose est un phénomène mineur (Longman, 1980). Le ciment (vadose) le plus commun est une calcite faiblement magnésienne (LMC), classiquement sous forme de petits cristaux équants (Schroeder, 1973; Longman, 1980). Généralement, la morphologie des ciments en zone vadose (ménisques,

« stalagtiques » ou fine enveloppe micritique) tend à refléter la distribution de l'eau dans les pores (Longman, 1980, p. 470). Les figures suivantes (3.24 à 3.29) illustrent toutes les formes de cristaux de LMC que j'ai pu observer (MEB et microscopie optique) dans mes échantillons.



(a) Cristaux sparitiques de calcite faiblement magnésienne sur une trabécule. Echantillon T5-5 mal conservé.

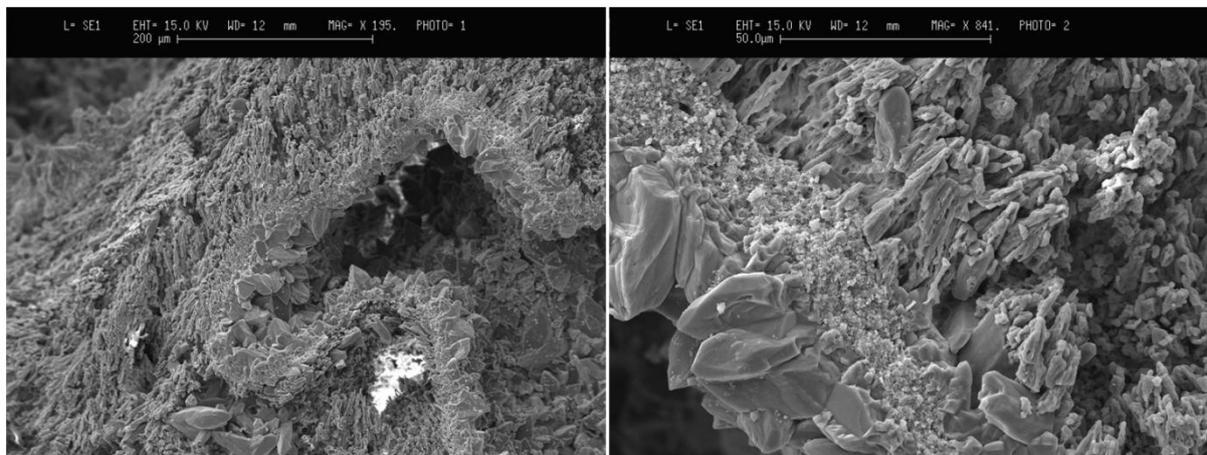
(b) Echantillon Pléistocène T5-5 mal conservé. Trabécule bien dissoute dans sa partie centrale. Croûte de micrite visible sur la partie supérieure et très gros cristal de LMC en bas.



(c) Echantillon Pléistocène T4-11. Autre exemple de trabécule bien dissoute enveloppée par un ciment de cristaux de calcite (LMC) sparitique.

(d) Zoom sur c. Interface entre baguettes d'aragonite primaires et cristaux de calcite diagénétique.

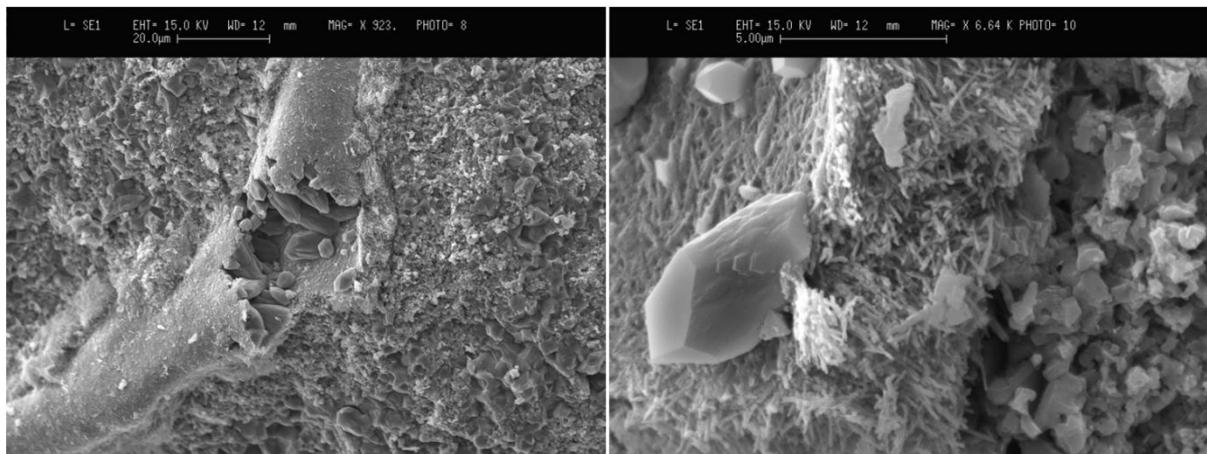
Figure 3.24: Ciments de calcite faiblement magnésienne sparitique dans les pores inter-squelettiques (microscopie électronique)



(a) Echantillon Pléistocène T4-11 altéré. L'aragonite primaire est très altérée. On distingue bien une croûte de calcite-Mg micritique recouverte de calcite sparitique (LMC).

(b) Zoom sur a. On distingue très bien la succession aragonite primaire altérée / calcite-Mg micritique / calcite faiblement magnésienne sparitique. Ceci peut s'interpréter comme la conséquence d'un environnement marin puis météorique.

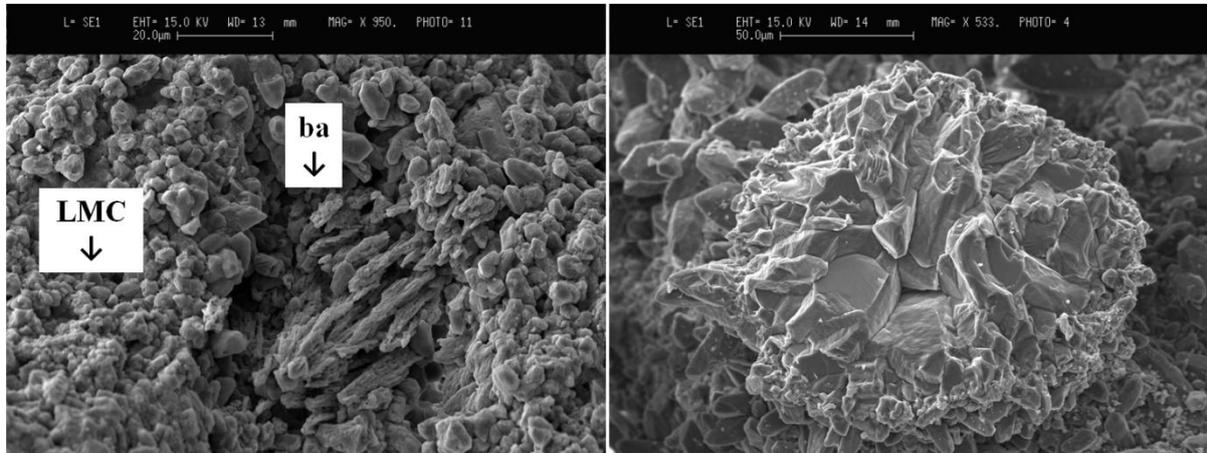
Figure 3.25: Ciment de calcite LMC sparitique sur calcite-Mg micritique



(a) Echantillon Pléistocène T5-4 altéré. Cristaux de calcite sparitique (LMC) dans un tube de brucite.

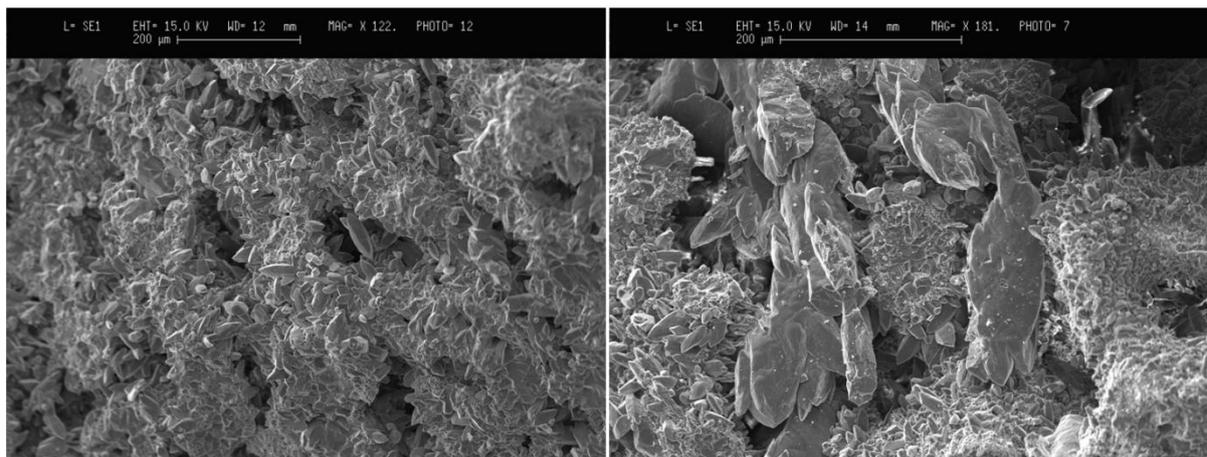
(b) Zoom de a. Cristal de calcite LMC sur un tube de brucite. On distingue bien la succession calcite faiblement magnésienne sparitique / brucite / aragonite primaire altérée et/ou calcite-Mg micritique.

Figure 3.26: Ciment de calcite LMC sparitique sur un ciment précoce de brucite



(a) Dissolution des baguettes d'aragonite (ba) et précipitation subséquente de calcite LMC dans la porosité intras-quelettique générée. Echantillon Pléistocène T3-9 assez altéré.

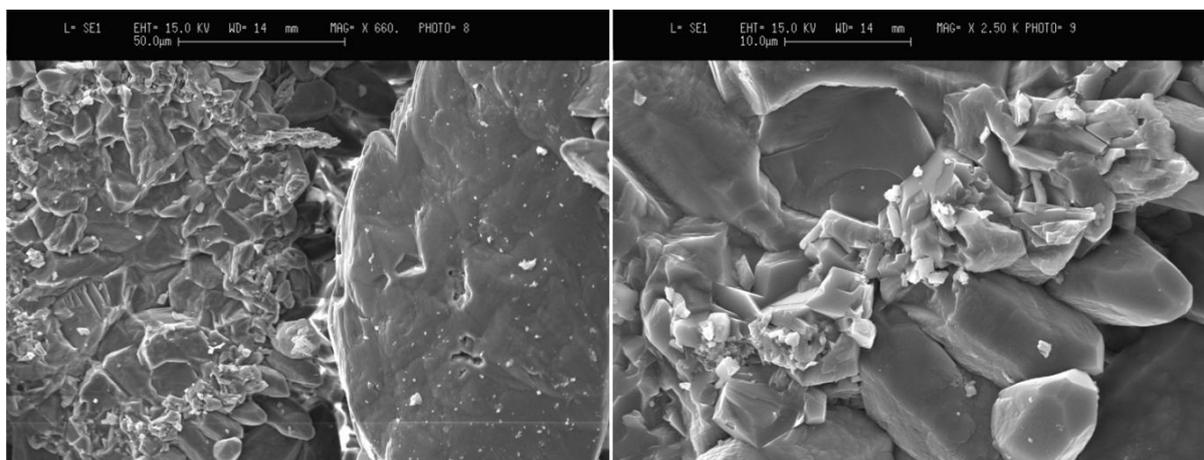
(b) Echantillon Pléistocène T4-11 très altéré. Trabécule totalement calcitisé.



(c) Echantillon Pléistocène T4-11. Vue globale d'une zone où le squelette est entièrement calcitisé. La porosité inter-squelettique est quasiment cimentée par des cristaux sparitiques de calcite LMC.

(d) Echantillon T4-11. Vue d'une calcitisation intense. Au centre, une trabécule calcitisé avec de part et d'autre, deux cristaux énormes de calcite dans les pores endothécaux inter-squelettiques.

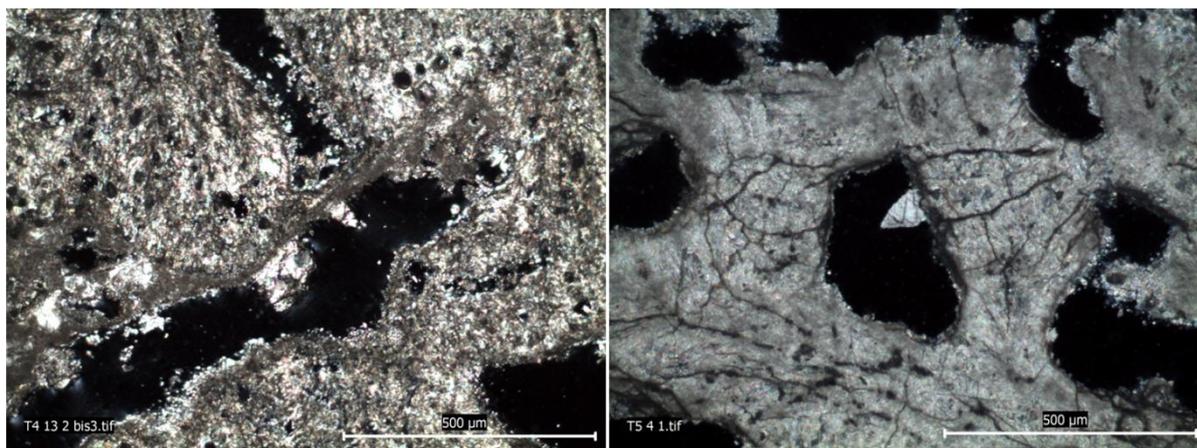
Figure 3.27: Calcitisation en zone météorique (microscopie électronique)



(a) Echantillon Pléistocène T4-11. Zoom sur la figure précédente (d). On distingue clairement l'interface entre la calcite secondaire intra-squelettique et un ciment de calcite inter-squelettique.

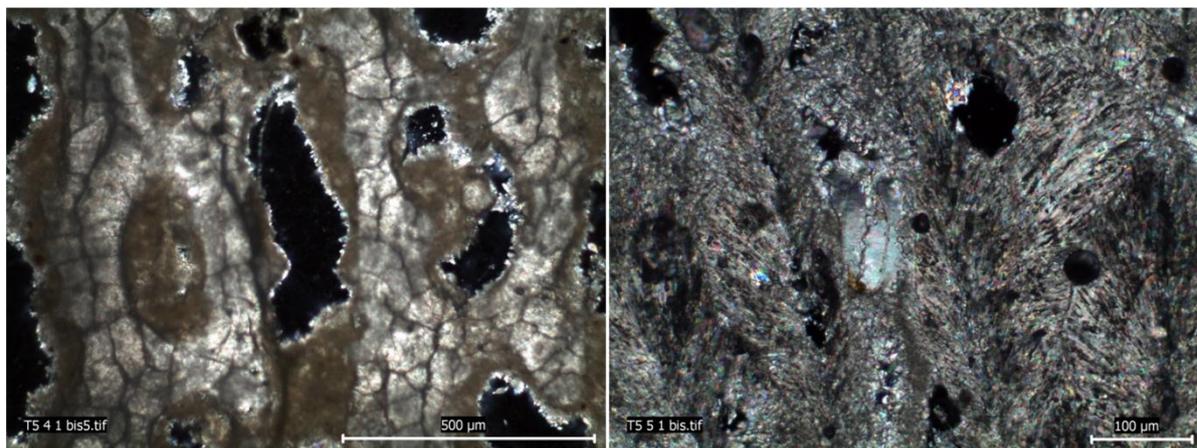
(b) Autre zoom de la figure précédente (d). A gauche, de la calcite en remplacement de l'aragonite originelle. La limite du squelette initial est marquée par une enveloppe micritique. A droite, un ciment de calcite inter-squelettique a priori différent de celui qui colmate l'essentiel de la porosité inter-squelettique.

Figure 3.28: Calcitisation en zone météorique (Zoom sur la Fig. 3.27d)



(a) Echantillon Pléistocène T4-13 très altéré. Le squelette est en très mauvais état de conservation. En bordure de porosité, on voit bien une croûte de calcite-Mg micritique sur laquelle quelques gros cristaux de calcite ont précipité (enchaînement aragonite primaire altérée – croûte de micrite – calcite).

(b) Echantillon Pléistocène T5-4. Sur ce cliché, le squelette est localement plutôt bien préservé (malgré quelques perforations). De la calcite a tendance à border la porosité. On remarque la présence d'un gros scalénoèdre, dit « dent de chien », qui est une des morphologie caractéristique des cristaux de calcite LMC.



(c) Echantillon Pléistocène T5-4. Le squelette d'aragonite est moins bien conservé que sur la vue b. On voit de la calcite-Mg micritique en encroûtement (elle comble parfois complètement les pores). Sur cette croûte de micrite, des petits cristaux de calcite LMC ont précipité.

(d) Echantillon Pléistocène T5-5. Le squelette est très altéré. La dissolution donne un aspect « de sapin » où l'aragonite primaire montre une extinction roulante. Au centre de l'image, on remarque un gros cristal de calcite LMC maclé qui a précipité dans la porosité secondaire intra-squelettique.

Figure 3.29: Ciments de calcite LMC en zone météorique - Apparence en microscopie optique – Tous les clichés sont en lumière naturelle polarisée analysée (LNPA).

En effet, lorsque le point de saturation est atteint dans la zone phréatique (eau douce saturée / CaCO_3), des cristaux de calcite équants vont rapidement précipiter en tant que ciment à la surface du squelette. Là où la circulation est active (partie haute de la zone phréatique), le renouvellement de l'apport additionnel en CaCO_3 via l'écoulement d'eau douce saturée peut conduire à une cimentation importante et rapide (Longman, 1980). Ces cristaux de calcite se développent indifféremment sur l'aragonite (Fig. 3.24), la calcite-Mg (Fig. 3.25) ou les ciments précoces (Fig. 3.26) (James & Choquette, 1984). L'étape suivante consiste en

l'altération des composantes faites de calcite-Mg par dissolution de cette dernière et reprécipitation de calcite à une échelle fine (Oti & Muller, 1985). Ensuite, l'aragonite va se dissoudre (Figs. 3.22 et 3.23) ou bien se transformer en calcite à travers un front d'altération : de nombreuses études comme Pittman (1974), révèlent en effet que les eaux douces circulant dans les sédiments marins peuvent être simultanément sous saturées par rapport à l'aragonite et sur saturées par rapport à la calcite faiblement magnésienne (LMC). Le phénomène de dissolution de l'aragonite et de (re) précipitation de LMC est donc une réponse fréquente à l'action de l'eau douce dans la zone phréatique (Webb et al., 2009). Dès 1980, Longman suggère que, théoriquement, on doit pouvoir avancer que dans la zone phréatique active, la dissolution / précipitation est responsable des mosaïques de cristaux équants de calcite LMC très souvent observées en remplacement de « grains » d'aragonite originaux. (Longman, 1980) ajoute que ce même processus dans la zone stagnante préservera un certain nombre de caractéristiques / reliques des grains aragonitiques lié au mouvement plus lent, voire nul, de l'eau douce qui n'autorise la dissolution / précipitation qu'au travers d'un front très étroit sans création de vides significatifs intermédiaires (néomorphisme). Ce point de vue est par exemple largement illustré et argumenté par Rabier et al. (2008) qui discutent le néomorphisme (dissolution / re précipitation « concomitante ») et la notion de cimentation (précipitation à partir de l'eau douce) en fonction du régime d'écoulement et de la microstructure du corail.

Les Figs. 3.27 et 3.28 obtenues par microscopie électronique illustrent la transformation de l'aragonite squelettique en calcite et le colmatage de la porosité inter-squelettique par une calcite LMC d'origine météorique. Alors que la figure 3.29 illustre différente forme de cristaux de LMC à la lumière (analysée polarisée) d'un microscope optique.

Ajoutons ici que sous la zone active, la zone stagnante (caractérisée par une eau à l'équilibre qui a précipité son excès de CaCO_3) est le siège d'une cimentation discrète par rapport à la situation dans la zone active. Cette cimentation prend la forme d'une fine couche isopaque de calcite équante. Le néomorphisme peut par contre être très important dans la zone stagnante.

3.2.4 La diagenèse dans la zone de mélange

Entre la zone marine et la zone météorique phréatique (Fig. 3.21), on distingue une zone intermédiaire où la porosité est saturée par un mélange d'eau douce et d'eau de mer. La diagenèse de la zone de mélange n'est pas la mieux connue (James & Choquette, 1984). On pourra notamment se référer à Land (1973a, b). De manière générale, la cimentation y est rare. Melim et al. (2002) rapportent qu'on peut y observer de la dissolution qui reste toutefois mineure car ces eaux tendent à être saturées / CaCO_3 . D'autres auteurs comme Vollbrecht (1990) ou encore Buchbinder & Friedman (1980) rapportent que la dissolution peut être importante.

On peut y observer un phénomène (mineur) de dolomitisation (Badiozamani, 1973; Morrow, 1982a, b) nécessitant cependant une zone de mélange avec une bonne circulation (Longman, 1980).

On peut y voir aussi une cimentation discrète de calcite (micritique) ou en lamelles, un néomorphisme mineur d'aragonite en calcite, un lessivage de l'aragonite et enfin un néomorphisme de calcite-Mg en calcite (Longman, 1980).

3.2.5 Un faciès non identifié :

Au cours de l'analyse pétrographique de mes échantillons, j'ai rencontré, et illustré de façon aussi exhaustive que possible, la signature diagénétique caractéristique de différents environnements de transformation.

Seul un faciès rencontré n'a pas pu être expliqué. J'en donne ici (Fig. 3.30) une illustration afin d'être le plus complet possible. On précisera que j'ai pris contact avec Helen McGregor (Australian National University) pour tenter d'avoir une explication, mais elle non plus n'avait pas encore rencontré ce faciès.

Une piste a été donnée par Lucien Montaggioni : il pourrait s'agir soit d'un recouvrement par une algue calcifiante (il faudrait vérifier la présence ou non de structures cellulaires en coupe), soit d'un film cyanobactérien de type stromatolithe (il faudrait vérifier la présence effective de microstructures superficielles en forme de dôme). Ces observations restant mineures dans mes observations, cette question bien qu'intéressante, reste ici anecdotique.

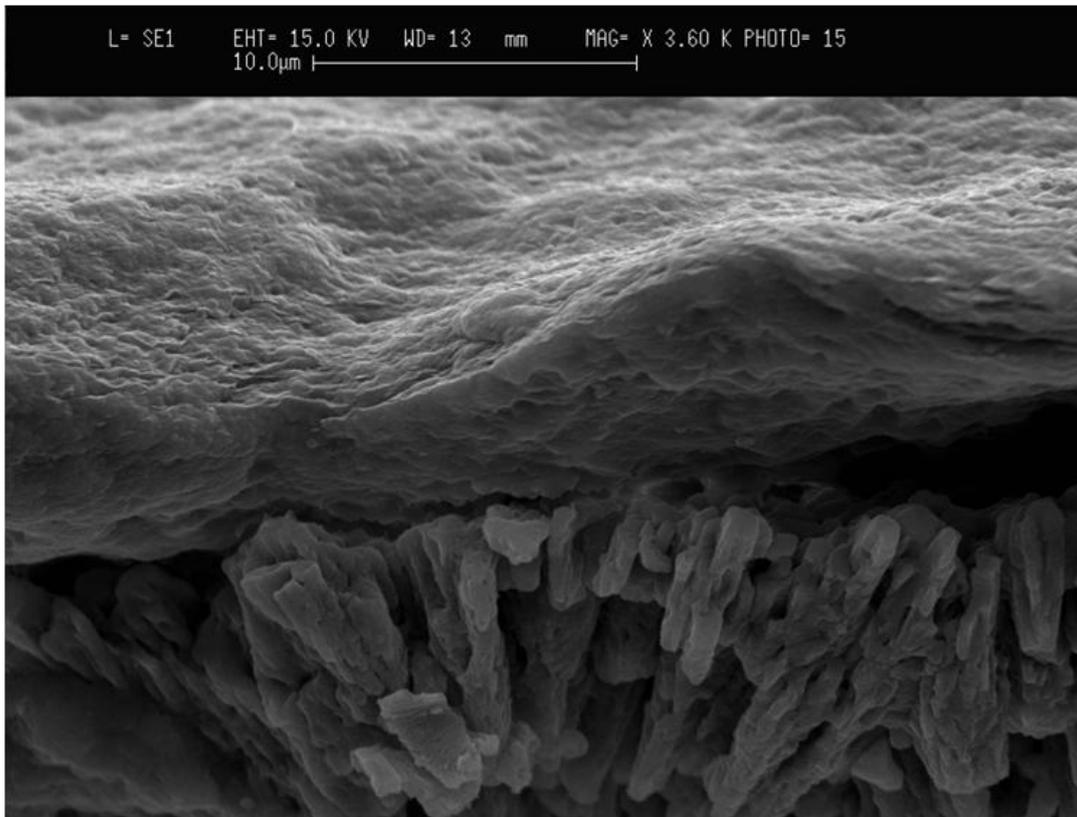


Figure 3.30: Échantillon Pléistocène T3-9. Plaquage de ciment isopaque, xénomorphe, présent dans plusieurs de nos échantillons (carottes C, T3 et T4) et pour lequel nous n'avons pas d'explication. On peut penser / avancer qu'il doit s'agir de calcite. Peut être sommes nous en présence d'un biofilm fossilisé ?

3.2.6 Synthèse

Dans ce chapitre 3, nous avons pu observer aussi exhaustivement que possible les modifications diagénétiques susceptibles d'apparaître dans les coraux Scléactiniaires du genre *Porites spp.* d'âge Holocène à Pléistocène des deux sites de prélèvement. On donne tout d'abord ci-dessous un court résumé de l'ensemble de figures diagénétiques.

3.2.6.1 Etat de l'art

Les sédiments carbonatés qui se sont déposés en eau peu profonde sont d'abord sujets à une diagenèse précoce dont la principale caractéristique est la présence de macro-perforations (liées à l'action d'éponges marines) et de micro-perforations / protubérances (liées notamment aux algues vertes). La diagenèse précoce se manifeste aussi par des ciments d'aragonite secondaire aciculaire et/ou de calcite-Mg (mais ce dernier ciment n'a pas été identifié dans nos échantillons modernes).

La diagenèse marine en eau peu profonde (< 100 m) est caractérisée par l'apparition de ciments de calcite-Mg micritique et/ou d'aragonite secondaire aciculaire syntaxiale.

La diagenèse météorique vadose est dominée par la dissolution. L'aragonite est préférentiellement dissoute. La calcitisation (dans la zone capillaire) reste de notre point de vue, par rapport aux examens de nos échantillons, un phénomène relativement discret comparé à la situation en zone phréatique.

La diagenèse météorique phréatique est caractérisée par des figures de dissolution tout à faits similaires à celles observées dans la zone vadose. L'autre caractéristique majeure de la diagenèse météorique phréatique est la calcitisation des échantillons au détriment de l'aragonite primaire et/ou de la porosité primaire intersquelettique. La calcitisation a trois expressions principales dépendant du degré d'ouverture / fermeture du système et du régime d'écoulement, à l'échelle locale (Rabier et al., 2008) mais aussi à l'échelle globale (Longman, 1980) :

1. Mosaïque contrôlée par la microstructure (Hendry et al., 1995; Maliva & Dickson, 2000) appelée aussi « fabric selective mosaic » par Pingitore (1976) dans laquelle on retrouve des reliques du squelette initial comme de la matière organique ou encore des traces de l'enveloppe initiale du squelette (peut être préservée par une micritisation algale antérieure) ;
2. Mosaïque indépendante de la microstructure avec préservation de reliques du squelette initial (matière organique) ou « cross cutting mosaic » de Pingitore (1976) ;
3. Mosaïque indépendante de la microstructure sans aucune préservation de reliques du squelette initial.

On pourra se référer par exemple à Rabier et al. (2008) pour plus de détails sur ces trois genres de mosaïques. Ajoutons ici que dans les trois cas, si cimentation il y a, c'est essentiellement sous forme de cristaux équants de calcite sparitique.

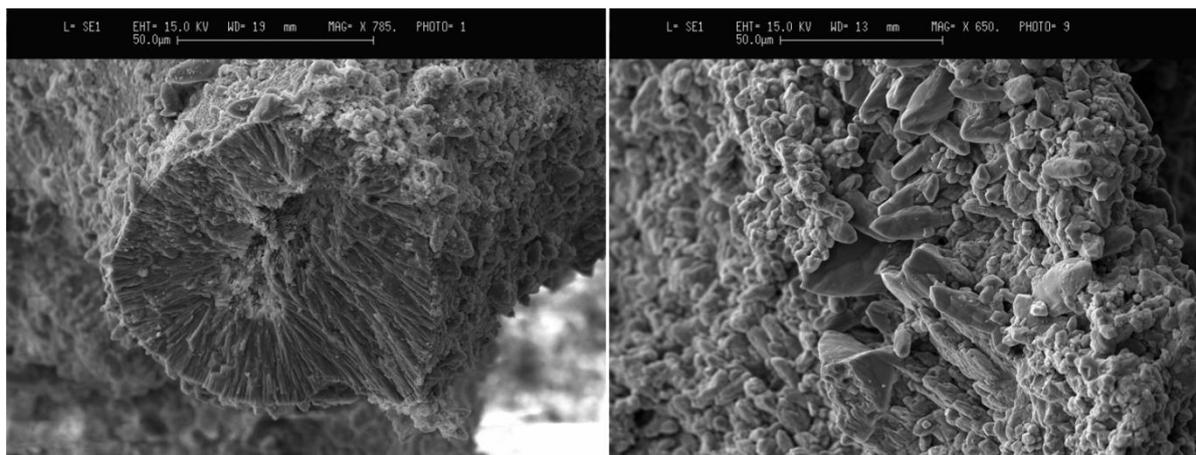
Enfin, la diagenèse dans la zone de mélange est caractérisée par une cimentation (calcite micritique) peu marquée. Le néomorphisme est lui aussi peu marqué, qu'il concerne la transformation aragonite / calcite ou la transformation calcite-Mg / calcite.

3.2.6.2 Bilan des observations

L'un des objectifs de l'analyse pétrographique de ce chapitre est de sélectionner un nombre d'échantillons limité (voir Sect. 2.8) sur lesquels je me concentrerais dans les chapitres 4 et 5. Les trois échantillons modernes prélevés *in vivo* dans le lagon de la côte sud-ouest de la Nouvelle Calédonie présentent les mêmes traces discrètes d'une diagenèse précoce et je conserve pour la suite du travail l'échantillon NC94 en tant que référence.

Globalement, mes **échantillons d'âge Holocène prélevés sur le site de l'IRD** de Nouméa sont tous très bien conservés. L'analyse pétrographique est à la fois cohérente et complémentaire avec l'analyse cristalline qualitative par DRX (Sect. 2.4.1 et annexe C). L'analyse pétrographique confirme la présence discrète d'un ciment de calcite-Mg micritique avérée aussi dans certains échantillons par DRX. De façon complémentaire à l'analyse DRX, elle montre la présence discrète de ciments syntaxiaux d'aragonite secondaire aciculaire, l'existence d'une dissolution modérée des aiguilles d'aragonite primaires (golfs de dissolution à la pointe des baguettes) ainsi que la présence de micro-perforation, de tubes bioconstruits (brucite) et de protubérances (diagenèse précoce). Ces échantillons qui baignent a priori dans une eau saumâtre depuis au minimum la création de Nouméa ont donc été très peu affectés par la diagenèse dans la zone de mélange. Dans ces échantillons, l'absence de calcite faiblement magnésienne à laquelle on pouvait s'attendre en réponse à l'influence espérée de la nappe phréatique (située à 2 mètres de profondeur sous le centre de l'IRD) est pour moi une déconvenue. Je conserve ici l'échantillon 3A1 qui sera comparé à l'échantillon de référence NC94 dans le chapitre 4.

Les **échantillons d'âge Pléistocène de la carotte T3** forée sur l'îlot Ténia (voir Sect. 1.3.2.2) présentent une altération assez systématique. Ces fossiles, prélevés entre 22.5 et 44.7 mètres de profondeur (la référence est le haut de la carotte), montrent tous de nombreuses perforations et un squelette d'aragonite primaire qui a été le siège d'une dissolution intense. Du point de vue des ciments, on trouve de la calcite-Mg micritique en croûte autour du squelette, mais aussi dans le squelette en remplissage d'une porosité secondaire générée par une phase de dissolution intense. On note aussi la présence d'aragonite secondaire. Dans ces échantillons mal préservés, on trouve tout au plus quelques cristaux de calcite faiblement magnésienne discrets sur la paroi du squelette (Fig. 3.31a) ou dans la porosité secondaire intra-squelettique (Fig. 3.31b). Je conserve l'échantillon T3-9 qui contient, peut être, un peu plus de ciments de calcite (plutôt intra-squelettiques) que les autres échantillons de la carotte T3.

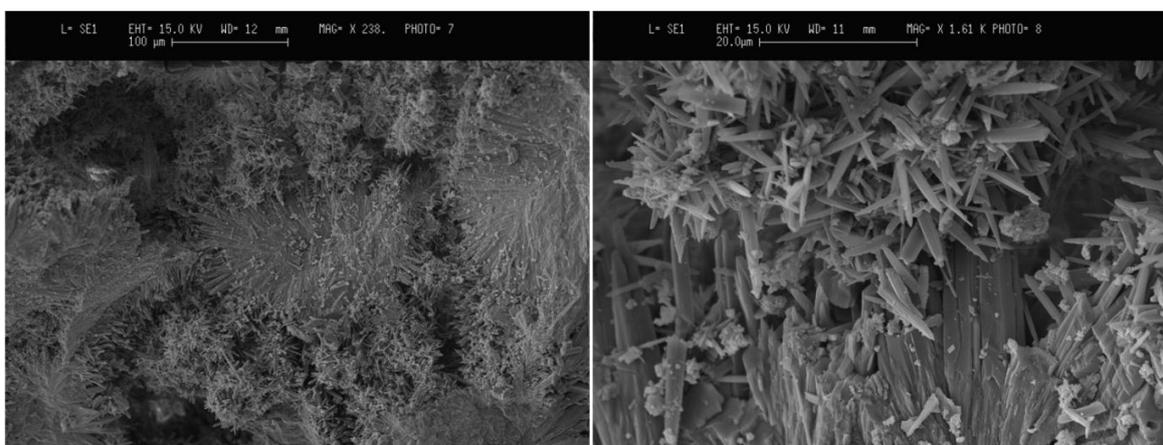


(a) Echantillon Pléistocène T3-4. Quelques cristaux de calcite LMC sur les parois.

(b) Echantillon Pléistocène T3-9. Cristaux de calcite LMC dans la porosité secondaire du squelette très altéré par la dissolution.

Figure 3.31: Ciments de calcite LMC dans la carotte T3

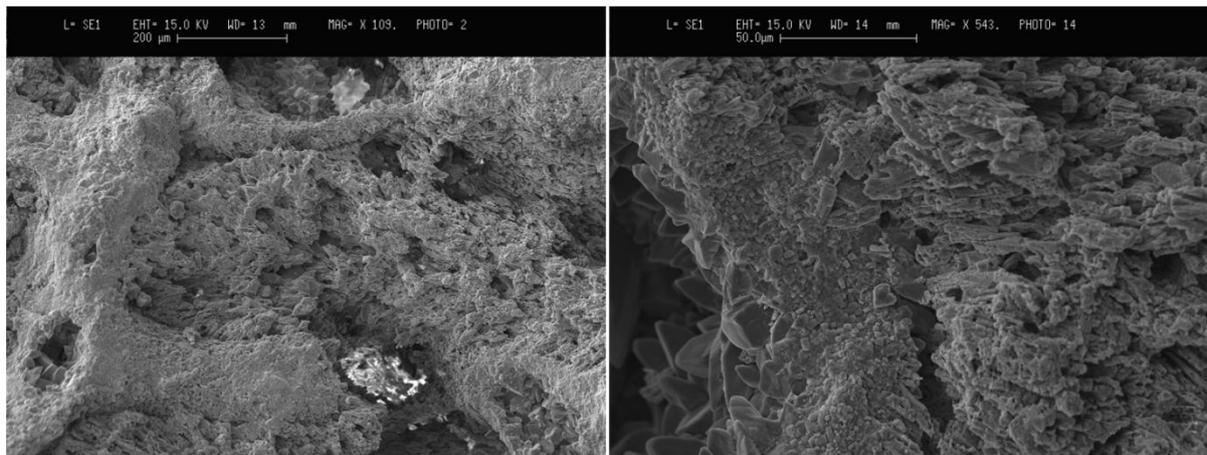
Les fossiles prélevés dans la partie haute de la **carotte T4** (entre 10.3 et 19.5 mètres de profondeur) présentent un squelette d'aragonite primaire modérément à fortement dissous et des ciments diagénétiques marins comme de l'aragonite secondaire (aciculaire ou en pelote) et de la calcite-Mg micritique sur les parois du squelette, mais également en colmatage des pores inter-squelettiques (Fig. 3.32). En dépit d'une émergence d'environ 100 000 ans, on ne note quasiment pas de trace de ciments de calcite faiblement magnésienne dans cette partie de la carotte. Je conserve pour la suite l'échantillon T4-8 prélevé à 19.5 mètres. Cet échantillon relativement bien préservé est de très loin le moins altéré de la partie haute de la carotte : on y trouve quand même de l'aragonite secondaire et on y suspecte la présence de quelques cristaux de calcite. A l'opposé, les fossiles pris plus bas dans la carotte T4 (entre 44 et 45 mètres) présentent tous un degré de calcitisation très avancé. Nous conservons l'échantillon T4-12 prélevé à 44.5 mètres (Fig. 3.33) où la cimentation par de la calcite météorique concerne essentiellement les pores inter-squelettiques. Le squelette d'aragonite primaire est très dissous.



(a) Echantillon Pléistocène T4-5. La porosité inter-squelettique commence à se faire remplir par de l'aragonite secondaire en pelote.

(b) Zoom sur a.

Figure 3.32: Exemple de signature de la diagenèse marine qui prévaut dans la partie haute de la carotte T4

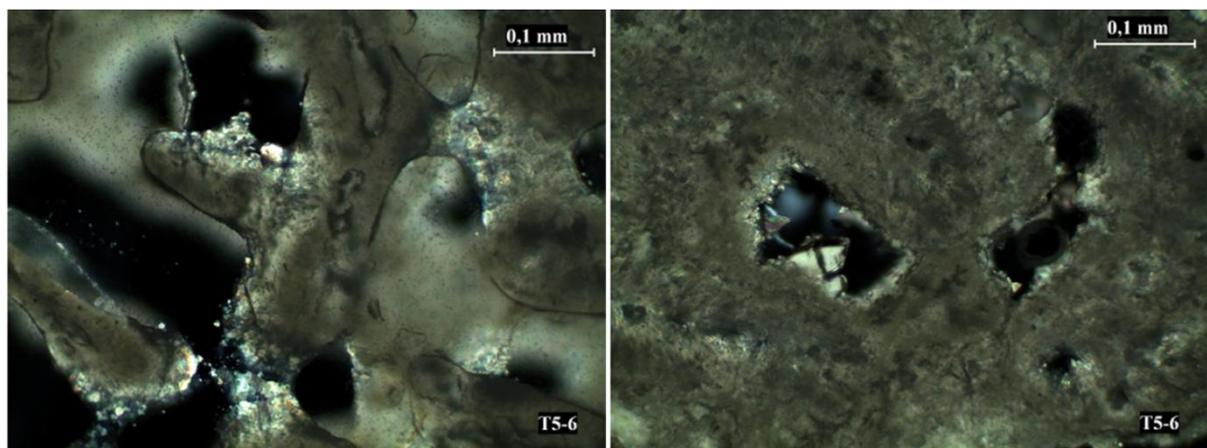


(a) Echantillon Pléistocène T4-12. L'aragonite primaire du squelette est très dissoute. Le colmatage par de la calcite faiblement magnésienne apparaît en relief positif.

(b) Echantillon Pléistocène T4-12. Succession de trois faciès. De droite à gauche, aragonite primaire très dissoute, une croûte de calcite-Mg micritique très épaisse et cristaux sparitiques de calcite colmatant la porosité inter-squelettique.

Figure 3.33: Illustration du processus de calcitisation observé entre 44 et 45 mètres dans la carotte T4

Entre 33.9 et 36.5 mètres de profondeur, **les fossiles de la carotte T5** montrent une calcitisation plus modérée que dans les échantillons prélevés entre 44 et 45 mètres dans la carotte T4. Je conserve ici l'échantillon T5-6 qui inclut les traces caractéristiques d'une diagenèse marine (ciments de calcite-Mg en croûte et en remplissage aragonite secondaire) mais aussi l'empreinte discrète d'une diagenèse météorique : squelette d'aragonite primaire dissous et calcitisation discrète squelettique et inter-squelettique (Fig. 3.34).



(a) Calcitisation modérée. De la calcite sparitique remplace localement l'aragonite primaire du squelette. Présence de quelques cristaux en bordure de porosité également.

(b) Gros cristal maclé de calcite dans la porosité inter-squelettique.

Figure 3.34: Échantillon Pléistocène T5-6 prélevé à 63.5 mètres de profondeur (carotte T5). Clichés en LNPA.

3.2.6.3 Tableau récapitulatifs des figures diagénétiques

Afin d'identifier rapidement un ciment, je propose ici deux tableaux synthétisant tous les produits de la diagenèse que j'ai pu observer dans mes échantillons. Le premier tableau (3.1) compile les ciments et précipités minéraux alors que le deuxième tableau (3.2) compile l'impact des micro-organismes que j'ai rencontré lors de mes séances d'observations au MEB et microscope optique.

Environnement	Ciment / précipité	Caractéristiques des cristaux	Contenu géochimique par rapport à l'aragonite primaire	Dissolution de
MARIN (action eau de mer)	Action des micro-organismes (voir tableau suivant et figures 3.4 à 3.10)		Moins de [Sr] ; plus de [Mg]	Calcite faiblement magnésienne (LMC)
	Calcite magnésienne (HMC) (figures 3.12 à 3.16)	Micritique (triangulaire, quelques μm)		
Fibreuse (environ 10 μm)				
Lamellaire (plans quasi millimétriques)				
Spartique (cristaux mesurant plus de 10 μm)				
Aragonite secondaire (figures 3.11 ; 3.17 à 3.20 ; 3.32)	Péloïdale (agrégat de micrite, jusqu'à 100 μm)	Aciculaire ou syntaxiale (aiguilles de 30 à 80 μm)	Botryoïde (forme arrondie d'une dizaine de μm)	
METEORIQUE (action eau douce)	Calcite faiblement magnésienne (LMC) (figures 3.24 à 3.29 ; 3.31 ; 3.33 et 3.34)	Scalénoèdre (ou dent de chien, cristaux de 5 à 100 μm)	Moins de [Sr] ; plus de [Mg]	Aragonite et Calcite magnésienne (HMC) (figures 3.22 et 3.23)
		Ménisque (ressemble à un dissépiement, 10 aine de μm)		
		"Stalagmite" (quelques μm)		
		Enveloppe micritique (agrégats de cristaux de quelques μm)		
		Néomorphisme / transformation de l'aragonite en calcite le long d'un front crayeux		

Tableau 3.1 : Compilation des diverses formes que peuvent prendre les différents ciments diagénétiques dans les coraux (il s'agit ici d'une compilation de ce que j'ai pu observer dans mes échantillons) avec leurs caractéristiques. Les trois cases grisées correspondent à la forme la plus classique que j'ai observé dans mes échantillons.

Présence de	Impact	Caractéristiques	Figures
Eponges	Perforations	Squelette siliceux, galeries aux bords en écaille, accumulation de clones à l'entrée des galeries	3.5 à 3.7
Algues vertes	Perforations	Galleries d'une dizaine de μm	3.8 et 3.9
Algues et champignons endolithes	Protubérences	Diverses selon les espèces, ordre de grandeur d'une protubérance : 10 μm	3.10
Vers polychètes	Secrétion de brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)	Tubes de 100 aine de μm constitué de baguettes micrométrique de brucite	3.4

Tableau 3.2 : Compilation des caractéristiques de chaque impact que peut avoir un micro-organisme sur le squelette corallien.

CHAPITRE 4

Échantillons modernes et Holocènes : Reconstitution de la température de surface de l'océan

Je mets ici à profit l'échantillon moderne de référence NC94 et l'échantillon fossile 3A1 d'âge Holocène (très bien préservé) sélectionnés au Chap. 3 pour mettre en œuvre la totalité de la démarche suivie en paléo climatologie tropicale pour remonter à la température de l'océan.

Seule une partie des profils géochimiques mesurés par ICP-MS est présentée dans ce chapitre. On pourra se référer aux annexes G pour un accès à la totalité des profils (bruts et corrigés de la justesse) tirés des différents ratios isotopiques quantifiés par ICP-MS.

4.1 Échantillon moderne (NC94)

4.1.1 Profils géochimiques

Je présente ici l'analyse géochimique par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ou ICPMS pour Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) (voir Sect. 2.6.2) pour l'échantillon moderne NC94. Cet échantillon prélevé in vivo dans le lagon de la côte Sud-ouest de la Nouvelle Calédonie en 1994 par l'IRD présente la trace très discrète d'une diagenèse précoce et joue le rôle d'échantillon de référence. Bien que cet exercice n'apporte rien à la communauté scientifique, il va me permettre (1) de me familiariser avec la signature géochimique d'un corail dans son état initial et (2) de s'assurer que la température de surface de l'océan reconstruite est bien cohérente avec les données disponibles (mesures de température collectées par le thermosalinographe de l'IRD situé près d'Uitoe sur la côte Sud Ouest de Nouvelle Calédonie).

Comme le montre la Fig. 4.1, un transept ICP-MS unique a été effectué sur la tranche N° 2 de l'échantillon (voir Fig. 2.2).



Figure 4.1: Échantillon moderne NC94. Trace des prélèvements à la microperceuse sur la tranche N°2 pour l'analyse ICP-MS. Pour chaque prélèvement, le foret à un diamètre de 1mm. Le transept comprend 60 points de mesure collectés du haut vers le bas de la figure avec un pas d'avancement de 0.6 mm (voir Fig. 2.13). Tous les 20 points, le foret est enfoncé plus profond dans la tranche de corail après prélèvement, d'où les 3 « trous » nettement visibles dont nous verrons plus loin l'utilité.

On s'intéresse ci-dessous aux ratios $\frac{Sr}{Ca}$, $\frac{Mg}{Ca}$ et $\frac{U}{Ca}$ qui sont couramment utilisés pour remonter aux variables environnementales et en particulier à la température de surface de l'océan (ou SST pour Sea Surface Temperature).

Les Figs. 4.2 et 4.3 présentent le proxy $\frac{Sr}{Ca}$ (mmol/mol) obtenu à partir de la quantification des ratios isotopiques $\frac{86Sr}{42Ca}$, $\frac{86Sr}{43Ca}$, $\frac{88Sr}{42Ca}$ et $\frac{88Sr}{43Ca}$. Je ne reviens pas sur la quantification (passage d'un nombre de coups à une valeur en mg/L pour un isotope donné) qui a été présentée dans la Sect. 2.6.2. On pourra aussi se référer à LeCorneec & Corrège (1997) pour plus d'information.

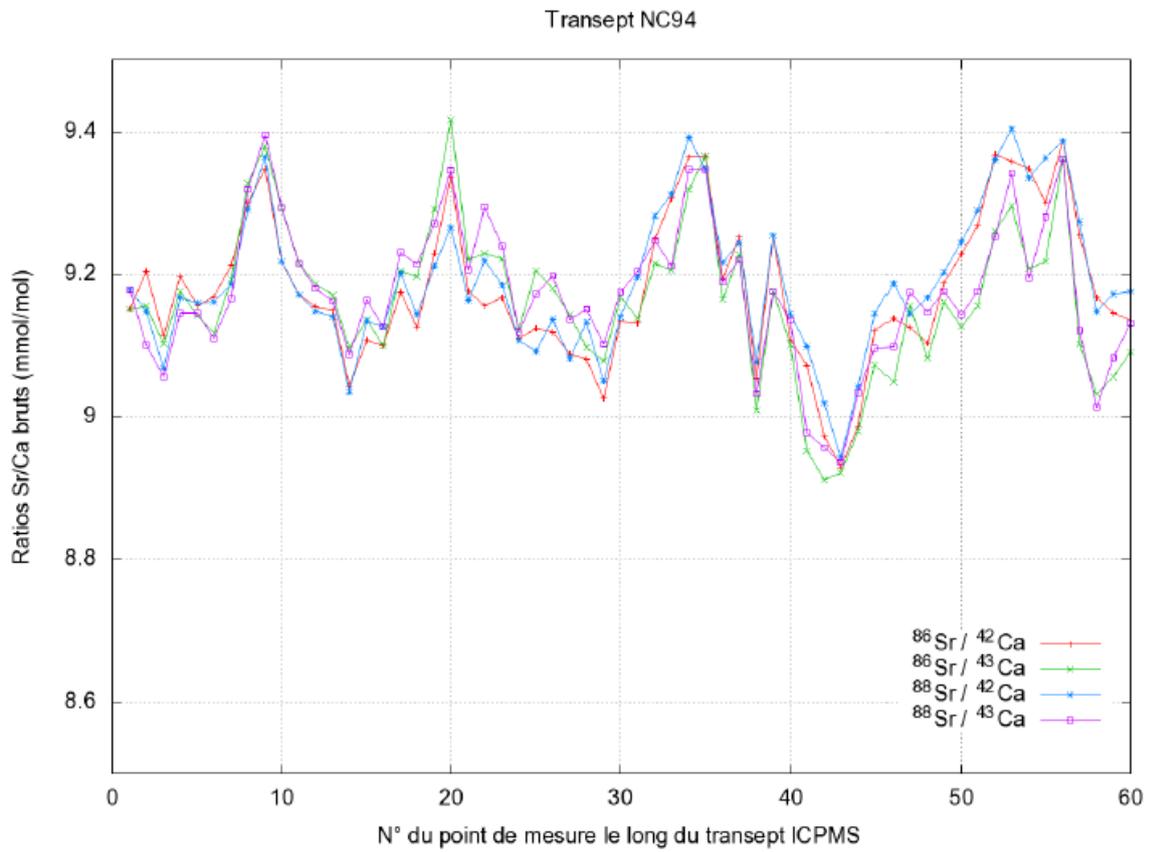


Figure 4.2: Ratios $\frac{Sr}{Ca}$ bruts obtenus par ICP-MS à partir de différents rapports isotopiques.

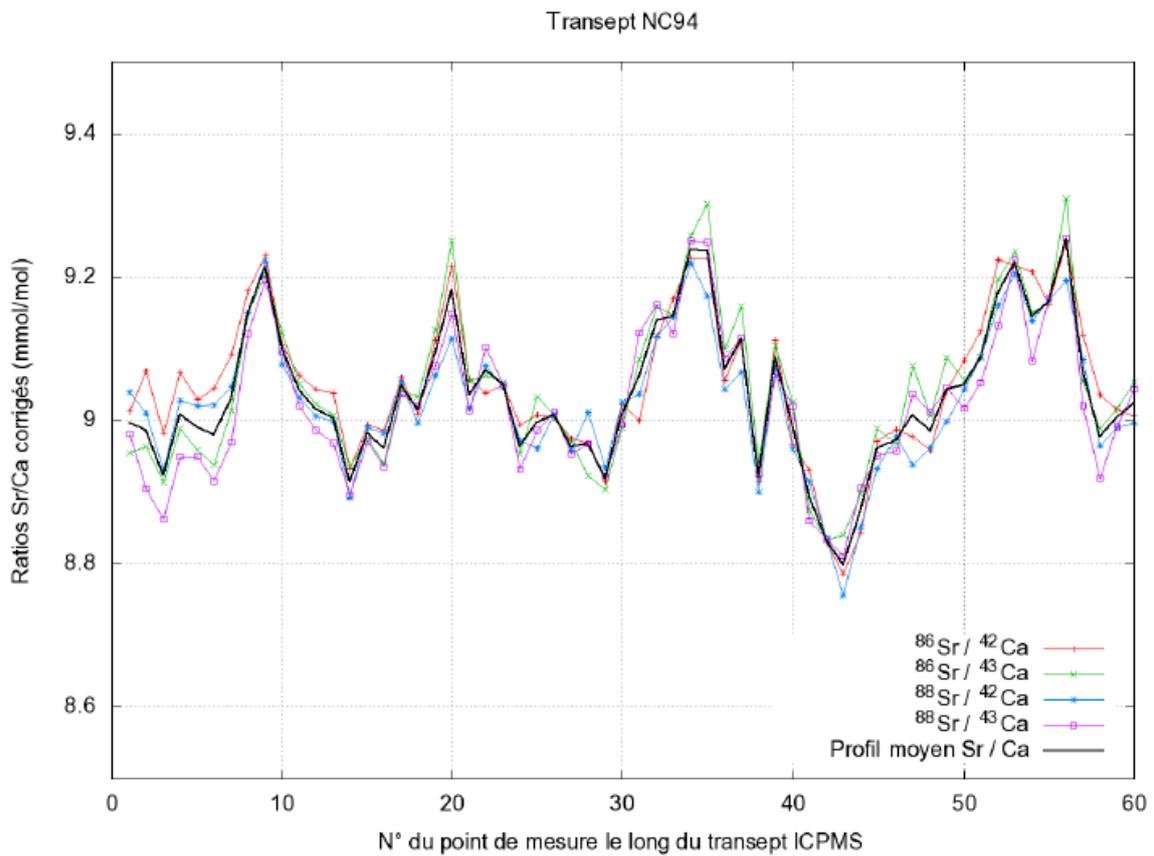


Figure 4.3: Ratios $\frac{Sr}{Ca}$ après correction de la justesse (LeCorneec & Corrège, 1997).

La Fig. 4.2 présente les données brutes et la Fig.4.3 les données corrigées de la justesse (nous revenons sur cette notion plus bas). Au cours de ce chapitre et du suivant, j'utiliserais de nombreuses figures du même type. Aussi convient-il ici de s'arrêter un moment sur ce premier exemple :

Précisons d'abord qu'au centre IRD de Bondy, où j'ai effectué avec l'aide de Florence Le Cornec mes mesures ICP-MS, les profils géochimiques bruts (Fig. 4.2) et corrigés (Fig. 4.3) sont construits de façon semi-automatique / manuelle sous EXCEL dans un environnement Windows. Ce travail est long, voire laborieux. Avec l'aide de Yannick Anguy, nous avons ainsi développé un ensemble de programmes numériques (en Fortran 90/95 et dans l'environnement Linux) qui automatise entièrement l'ensemble des opérations / manipulations conduisant (1) aux profils géochimiques illustrés sur les Figs. 4.2 et 4.3 et (2) à l'estimation de la précision et de l'exactitude des profils. Le gain de temps permis par cette automatisation est considérable.

Concernant la précision, rappelons que pour chaque échantillon / prélèvement pris le long du transept, la concentration (mg/L) en Sr (ou Ca) est estimée comme la moyenne de 3 répliques de l'échantillon (voir Sect. 2.6.2) (Pour chaque réplique, la concentration en Sr ou Ca est elle-même le résultat d'une moyenne sur 100 scans élémentaires (250 scans pour U). En moyennant les résultats de 3 répliques, on approche ainsi la teneur en Sr ou Ca via la moyenne de la distribution d'échantillonnage de la moyenne). L'erreur relative sur cette moyenne est fournie par l'écart type relatif (normalisé par la moyenne) associé aux trois répliques (La précision est donc fournie par l'écart type de la distribution d'échantillonnage de la moyenne). Pour chaque échantillon / prélèvement, la précision sur le ratio $\frac{Sr}{Ca}$ est obtenue en propageant les erreurs relatives sur Sr et Ca. On choisit ici de caractériser chaque profil par la moyenne des erreurs relatives sur l'ensemble des points du profil. Dans l'exemple de la Fig. 4.2, on obtient des incertitudes relatives moyennes sur $\frac{Sr}{Ca}$ de $\pm 0.9\%$, $\pm 1.03\%$, $\pm 0.88\%$ et $\pm 1.01\%$ pour les profils tirés des ratios isotopiques $\frac{86Sr}{42Ca}$, $\frac{86Sr}{43Ca}$, $\frac{88Sr}{42Ca}$ et $\frac{88Sr}{43Ca}$. Cette précision plutôt décevante reflète en partie le nombre limité de répliques utilisées. Taylor (2001) souligne en effet que 3 répliques est le minimum et que, si l'on a du temps et de l'argent, la mesure de répliques additionnelles améliore l'exactitude de la moyenne et diminue la déviation standard (erreur assortie à la moyenne).

La précision est également quantifiée à plus long-terme. On parle alors de reproductibilité (LeCornec & Corrège, 1997; Taylor, 2001). La notion de reproductibilité inclut l'instabilité liée à la dérive de l'appareil (Taylor, 2001) et est calculée avant la correction de la justesse discutée plus bas. Rappelons que le protocole de mesure adopté prévoit l'inclusion et l'analyse d'échantillons standards dont la composition est parfaitement connue. Deux coraux de référence sont ainsi analysés après avoir été mis en solution dans des conditions strictement identiques à celles adoptées pour mettre en solution nos échantillons : le corail « JCP-1 » (Okai et al., 2001, 2004; Inoue et al., 2004; Watanabe & Nakai, 2006) et le corail « NC20 » qui est un matériau de référence propre à l'IRD. Sur le passeur, ces échantillons de référence encadrent des séries de 10 ou 15 échantillons réguliers consécutifs. La reproductibilité est calculée comme l'écart type de la population formée par l'ensemble des mesures $\frac{Sr}{Ca}$ (tirées de la quantification d'un ratio isotopique donné) faites sur le standard JCP-1 au cours de la quinzaine de journées qu'a pris l'acquisition de la totalité de nos données ICP-MS. On obtient

une reproductibilité externe de $\pm 0.67\%$, $\pm 0.77\%$, $\pm 0.66\%$ et $\pm 0.86\%$ pour l'ensemble des valeurs de $\frac{Sr}{Ca}$ issues des quatre ratios de combinaisons isotopiques

L'exactitude est le degré avec lequel on peut estimer la vraie valeur d'un ratio de concentration d'analytes. Le degré d'accord entre le ratio connu dans le standard de référence JCP-1, soit

$\left(\frac{Sr}{Ca}\right)_{JCP-1} = 8,661$ mmol/mol, et le ratio analysé est une mesure de l'exactitude de l'analyse (Taylor, 2001) dite aussi justesse de l'analyse (LeCornec & Corrège, 1997). La correction de la justesse (qui différencie les données brutes de la Fig. 4.2 des données corrigées de la Fig. 4.3) consiste (1) à ramener à sa valeur théorique le ratio $\frac{Sr}{Ca}$ mesuré au cours du temps sur les échantillons de référence JCP-1 (ou NC20) encadrant des séries de 10 à 15 échantillons réguliers (NC94, 3A1...) consécutifs sur le passeur et (2) à appliquer une correction linéaire pondérée par le temps t aux échantillons réguliers analysés entre les échantillons de référence JCP-1. Plus précisément, la correction de justesse consiste à corriger le ratio $\frac{Sr}{Ca}$ d'un échantillon analysé au temps t d'un pourcentage de sa valeur. La correction (%) appliquée est recherchée sous la forme $a - t + b$ où a et b sont déterminés par le système 4.1 :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\frac{Sr}{Ca} |_{JCP-1, \text{théorique}}}{\frac{Sr}{Ca} |_{JCP-1, \text{mesuré à } t_{\text{amont}}} } - 1 \right) \times 100 = a \times t_{\text{amont}} + b \\ \left(\frac{\frac{Sr}{Ca} |_{JCP-1, \text{théorique}}}{\frac{Sr}{Ca} |_{JCP-1, \text{mesuré à } t_{\text{aval}}} } - 1 \right) \times 100 = a \times t_{\text{aval}} + b \end{array} \right. \quad (4.1)$$

où t_{amont} (resp. t_{aval}) est le temps auquel le corail de référence JCP-1 précédant (resp. suivant) les échantillons réguliers sur le passeur est analysé. Les membres de gauche du système 4.1 représentent le degré d'accord (%) entre le ratio connu dans le standard JCP-1, soit $\left(\frac{Sr}{Ca}\right)_{JCP-1} = 8,661$ mmol/mol, et le ratio effectivement mesuré aux temps t_{amont} et t_{aval} . On rappelle que nous avons entièrement automatisé l'application de cette correction avec un programme.

Les Figs. 4.4 et 4.5 présentent le proxy $\frac{Mg}{Ca}$ (mmol/mol) obtenu à partir de la quantification des ratios isotopiques $\frac{24Mg}{42Ca}$, $\frac{24Mg}{43Ca}$, $\frac{25Mg}{42Ca}$ et $\frac{25Mg}{43Ca}$. Les incertitudes relatives moyennes sur $\frac{Mg}{Ca}$ sont de $\pm 1.01\%$, $\pm 1.14\%$, $\pm 0.88\%$ et $\pm 1.01\%$ pour les profils tirés des 4 ratios isotopiques. En terme d'erreur absolue moyenne, il vient ± 0.04 , ± 0.05 , ± 0.04 et ± 0.04 mmol/mol pour les profils issus des ratios isotopiques $\frac{24Mg}{42Ca}$, $\frac{24Mg}{43Ca}$, $\frac{25Mg}{42Ca}$ et $\frac{25Mg}{43Ca}$. On obtient une reproductibilité externe de $\pm 2.75\%$, $\pm 2.74\%$, $\pm 3.25\%$ et $\pm 3.52\%$ pour l'ensemble des valeurs $\frac{Mg}{Ca}$ (standard JCP-1) tirées des ratios $\frac{24Mg}{42Ca}$, $\frac{24Mg}{43Ca}$, $\frac{25Mg}{42Ca}$ et $\frac{25Mg}{43Ca}$ durant une quinzaine de jours d'acquisition.

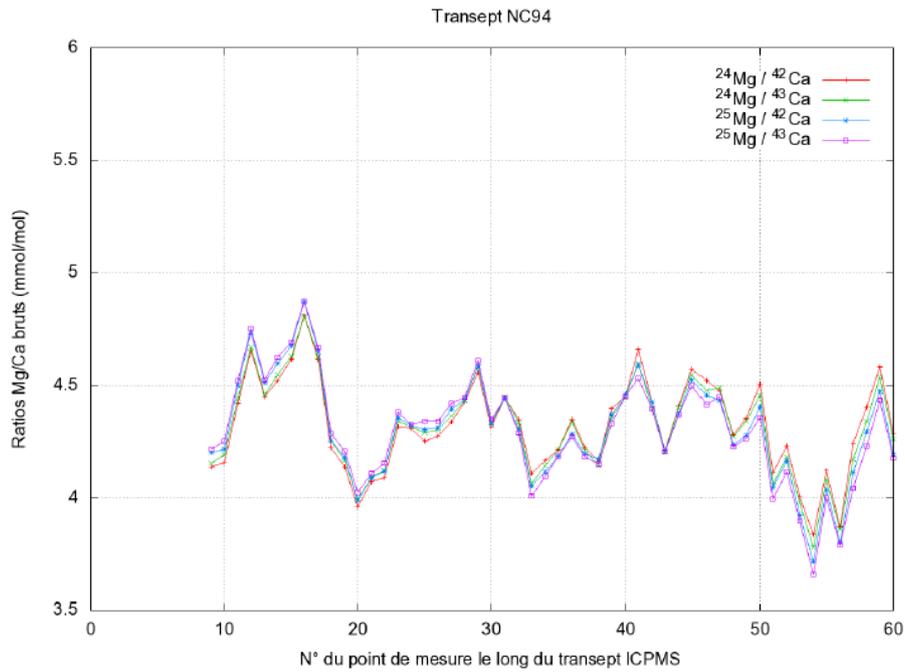


Figure 4.4: Ratios $\frac{Mg}{Ca}$ bruts obtenus par ICP-MS à partir de différents rapports isotopiques.

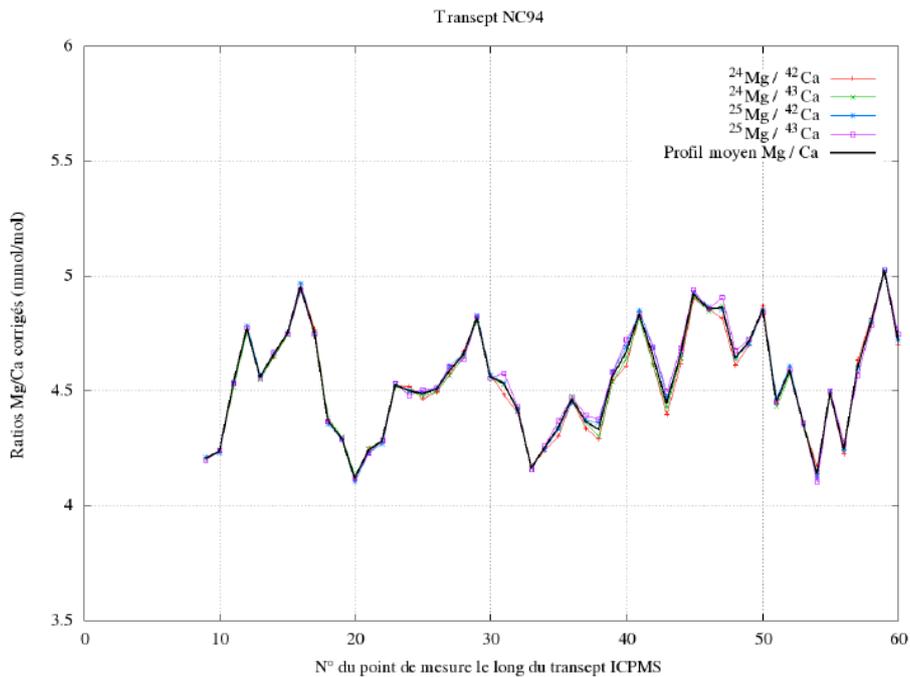


Figure 4.5: Ratios $\frac{Mg}{Ca}$ après correction de la justesse.

Les Figs. 4.6 et 4.7 présentent enfin le proxy $\frac{U}{Ca}$ ($\mu\text{mol/mol}$) obtenu à partir de la quantification des ratios $\frac{238U}{42Ca}$, $\frac{238U}{43Ca}$. Les incertitudes relatives moyennes sur $\frac{U}{Ca}$ sont de $\pm 0.96\%$ et $\pm 1.09\%$ pour les profils tirés des ratios $\frac{238U}{42Ca}$, $\frac{238U}{43Ca}$. En terme d'erreur absolue moyenne, il vient $\pm 0.01 \mu\text{mol/mol}$ pour les profils tirés des ratios isotopiques $\frac{238U}{42Ca}$, $\frac{238U}{43Ca}$. On obtient une reproductibilité externe de $\pm 6.40\%$ et $\pm 5.99\%$ pour l'ensemble des valeurs de $\frac{U}{Ca}$ tirées des ratios $\frac{238U}{42Ca}$, $\frac{238U}{43Ca}$.

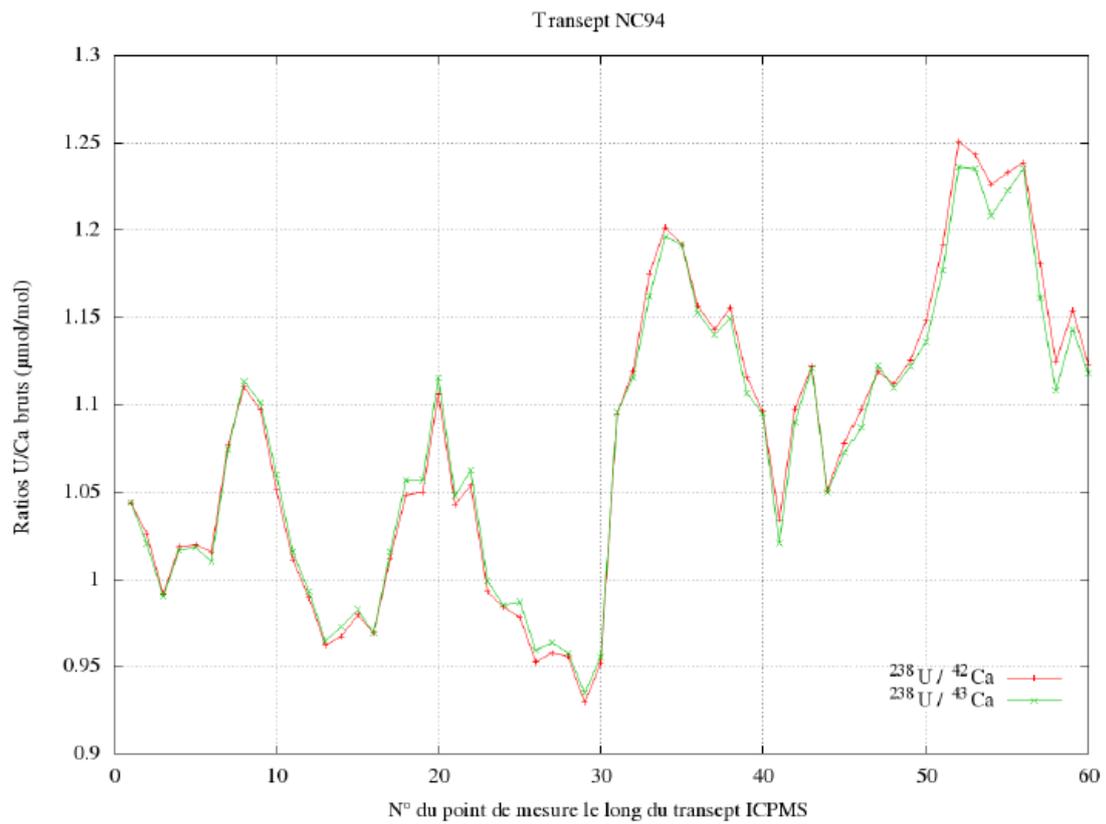


Figure 4.6: Ratios $\frac{U}{Ca}$ bruts obtenus par ICP-MS à partir de différents rapports isotopiques.

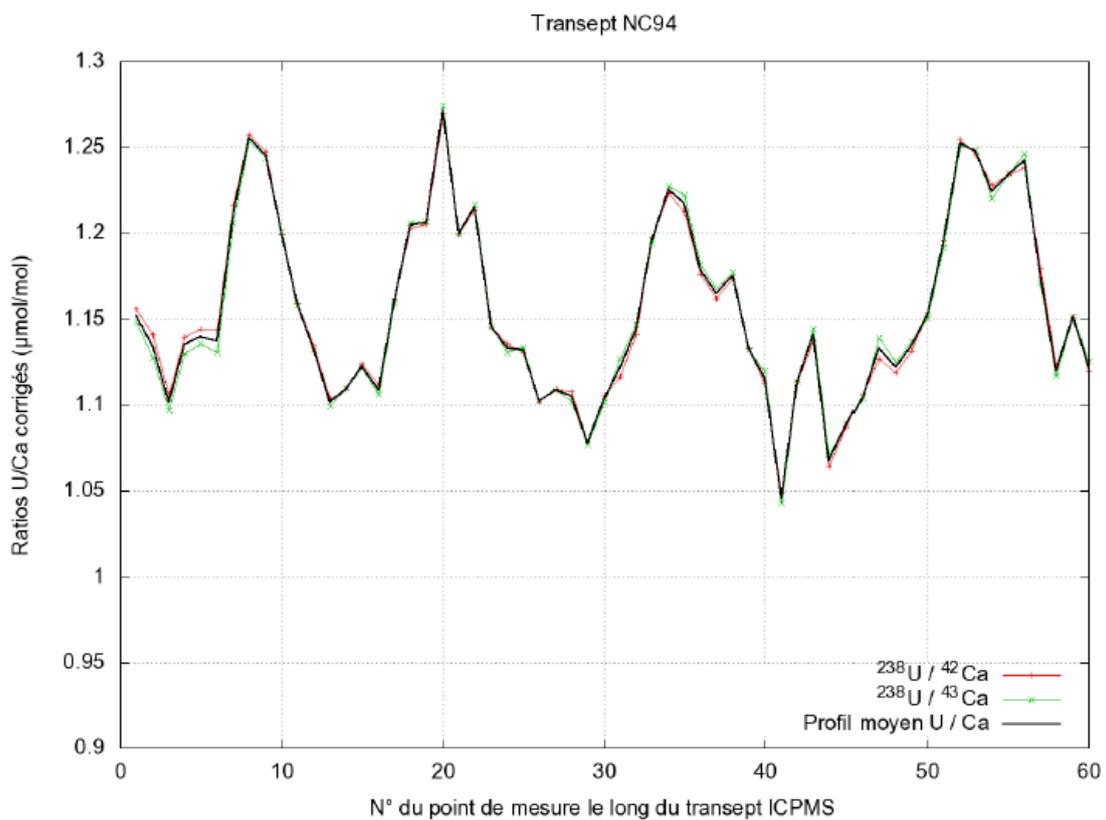


Figure 4.7: Ratios $\frac{U}{Ca}$ après correction de la justesse.

Qu'il s'agisse de $\frac{Sr}{Ca}$ (Fig. 4.3), de $\frac{Mg}{Ca}$ (Fig. 4.5) ou de $\frac{U}{Ca}$ (Fig. 4.7), les écarts entre les profils tirés de différents ratios isotopiques restent inférieurs à la précision de la mesure. Quelque soit le ratio, j'utiliserais donc dans ce qui suit la moyenne des différents profils (courbes en noir sur les Figs. 4.3, 4.5 et 4.7).

Conformément à la signature géochimique que l'on peut attendre d'un corail dans son état initial, on note (1) que les profils $\frac{Sr}{Ca}$ et $\frac{U}{Ca}$ sont très bien corrélés, anti-corrélés avec $\frac{Mg}{Ca}$ et (2) que les trois ratios élémentaires ont une allure cyclée exprimant la succession des sclérobandes annuelles (chaque sclérobande est faite d'un paire de bandes de forte et faible densité représentant une année de croissance du corail ; Knutson et al., 1972 ou encore Barnes & Lough, 1993) que l'on arrive à distinguer à l'œil nu sur le cliché de la Fig. 4.1. On notera que la notion de cycles est toutefois moins nette sur le proxy $\frac{Mg}{Ca}$ dont la fiabilité en tant que traceur de température est remise en question par certains auteurs (Shen et al., 1992; Sinclair et al., 1998; Schrag, 1999; Watanabe et al., 2001; Marshall & McCulloch, 2002; Quinn & Sampson, 2002; Fallon et al., 2003; Mitsuguchi & Matsumoto, 2003; Corrège, 2006)).

4.1.2 Reconstitution de la température de surface de l'océan

Dans ce travail, les calibrations entre un ratio élémentaire et la SST sont pour moi des **données** et ont donc été établies par d'autres. Pour les proxies $\frac{Sr}{Ca}$ et $\frac{U}{Ca}$, j'ai choisi d'utiliser des calibrations basées sur des données de SST mesurées in situ par un thermosalinographe de l'IRD situé près d'Uitoe, sur la côte Sud Ouest de la Nouvelle Calédonie où notre échantillon a été prélevé. La calibration $\frac{Sr}{Ca}$ - SST utilisée (Eq. 4.2) a été établie par Corrège (2006). La calibration $\frac{U}{Ca}$ - SST que j'ai choisie (Eq. 4.3) est due à Ourbak et al. (2006) (voir ci-dessous). Pour le ratio $\frac{Mg}{Ca}$, j'ai fait un choix différent. J'utilise une relation établie par Quinn & Sampson (2002) basée sur des données de température plus globales. Ces données à plus grande échelle sont très bien corrélées aux mesures in situ (Uitoe) et aux données issues de la station offshore d'Amédée (située dans le lagon à environ 40 kms de nos sites d'échantillonnage) (Corrège, 2006).

$$\frac{Sr}{Ca} \text{ (mmol/mol)} = 10,407 - 0,0576 \text{ SST } (^{\circ}\text{C}) \quad (4.2)$$

$$\frac{U}{Ca} \text{ (mmol/mol)} = 1,928 - 0,033 \text{ SST } (^{\circ}\text{C}) \quad (4.3)$$

$$\frac{Mg}{Ca} \text{ (mmol/mol)} = 0,873 + 0,168 \text{ SST } (^{\circ}\text{C}) \quad (4.4)$$

La Fig. 4.8 présente les SSTs reconstruites à l'aide des profils moyens $\frac{Sr}{Ca}$ (Fig. 4.3), $\frac{Mg}{Ca}$ (Fig. 4.4) et $\frac{U}{Ca}$ (Fig. 4.7) à l'aide des droites de calibrations 4.2 à 4.4.

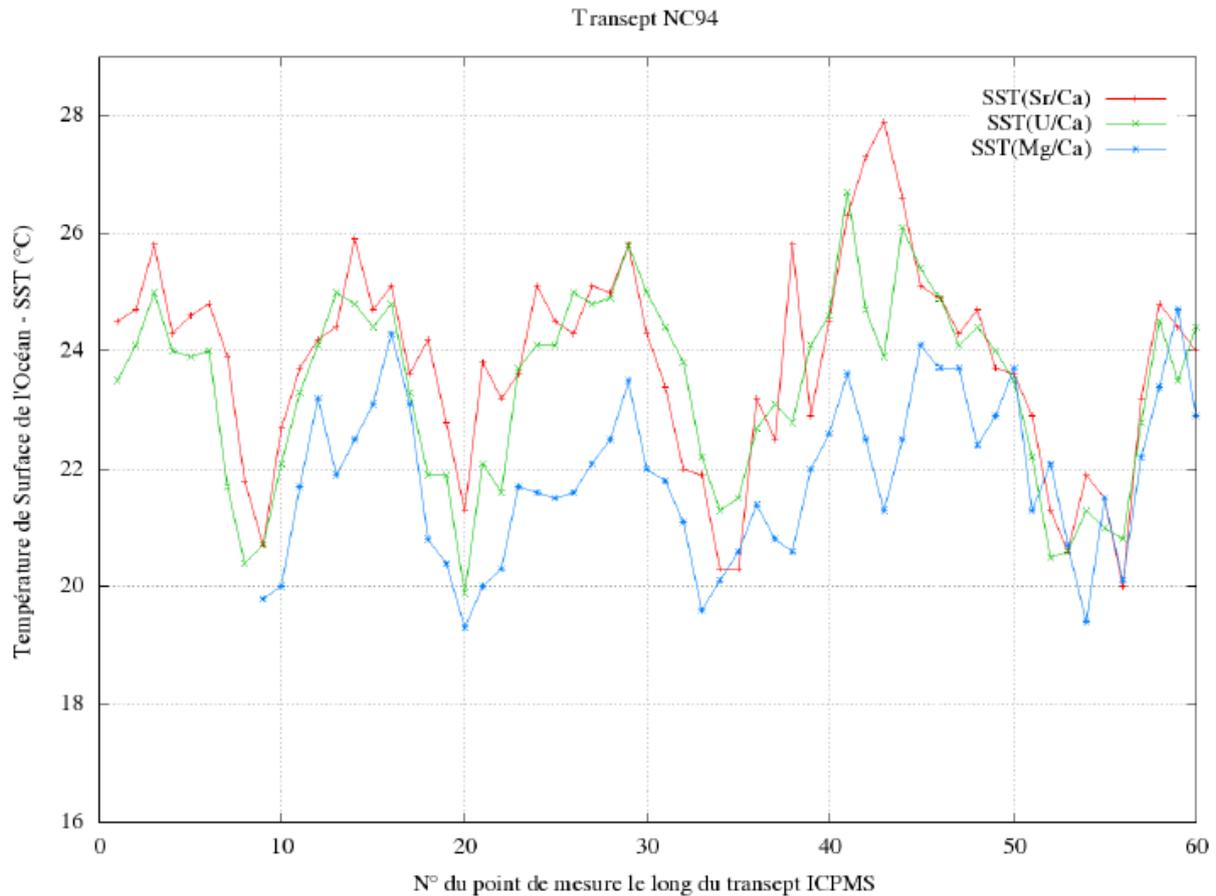


Figure 4.8: Température de surface de l'océan reconstruite à partir des données ICP-MS de l'échantillon moderne NC94

La précision moyenne obtenue sur le ratio $\frac{Sr}{Ca}$ peut être convertie en précision sur la SST en utilisant la calibration (Eq. 4.2) de Corrège (2006). On obtient ainsi une précision moyenne de l'ordre de $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$ pour la SST tirée du proxy $\frac{Sr}{Ca}$. On arrive à une précision moyenne de $\pm 0.25^{\circ}\text{C}$ pour la SST tirée du ratio $\frac{Sr}{Ca}$. Cette incertitude relative, plus satisfaisante, est liée au fait que le taux moyen de changement de $\frac{Mg}{Ca}$ par rapport à la température est de 3.5% par $^{\circ}\text{C}$ vs. 0.9% par $^{\circ}\text{C}$ pour $\frac{Sr}{Ca}$. Enfin, on a une incertitude relative moyenne de $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ pour la SST tirée du ratio $\frac{U}{Ca}$.

On note tout d'abord le bon accord entre les SSTs tirées des proxies $\frac{Sr}{Ca}$ et $\frac{U}{Ca}$. À ± 1 an (comptage des sclérobandes annuelles sur la tranche de la Fig. 4.1), le transect couvre les années 1993 à 1990. La variabilité intra saisonnière ($\pm 3^{\circ}\text{C}$), les maxima (26°C) et les minima (de 20 à 21°C) annuels sont tout à fait comparables **aux ordres de grandeur** des données de température de la station Amédée, aux données du thermosalinographe de l'IRD près d'Uitoe et aussi avec les données de l'agence NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration). Du point de vue « qualitatif », mes premières reconstructions de SSTs sont donc satisfaisantes.

Les SSTs tirées de $\frac{Mg}{Ca}$ sont bien corrélées avec les températures tirées de $\frac{Sr}{Ca}$ et $\frac{U}{Ca}$ mais sont systématiquement plus basses, sauf sur la partie la plus âgée du transect (à droite sur la Fig. 4.8). Bien que quelques auteurs (Mitsugushi et al., 1996) aient reconstruit avec succès des

SSTs à partir de $\frac{Mg}{Ca}$, de nombreuses équipes suggèrent que la fiabilité de $\frac{Mg}{Ca}$ en tant que proxy reste contestable (Corrège, 2006), lié par exemple au mode d'incorporation de Mg ou encore à son association avec la matière organique. On notera ici que Quinn & Sampson (2002) ont aussi observé que dans les parties les plus « superficielles », soit les plus jeunes, du corail les variations de $\frac{Mg}{Ca}$ ne reflètent pas uniquement les variations de la SST. Cette observation est consistante avec le fait que l'on retrouve sur la Fig. 4.8 un accord entre les trois proxies sur la partie la plus ancienne du corail (à droite).

A ce point de mon travail, on peut considérer qu'avec le soutien de l'IRD de Bondy, j'ai réussi à assimiler et à mettre en œuvre l'ensemble des étapes utilisées en (paléo) climatologie tropicale pour reconstruire la température de surface de l'océan. De notre point de vue, ceci est en soit un résultat important de cette thèse qui s'est déroulée, rappelons le, dans un environnement de mécaniciens (département TREFLE de l'I2M).

4.2 Échantillon d'âge Holocène 3A1 - Analyse ICP-MS et SSTs reconstruites

Deux transepts ICP-MS ont été faits sur la tranche N° 2 de l'échantillon Holocène 3A1 (Fig. 4.9). Chaque transept comprend 60 points de mesures ICP-MS (diamètre du foret : 1 mm) avec un pas de 0.8 mm. L'idée originelle était de comparer un transept fait dans une zone saine avec un transept fait dans une zone perturbée afin de comparer la signature géochimique de paires de points de mesure ICP-MS isochrone.

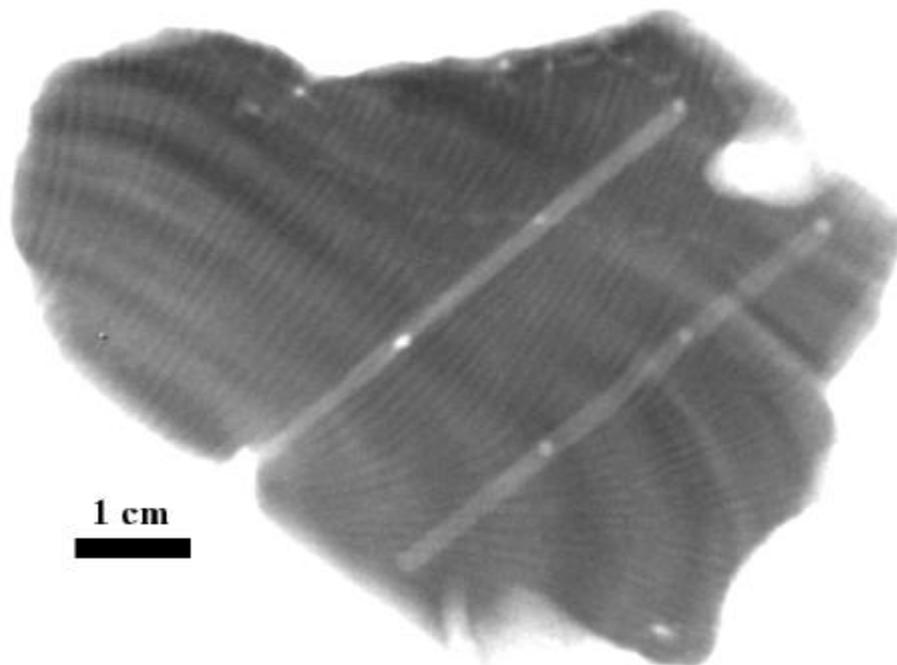


Figure 4.9: Image SCOPIX de la tranche N°2 de l'échantillon bien préservé 3A1. En clair les lignes d'échantillonnage ICP-MS contenant chacune 3 points plus clairs distants de 16 mm (20 points de mesure ICP-MS) correspondants aux perforations plus profondes effectuées lors de l'échantillonnage pour la géochimie et servant de marqueurs. Transept du bas : 3A1A. Transept du haut : 3A1B.

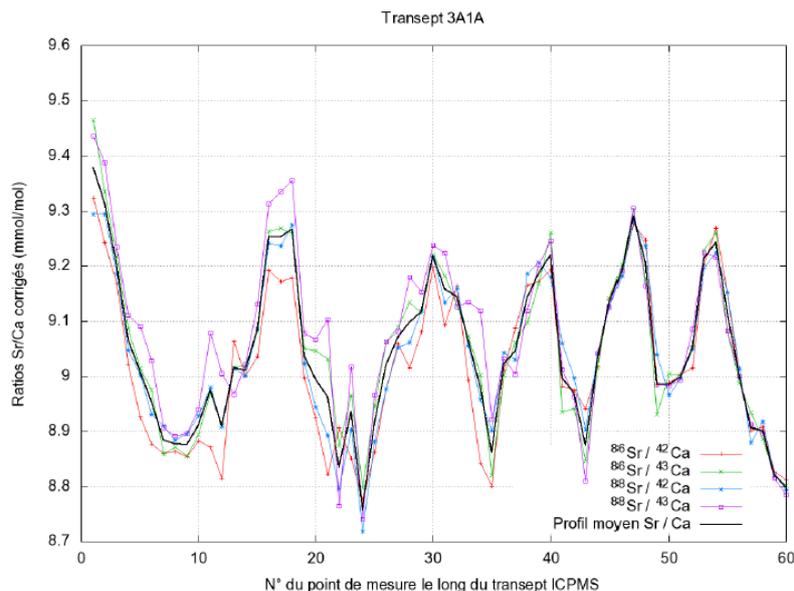


Figure 4.10: Échantillon Holocène 3A1 bien préservé. Ratios $\frac{Sr}{Ca}$ (après correction de la justesse) obtenus par ICP-MS à partir de différents rapports isotopiques mesurés le long du transept 3A1A, le plus bas sur la radiographie X de la Fig. 4.9. Les profils $\frac{Sr}{Ca}$ tirés des ratios $\frac{86Sr}{42Ca}$, $\frac{86Sr}{43Ca}$, $\frac{88Sr}{42Ca}$ et $\frac{88Sr}{43Ca}$ sont caractérisés par une incertitude relative moyenne de $\pm 1.00\%$, $\pm 1.16\%$, $\pm 1.00\%$ et $\pm 1.17\%$. En terme d'erreur absolue moyenne, il vient ± 0.09 , ± 0.11 , ± 0.09 et ± 0.11 mmol/mol pour les profils tirés des ratios $\frac{86Sr}{42Ca}$, $\frac{86Sr}{43Ca}$, $\frac{88Sr}{42Ca}$ et $\frac{88Sr}{43Ca}$.

La Fig. 4.10 présente les profils $\frac{Sr}{Ca}$ (mmol/mol) corrigés de la justesse et obtenus par quantification des ratios isotopiques $\frac{86Sr}{42Ca}$, $\frac{86Sr}{43Ca}$, $\frac{88Sr}{42Ca}$ et $\frac{88Sr}{43Ca}$ sur le transept 3A1A, le plus bas sur la Fig. 4.9. Les Figs. 4.11 et 4.12 montrent les résultats obtenus pour les ratios $\frac{Mg}{Ca}$ (mmol/mol) et $\frac{U}{Ca}$ ($\mu\text{mol/mol}$).

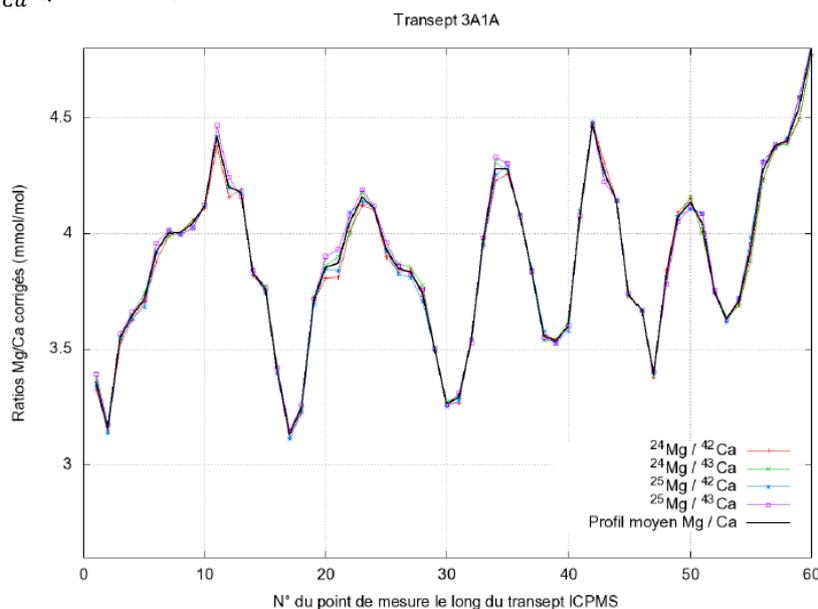


Figure 4.11: Échantillon Holocène 3A1 bien préservé. Ratios $\frac{Mg}{Ca}$ (corrigés de la justesse) obtenus par ICP-MS à partir de différents rapports isotopiques mesurés le long du transept 3A1A. Le profil moyen $\frac{Mg}{Ca}$ est caractérisé par une incertitude relative moyenne de $\pm 1.18\%$, soit une erreur absolue moyenne de ± 0.04 mmol/mol.

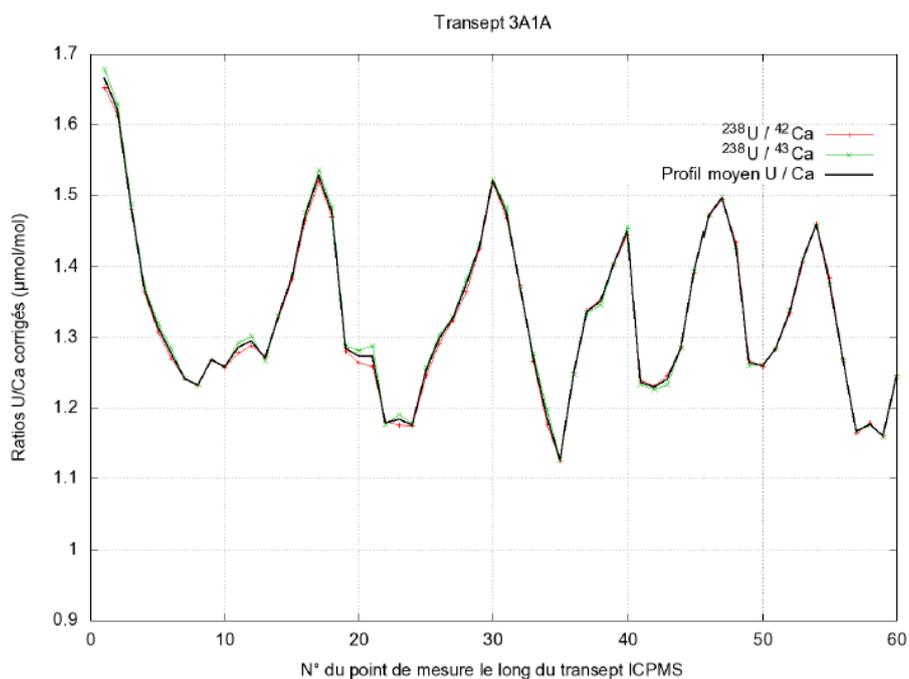


Figure 4.12: Échantillon Holocène 3A1 bien préservé. Ratios $\frac{U}{Ca}$ corrigés de la justesse obtenus à partir de différents rapports isotopiques mesurés le long du transept 3A1A. Le profil moyen $\frac{U}{Ca}$ est caractérisé par une incertitude relative moyenne de $\pm 1.01\%$, soit une d'erreur absolue moyenne de $\pm 0.01 \mu\text{mol/mol}$.

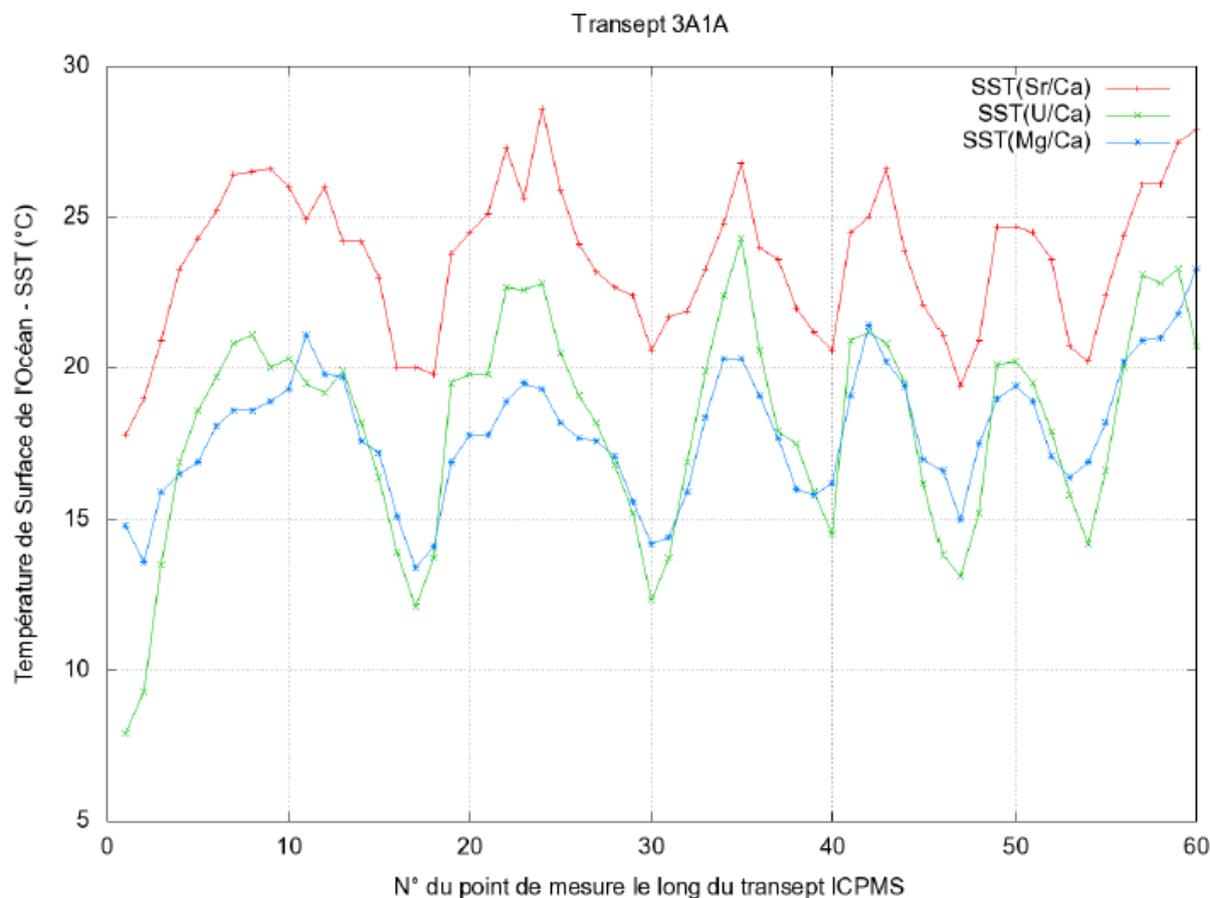


Figure 4.13: Températures de surface de l'océan reconstruites à partir des données ICP-MS de l'échantillon 3A1 (transept 3A1A).

La Fig. 4.13 présente les SSTs reconstruites à partir des profils moyens $\frac{Sr}{Ca}$ (Fig. 4.10), $\frac{Mg}{Ca}$ (Fig. 4.11) et $\frac{U}{Ca}$ (Fig. 4.12) avec des droites de calibration 4.2 à 4.4. On arrive à une précision moyenne de $\pm 1.6^\circ\text{C}$ pour la SST tirée de $\frac{Sr}{Ca}$. La précision moyenne est de $\pm 0.24^\circ\text{C}$ pour la SST tirée de $\frac{Mg}{Ca}$ et de $\pm 0.27^\circ\text{C}$ pour la SST tirée du ratio $\frac{U}{Ca}$.

L'accord entre les SSTs tirées des proxies $\frac{Sr}{Ca}$ et $\frac{U}{Ca}$ est moins bon que pour l'échantillon moderne NC94 (Fig. 4.8). Comme pour NC94, les SSTs tirées de $\frac{Mg}{Ca}$ sont bien corrélées aux températures tirées de $\frac{Sr}{Ca}$ et $\frac{U}{Ca}$ mais sont systématiquement plus basses. Bien que le rapport $\frac{Sr}{Ca}$ soit ici, légèrement plus haut.

Pour un souci de clarté, les profils mesurés sur le transept 3A1B, le plus haut sur la Fig. 4.9 seront discutés un plus bas. Le lecteur désireux d'en prendre connaissance dès maintenant peut les consulter dans la Sect. G.2.1 de l'annexe G. Pour l'heure, revenons sur la Fig. 4.9. L'objet de cette radiographie X ou SCOPIX (Sect.2.5.1) est d'identifier les bandes saisonnières de croissance, ou sclérobandes, qui se distinguent plus ou moins nettement du fait de leur densité différente. Sur la radiographie 4.9 (dont l'échelle des niveaux de gris est inversée), une année de croissance correspond à un doublet fait d'une bande sombre de forte densité (saison humide) et d'une bande claire de faible densité (saison sèche) (Knutson et al., 1972; Barnes & Lough, 1993; Darrenougue, 2008).

Les analyses géochimiques sont faites le long de deux transepts à peu près normaux aux bandes de croissance **qu'il s'agit d'identifier aussi précisément que possible** pour comparer des paires de points ICP-MS sur une même isochrone. La Fig. 4.14 illustre la difficulté de l'exercice à résoudre : pour comparer le proxy $\frac{Sr}{Ca}$ le long des deux transepts de la Fig. 4.9, il faut au préalable recalibrer entre eux les points ICP-MS relatifs à une même sclérobande. Sur la radiographie X de l'échantillon, les sclérobandes sont certes perceptibles, mais impossible de notre point de vue à quantifier / ségréguer sans traitement d'image préalable. Nous avons décidé pragmatiquement d'utiliser une approche physique pour tenter de mieux percevoir la chronologie sur les radiographies. Le programme numérique (Fortran 90/95 - Env. Linux) développé avec l'aide de Yannick Anguy peut être vu comme une première étape vers une extraction automatique des sclérobandes. La stratégie choisie est développée en entier section 2.5.2 et j'en re-présente ici un court résumer pour ne pas perdre le lecteur. L'idée consiste à résoudre sur une radiographie X en niveaux de gris (NdGs) une équation de diffusion anisotrope (Eq. 4.5).

La diffusion anisotrope permet d'homogénéiser une image de même que la diffusion de température, en physique, homogénéise la température des objets, etc. Ces fonctions sont surtout utilisées en traitement de l'image, la diffusion intervient en pré-traitement, de façon à supprimer les perturbations locales du signal. Il est alors possible dans un second temps d'effectuer une recherche des contours, par exemple, sans être perturbée par le bruit.

Cette (Eq. 4.5) fonction de diffusion g est fonction du gradient local des niveaux de gris. Afin de préserver, voire rehausser, la dynamique de certains contours tout en homogénéisant les zones plates de l'image, la fonction de diffusion g doit vérifier deux critères :

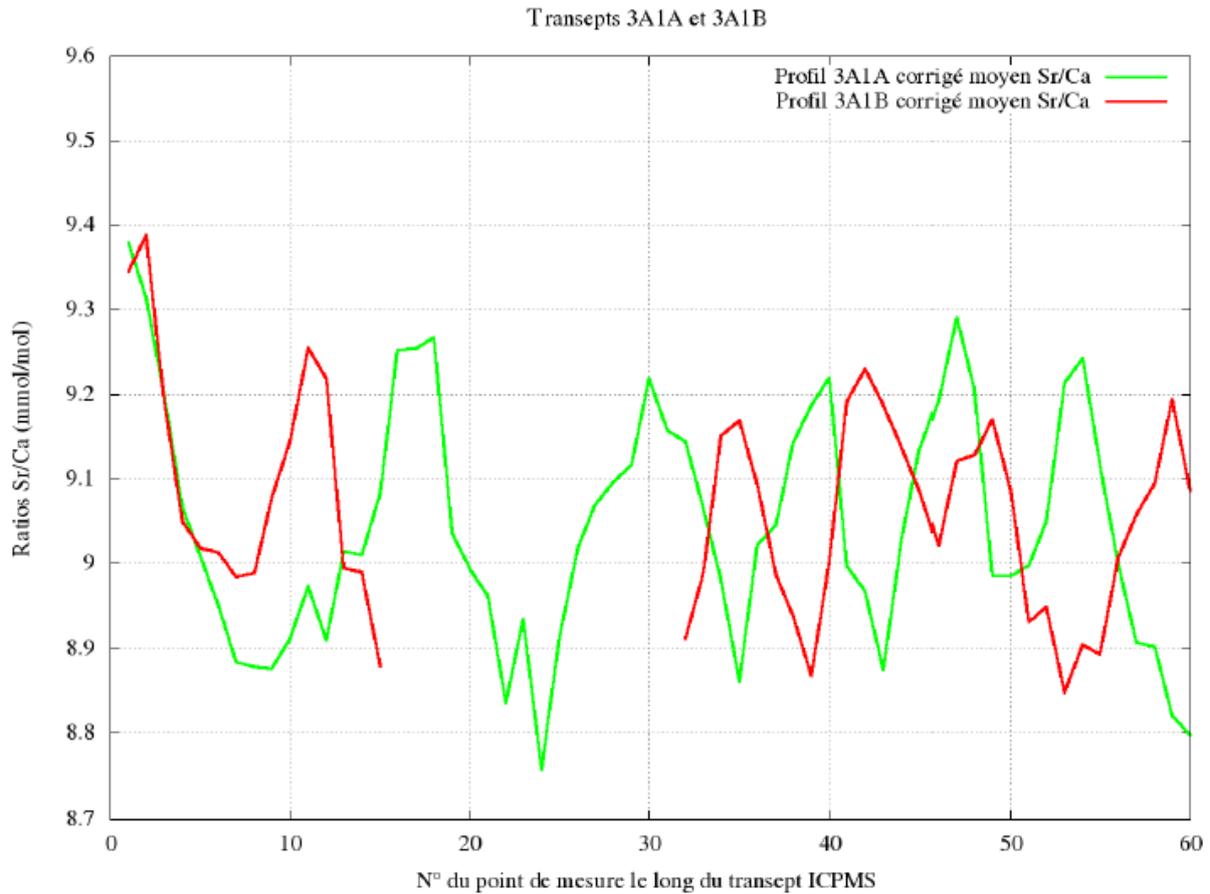


Figure 4.14: Échantillon 3A1. Transects géochimiques 3A1A et 3A1B (Fig. 4.9). Ratios $\frac{Sr}{Ca}$ (après correction de la justesse) obtenus par ICP-MS.

1. La diffusion doit être isotrope (constante) dans les zones plates, soit, dans les zones où le gradient des NdGs est faible et assimilable à du « bruit »,
2. Dans les zones où le gradient des NdGs est fort, soit, les contours d'intérêt, la diffusion doit être privilégiée dans une direction orthogonale au gradient.

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \nabla \cdot (g(|\nabla u|)\nabla u) \quad (4.5)$$

où u est le niveau de gris au point r et au temps t .

La fonction de diffusion la plus utilisée dans ce programme est issue de Perona & Malik (1990) et s'écrit :

$$g(|\nabla u|) = \frac{1}{1 + \frac{|\nabla u|^2}{\kappa^2}} \quad (4.6)$$

Dans l'Eq. 4.6, κ joue le rôle d'un seuil. En effet la fonction g diffuse très peu quand le gradient des NdGs $|\nabla u|$ est très supérieur à κ . D'autre part g diffuse beaucoup quand $|\nabla u|$ est de l'ordre de κ ou inférieur (on parle alors de diffusion isotrope). La fonction 4.6 possède en outre la propriété remarquable d'être instable. L'intérêt d'un processus instable est qu'il permet à la fois de rehausser le contraste et de lisser les zones plates. La Fig. 4.15 illustre le type d'image auquel on arrive avec cette stratégie de filtrage par diffusion. La Fig. 4.16 montre l'évolution de l'histogramme de l'écart type local $\sigma_{\text{local}}(x, t)$ des NdGs au cours du temps adimensionnel t (représenté par un N° d'itération). Cet histogramme montre à $t = 0$ (courbe en rouge « Iter. 0000 ») un maximum à $\sigma_{\text{local}} = 6,75$. On voit sur la Fig. 4.16 qu'au cours du temps, le maximum de l'histogramme de l'écart type local se décale vers des valeurs de plus en plus faibles (la diffusion lisse l'image initiale). Sur la Fig. 4.15b, on voit qu'à l'itération 500 de ce processus, les gradients les plus faibles ($< \kappa$) ont été plus atténués que les gradients forts ($> \kappa$) qui ont en outre été renforcés pour certains d'entre eux permettant de mieux suivre les bandes de croissance qui apparaissent après 500 itérations sous la forme régions plates, assez étendues, et plus ou moins contrastées les unes par rapport aux autres.

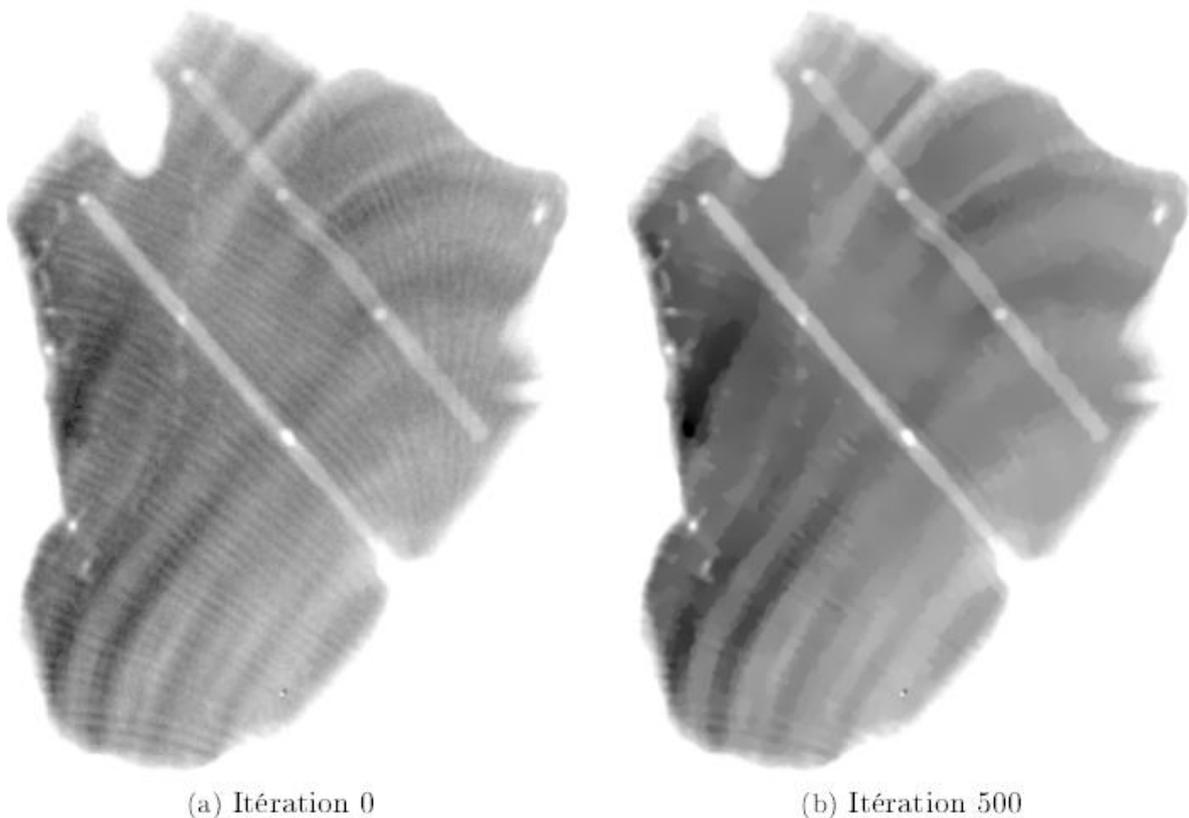


Figure 4.15: Évolution de l'image 4.15a au cours d'un processus de diffusion anisotrope caractérisé par une fonction stable (Eq. 4.6).

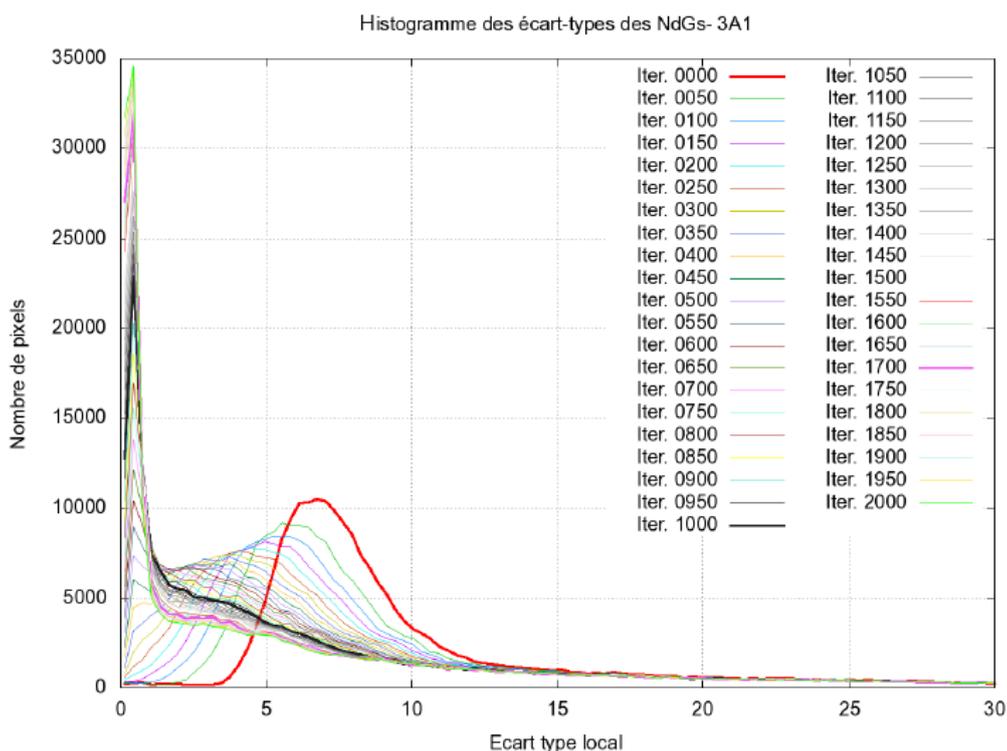


Figure 4.16: Évolution de l'histogramme de l'écart type local (fenêtre glissante de taille 9 x 9 pixels) des niveaux de gris de la Fig. 4.15a au cours d'un processus de diffusion anisotrope - Fonction de diffusion instable : Eq. 4.6.

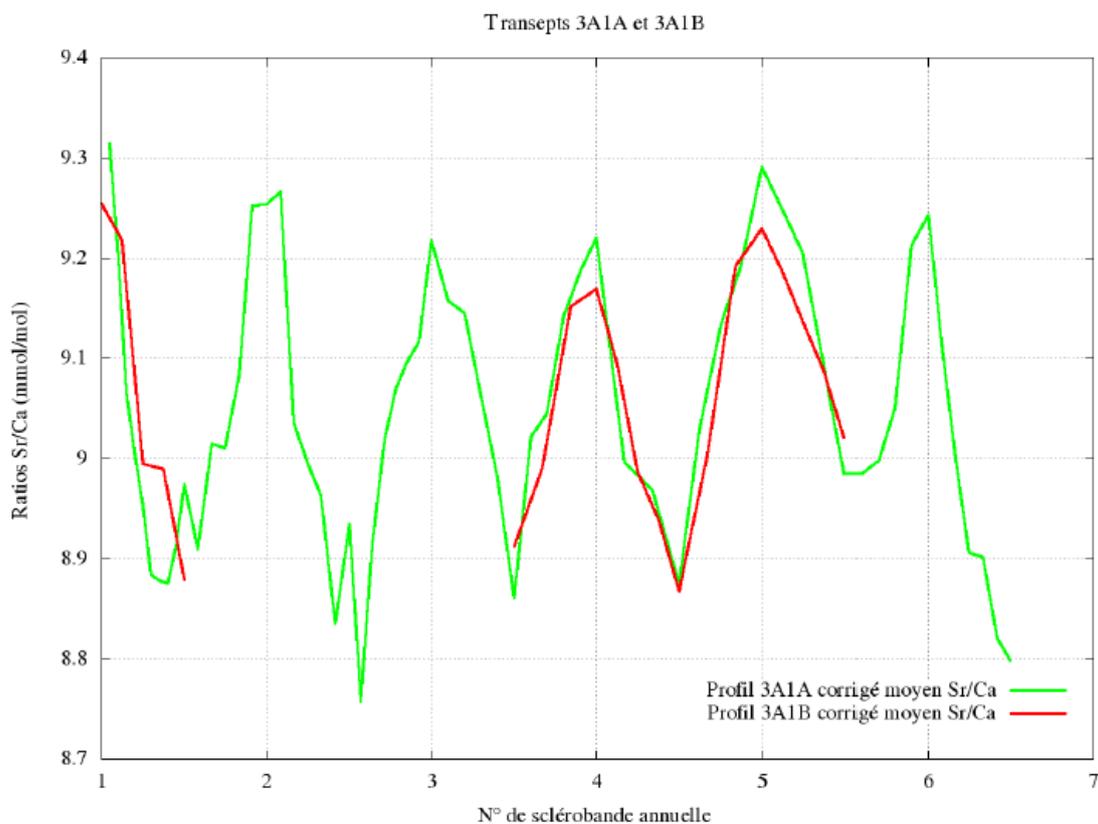


Figure 4.17: Échantillon 3A1. Superposition des profils $\frac{Sr}{Ca}$ le long des transects 3A1A et 3A1B (Fig. 4.9). Lié à un problème lors de l'acquisition, le profil 3A1B n'est pas complet (voir Sect. F.2.1 de l'annexe F). Seul le profil 3A1A a des points de mesures dans les sclérobandes 2 et 3.

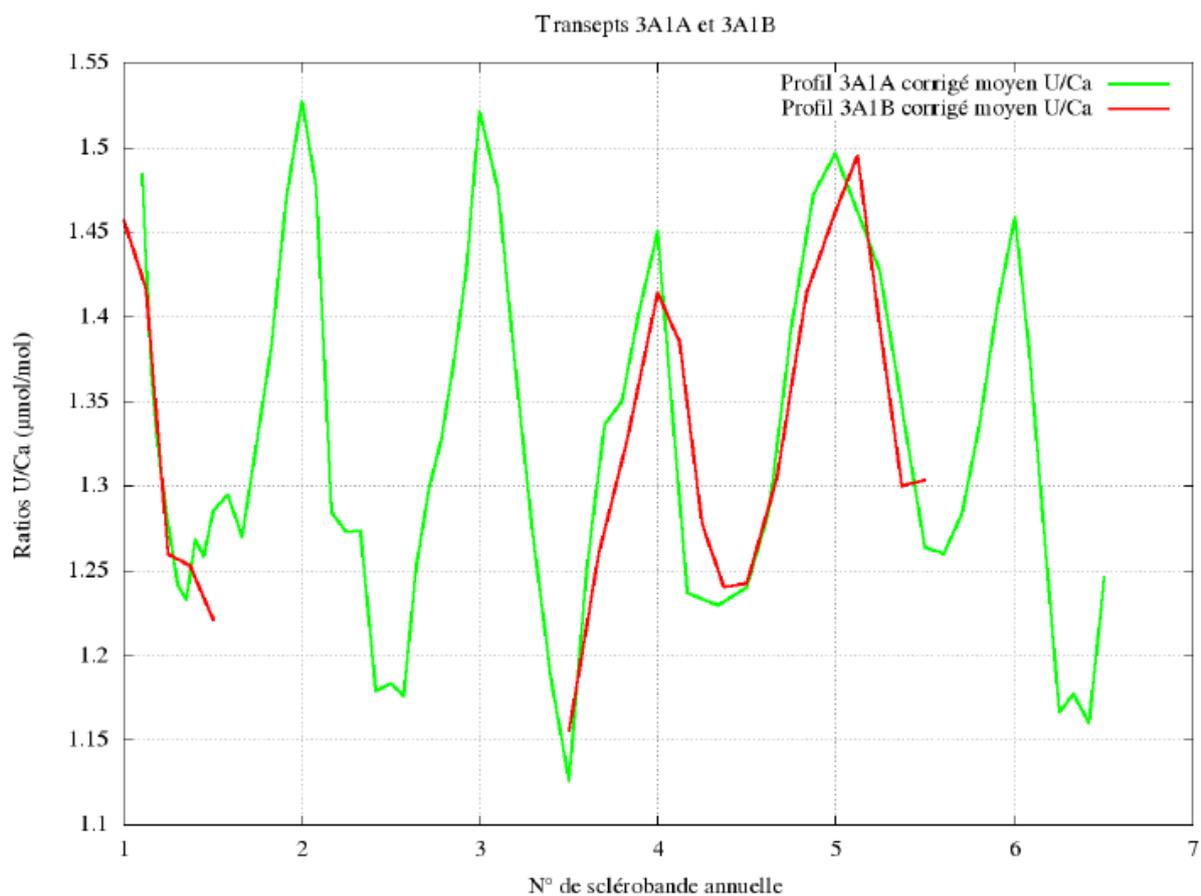


Figure 4.18: Échantillon 3A1. Idem Fig. 4.17 mais pour les profils $\frac{U}{Ca}$.

Comme je l'ai dit plus haut, le programme numérique réalisé est encore perfectible et doit être vu dans sa version actuelle comme une première étape vers une extraction des sclérobandes. Néanmoins, nous sommes d'ores et déjà convaincus que la mise en œuvre d'un processus de diffusion anisotrope instable est adaptée à l'amélioration des images brutes obtenues par SCOPIX. La Fig. 4.17 montre la superposition des profils Sr Ca le long des transects 3A1A et 3A1B après identification des points des deux transects appartenant à une même sclérobande en s'appuyant sur l'image rehaussée et lissée de la Fig. 4.15b. La superposition ne concerne que les zones de la Fig.4.15b où nous j'ai pu suivre sans ambiguïté les sclérobandes d'un transept à l'autre. La fin du profil 3A1B n'est donc pas concernée car la sclérobande N°5 du transept 3A1A ne peut pas être prolongée jusqu'au profil 3A1B (programme de diffusion anisotrope encore perfectible, au moins sur cet exemple). Précisons encore que sur la Fig. 4.17, l'axe horizontal représente à tous égards une chronologie, chaque sclérobande représentant environ une année (au sein d'une même sclérobande, on a supposé un taux de croissance constant). La Fig. 4.18 est similaire à la Fig. 4.17 mais pour le ratio $\frac{U}{Ca}$.

Le passage d'une échelle spatiale (distance d'un point de mesure par rapport au début d'un transept) propre à chaque transept (Fig. 4.14) à une échelle temporelle (chronologie) commune à deux transects qui peuvent être comparés (Figs. 4.17-4.18) est de mon point de vue satisfaisante.

4.3 Analyse par ICP-MS versus Microanalyse X

Au chapitre 2, j'ai annoncé mon intention de recourir à la microanalyse X (microsonde de Castaing) en tant que méthode d'analyse chimique complémentaire. J'ai ainsi mis à profit l'échantillon moderne de référence NC94 et le fossile Holocène très bien préservé 3A1 afin de comparer les résultats issus de l'analyse ICP-MS à ceux obtenus via une microsonde de Castaing.

Rappelons au préalable que les tranches de corail N°2 utilisées pour la mesure ICP-MS (Fig. 2.2) ont ensuite été imprégnées de résine et réduites en lames minces polies au quart de micron (et métallisées à raison de 3 nm d'Or). Ces lames, qui contiennent la trace des transepts ICP-MS (Figs 2.15 et 2.16) ont été utilisées pour une caractérisation complémentaire à la microsonde de part et d'autre de la trace des transepts ICP-MS.

Les Fig. 4.19 et 4.20 montrent pour le corail NC94 les cartographies de Ca et Sr (% poids/poids) obtenues à la microsonde de Castaing. La Figure 4.21 est la cartographie de Sr Ca construite à partir des Figures 4.19 et 4.20.

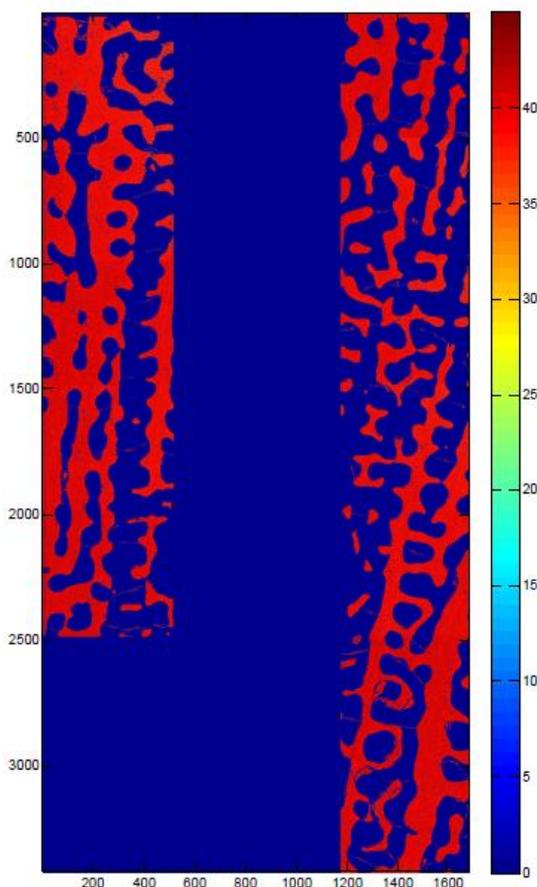


Figure 4.19: Échantillon NC94. Microsonde de Castaing Cameca SX 100 (CeCaMA). Concentration en Ca (% poids/poids) de part et d'autre d'une partie du transept ICP-MS dont la trace, remplie de résine, est visible en bleu au milieu de la figure. Pas de la microsonde dans les deux directions cartésiennes : 2 μm . Taille de la cartographie : 1684 x 3421 pixels (de 2 μm de côté). Cette Figure est une mosaïque de 12 cartographies élémentaires (de 512 x 512 pixels) acquises avec recouvrement et assemblées automatiquement grâce à un programme Fortran. Tension de 15kV et ampérage de 40 nA pendant l'acquisition.

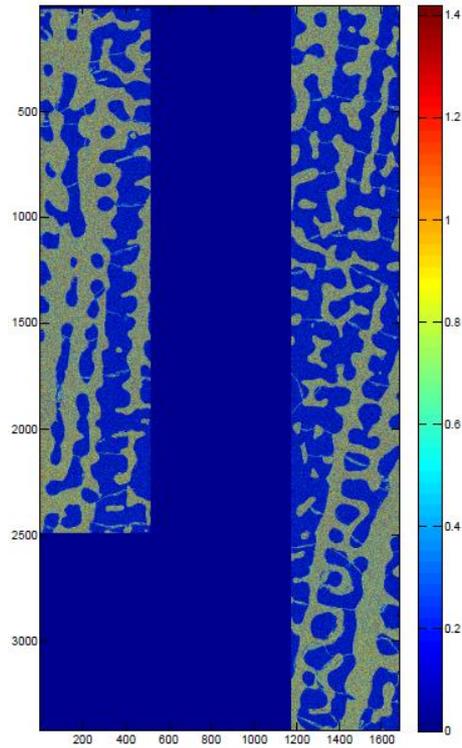


Figure 4.20: NC94. Microsonde de Castaing (microsonde Cameca SX 100 du CeCaMA). Concentration en Sr (% poids/poids). Pas de la microsonde dans les deux directions cartésiennes est de 2 μm . Taille de la cartographie : 1684 x 3421 pixels. Tension : 15kV et ampérage : 40 nA.

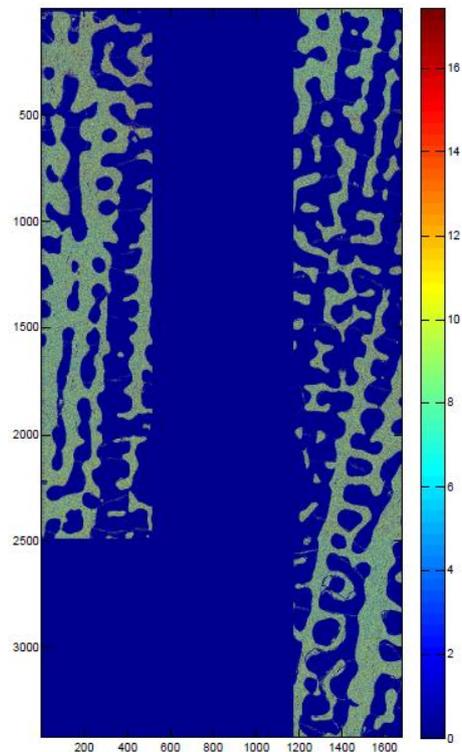


Figure 4.21: NC94. Microsonde de Castaing Cameca SX 100 du CeCaMA. Ratio $\frac{Sr}{Ca}$ (mmol/mol) tiré des cartographies 4.20 et 4.19. 1684 x 3421 pixels.

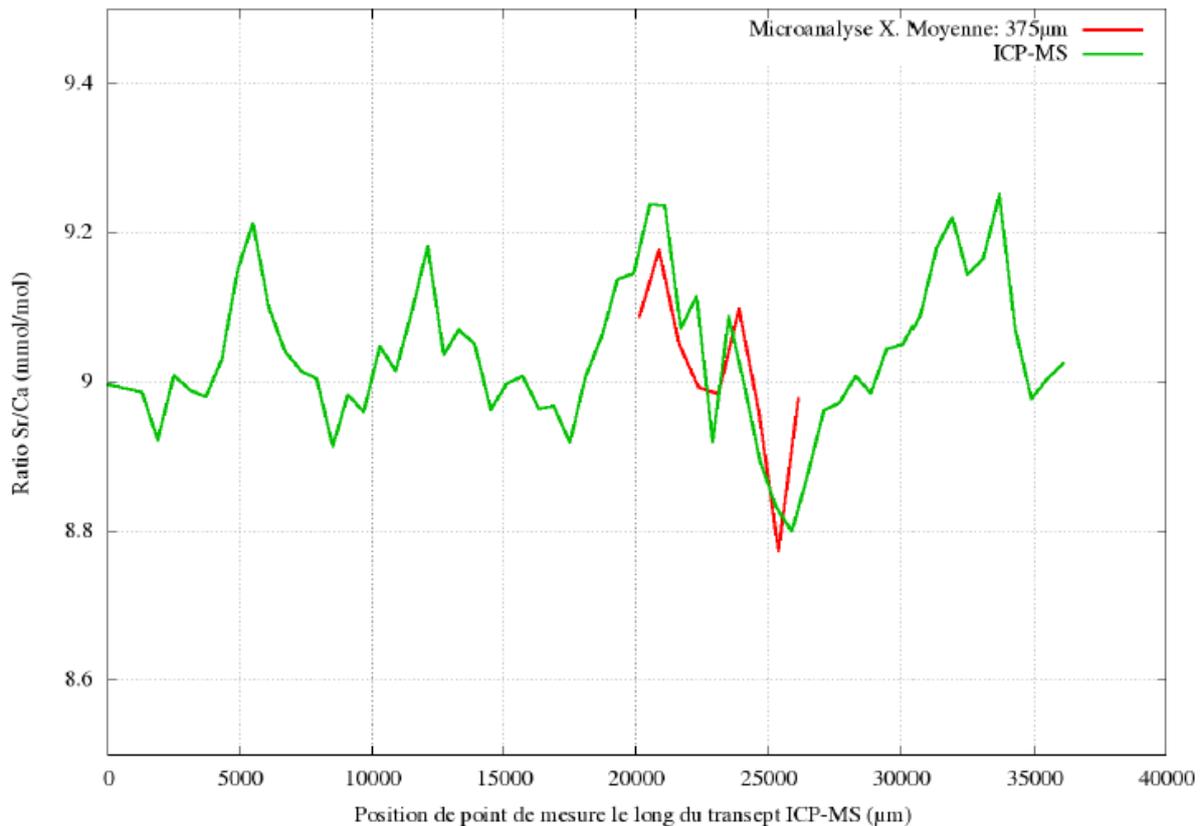


Figure 4.22: Échantillon moderne NC94. Microsonde de Castaing vs. ICP-MS. Ratio $\frac{Sr}{Ca}$ (mmol/mol).

La moyenne spatiale (Figure 4.21) sur le squelette corallien, du ratio Sr/Ca cartographié à la microsonde vaut 9.03 mmol/mol et est tout à fait comparable à la moyenne de Sr Ca le long du profil moyen ICP-MS de la Fig. 4.3 valant 9.04 mmol/mol. Rappelons que sur la Fig. 4.21, Sr/Ca est mesuré avec un pas de 2 μm dans les deux directions cartésiennes locales avec une résolution spatiale de l'ordre de quelques μm^3 . La Fig. 4.21 comprend ainsi 1684 x 3421 points de mesure acquis de part et d'autre du transept ICP-MS le long duquel les données géochimiques ont quant à elles été acquises avec un pas de 0.6 mm et une résolution de quelques mm^3 . La Fig. 4.22 compare les données ICP-MS et les données issues de la microsonde après moyennage de ces dernières sur une fenêtre de 1684 x 375 pixels que l'on déplace verticalement avec un pas de 375 pixels. **On note ici un accord, certes qualitatif, mais néanmoins très satisfaisant entre les deux méthodes d'analyse chimique.**

Les Fig. 4.23 et 4.24 montrent pour l'échantillon Holocène 3A1 les cartographies de Ca et Sr (% poids/poids) obtenues à la microsonde. La Fig. 4.25 représente la cartographie du proxy $\frac{Sr}{Ca}$. La Fig. 4.26 compare les données ICP-MS et les données de la microsonde après moyennage de ces dernières sur une fenêtre de 2249 x 550 pixels déplacée verticalement avec un pas de 550 pixels. On note, ici encore, que **les données issues de la microsonde de Castaing reproduisent qualitativement les variations du profil géochimique ICP-MS.**

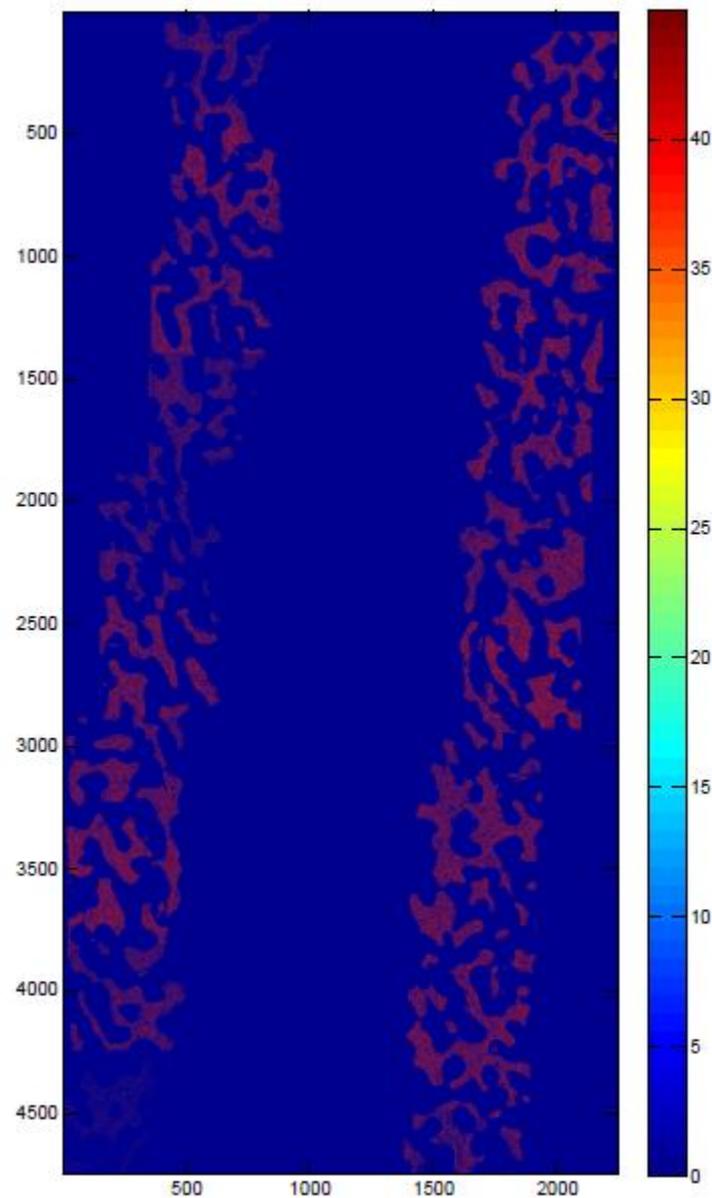


Figure 4.23: Échantillon 3A1. Microsonde de Castaing Cameca SX 100 (Centre d'analyse Camparis). Concentration en Ca (% poids/poids) de part et d'autre d'une partie du transept ICP-MS 3A1A. Pas de la microsonde dans les deux directions cartésiennes : 2 μm . Taille de la cartographie : 2249 x 4744 pixels. Cette Figure est une mosaïque de 20 cartographies élémentaires (512 x 512 pixels) acquises avec recouvrement. Tension de 15kV et ampérage de 40 nA pendant l'acquisition.

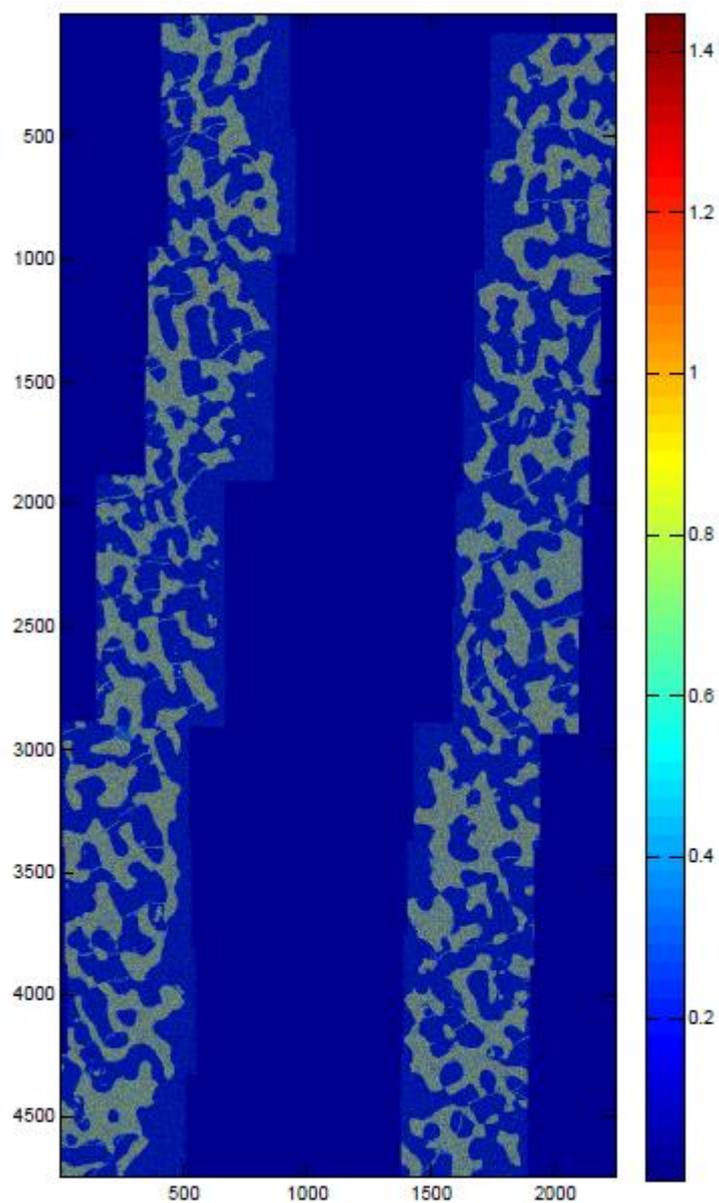


Figure 4.24: Échantillon 3A1. Microsonde Cameca SX 100 du Centre d'analyse Camparis. Concentration en Sr (% poids/poids). Taille de la cartographie : 2249 x 4744 pixels. Tension : 15kV et ampérage : 40 nA.

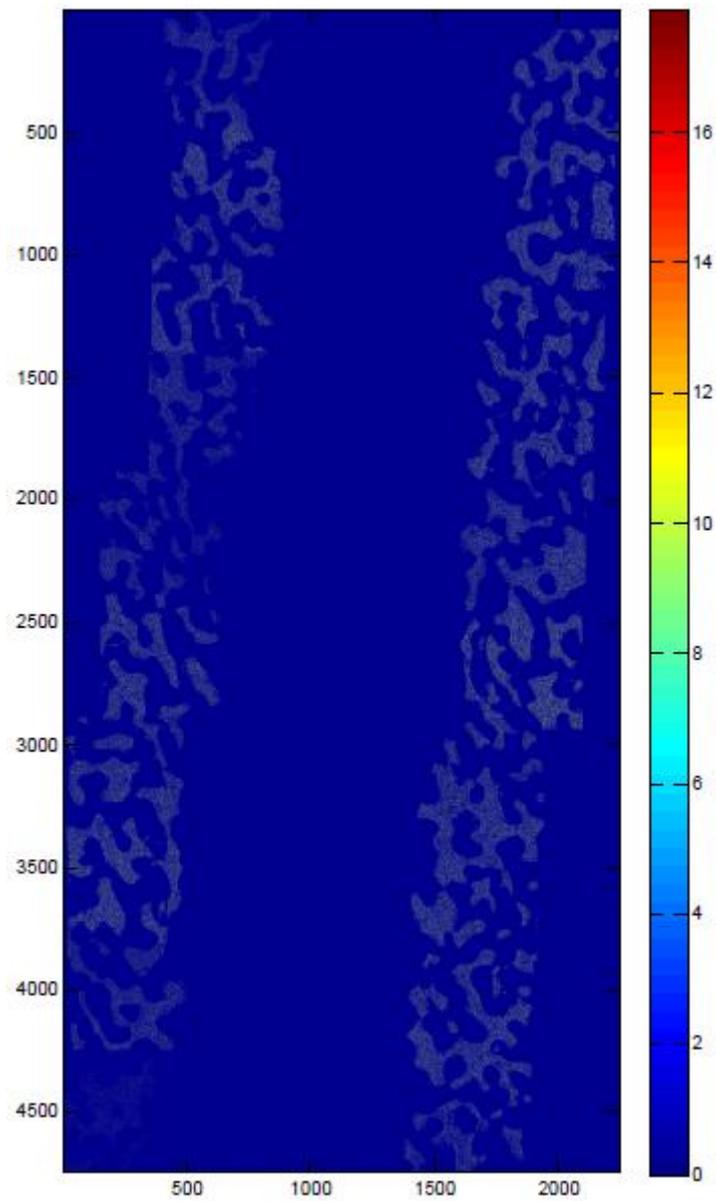


Figure 4.25: Échantillon 3A1. Microsonde de Castaing Cameca SX 100 du Centre d'analyse Camparis. Ratio $\frac{Sr}{Ca}$ (mmol/mol) tiré des cartographies 4.24 et 4.23. 2249 x 4744 pixels.

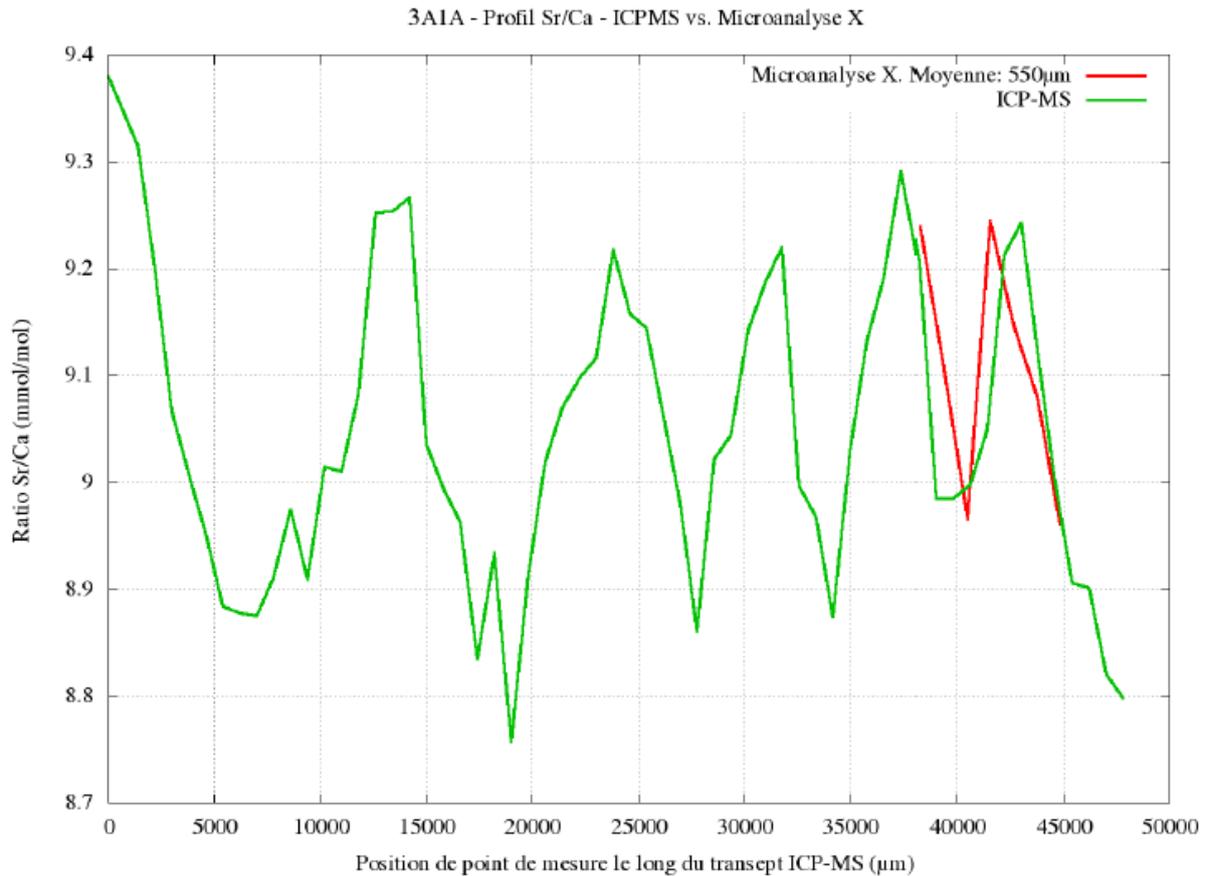


Figure 4.26: Échantillon Holocène 3A1. Microsonde de Castaing vs. ICPM-MS (profil 3A1A). Ratio $\frac{Sr}{Ca}$ (mmol/mol). Sur la Fig. 4.25, la moyenne sur le squelette du ratio $\frac{Sr}{Ca}$ cartographié en microanalyse X vaut 9.13 mmol/mol vs. 9.045 mmol/mol pour la moyenne calculée sur le profil moyen ICP-MS de la Fig. 4.10

Notons qu'on ne trouve pas, par contre, d'accord entre les données de microanalyse X et les données ICP-MS pour $\frac{Mg}{Ca}$. Les profils moyennés en microanalyse X sont en effet globalement décalés (relativement) par rapport aux profils ICP-MS. On remarque que les profils de microanalyse X reproduisent tout de même les variations relatives des profils ICP-MS en « écrasant » cependant l'amplitude de ces dernières. Les annexes illustrent ces aspects.

Remarque : Ce chapitre étant dévoué aux échantillons dans leur état initial, je fais le choix de reléguer au Chap. 5 la présentation d'autres illustrations du bon accord entre données ICP-MS et données de microanalyse X mais relatives cette fois à des échantillons très altérés par la diagenèse.

4.4 Synthèse / Discussion

Dans ce chapitre, j'ai mis en œuvre des outils utilisés en paléoclimatologie tropicale. D'un point de vue technique/ méthodologique, j'ai notamment (1) automatisé le traitement des données brutes ICP-MS et (2) développé un outil numérique basé sur la diffusion anisotrope pour mieux percevoir la chronologie sur les radiographies X des échantillons. Cet outil numérique m'a permis de recalibrer en temps les données géochimiques issues de deux transects ICP-MS distants de plusieurs centimètres et mesurés sur un échantillon d'âge Holocène (Fig. 4.17 et 4.18). Ceci confirme que dans un échantillon bien préservé, les proxies $\frac{Sr}{Ca}$, $\frac{Mg}{Ca}$ et $\frac{U}{Ca}$ sont bien invariants par translation lorsqu'on se déplace sur une même isochrone et donc sur une même isotherme.

D'un point de vue plus appliqué, mes données semblent confirmer que Sr/Ca serait le proxy le plus fiable pour la SST. Bien que ces remarques ont été confirmées maintes fois depuis plusieurs années, j'ai voulu confirmer ceci avec mes données. En effet, les SSTs reconstruites à partir de $\frac{Sr}{Ca}$ sont par exemple tout à fait cohérentes pour l'échantillon moderne NC94 avec les données de température mesurées in situ (station Amédée et thermosalinographe de l'IRD près d'Uitoe) sur la même période (1990 à 1993). Concernant l'échantillon 3A1, daté rappelons le, de l'Holocène Moyen (5545 ± 30 ans BP), la valeur moyenne de Sr/Ca (9.04 mmol/mol) le long du transect 3A1A (Fig. 4.10), les maxima (9.37 mmol/mol) et minima (8.75 mmol/mol), et l'amplitude saisonnière moyenne (0.45 mmol/mol) obtenus ici sont également remarquablement comparables aux valeurs mesurées par exemple par Bustamante Rosel (2009) sur un corail *Porites* de 5230 ± 52 ans BP prélevé près de Nouméa, à Naia dans le lagon Sud Ouest, et pour lequel M. G. Bustamante Rosel rapporte une valeur moyenne (sur vingt années) pour Sr/Ca de 9.02 mmol/mol, des maxima et minima de 9.36 et 8.73 mmol/mol et une amplitude saisonnière moyenne de 0.45 mmol/mol. En outre, la valeur moyenne de la température de l'océan à Holocène Moyen (5545 ± 30 ans BP) obtenue ici ($23,7^\circ\text{C} \pm 1,5$) à partir de $\frac{Sr}{Ca}$ est comparable à /cohérente avec d'autres études comme celle de Montaggioni et al. (2006) qui obtiennent une température moyenne de 24°C sur un échantillon (6330 ans BP) prélevé à Vata Ricaudy.

La cohérence de nos données (ratios $\frac{Sr}{Ca}$ et SSTs reconstruites) avec d'autres travaux est à minima une validation qualitative de nos premières reconstructions d'un paramètre environnemental tel que la température de surface de l'océan.

Concernant $\frac{Sr}{Ca}$, le relativement bon accord observé entre les données géochimiques obtenues par ICP-MS et les données moyennées en cartographie à la microsonde de Castaing laisse peut être augurer la possibilité d'accéder via une microsonde à des résolutions temporelles plus fines qu'en ICP-MS où les volumes prélevés pour l'analyse (quelques mm^3) limite la résolution temporelle accessible (submensuelle pour l'ensemble de mes profils ICP-MS). Par contre, les différences observées pour le proxy $\frac{Mg}{Ca}$ selon qu'on le mesure par ICP-MS ou à la microsonde de Castaing (Sects. I.3.1 et I.3.2) remet pour l'instant en question l'idée de m'appuyer sur la spectrométrie X-WDS en mode cartographie pour différencier par exemple une calcite magnésienne marine d'une calcite faiblement magnésienne d'origine météorique. La discussion de la fiabilité de tel ou tel proxy ainsi que la cause de leurs différences est une discussion certes intéressante mais ne sera pas débattue lors de cette thèse.

CHAPITRE 5

Impact de la diagenèse sur les proxies du climat : Tendances qualitatives pour la calcite

Au Chap. 2, je pensais pouvoir utiliser de façon assez simple et naturelle deux méthodes complémentaires en mode cartographies, la spectrométrie X-WDS (ou microsonde de Castaing) et la spectrométrie Raman pour identifier puis quantifier de part et d'autres des transepts ICP-MS d'échantillons altérés la fraction des différents produits de la diagenèse en vis à vis des points de mesure ICP-MS. Nous venons de voir au Chap. 4 que nous ne sommes pas parvenus à retrouver à la microsonde de Castaing les valeurs de $\frac{Mg}{Ca}$ mesurées par ICP-MS (considérée ici comme méthode de référence). De fait, sur la base des données acquises, je ne pouvais pas utiliser dans le cadre de cette thèse la microsonde pour différencier une aragonite biogénique primaire d'une aragonite inorganique secondaire légèrement moins concentrée en Mg (Hendy et al., 2007) ou encore pour différencier une calcite faiblement magnésienne d'une calcite magnésienne d'origine marine.

Dans ce chapitre je vais donc essentiellement mettre à profit la spectrométrie Raman (en mode cartographie 2D) pour quantifier la fraction de calcite (indépendamment de son contenu en Mg) de part et d'autres de transepts ICP-MS mesurés sur des échantillons altérés et sélectionnés au Chap. 3. Cependant, la trop faible quantité de données Raman acquise à ce jour ne me permet pas de dépasser un discours qualitatif quant à l'impact de la calcite sur les proxies $\frac{Sr}{Ca}$ et $\frac{Mg}{Ca}$.

5.1 Profils géochimiques ICP-MS sur quelques échantillons de corail *Porites spp.* Altérés

Quatre échantillons d'âge Pléistocène présentant des altérations diagénétiques assez contrastées avaient été sélectionnés à l'issue du Chap. 3 pour l'analyse ICP-MS. Les échantillons T3-9 et T5-6 présentent un squelette modérément à très fortement dissous. Les ciments secondaires rencontrés dans ces échantillons sont majoritairement marins (calcite magnésienne en plaquage / remplissage d'aragonite secondaire). On y trouve aussi des cristaux de calcite dont la taille plus importante peut faire penser à une origine météorique. Ces cristaux restent relativement discrets dans T3-9 (en remplissage intra-squelettique dans l'aragonite primaire dissoute) et sont encore plus discrets dans T5-6. L'échantillon T4-8 est un fossile bien préservé par endroits. Son squelette n'est pas dissous et il présente quelques cristaux de calcite. Le fossile T4-12 est quant à lui très altéré, l'aragonite primaire y est fortement dissoute et les cristaux de calcite y sont très abondants, en remplissage intra-squelettique dans l'aragonite primaire dissoute ou encore en colmatage de la porosité intersquelettique.

Les Figs. 5.1 à 5.4 donnent pour chacun de ces échantillons un exemple de profil ICP-MS pour le proxy $\frac{Sr}{Ca}$. On pourra se référer à l'annexe G pour accéder à la totalité des profils ICP-MS effectués sur ces échantillons. Un premier commentaire très général peut être fait : sur les profils $\frac{Sr}{Ca}$ de ces échantillons altérés, la cyclicité saisonnière est moins facile à percevoir que sur les Figs. 4.3 et 4.10 relatives à des échantillons très bien préservés, à l'exception peut être

de la deuxième partie du profil mesuré sur T4-8 (Fig. 5.3) qui comme nous l'avons vu peut être bien préservé par endroits.

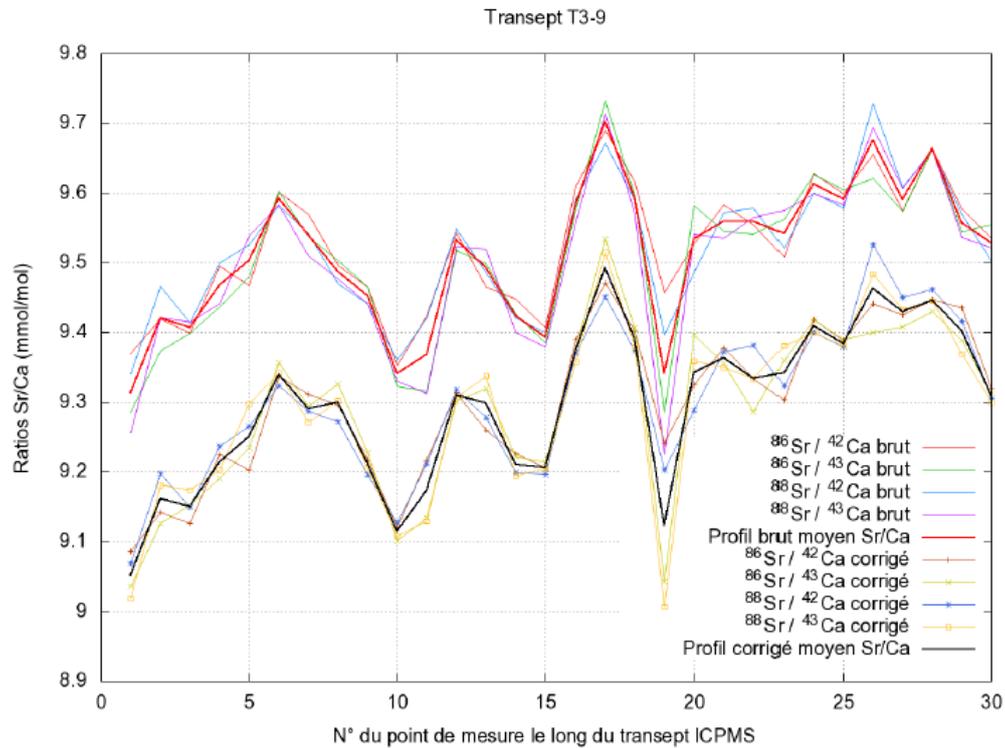


Figure 5.1: Échantillon Pléistocène T3-9. Les points ICP-MS sont distants de 1 mm. Le profil moyen corrigé $\frac{Sr}{Ca}$ est caractérisé par une incertitude moyenne ± 0.1 mmol/mol.

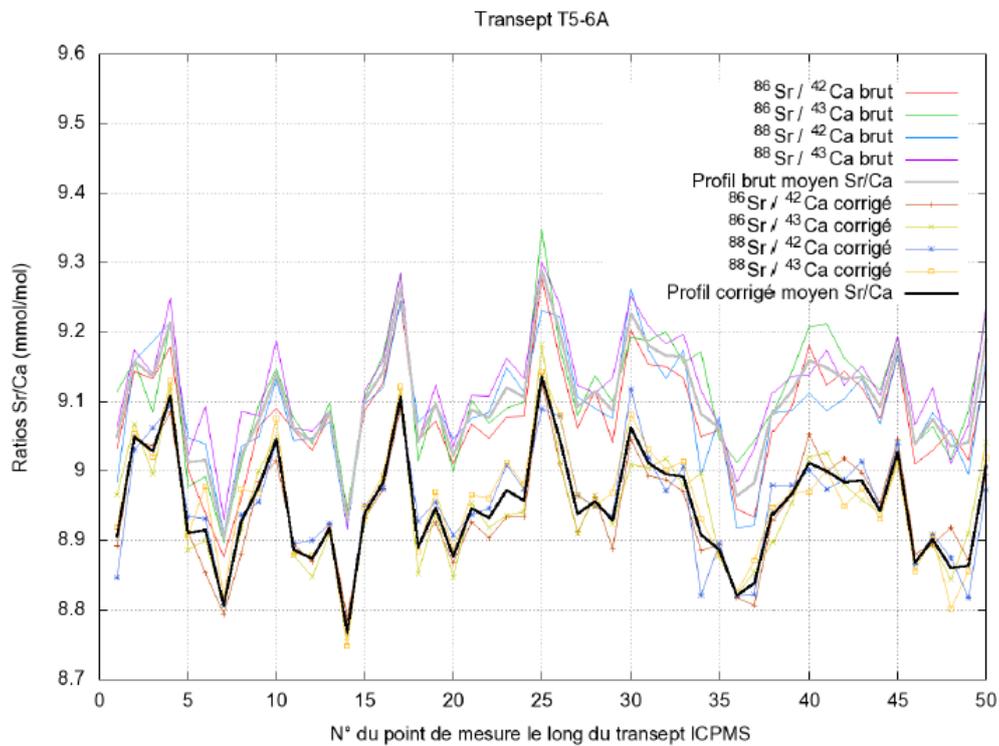


Figure 5.2: Échantillon Pléistocène T5-6. Transept géochimique T5-6A. Les points ICP-MS sont distants de 0.8 mm. Le profil moyen corrigé $\frac{Sr}{Ca}$ est caractérisé par une incertitude moyenne de ± 0.09 mmol/mol.

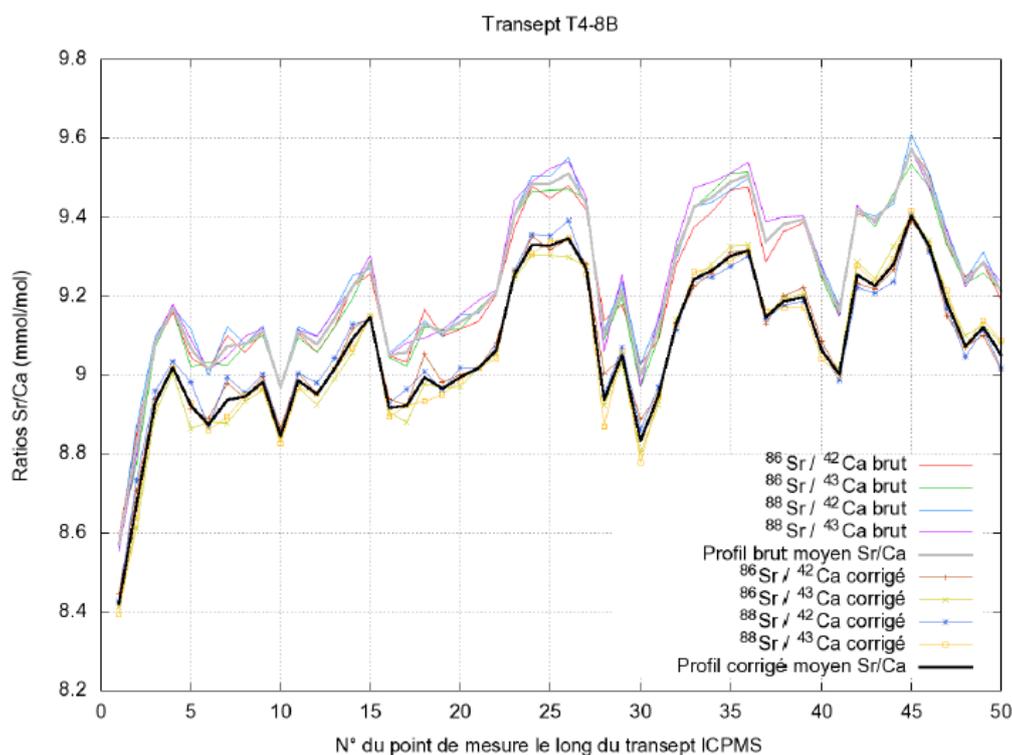


Figure 5.3: Échantillon Pléistocène T4-8. Transept géochimique T4-8B. Les points ICP-MS sont distants de 0.8mm. Le profil moyen corrigé $\frac{Sr}{Ca}$ est caractérisé par une incertitude moyenne de ± 0.09 mmol/mol.

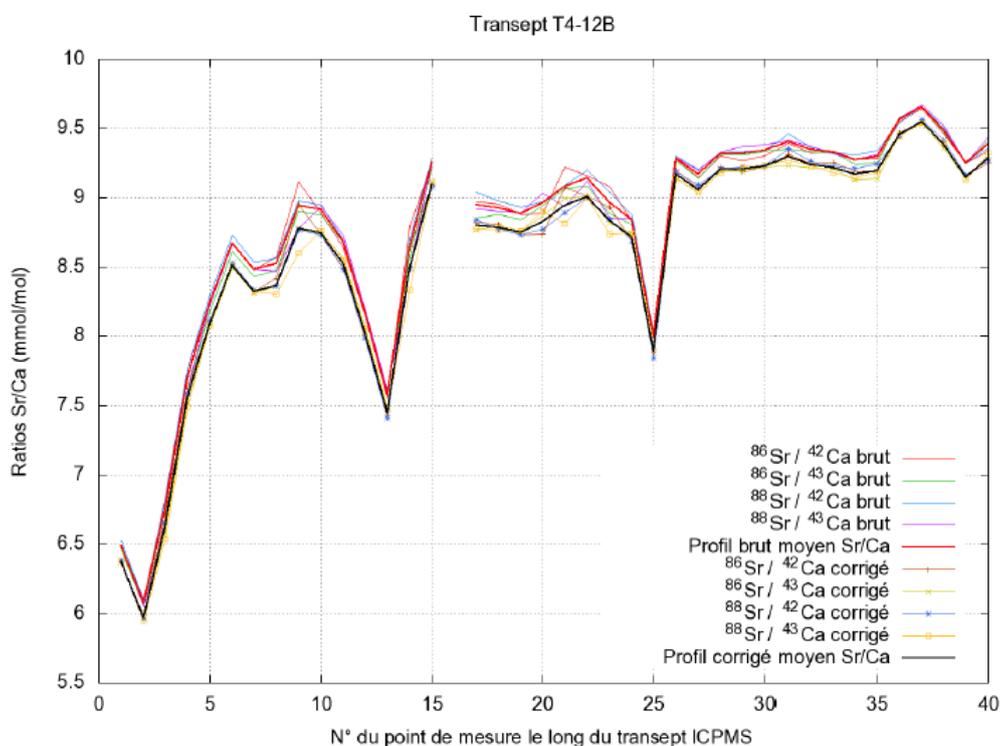


Figure 5.4: Échantillon T4-12. Transept géochimique T4-12B. Les points ICP-MS sont distants de 0.8mm. Le profil moyen corrigé $\frac{Sr}{Ca}$ est caractérisé par une incertitude moyenne de ± 0.08 mmol/mol.

Concernant les échantillons T3-9 et T5-6, les petites zones adjacentes aux transepts ICP-MS que nous avons pu cartographier au spectromètre Raman ne contenaient pas de calcite. Ces données sont donc décrites dans les Sects. 2.7.1.2 du chapitre 2. Pour T3-9, nous avons par contre des données à la microsonde de Castaing que nous présentons très rapidement dans la Sect. 5.2 qui vient confirmer les conclusions de la Sect. 4.3 sur le bon accord entre ICP-MS et microsonde de Castaing pour le proxy $\frac{Sr}{Ca}$.

La Sect. 5.3 illustre donc pour les échantillons T4-12 et T4-8 la mesure par spectrométrie Raman (en mode cartographie) de la fraction de calcite le long d'une petite partie des transepts ICP-MS T4-12B (Fig. 5.4) et T4-8B (Fig. 5.3).

5.2 Analyse par ICP-MS versus Microanalyse X

En complément de la Sect. 4.3, on peut s'appuyer sur la Fig. 5.5 qui compare, pour T3-9 les données ICP-MS et les données de la microsonde de Castaing après moyennage de ces dernières sur une fenêtre de 4010 x 550 pixels déplacée verticalement avec un pas de 550 pixels. On confirme ici encore que les données issues de la microsonde de Castaing reproduisent les variations du profil géochimique ICP-MS. Les cartographies 2D à la microsonde pour les éléments Sr et Ca sont données dans la Sect. I.3.3 de l'annexe I.

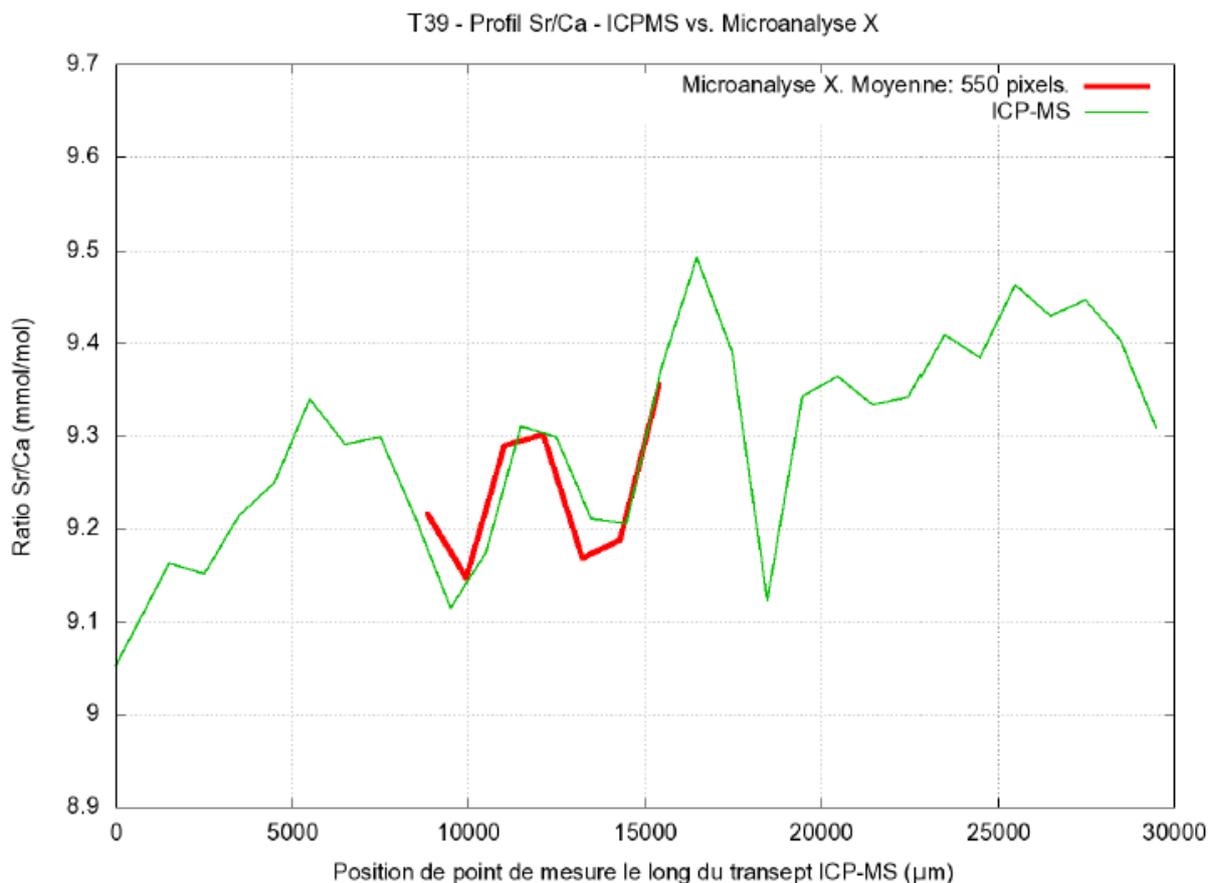


Figure 5.5: Échantillon Pléistocène T3-9. Microsonde de Castaing vs. ICP-MS. Ratio $\frac{Sr}{Ca}$ (mmol/mol).

Pour clore cette comparaison entre ICP-MS et microanalyse X, la Fig. 5.6 fournit un dernier exemple de comparaison entre données ICP-MS et données de la microsonde de Castaing (échantillon T4-12) après moyennage de ces dernières sur une fenêtre de 2001 x 450 pixels. On note ici encore que les données issues de la microsonde de Castaing reproduisent les variations du profil géochimique ICPMS. Les cartographies à la microsonde pour Sr et Ca sont données dans la Sect. I.3.4 de l'annexe I pour plus de clarté dans le texte.

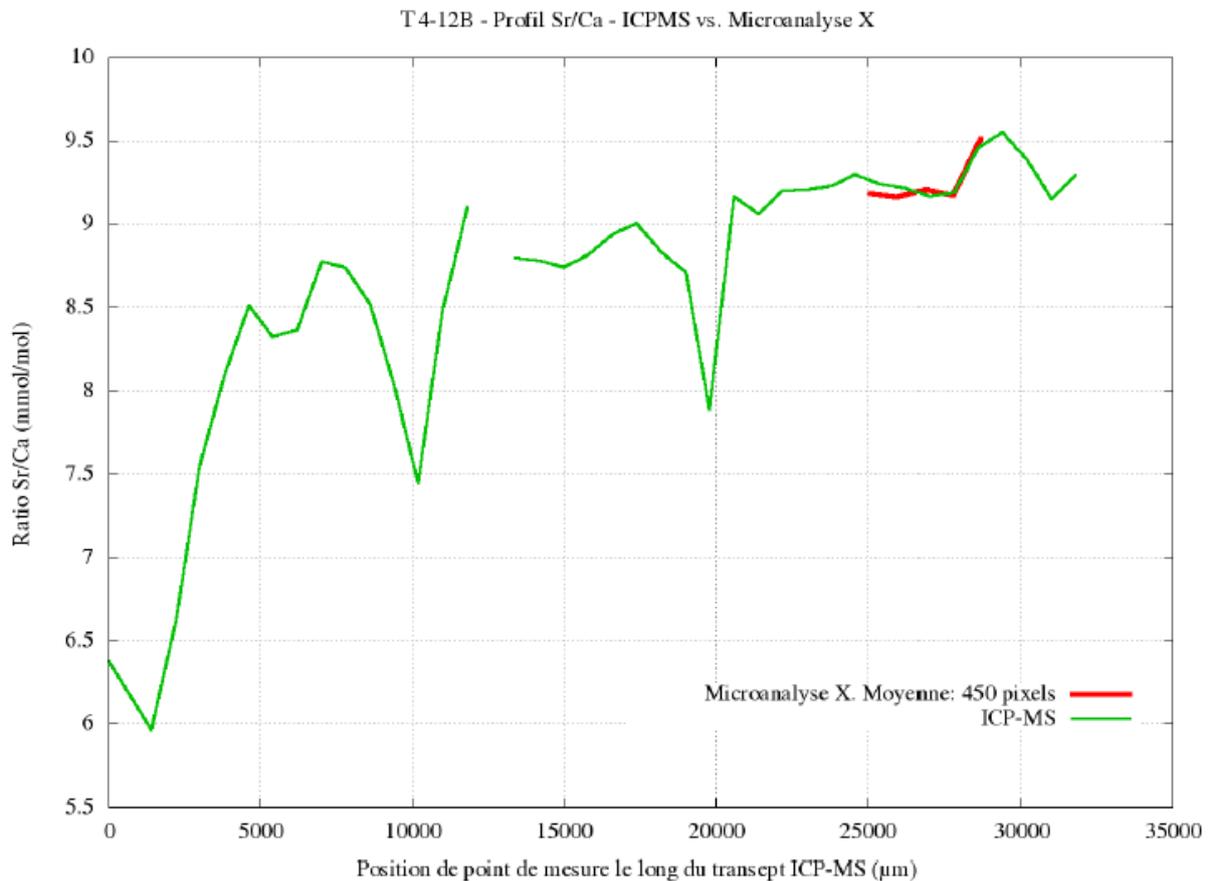


Figure 5.6: Échantillon Pléistocène T4-12. Microsonde de Castaing vs. ICP-MS (Profil T4 12B). Ratio $\frac{Sr}{Ca}$ (mmol/mol).

5.3 Analyse ICP-MS vs. spectrométrie Raman : quelques résultats qualitatifs sur l'impact de la calcite sur les ratios $\frac{Sr}{Ca}$ et $\frac{Mg}{Ca}$.

La Fig. 5.7 montre la cartographie des différentes phases tirée de l'imagerie Raman dans le cas de l'échantillon fossile Pléistocène T4-12. On pourra se référer à la Sect. 2.7.1.2 pour prendre connaissance du protocole conduisant à ce type de cartographie interprétée. La zone analysée au spectromètre Raman (pas de 1.4 µm dans les deux directions Cartésiennes locales) comprend 1072 x 2131 pixels (de 1.4 µm de côté), soit une zone d'environ 1.6 mm par 3 mm qui est en fait une mosaïque de 45 cartographies élémentaires. On note la présence de calcite, représentée arbitrairement en rouge/brun. La Fig. 2.31 montre que ces données Raman ont été acquises au bord du transept ICP-MS T4-12B en vis à vis des points de mesure ICP-MS N° 1 et 2 (Fig. 5.4).

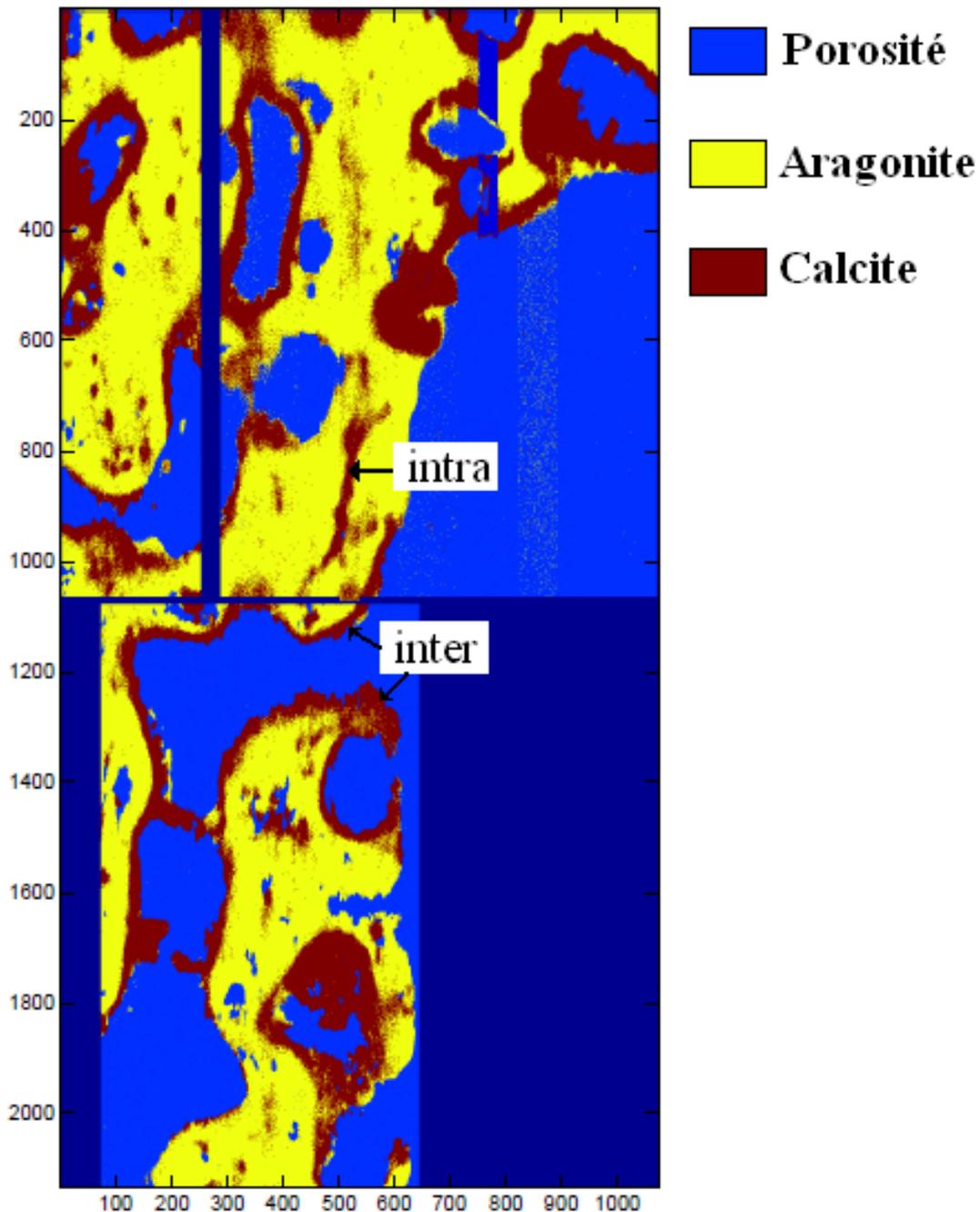


Figure 5.7: Échantillon T4-12. Identification des différentes phases par spectrométrie Raman en mode streamline (voir Sect. G.2). Taille de l'image : 1072 x 2131 pixels de 1.4 μm de côté (soit 1.6mm x 3 mm). L'aragonite apparaît arbitrairement en jaune (label 10 sur l'échelle de couleur), la calcite en rouge/brun (label 20 sur l'échelle de couleur) et la porosité en bleu ciel (label -1 sur l'échelle de couleur). Les bleus plus foncés indiquent une absence de données. On distingue la calcite intersquelettique (noté « inter ») et la calcite intrasquelettique (noté « intra »).

Remarque : Sur cette figure (5.7), on distingue bien la présence de ciment calcitique intersquelettique qui en général, borde la porosité (noté « inter » sur la figure), de la calcite ciment intrasquelettique qui profite souvent de l'espace libéré par la dissolution qui a tendance à être intense le long des centre de calcification (noté « intra » sur la figure 5.7).

Grâce à un programme numérique (Fortran 90), il devient possible de calculer sur la Fig. 5.7 le pourcentage de calcite $\frac{AIRE_{calcite}}{AIRE_{calcite}+AIRE_{aragonite}} \times 100$ dans une fenêtre mobile de largeur L égale à la largeur de la Fig. 5.7 et de hauteur H que l'on déplace verticalement avec l'incrément H. La Fig. 5.8 montre le profil résultant pour H = 1000 μm avec le profil ICP-MS $\frac{Sr}{Ca}$ correspondant. En dépit de la trop petite taille de la cartographie Raman, on notera que l'on retrouve les bonnes tendances qualitatives : dans cette zone riche en calcite, le ratio $\frac{Sr}{Ca}$ est plus faible comparé à un échantillon fait d'aragonite primaire (comme avec NC94 ou 3A1). En outre, lorsqu'on passe du point ICP-MS 1 au point 2, $\frac{Sr}{Ca}$ diminue quand le % de calcite augmente. Ces commentaires restent bien sûr très préliminaires et qualitatifs et devront être complétés par une cartographie Raman de plus grande taille afin de s'assurer que la remontée brusque de $\frac{Sr}{Ca}$ à partir du point ICP-MS N°3 correspond à l'absence de calcite.

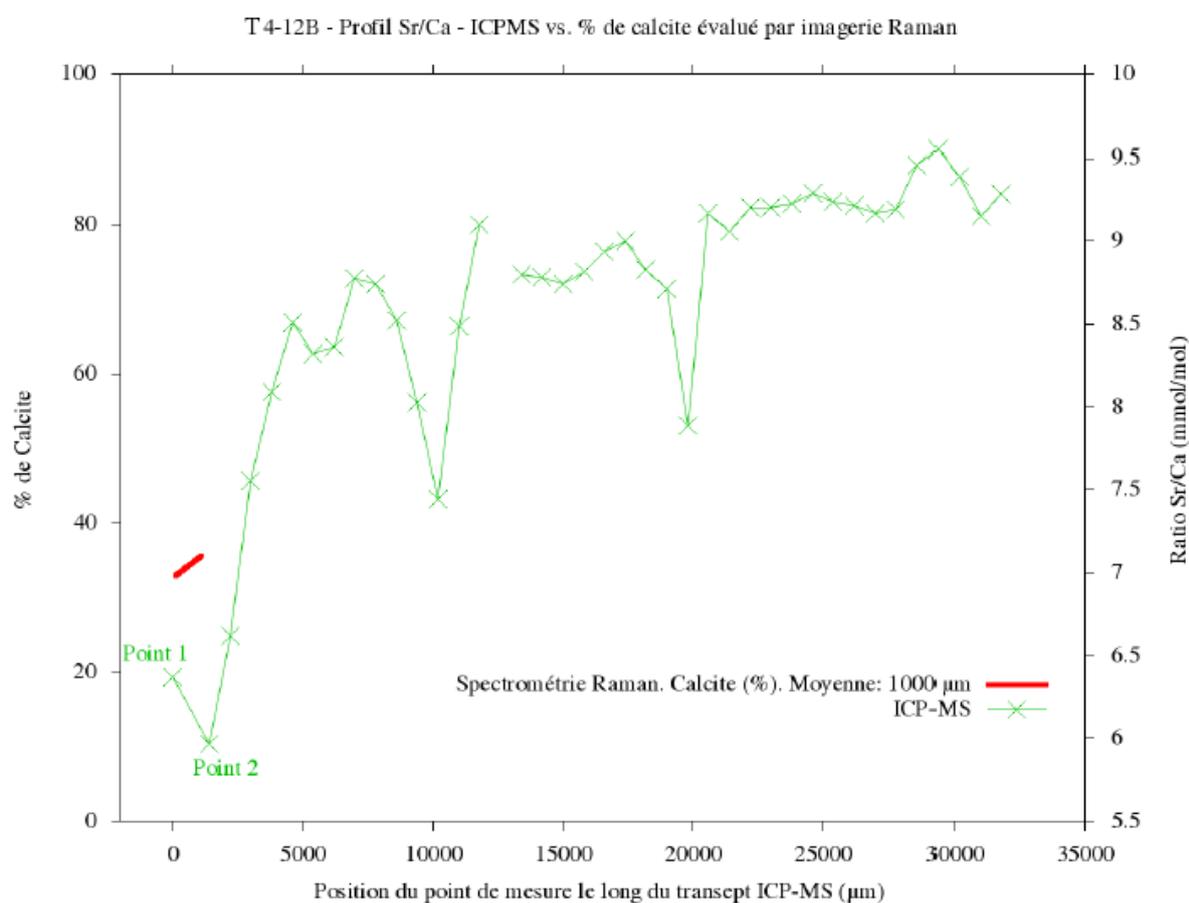


Figure 5.8: Échantillon T4-12. Pourcentage de calcite obtenu par imagerie Raman (échelle verticale à gauche) vs. ICPM-MS (Profil T4-12B ; échelle verticale à droite). Ratio $\frac{Sr}{Ca}$ (mmol/mol).

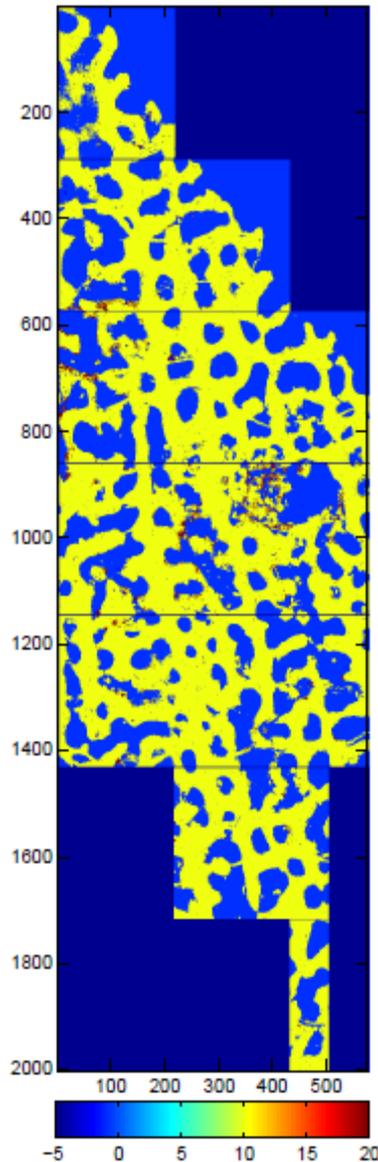


Figure 5.9: Échantillon T4-8. Identification des différentes phases par spectrométrie Raman. Taille de l'image : 573 x 1998 pixels de 3.4 μm de côté (soit environ 2 mm x 7 mm). L'aragonite apparaît arbitrairement en jaune, la calcite en rouge/brun et la porosité en bleu clair. Les bleus plus foncés indiquent une absence de données.

La Fig. 5.9 montre enfin la cartographie des différentes phases issue de l'imagerie Raman pour l'échantillon Pléistocène T4-8. La zone analysée au spectromètre Raman (avec un pas de 3.5 μm dans les deux directions Cartésiennes locales) comprend 573 x 1998 pixels (de 3.5 μm de côté), soit une zone d'environ 2 mm par 7 mm qui est une mosaïque de 43 cartographies élémentaires. La Fig. 2.30 montre que la mosaïque Raman a été acquise au bord du transept ICP-MS T4-8B (Fig. 5.3) en vis à vis des points de mesure 40 à 47

On note la présence discrète de calcite (en rouge/brun sur la Fig. 5.9). Ici aussi, nous avons calculé sur la Fig. 5.9 le pourcentage de calcite $\frac{AIRE_{calcite}}{AIRE_{calcite}+AIRE_{aragonite}}$ sur une fenêtre mobile de largeur L égale à la largeur de la Fig. 5.9 et de hauteur H que l'on déplace verticalement avec l'incrément H. Les Figs. 5.10 et 5.11 montrent le profil résultant pour H =

875 μm et les profil ICP-MS $\frac{\text{Sr}}{\text{Ca}}$ et $\frac{\text{Mg}}{\text{Ca}}$ (transept T4-8B) correspondants. Sur la Fig. 5.10 on remarque sur le dernier cycle saisonnier (le plus à droite) une baisse locale de $\frac{\text{Sr}}{\text{Ca}}$ (repérée par la flèche bleue) et qui se corrèle très exactement avec la présence de quelques pourcents (4%) de calcite secondaire. De manière cohérente, on voit sur la Fig. 5.11 que la présence de cette calcite se corrèle précisément avec une augmentation brusque de $\frac{\text{Mg}}{\text{Ca}}$ (voir flèche bleue sur la Fig. 5.11). Ces observations sont donc cohérentes avec les tendances qualitatives rapportées dans la littérature :

- La présence de calcite tend à abaisser le ratio $\frac{\text{Sr}}{\text{Ca}}$ (et donc à surestimer la SST, voir Eq. 4.2) lié au fait que Sr a un rayon trop important pour se substituer facilement à Ca dans le réseau rhomboédrique de la calcite,
- La présence de calcite tend à augmenter le ratio $\frac{\text{Mg}}{\text{Ca}}$ (et donc à surestimer la SST, voir Eq. 4.4) puisque Mg a un rayon ionique suffisamment petit pour se substituer à Ca dans la calcite mais trop petit pour se substituer à Ca dans le réseau orthorhombique de l'aragonite où il serait « aspiré » dans l'interstice formé par 2 oxygènes du groupement CO_3^{2-} (Morse & Mackenzie, 1990).

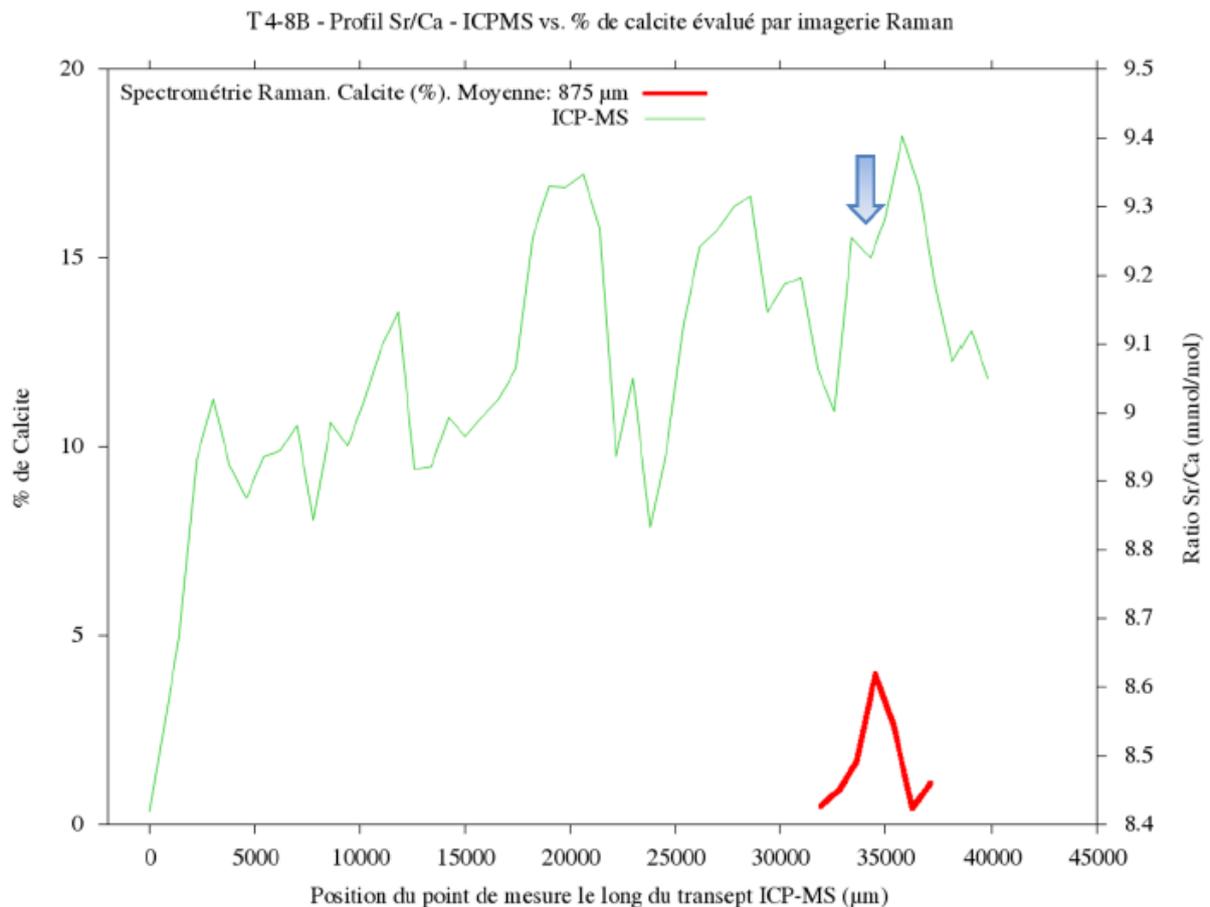


Figure 5.10: Échantillon Pléistocène T4-8. Pourcentage de calcite obtenu par imagerie Raman (échelle verticale à gauche) vs. ICP-MS (Profil T4-8B ; échelle verticale à droite). Ratio $\frac{\text{Sr}}{\text{Ca}}$ (mmol/mol).

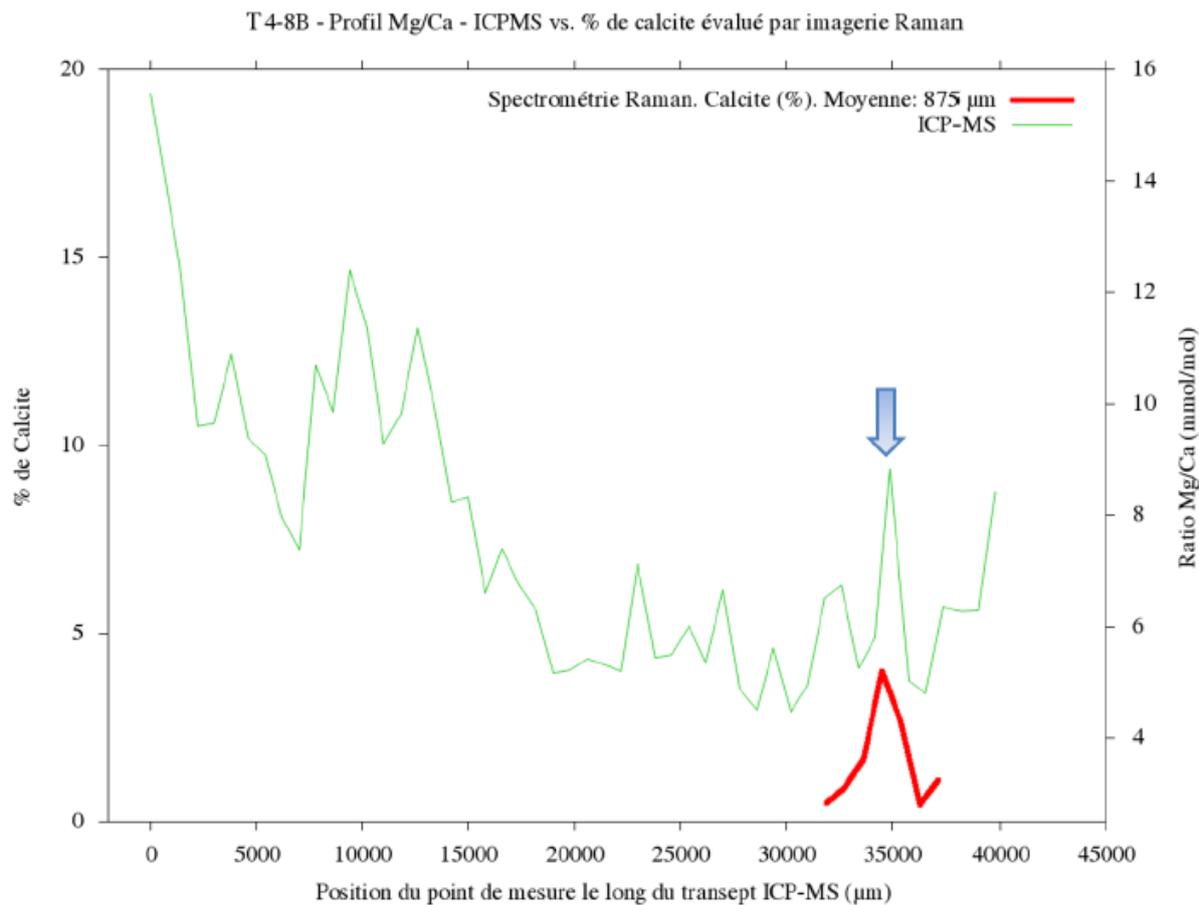


Figure 5.11: Échantillon Pléistocène T4-8. Pourcentage de calcite obtenu par imagerie Raman (échelle verticale à gauche) vs. ICPM-MS (Profil T4-8B ; échelle verticale à droite). Ratio $\frac{Mg}{Ca}$ (mmol/mol).

Enfin, on peut penser que la valeur du pic $\frac{Mg}{Ca}$ associé à la présence de calcite sur la Fig. 5.11 suggère que cette calcite est d'origine météorique et a précipité à partir de l'eau douce percolante (Rabier et al., 2008).

CONCLUSION

Mon travail s'inscrit dans une vaste démarche visant à quantifier l'impact de la diagenèse sur les proxies $\frac{Sr}{Ca}$, $\frac{Mg}{Ca}$ et $\frac{Mg}{Ca}$ couramment utilisés en climatologie / paléo climatologie tropicale pour remonter aux variables / paléo variables environnementales d'intérêt comme la température de surface de l'océan ou SST.

Le premier objectif de cette thèse a donc été de mettre en œuvre dans sa totalité la démarche suivie en (paléo) climatologie. Deux échantillons « de référence » ont été utilisés pour cela : un échantillon moderne de *Porites spp.* (NC94) et un fossile *Porites spp.* (3A1) daté de l'Holocène Moyen, tous deux exempts de toute trace d'altération, diagenèse (ultra) précoce mise à part. Les SSTs reconstruites sont cohérentes avec les données de température mesurées in situ (station Amédée ou encore thermosalinographe de l'IRD à Uitoe) pour NC94 et avec d'autres études de la même région pour 3A1 comme Montaggioni et al. (2006) ou encore Bustamante Rosel (2009). A tous égards, ce premier enjeu a donc consisté à s'engager et à s'investir du point de vue application dans un champ disciplinaire tout à fait nouveau pour le TREFLE-I2M : la paléo climatologie. D'un point de vue plus technique, il s'est bien entendu agi de proposer certaines solutions de notre propre « cru » concernant certaines des étapes du protocole conduisant aux SSTs reconstruites. Deux points ont ainsi été traités d'une façon qui nous est propre :

1. L'ensemble des manipulations / opérations permettant de passer des données brutes mesurées par ICP-MS à des profils corrigés de la justesse et assortis d'une incertitude moyenne (et d'une estimation de la reproductibilité) a ainsi été entièrement automatisé par un ensemble de programmes numériques. Le gain de temps permis est considérable.
2. L'identification des bandes de croissance du corail en vue d'établir une chronologie a fait l'objet du développement d'un programme numérique simulant un processus de diffusion anisotrope sur les radiographies X ou SCOPIX. L'approche mise en œuvre permet ainsi grâce à un lissage des zones plates de l'image et à un renforcement simultané du contraste de mieux définir les limites des sclérobandes / isochrones de croissance des coraux. Cet outil nous a par exemple permis de recalibrer en temps deux transepts ICP-MS faits sur l'échantillon 3A1 et de montrer et vérifier que les proxies Sr Ca , Mg Ca et U Ca mesurés le long de ces deux transepts sont bien invariants par translation sur une même isochrone.

L'ensemble des aspects sus cités sont détaillés dans le Chapitre 4.

Le deuxième objectif fixé pour la thèse était de formaliser un « atlas » aussi exhaustif que possible des différents types d'altération que peut subir le corail *Porites spp.* dans la zone météorique, la zone mixte et la zone marine. Le support privilégié pour mener cette deuxième tâche a été l'analyse au microscope optique et MEB de lames minces pétrographiques conventionnelles. Le choix d'un tel support est lié au fait que l'analyse pétrographique sur sections minces permet d'identifier des ciments secondaires même très discrets (présents dans

une proportion < 1%) à l'opposé d'autres méthodes comme l'analyse DRX. L'intérêt de ce support pour la problématique de la paléo climatologie a en outre été souligné par d'autres comme McGregor & Abram (2008). Cet exercice pétrographique qui est synthétisé au Chap. 3 de ma thèse n'a été possible que grâce au temps passé avec notre Collègue et ami Guy Cabioch sur un microscope optique.

Le troisième objectif de cette thèse était d'investiguer l'impact des différents produits / figures de la diagenèse sur les proxies du climat. Cet objectif n'a été cependant qu'effleuré lié aux difficultés rencontrées dans la mise œuvre des techniques de microanalyse X et de micro spectrométrie Raman sur lesquelles j'avais décidé de nous appuyer (Sects. 2.7 du Chap. 2). Concernant cet aspect, les points suivants ont été examinés :

La lame mince que l'on peut assimiler à un support 2D étant adaptée à l'identification des produits de la diagenèse, nous avons voulu vérifier si les proxies climatiques Sr/Ca et Mg/Ca pouvaient aussi être évalué sur « ce support 2D » par microanalyse X (microsonde de Castaing) en mode cartographie. Les tranches de corail utilisées pour la mesure ICP-MS ont donc été imprégnées de résine et réduites en lames minces sur lesquelles on perçoit la trace des transects ICP-MS (voir Fig. 2.15). La comparaison ICP-MS vs. microanalyse X est l'objet des Sects. 4.3 et 5.2. L'intérêt de mesurer Sr/Ca et Mg/Ca sur lame mince à la microsonde est double de notre point de vue :

- Mesurer les ratios élémentaires $\frac{Sr}{Ca}$ et $\frac{Mg}{Ca}$ sur le support même utilisé pour identifier les produits de la diagenèse (Chap. 3). Dans une étude visant à terme à identifier l'impact des seconds sur les premiers, on s'affranchirait ainsi de la notion d'hétérogénéité de la diagenèse qui peut biaiser l'interprétation lorsqu'on tente de corrélérer des données non mesurées au même point.
- Accéder à une résolution temporelle plus fine qu'avec l'ICP-MS (pour laquelle on rappelle que chaque point de mesure correspond à un prélèvement de quelques mm³ de matière ensuite homogénéisés, d'où une résolution temporelle limitée, submensuelle concernant nos données) et moins longue/coûteuse qu'en TIMS ou SIMS par exemple.

Plusieurs zones test ont ainsi été cartographiées à la microsonde de Castaing de part et d'autre des transects ICP-MS. Ces cartographies X ont alors été moyennées sur une fenêtre déplacée parallèlement aux transects ICP-MS. La comparaison des profils géochimiques tirés de la microsonde de Castaing et des profils géochimiques obtenus par ICP-MS s'est avérée systématiquement bonne pour $\frac{Sr}{Ca}$. Par contre, je n'ai pas trouvé d'accord pour $\frac{Mg}{Ca}$ (voir Sects. I.3.1 et I.3.2 de l'annexe I), sans aucun doute lié à la nature plus légère de Mg (limite de la microsonde) et à sa plus faible concentration par rapport à Sr qui nécessite encore d'affiner le protocole de mesure de Mg en microanalyse X.

La contrainte temps, l'impossibilité de différencier (pour l'instant) par la microanalyse X l'aragonite primaire de l'aragonite secondaire (qui ne diffèrent que très faiblement par leur contenu en Mg) ... m'ont contraint à limiter le dernier exercice de la thèse à l'étude du seul impact de la calcite sur les proxies $\frac{Sr}{Ca}$ et $\frac{Mg}{Ca}$ (et ce, indépendamment de son contenu en Mg, donc calcite et calcite-Mg confondues). Cet aspect est développé dans la Chap. 5. Ici encore, le support utilisé pour mesurer le pourcentage (%) de calcite a été la lame mince. J'ai ainsi choisi de mettre à profit la spectrométrie Raman (en mode cartographie 2D) pour quantifier la fraction de calcite de part et d'autre de transects ICP-MS mesurés sur quatre échantillons altérés par la diagenèse et sélectionnés au Chap. 3. Cependant, la trop faible quantité de données Raman acquise à ce jour ne nous a pas permis de dépasser **un discours qualitatif**

quant à l'impact de la calcite sur les proxies $\frac{Sr}{Ca}$ et $\frac{Mg}{Ca}$. Plus précisément, sur les quatre fossiles dont la surface a été scrutée très partiellement en Raman, seules les cartographies faites sur les fossiles d'âge Pléistocène T4-12 et T4-8 ont révélé la présence de calcite. Pour ces deux échantillons, les cartographies de phase (aragonite, calcite et résine/porosité) résultant de l'interprétation des données Raman (Sect. 2.7.1.2) ont été moyennées sur une fenêtre déplacée parallèlement aux transects ICP-MS. Les profils de % de calcite ont été superposés aux profils ICP-MS (Figs. 5.8, 5.10 et 5.11) confirmant des bonnes tendances qualitatives :

- La présence de calcite tend à abaisser le ratio $\frac{Sr}{Ca}$ (et donc à surestimer la SST, voir Eq. 4.2) lié au fait que le Sr a un rayon trop important pour se substituer à Ca dans le réseau de la calcite,
- La présence de calcite tend à augmenter le ratio $\frac{Mg}{Ca}$ (et donc surestime la SST, voir Eq. 4.4) puisque le Mg a un rayon ionique suffisamment petit pour se substituer à Ca dans la calcite mais trop petit pour se substituer à Ca dans le réseau de l'aragonite.

Bien que très préliminaires, ces premiers résultats sont encourageants et suggèrent que la lame mince pétrographique est un support adapté à la quantification de l'impact des différents produits de la diagenèse sur les proxies climatiques.

PERSPECTIVES

Par rapport au travail effectué, les premières perspectives à mettre en œuvre rapidement, sont de cartographier en entier une paire de transepts avec un spectromètre Raman ainsi qu'une microsonde électronique (WDS et / ou EDS) afin d'aller jusqu'au bout de l'exercice afin de calculer le biais engendré par 1% de calcite en degré Celsius sur une dizaine de points ICP-MS par exemple.

La suite logique de ce travail, serait de différencier, avec les deux outils précédents (spectromètre Raman et microsonde électronique), l'aragonite primaire biogénique squelettique de l'aragonite secondaire ciment ainsi que la calcite magnésienne et faiblement magnésienne afin de quantifier l'impact de chacun de ces trois produits diagénétiques sur les reconstitutions de températures de surface de l'océan.

Une autre piste serait de favoriser l'approche « multi-proxies » qui est conseillée par plusieurs auteurs (Quinn & Sampson 2002 ; Corrège, 2006). En effet, il pourrait être intéressant de « doubler » les résultats acquis avec par exemple avec des mesures en $\delta^{18}\text{O}$ qui est un proxy moins impacté par la diagenèse que le proxy Sr/Ca. Il est reconnu que 10% de calcite augmenterait les SST reconstruites de seulement 0,6°C (Hussein, 2011 ; Dalbeck, 2011). Le traceur $\delta^{18}\text{O}$ étant plus robuste, il pourrait servir de mesure de référence.

Une perspective selon moi très innovante, serait de faire l'exercice inverse de calibration en utilisant des coraux (vivant ou fossile) vieilliss de façon contrôlée en aquarium. Il pourrait s'agir d'élever une colonie de corail dont tous les paramètres sont contrôlés (température, chimie de l'eau, photopériode...) puis d'imposer une circulation d'eau douce dans la porosité de cet échantillon. Il serait alors possible de faire précipiter de la calcite faiblement magnésienne et voir son impact de façon plus précise.

Cette dernière perspective ouvre des possibilités infinies dans le domaine de la géochimie et la diagenèse des carbonates de calcium.

BIBLIOGRAPHIE

- Acton, S.T. 1998. Multigrid anisotropic diffusion. *IEEE Transactions on Image Processing*, 7(3), 280-291.
- Alexander, L.E., & Klug, H.P. 1948. Basic aspects of X-ray absorption in quantitative diffraction analysis of powder mixtures. *Anal Chem*, 20, 886-889.
- Allison, N., & Tudhope, A.W. 1992. Nature and significance of geochemical variation in coral skeletons as determined by ion microprobe analysis. Pages 173-178 of: *Proceedings of 7th International Coral Reef Symposium 1*.
- Allison, N., Finch, A.A., Tudhope, A.W., Newville, M., Sutton, S.R., & Ellam, R.M. 2005. Reconstruction of deglacial sea surface temperature in the tropical Pacific from selective analysis of a fossil coral. *Geophysical Research Letters*, 32, L17609.
- Allison, N., Finch, A.A., Webster, J.M., & Clague, D.A. 2007. Palaeoenvironmental records from fossil corals: The effects of submarine diagenesis on temperature and climate estimates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(19), 4693-4703.
- Assaoui, D.M. 1988. Magnesian calcite cements and their diagenesis : dissolution and dolomitization, Mururoa Atoll. *Sedimentology*, 35, 821-841.
- Assaoui, D.M., & Purser, B.H. 1986. La cimentation dans les récifs : principe de cimentation maximale. *C. R. Acad. Sc. Paris*, 303(4), 301-303.
- Avias, J. 1959. Les récifs coralliens de Nouvelle-Calédonie et quelques uns de leurs problèmes. *Bull Soc Geol Fr*, 7(1), 424-430.
- Avias, J., & Coudray, J. 1965. Sur la présence d'éolianites en Nouvelle-Calédonie. *CR somm Soc Geol Fr*, 10, 327-328.
- Badiozamani, K. 1973. The Dorag dolomitization model - Application to the Middle Ordovician of Wisconsin. *Jour. Sed. Petrology*, 43, 965-984.
- Bar-Matthews, M., Wasserburg, G.J., & Chen, J.H. 1993. Diagenesis of fossil coral skeletons: Correlation between trace elements, textures, and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(2), 257-276.
- Barbillat, J., Bougeard, D., Buntinx, G., Dehlaye, M., Dhamelincourt, P., & Fillaux, F. 1999. Spectrométrie Raman. *Techniques de l'Ingénieur*, P 2 865, 31 p.
- Barnes, D.J., & Devereux, M.J. 1988. Variations in skeletal architecture associated with density banding in the hard coral *Porites*. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 121, 37-54.
- Barnes, D.J., & Lough, J.M. 1993. On the nature and causes of density banding in massive coral skeletons. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 167, 91-108.

- Bathurst, R.G.C. 1971. Carbonate Sediments and their Diagenesis. Developments in Sedimentology 12. Elsevier Publishing.
- Beck, JW, Edwards, RL, Ito, E, Taylor, FW, Recy, J, Rougerie, F, Joannot, P, & Henin, C. 1992. Sea-surface temperature from coral skeletal Sr/Ca ratios. *Science*, 257, 644-647.
- Bernard, S., & Beyssac, O. 2008. Raman Mapping Using Advanced Line-Scanning Systems: Geological Applications. *Applied Spectroscopy*, 62(11), 1180-1188.
- Broll, N. 1996. Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. *Techniques de l'Ingénieur*, PE 1 080.
- Buchbinder, L., & Friedman, G.M. 1980. Vadose, phreatic, and marine diagenesis of Pleistocene-Holocene carbonates in a borehole: Mediterranean coast of Israel. *Jour. Sed. Petrology*, 50, 395-407.
- Bustamante Rosel, M.G. 2009. Variabilité climatique à l'Holocène Moyen en Nouvelle-Calédonie (Sud-Ouest Pacifique) à partir de la reconstitution de paléotempératures et des apports en nutriments déduits de l'analyse géochimique du corail *Porites* sp. Tech. rept. Université Pierre et Marie Curie Paris VI - IPSL LOCEAN.
- Buster, N.A., & Holmes, C.W. 2006. Magnesium content within the skeletal architecture of the coral *Montastraea faveolata*: locations of brucite precipitation and implications to fine-scale data fluctuations. *Coral Reefs*, 25, 243-253.
- Cabioch, G. 1988. Recifs frangeants de Nouvelle-Calédonie (Pacifique sud-ouest). structure interne et influence de l'eustatisme et de la neotectonique. Ph.D. thesis, Université de Provence.
- Cabioch, G., Montaggioni, L.F., & Faure, G. 1995. Holocene initiation and development of New Caledonian fringing reefs, South-West Pacific. *Coral reefs*, 14, 131-140.
- Cabioch, G., Récy, J., Jouannic, C., & Turpin, L. 1996. Contrôle environnemental et néotectonique de l'édification récifale en Nouvelle-Calédonie au cours du Quaternaire terminal. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 167(6), 729-742.
- Cailleau, G., Braissant, O., Dupraz, C., Aragno, M., & Verrecchia, E.P. 2005. Biologically induced accumulations of CaCO₃ in orthox soils of Biga, Ivory Coast. *Catena*, 59(1), 1-17.
- Calcinai, B., Arillo, A., Cerrano, C., & Bavestrello, G. 2003. Taxonomy-related differences in the excavating micro-patterns of boring sponges. *J Mar Biol Assoc UK*, 83, 37-39.
- Charbonnier, P., Aubert, G., Blanc-Ferraud, M., & Barlaud, M. 1994. Two deterministic half-quadratic regularization algorithms for computed imaging. Pages 168-172 of: *IEEE Int. Conf. on Image Proc. ICIP*. Austin, Texas.
- Chevalier, J.P. 1971. Les scléactinaires de Mélanésie Française (Nouvelle -Calédonie, îles Chesterfield, îles Loyauté, Nouvelles Hébrides). Première partie. Pages 1_307 of: Paris, Fond. Singer-Polignac (ed), *Expédition Française sur les récifs coralliens de la Nouvelle-Calédonie*.

- Chevillotte, V., Douillet, P., Cabioch, G., Lafoy, Y., Lagabrielle, Y., & Maurizot, P. 2005. Evolution géomorphologique de l'avant-pays du Sud-Ouest de la Nouvelle-Calédonie durant les derniers cycles glaciaires. *Comptes Rendus Geosciences*, 337(7), 695-701.
- Chung, F.H. 1974. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix- flushing method for quantitative multicomponent analysis. *J Appl Crystallogr*, 7, 519-525.
- Cohen, A.L., & McConnaughey, T.A. 2003. Geochemical perspectives on coral mineralization. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 54, 151-187.
- Corrège, T. 2006. Sea surface temperature and salinity reconstructions from coral geochemical tracers. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 232, 408-428.
- Corrège, T., Delcroix, T., Récy, J., Beck, J.W., Cabioch, G., & LeCornec, F. 2000. Evidence for stronger El Nino Southern Oscillation (ENSO) events in a mid-Holocene massive coral. *Paleoceanography*, 15(4), 465-470.
- Coudray, J. 1976. Recherches sur le Néogène et le Quaternaire marins de la Nouvelle-Calédonie. Contribution de l'étude sédimentologique et la connaissance de l'histoire géologique post-Eocène. Pages 1_276 of: Paris, Fond. Singer-Polignac (ed), Expédition Française sur les récifs coralliens de la Nouvelle-Calédonie.
- Cuif J.P., Dauphin Y., Denis A., Gautret P., Kiyashko S., Massault M. 1997. Facteurs de la diagenèse précoce des biominéraux : Exemple d'un polypier de Porites de Nouvelle-Calédonie. *Geobios*, 30 (1), 171-179
- Cuif J.P. & Dauphin Y. 2005. The two-step mode of growth in the scleractinian coral skeleton from the micrometre to the overall scale. *Journal of structural biology*, 150 (3), 319-333
- Dalbeck P., Cusack M., Dobson P.S., Allison N. 2011. Identification and composition of secondary meniscus calcite in fossil coral and the effect on predicted sea surface temperature. *Chemical Geology*, 280, 314-322
- Darrenougue, N. 2008. Variabilité climatique dans le Pacifique Ouest tropical au cours du dernier maximum Glaciaire (LGM) et du Younger Dryas (YD). Tech. rept. Université Bordeaux 1 – UMR 5805 EPOC, IRD UR 055 PALEOTROPIQUE.
- Dauphin, Y., Marin, F., Gautret, P., & Cuif, J.-P. 1990. Discrimination des biominéralisations aragonitiques fibreuses des spongiaires, cnidaires et mollusques, par l'indice de substitution des éléments mineurs dans le réseau carbonaté. *CR Acad Sci Paris*, 314, 1111-1116.
- Debenay, J.P. 1985. Sédimentologie et thanatocoenoses des foraminifères de grande taille dans le lagon Sud-Ouest et sur la marge insulaire de Nouvelle-Calédonie. Ph.D. thesis, Univ. Aix Marseille II.
- Deer, W.A., Howie, R.A., & Zussman, J. 1966. The rock-forming minerals. Longman Scientific and Technical, Hong Kong.

- Dravis, J.J. 1996. Rapidity of freshwater calcite cementation - Implications for carbonate diagenesis and sequence stratigraphy. *107*(1-2), 1-10.
- Dubois, J., Launey, J., & Récy, J. 1974. Uplift movements in New Caledonia, Loyalty Islands area, and their plate tectonics interpretation. *Tectonophysics*, *24*, 133_150.
- Dugas, F., & Debenay, J.P. 1978. Carte sédimentologique et carte annexe du lagon de Nouvelle-Calédonie a 1:50000. Orstom edn.
- Dupont, J., Launay, J., Ravenne, C., & De Broin, C.E. 1975. Données nouvelles sur la ride de Norfolk, sud ouest Pacifique. *289*, 245-248.
- Enmar, R., Stein, M., Bar-Matthews, M., Sass, E., Katz, A., & Lazar, B. 2000. Diagenesis in live corals from the Gulf of Aqaba. I. The effect on paleo-oceanography tracers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *64*(18), 3123-3132.
- Falkner, K.K., Klinkhammer, G.P., Ungerer, C.A., & Christie, D.M. 1995. Inductively coupled plasma mass spectrometry in geochemistry. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, *23*, 409-449.
- Fallon, S.J., McCulloch, M.T., & C., Alibert. 2003. Examining water temperature proxies in Porites corals from the Great Barrier Reef: a cross-shelf comparison. *Coral Reefs*, *22*, 389-404.
- Friedman, G.M. 1964. Early diagenesis and lithification in carbonate sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*, *34*, 777-813.
- Friedman, G.M. 1975. The making and unmaking of limestones or the downs and ups of porosity. *Journal of Sedimentary Petrology*, *45*, 379-398.
- Gagan, M.K., Ayliffe, L.K., Hopley, D., Cali, J.A., Mortimer, G.E., Chapell, J., McCulloch, M.T., & Head, M.J. 1998. Temperature and surface-ocean water balance of the mid-Holocene tropical western Pacific. *Science*, *279*, 1014_1018.
- Gerig, G., Kubler, O., Kikinis, R., & Jolesz, F.A. 1992. Nonlinear anisotropic filtering of MRI data. *IEEE Trans Med Imag*, *11*(2), 221-232.
- Green, P.J. 1990. Bayesian reconstruction from emission tomography data using a modified EM algorithm. *IEEE Trans. Med. Imaging*, *9*, 84-93.
- Gvirtzman, G., & Friedman, G. 1977. Sequence of progressive diagenesis in coral reef. Pages 357-380 of: Frost S.H., Weiss M.P., Saunders J.B. (ed), *Reefs and related carbonates. Ecology and Sedimentology - Studies in Geology*, vol. 4. American Association of Petroleum Geologists.
- Hendry, J.P., Ditchfield, P.W., & Marshall, J.D. 1995. Two-stage neomorphism of Jurassic aragonitic bivalves: implications for early diagenesis. *Journal of Sedimentary Research*, *A65*(1), 214-224.

- Hendy, E.J., Gagan, M.K., Lough, J.M., McCulloch, M., & deMenocal, P.B. 2007. Impact of skeletal dissolution and secondary aragonite on trace element and isotopic climate proxies in Porites corals. *Paleoceanography*, 22(4), 1-10.
- Houck, J.E., Buddemeier, R.W., & Chave, K.E. 1975. Skeletal Low-Magnesium Calcite in Living Scleractinian Corals. *Science*, 19, 997-999.
- Hubbard, C.R., & Snyder, R.R. 1988. Reference intensity ratio measurement and use in quantitative XRD. *Powder Diffr*, 3, 74-77.
- Hubbard, C.R., Evans, E.H., & Smith, D.K. 1976. The reference intensity ratio I/I_c for computer simulated powder patterns. *J Appl Crystallogr*, 9, 169-174.
- Hughen, K.A., Schrag, D.P., & Jacobsen, S.B. 1999. El Niño during the last interglacial period recorded by a fossil coral from Indonesia. *Geophys. Res. Lett.*, 26(20), 3129-3132.
- Inoue, M., Nohara, M., Okai, T., Suzuki, A., & Kawahata, H. 2004. Concentrations of trace elements in carbonate reference materials coral JCp-1 and Giant Clam JCt-1 by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28(3), 411-416.
- James, N. P. 1974. Diagenesis of scleractinian corals in the subaerial vadose environment. *Journal of paleontology*, 48, 785-799.
- James, N. P., & Choquette, P. W. 1984. Diagenesis 9 - Limestones - The meteoric diagenetic environment. *Geosciences Canada*, 11(4), 161-194.
- James, N.P., & Choquette, P.W. 1990. Limestones: The seafloor diagenetic environment. Pages 13-34 of: McIlreath, I.A., & Morrow, D.W. (eds), *Diagenesis*. Ottawa, Canada. Geosci. Can. Reprint Ser. 4.
- James, N.P., & Ginsburg, R.N. 1979. The seaward margins of Belize Barrier and Atoll Reefs. *International Association of Sedimentologists Special Publication*, 3, 197 pp.
- Kilbourne, K.H., & Quinn, T.M. 2004. A fossil coral perspective on western tropical Pacific climate similar to 350 ka. *Paleoceanography*, 19, 1019.
- Kinsman, D.J.J. 1969. Interpretation of Sr^{2+} concentrations in carbonate minerals and rocks. *Journal of Sedimentary Petrology*, 39(2), 486-508.
- Klug, H.P., & Alexander, L.E. 1974. *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. Wiley, N.Y.
- Knutson, D.W., Buddemeier, R.W., & Smith, S.V. 1972. Coral Chronometers: Seasonal Growth Bands in Reef Corals. *Science*, 177(4045), 270-272.
- Krissian, K., Malandin, G., & Ayache, N. 1996. Directional anisotropic diffusion applied to segmentation of vessels in 3D images. *Rapport de Recherche INRIA*, 3064, 49 pages.

- Lafoy, Y., Auzende, J.-M., Smith, R., & Labails, C. 2000. Evolution géologique post-Pléistocène moyen du domaine lagunaire Néo-Calédonien méridional. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Série II A*, 330(4), 265-272.
- Land, L.S. 1973a. Contemporaneous dolomitization of middle Pleistocene reefs by meteoric waters, north Jamaica. *Bull. Marine Sci.*, 23, 64-92.
- Land, L.S. 1973b. Holocene meteoric dolomitization Pleistocene limestones, north Jamaica. *Sedimentology*, 20, 411-422.
- Launey, J., & Récy, J. 1972. Variations du niveau de la mer et néo-tectonique en Nouvelle-Calédonie au Pléistocène Supérieur et à l'Holocène. *Revue de Géographie et de Géologie Dynamique*, 14(1), 47-66.
- Lazar, B., Enmar, R., Schossberger, M., Bar-Matthews, M., Halicz, L., & Stein, M. 2004. Diagenetic effects on the distribution of uranium in live and Holocene corals from the Gulf of Aqaba. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(22), 4583-4593.
- Lea, D.W. 1995. A trace metal perspective on the evolution of Antarctic Circumpolar Deepwater chemistry. *Paleoceanography*, 10, 733-747.
- Lea, D.W., & Martin, P.A. 1996. A rapid mass spectrometric method for the simultaneous analysis of barium, cadmium and strontium in foraminifera shells. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 3143-3149.
- Lecolle, J., & Cabioch, G. 1988. La limite Holocene-Pleistocene dans le récif frangeant Ricaudy (Nouvelle-Calédonie). *Geochronologie, facies et diagenèse. Implications eustatiques et neotectoniques*. *Marine Geology*, 81(1-4), 241-260.
- LeCornec, F., & Corrège, T. 1997. Determination of uranium to calcium and strontium to calcium ratios in corals by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12(9), 969-973.
- LeCornec, F., & Corrège, T. 1998. A new internal standard isotope dilution method for the determination of U/Ca and Sr/Ca ratios in corals ICPMS. *ICP-MS Instruments at Work*, 18, 1-5.
- Linsley, B.K. and Wellington, G.M., & Schrag, D.P. 2000. Decadal sea surface temperature Variability in the subtropical South Pacific from 1726 to 1997 A.D. *Science*, 290, 1145- 1148.
- Lofi, J., & Weber, O. 2001. SCOPIX - digital processing of X-ray images for the enhancement of sedimentary structures in undisturbed core slabs. *Geo-Marine Letters*, 20(3), 182-186.
- Longman, M.W. 1980. Carbonate diagenetic textures from nearsurface diagenetic environments. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 64(4), 461-487.
- Lough, J.M., & Barnes, D.J. 2000. Environmental controls on growth of the massive coral *Porites*. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 245(2), 225-243.

- Macintyre, I.G. 1977. Distribution of submarine cements in a modern Caribbean fringing reef, Galeta Point, Panama. *J Sediment Petrol*, 47, 503-516.
- Macintyre, I.G., & Towe, K.M. 1975. Skeletal Calcite in Living Scleractinian Corals: Microboring Fillings, Not Primary Skeletal Deposits. *Science*, 20, 701-702.
- Madsen, I.C., & Scarlett, N.V.Y. 2008. Quantitative phase analysis. Pages 298-331 of: RSC Publishing, Cambridge, UK. Dinnebier R.E. Billinge S.J.L. (ed), *Powder diffraction - Theory and practice*.
- Maliva, R.G. and Missimer, T.M., & Dickson, J.A.D. 2000. Skeletal aragonite neomorphism in Plio- Pleistocene sandy limestones and sandstones. *Sedimentary Geology*, 136, 147-154.
- Marshall, J.F., & McCulloch, M.T. 2002. An assessment of the Sr/Ca ratio in shallow water hermatypic corals as a proxy for sea surface temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(18), 3263-3280.
- Matthews, R.K. 1974. A process approach to diagenesis of reefs and reef associated limestones. Pages 234-256 of: *Reefs in Time and Space*. SEPM Spec. Pub. 18.
- McCorkle, D. C., Martin, P. A., Lea, D. W., & Klinkhammer, G. P. 1995. Evidence of a dissolution effect on benthic shell chemistry: ^{13}C , Cd/Ca, Ba/ca, and Sr/Ca from the Ontong Java Plateau. *Paleoceanography*, 10, 699-714.
- McGregor, H., & Gagan, M.K. 2003. Diagenesis and geochemistry of porites corals from Papua New Guinea Implications for paleoclimate reconstruction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(12), 2147-2156.
- McGregor, H.V., & Abram, N.J. 2008. Images of diagenetic textures in Porites corals from Papua New Guinea and Indonesia. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 9(10), 1-17.
- McGregor, H.V., Gagan, M.K., McCulloch, M.T., Hodge, E., & Mortimer, G. 2008. Mid-Holocene variability in the marine ^{14}C reservoir age for northern coastal Papua New Guinea. *Quaternary Geochronology*, 3(3), 213-225.
- Meibom A., Cuif J.P., Houlbreque F., Mostefaoui S., Dauphin Y., Meibom K.L., Dunbar R. 2008. Compositional variation at ultra-structure length scales in coral skeleton. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72 (6), 1555-1569
- Melim, L., Westphal, H., Swart, P.K., Eberli, G.P., & Munnecke, A. 2002. Questioning carbonate diagenetic paradigms: evidence from the Neogene of the Bahamas. *Marine Geology*, 185(1-2), 27-53.
- Melim, L.A., Swart, P.K., & Maliva, R.G. 1995. Meteoric-like fabrics forming in marine waters: Implications for the use of petrography to identify diagenetic environments. *Carbonates and evaporites international journal*, 23, 755-758.
- Migeon, S., Weber, O., Faugeres, J.-C., & Saint-Paul, J. 1999. SCOPIX: A new X-ray imaging system for core analysis. *Geo-Marine Letters*, 18, 251-255.

- Min, R.G., Edwards, R.L., Taylor, F.W., Recy, J., Gallup, C.D., & Beck, J.W. 1995. Annual cycles of in coral skeletons and thermometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(10), 2025-2042.
- Mitsuguchi, T., & Matsumoto, E. and Uchida, T. 2003. Mg/Ca and Sr/Ca ratios of Porites coral skeleton: Evaluation of the effect of skeletal growth rate. *Coral Reefs*, 22, 381-388.
- Mitsugushi, T., Matsumoto, E., Abe, O., Uchida, T., & Isdale, P.J. 1996. Mg/Ca thermometry in coral skeletons. *Science*, 274, 961-963.
- Montaggioni, L. 2007. *Coraux et Récifs*, Archives du climat. Vuibert edn. Société Géologique de France.
- Montaggioni, L., Lecornec, F., Corrège, T., & Cabioch, G. 2006. Coral barium/calcium record of mid-Holocene upwelling activity in New Caledonia, South-West Pacific. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 237(2-4), 436-455.
- Montaggioni L.F., Cabioch G., Thouveny N., Frank N., Sato T., Sémah A.M. 2011. Revisiting the Quaternary development history of the western New Caledonian shelf system : From ramp to barrier reef. *Marine Geology*, 280, 57-75
- Morrow, D.W. 1982a. Diagenesis 1. Dolomite - Part 1: The chemistry of dolomitization and dolomite precipitation. *Geoscience Canada*, 9, 5-13. Morrow, D.W. 1982b. Diagenesis 1. Dolomite - Part 2: Dolomitization models and ancient dolostones. *Geoscience Canada*, 9, 95-107.
- Morse, J., & Mackenzie, F.T. 1990. *Geochemistry of Sedimentary Carbonates*. Developments in Sedimentology 48. Elsevier.
- Muller, A., Gagan, M.K., & McCulloch, M.T. 2001. Early marine diagenesis in corals and geochemical consequences for paleoceanographic reconstructions. *Geophysical Research Letters*, 28(23), 4471-4474.
- Muller, A., McGregor, H.V., Gagan, M.K., & Lough, J.M. 2004. The effects of early marine aragonite, Mg-calcite and vadose- zone calcite diagenesis on reconstructions of coral calcification rate and the oceanic Suess effect. Pages 607-614 of: *Proceedings of the 10th International Coral Reef Symposium*.
- Neal, C. 2002. The mineralogy and chemistry of fine-grained sediments, Morphou Bay, Cyprus. *Hydrology and Earth System Sciences*, 6(5), 3315.
- Nothdurft, L.D., & Webb, G.E. 2008. Earliest diagenesis in scleractinian coral skeletons: implications for palaeoclimate-sensitive geochemical archives. *Facies*, 55(2), 161-201.
- Nothdurft, L.D., Webb, G.E., Buster, N.A., Holmes, C.W., Sorauf, J.E., & Kloprogge, J.T. 2005. Brucite microbialites in living coral skeletons: indicators of extreme microenvironments in shallowmarine settings. *Geology*, 33, 169-172.
- Nothdurft, L.D., Webb, G.E., Bostrom, T., & Rintoul, L. 2007. Calcite-filled borings in the most recently deposited skeleton in live-collected Porites (Scleractinia): Implications for trace element archives. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(22), 5423-5438.

- Okai, T., Suzuki, A., Kawahata, H., Terashima, S., & Imai, N. 2001. Preparation of a new geological survey of Japan geochemical reference material : coral JCp-1. *Geostandards Newsletter*, 26(1), 95-99.
- Okai, T., Suzuki, A., Terashima, S., Inoue, M., Nohara, M., Kawahata, H., & Imai, N. 2004. Collaborative analysis of GSJ/AIST geochemical reference materials JCp-1 (Coral) and Jct-1 (Giant Clam). *Geochemistry*, 38, 281-286.
- Oti, M., & Muller, G. 1985. Textural and mineralogical changes in coralline algae during meteoric diagenesis: an experimental approach. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, 151(2), 163-195.
- Ourbak, T., Corrège, T., Malaizé, B., Le Cornec, F., Charlier, K., & Peypouquet, J.P. 2006. A high-resolution investigation of temperature, salinity, and upwelling activity proxies in corals. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 7(3), 1-13.
- Paucot, H., & Potin-Gautier, M. 2010. ICP-MS : couplage plasma induit par haute fréquence - spectrométrie de masse. *Techniques de l'Ingénieur*, P 2 720v2, 15 p.
- Perona, P., & Malik, J. 1990. Scale-space and edge detection using anisotropic diffusion. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 12(7), 629-639.
- Perrin, C. 2003. Compositional heterogeneity and microstructural diversity of coral skeletons: implications for taxonomy and control on early diagenesis. *Coral Reefs*, 22(2), 109-120.
- Perrin, C. 2004. Diagenèse précoce des biocristaux carbonatés : transformations isominérales de l'aragonite corallienne. *Bulletin de la Société Géologique Française*, 175(2), 95-106.
- Pingitore, N.E. 1976. Vadose and phreatic diagenesis: processes, products and their recognition in coral. *Journal of Sedimentary Petrology*, 46, 985-1006.
- Pittman, E.D. 1974. Porosity and permeability changes during diagenesis of Pleistocene corals, Barbados, West Indies. *Geol. Soc. America Bull.*, 85, 1811-1820.
- Potthast, I. 1992. Short-term progressive early diagenesis in density bands of recent corals: Porites colonies, Mauritius Island, Indian Ocean. *Facies*, 27, 105-112.
- Purser, B.H. 1973. Aspects de la diagenèse carbonatée précoce et ses rapports avec les milieux sédimentaires actuels et anciens. *Sciences de la Terre*, XVIII(3), 299-313. Nancy.
- Quinn, T.M., & Sampson, D.E. 2002. A multiproxy approach to reconstructing sea surface conditions using coral skeleton geochemistry. *Paleoceanography*, 17(4).
- Quinn, T.M., & Taylor, F.W. 2006. SST artifacts in coral proxy records produced by early marine diagenesis in a modern coral from Rabaul, Papua New Guinea. *Geophysical Research Letters*, 33(4), 16-19.
- Rabier, C., Anguy, Y., Cabioch, G., & Genthon, P. 2008. Characterization of various stages of calcitization in Porites sp corals from uplifted reefs - Case studies from New Caledonia, Vanuatu, and Futuna (South-West Pacific). *Sedimentary Geology*, 211(3-4), 73-86.

- Ribaud-Laurenti, A., Hamelin, B., Montaggioni, L., & Cardinal, D. 2001. Diagenesis and its impact on Sr/Ca ratio in Holocene *Acropora* corals. *International Journal of Earth Sciences*, 90(2), 438-451.
- Roblin, G. 1998. Microscopie. *Techniques de l'Ingénieur*, R 6 710, 15 p.
- Roblin, G. 1999. Microscopie optique. *Techniques de l'Ingénieur*, R 6 712, 27 p.
- Ruste, J. 2008. Spectrométrie EDS et WDS : traitement des spectres. In: Collection GN-MEBA, EDP Sciences (ed), *Microscopie Electronique à Balayage et Microanalyses*.
- Ruste, J. 2009a. Microanalyse X par sonde électronique - Applications et Développements. *Techniques de l'Ingénieur*, P886, 17 p.
- Ruste, J. 2009b. Microanalyse X par sonde électronique - Principe et instrumentation. *Techniques de l'Ingénieur*, P885, 20 p.
- Santos, A., Calle, J.M., Lopez Tirado, D., Gutierrez-Mas, J.M., Fernandez-Bastero, S., & Gago-Duport, L. 1999. Early diagenesis in biogenic carbonates of temperate and shoal waters (Cadiz Bay and adjacent continental shelf). *Boletin del Instituto Espanol de Oceanografia*, 15, 153-160.
- Scholz, D., & Mangini, A. 2007. How precise are U-series coral ages? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(8), 1935-1948.
- Schonberg, C.H. 2002. Substrate effects on the bioeroding demosponge *Cliona orientalis*. 1. Bioerosion rates. *Mar Ecol (Berl)*, 23, 313-326.
- Schrag, D. P. 1999. Rapid analysis of high-precision Sr/Ca ratios in corals and other marine carbonates. *Paleoceanography*, 14, 97-102.
- Schroeder, J.H. 1972. Calcified filaments of an endolithic alga in recent Bermuda reefs. *N Jahrb Geol PalaontMhl*, 1, 16-33.
- Schroeder, J.H. 1973. Submarine and vadose cements in Pleistocene Bermuda reef rock. *Sedimentary Geology*, 10, 179-204.
- Schulze, M.A.. 1994. *Biomedical Image Processing with Morphology-Based Nonlinear Filters*. Ph.D. thesis, University of Texas, Austin.
- Shen, G. T., Cole, J. E., Lea, D. W., Linn, L. J., McConnaughey, T.A., & Fairbanks, R. G. 1992. Surface ocean variability at Galapagos from 1936-1982: Calibration of geochemical tracers in corals. *Paleoceanography*, 7, 563-588.
- Sherman, C.E., Fletcher, C.H., & Rubin, K.H. 1999. Marine and meteoric diagenesis of Pleistocene carbonates from a nearshore submarine terrace, Oahu, Hawaii. *Journal of Sedimentary Research*, 69(5), 1083-1097.

- Shigaki, I., Sawada, M., & Yoshioka, K. 1987. Quantitative analysis of crystalline minerals in iron ore sinter by X-ray internal standard method. *Transactions ISIJ*, 539-544.
- Sinclair, D.J., Kinsley, L.P., & McCulloch, M.T. 1998. High resolution analysis of trace elements in corals by laser ablation ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(11), 1889-1901.
- Smith, S.V., Buddemeier, R.W., Redalje, R.C., & Houck, J.E. 1979. Strontium-calcium thermometry in coral skeletons. *Science*, 204, 404-407.
- Sommier, A., Anguy, Y., Dumoulin, E., Rojas, J., & Vignolle, M. 2011. On the use of combined heat flux measurements and image analysis procedures for the change of scales between industrial and pilot ovens. *Procedia Food Science*, 1, 1165-1172.
- Sorauf, J.E. 1972. Skeletal microstructure and microarchitecture in Scleractinia (Coelenterata). *Palaeontology*, 15, 88-107.
- Sorauf, J.E., & Cuif, J.-P. 2001. Biomineralization and diagenesis in the Scleractinia: part 2, diagenesis. *Bull Tohoku Univ Mus*, 1, 152-163.
- Taylor, H.E. 2001. *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry. Practices and Techniques*. Academic Press.
- Tsipursky, S.J., & Buseck, R.P. 1993. Structure of magnesian calcite from sea urchins. *American Mineralogist*, 78, 775-781.
- Tucker, M. 1988. *Techniques in Sedimentology*. Blackwell Scientific Publications.
- Tucker, M.E., & Wright, V.P. 1990. *Carbonate Sedimentology*. Oxford United Kingdom, Blackwell.
- Veizer, J. 1983. Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates. *Review in Mineralogy and Geochemistry*, 11, 265-299.
- Veron, J.E.N. 2000. *Corals of the World*. Australian Institute of Marine Sciences, Townsville.
- Vollbrecht, J.R. 1990. Marine and meteoric diagenesis of submarine pleistocene carbonates from the bermuda carbonate platform. *Carbonates and evaporites international journal*, 5(1), 13-95.
- Watanabe, T., Minagawa, M., Oba, T., & Winter, A. 2001. Pretreatment of coral aragonite for Mg and Sr analysis: Implications for coral thermometers. *Geochemical Journal*, 35, 265-269.
- Watanabe, Y., & Nakai, S. 2006. U-Th radioactive disequilibrium analyses for JCp-1, coral reference distributed by the Geological Survey of Japan. *Geochemical Journal*, 40, 537-541.
- Webb, G.E., Nothdurft, L.D., Kamber, B.S., Kloprogge, J.T., & Zhao, J.-X. 2009. Rare earth element geochemistry of scleractinian coral skeleton during meteoric diagenesis: a sequence through neomorphism of aragonite to calcite. *Sedimentology*, 56(5), 1433-1463.

Wells, J.W. 1956. Scleractinia. Pages F328-444 of: Moore, R.C. (ed), *Treatise on Invertebrate Paleontology*. Geological Society of America and University of Kansas.

Wise, S.W. 1972. Observations of fasciculi on developmental surfaces of scleractinian coral exoskeletons. *Biomineral Res Rep*, 6, 160-175.

Xu, S., Melendres, C.A., Park, J.H., & Kamrath, M.A. 1999. Structure and morphology of electrodeposited CaCO_3 : X-ray diffraction and microscopy Studies. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(9), 3315-3323.

ANNEXE A :

Échantillonnage

J'ai effectué les logs des différentes carottes (voir Sect. 1.3) que j'ai échantillonnées dans le but d'y trouver des niveaux de corail *Porites* spp. Les niveaux de *Porites* identifiés sont indiqués en rouge sur mes logs. Sur la Fig. (A.1), la foreuse de l'IRD qui a été utilisée pour tous ces forages.



Figure A.1: Foreuse de l'équipe de l'IRD de Nouméa (Nouvelle-Calédonie).

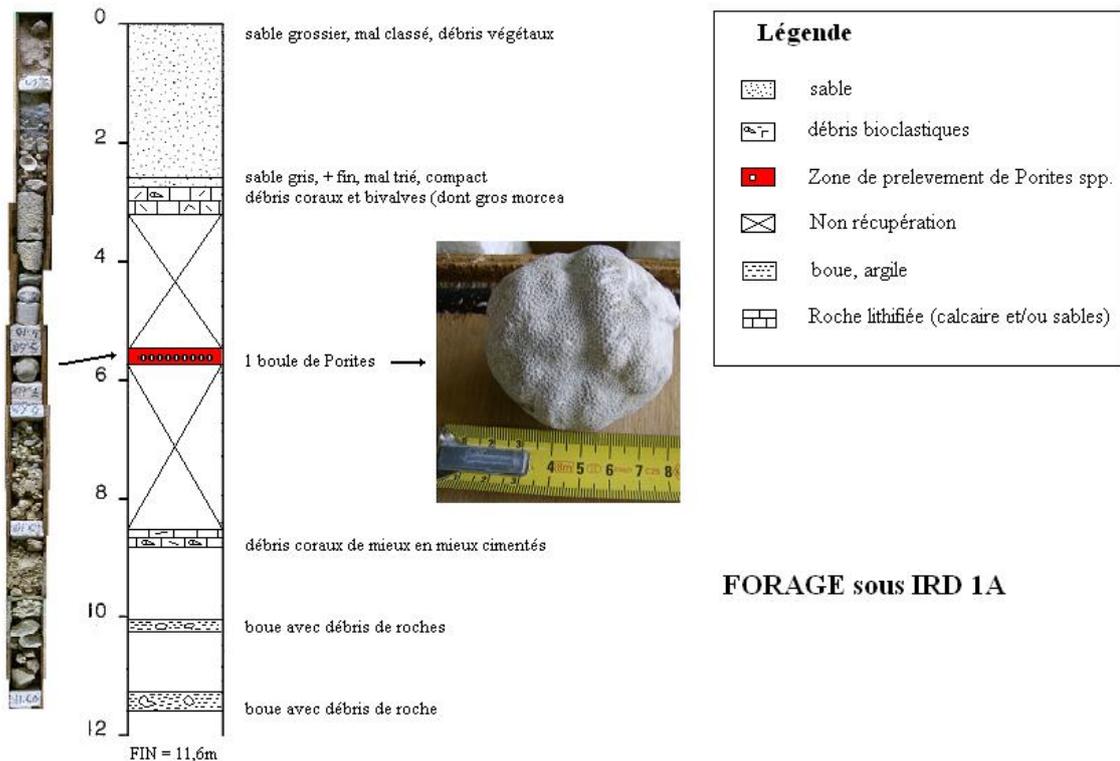


Figure A.2: Log de la carotte 1A collecté sur le site de l'IRD à Nouméa (Nouvelle-Calédonie). Coordonnées du forage : S22° 18,021' ; E166° 26,656'. Profondeur : 11,6 m. Un échantillon de corail *Porites* spp. identifié (échantillon 1A1).

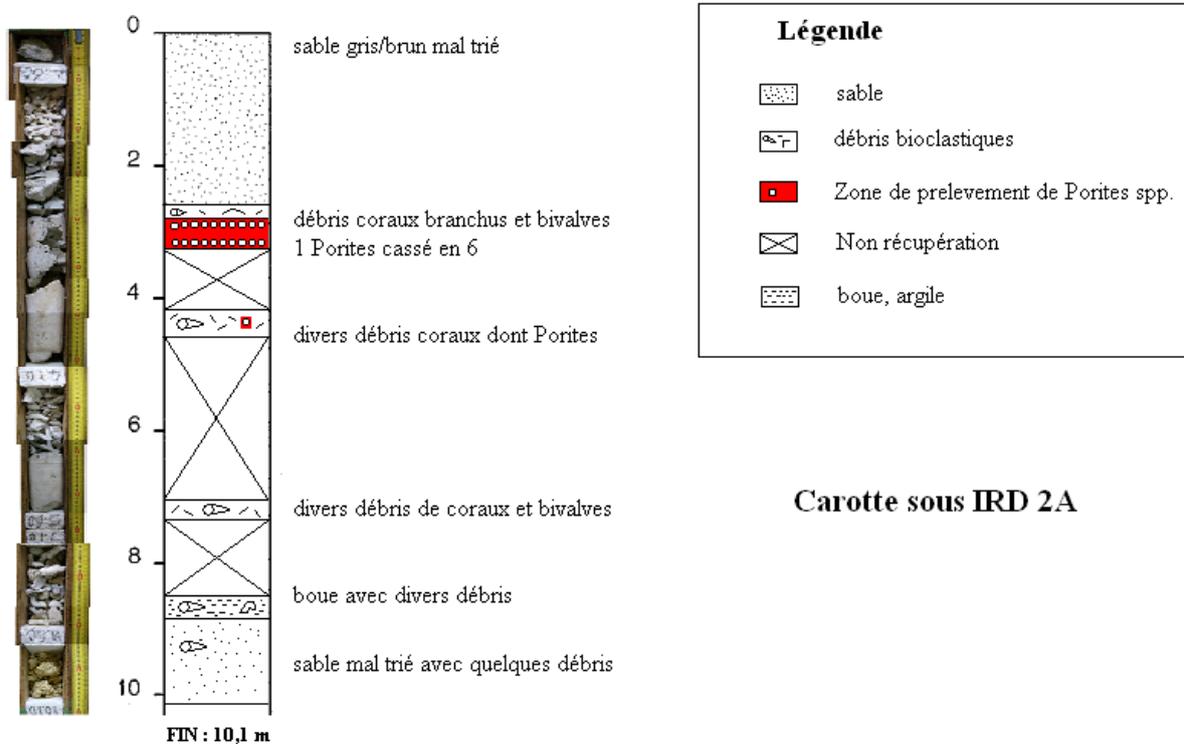


Figure A.3: Carotte 2A, centre de l'IRD à Nouméa. Coordonnées du forage : S22° 18,024' ; E166° 26,657'. Profondeur : 10,1 m. Cinq échantillons de *Porites* spp. prélevés (échantillons 2A1 à 2A5).

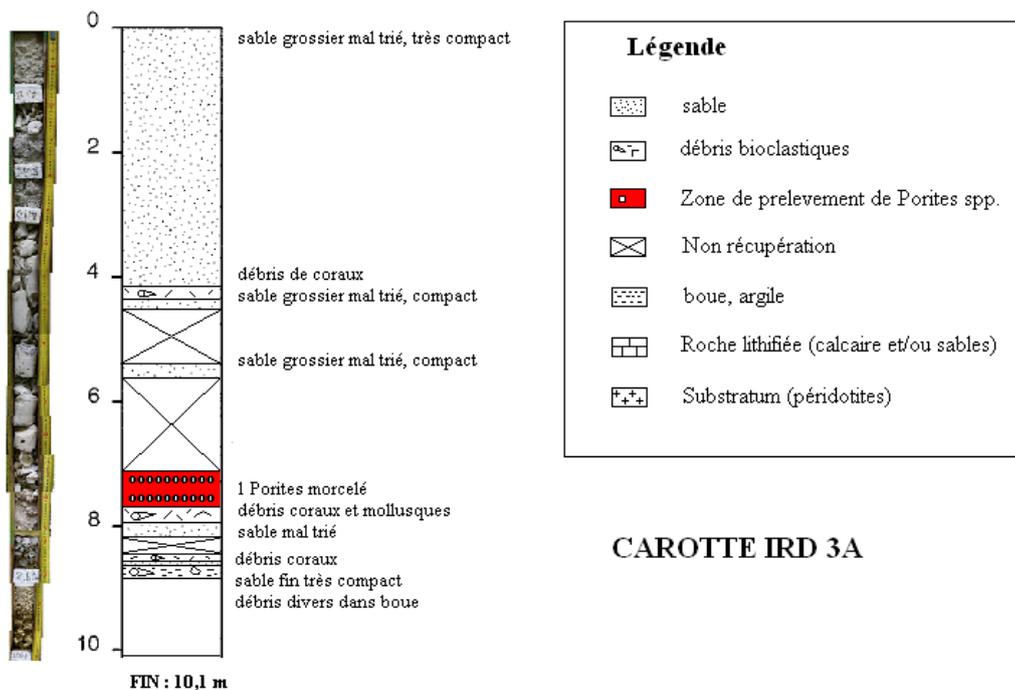


Figure A.4: Carotte 3A, centre de l'IRD à Nouméa. Coordonnées du forage : S22° 18,023' ; E166° 26,659'. Profondeur : 10,1 m. Cinq morceaux de *Porites* spp. prélevés (échantillons 3A1 à 3A5).

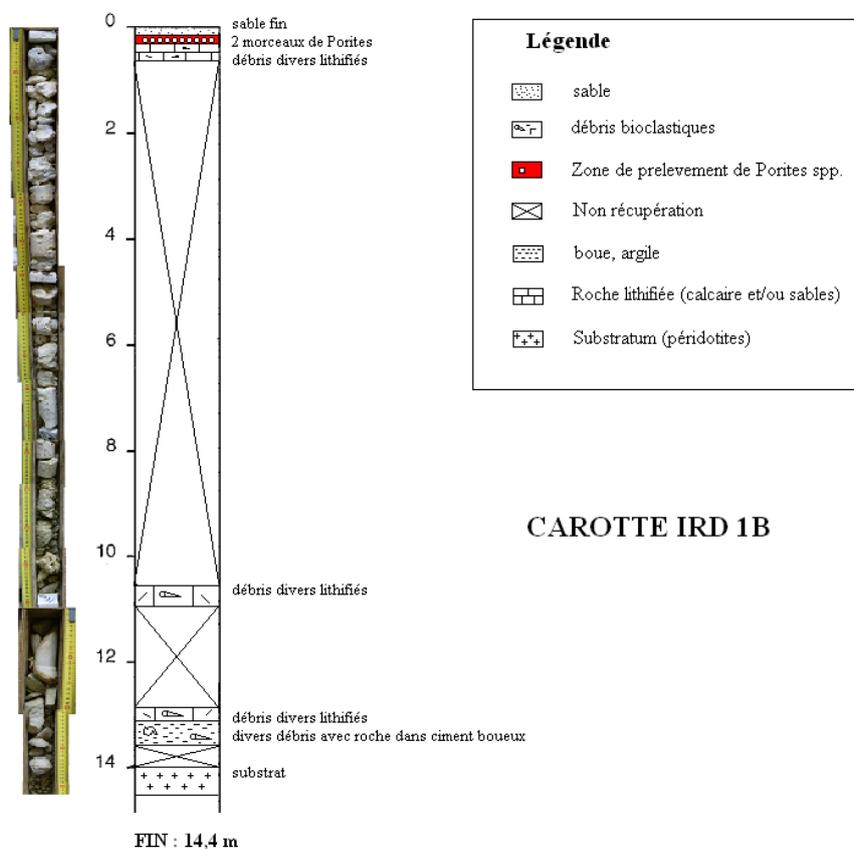


Figure A.5: Carotte 1B, IRD de Nouméa. Coordonnées du forage : S22° 18,046' ; E166° 26,673'. Profondeur : 14,4 m. Un morceau de *Porites* spp. prélevé (échantillon 1B1).

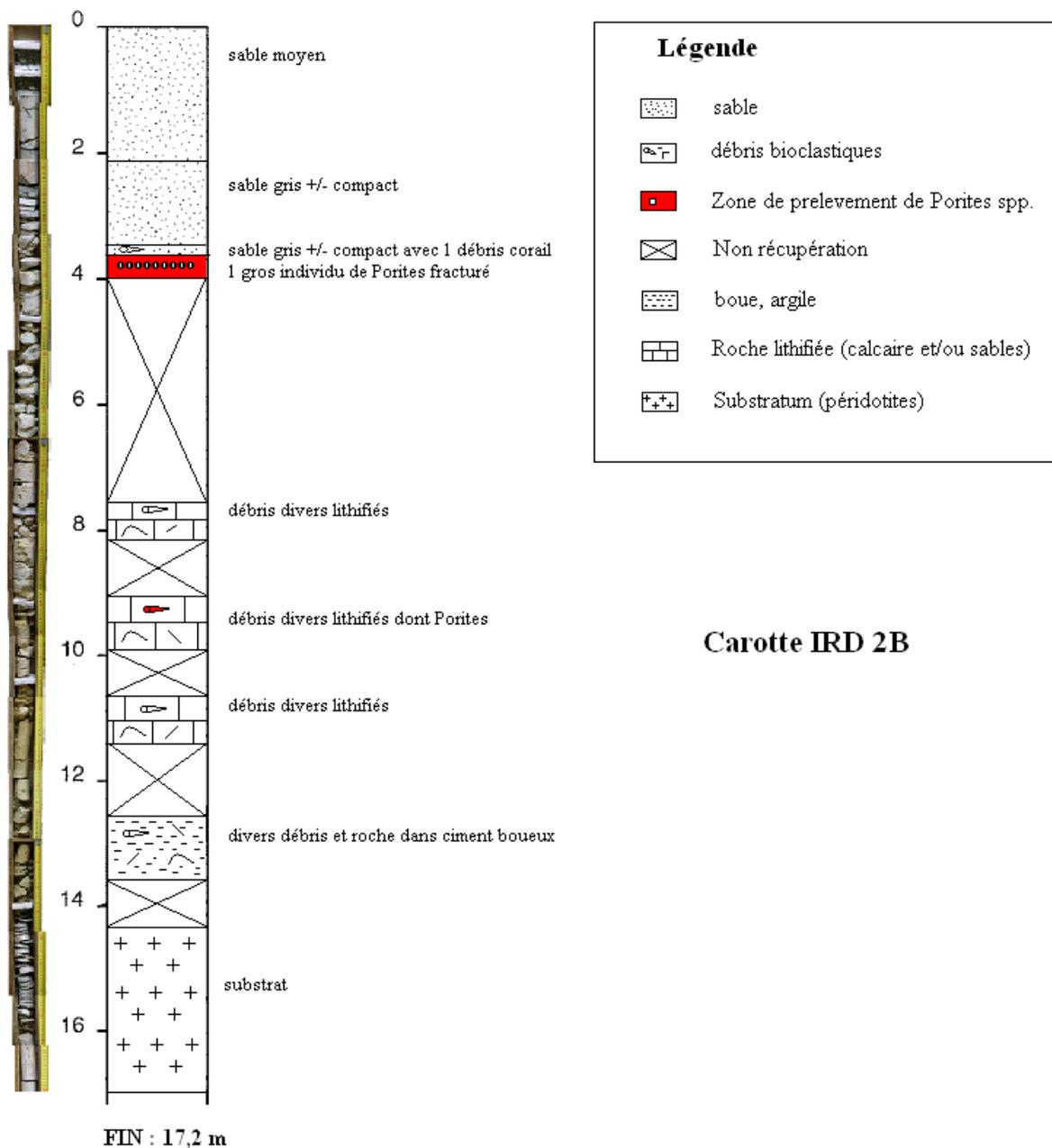


Figure A.6: Carotte 2B, IRD de Nouméa. Coordonnées du forage : S22° 18,046' ; E166° 26,673'. Profondeur : 17,2 m. Cinq morceaux de *Porites* spp. prélevés (échantillons 2B1 à 2B5).

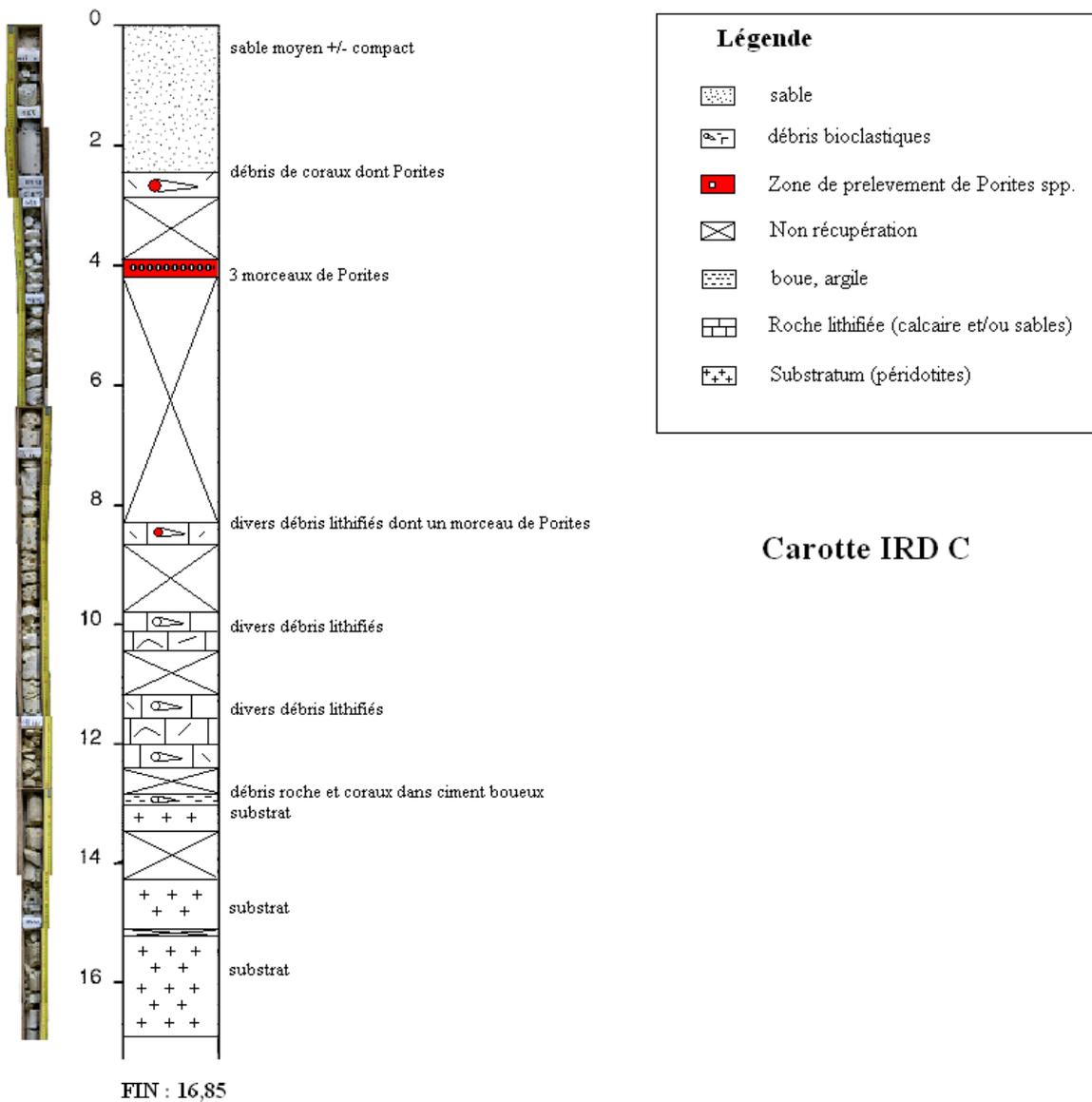


Figure A.7: Carotte C, IRD de Nouméa. Coordonnées du forage : S22° 18,047' ; E166° 26,631'. Profondeur : 16,9 m. Un individu de *Porites* spp. prélevé (échantillon C1).

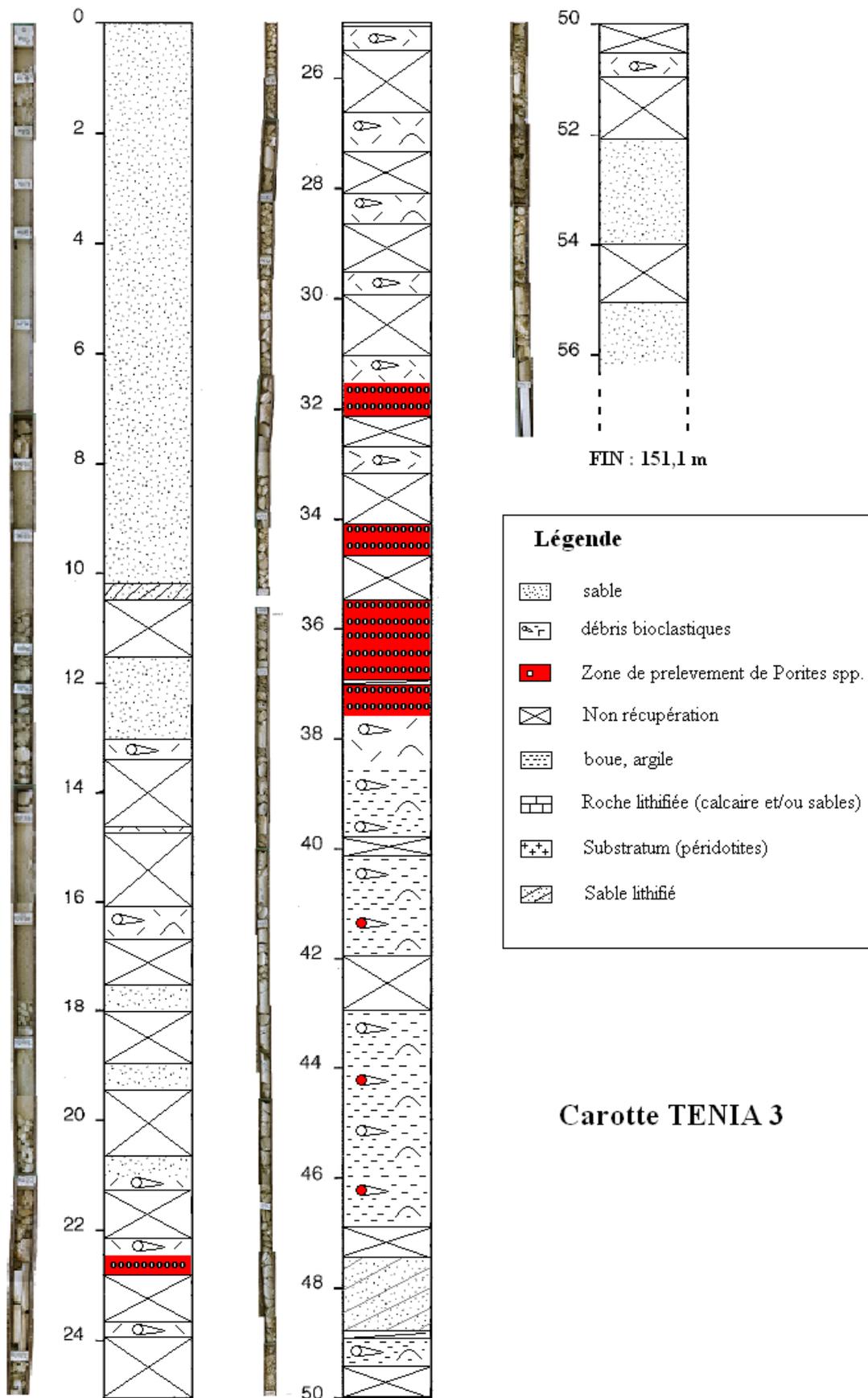


Figure A.8: Carotte T3, Profondeur : 151,1 m (les 56 premiers mètres ont été interprétés). Neuf individus de *Porites spp.* ont été prélevés (échantillons T3-1 à T3-9).

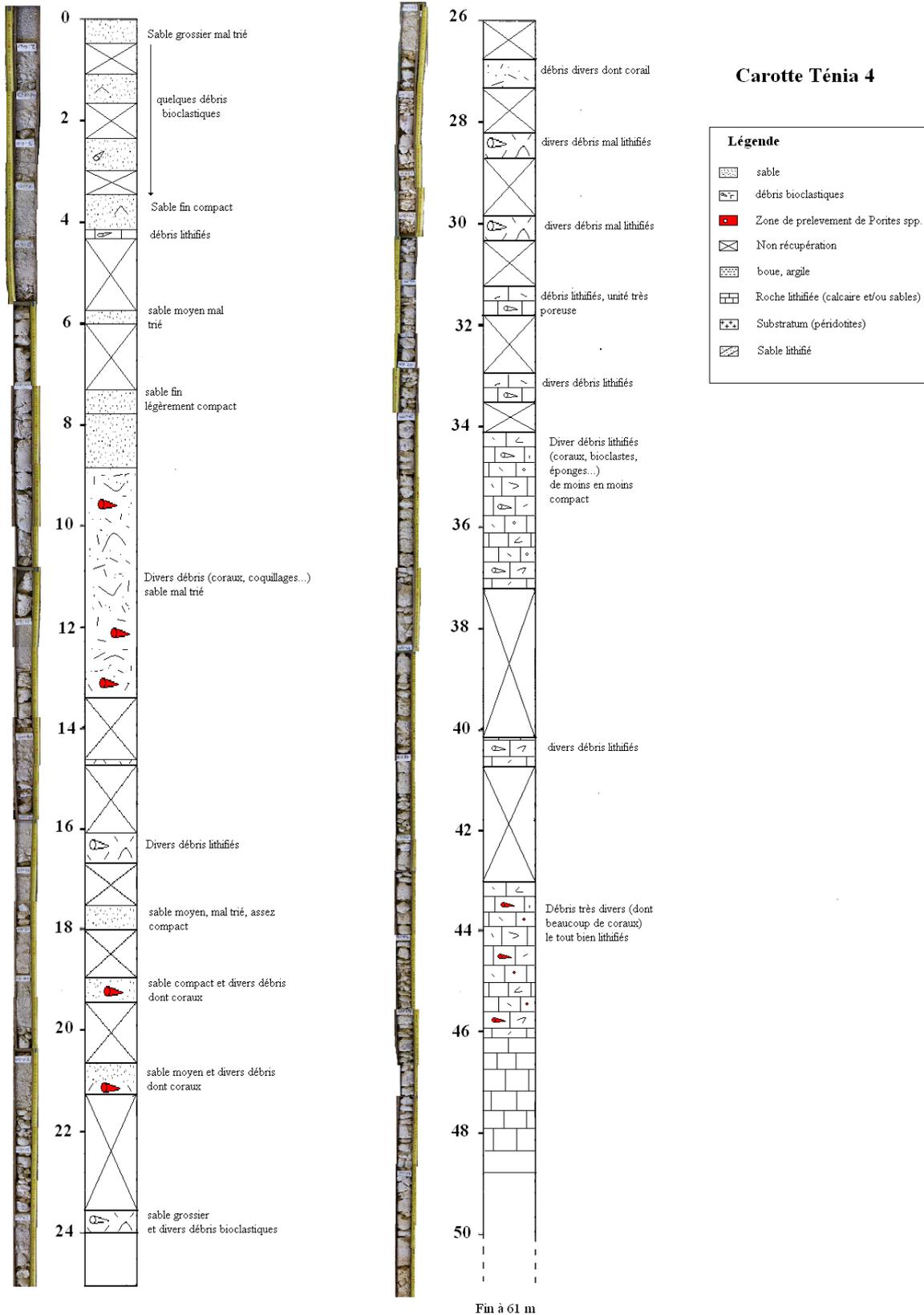


Figure A.9: Carotte T4. Profondeur : 60,6 m. Treize individus de *Porites* spp. prélevés (échantillons T4-1 à T4-13).

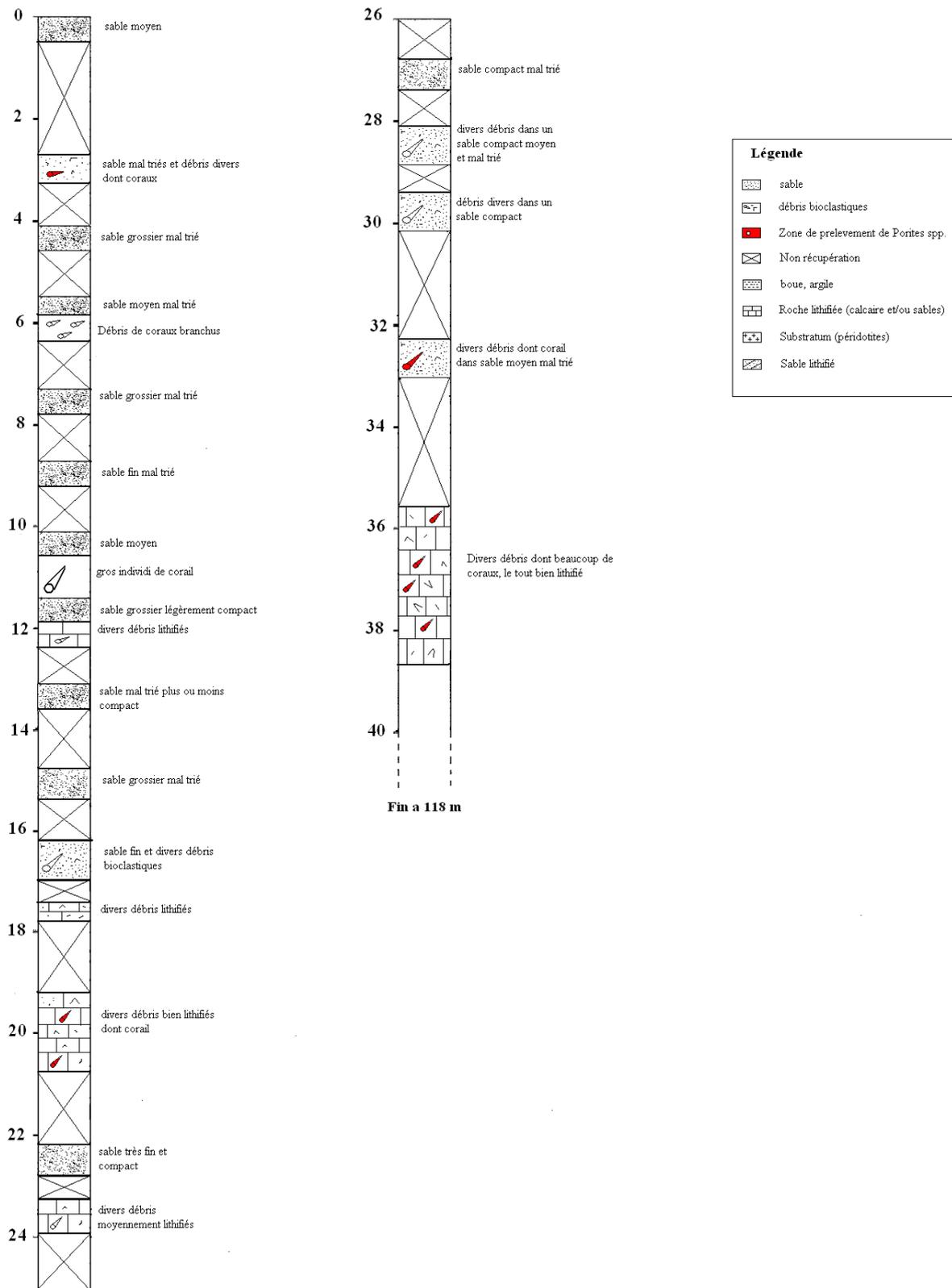


Figure A.10: Carotte T5. Profondeur : 118 m (les 38 premiers mètres ont été interprétés). Huit individus de *Porites* spp. identifiés et prélevés (échantillons T5-1 à T5-8).

ANNEXE B :

Datation au ^{14}C

B.1 Principe

Le carbone 14 (^{14}C) est un radio-isotope du carbone dont la demi-vie vaut environ 5730 ans. Un organisme vivant assimile le carbone avec un fractionnement isotopique connu. La proportion assimilée de ^{14}C par rapport au carbone total est donc directement reliée à celle de l'atmosphère (environnante) qu'on suppose constante dans le temps. A la mort de l'organisme, les échanges avec l'extérieur cessent. La quantité de ^{14}C contenue dans l'organisme décroît alors avec le temps selon une loi exponentielle. Un échantillon de matière organique issu de cet organisme peut donc être daté en mesurant le rapport le ratio ^{14}C / carbone total. On peut évaluer le ratio ^{14}C / carbone total par spectrométrie de masse. Les atomes de ^{12}C et ^{14}C sont ainsi séparés (leur masse est différente) et comptés. Dans la pratique, le spectromètre de masse est couplé à un accélérateur de particules (pour une détection plus fiable).

Les échantillons vieux de plus de 50 000 ans ne peuvent pas être datés avec cette technique car le ratio ^{14}C / carbone total devient trop faible.

A noter que l'hypothèse d'un ratio ^{14}C / carbone total constant (environ 10^{-12}) dans le temps (pour l'atmosphère) est une approximation. Ainsi, les âges tirés d'analyses au ^{14}C sont ajustés par des courbes de calibration obtenues par d'autres méthodes.

Les datations au ^{14}C **sont les seules analyses que je n'ai pas effectuées moi même.** Via l'IRD de Bondy, nous avons fait appel aux services du Laboratoire Mesures Carbone-14 de Saclay, UMS 2572. Le protocole utilisé est le suivant : chaque échantillon (2cm³ de corail) subi un nettoyage chimique préalable. On extrait de l'échantillon « lavé » le carbone sous la forme de CO₂ (par une mise en contact de l'échantillon avec de l'acide orthophosphorique déshydraté à 60°C). Le graphite est extrait du CO₂ par réduction catalytique à 600°C (via mise en contact avec H₂ en présence de poudre de fer). Le graphite (environ 1 mg) est alors analysé par spectrométrie de masse par accélérateur (Artemis) (comptage des atomes de ^{14}C).

B.2 Résultats

Les échantillons datés ont été sélectionnés au préalable avec grand soin. Seuls des échantillons de corail très bien préservés (uniquement fait d'aragonite biogénique) ont été datés car toute modification diagénétique modifierait les proportions des radio-isotopes du carbone. Les échantillons sélectionnés sont donc ceux pour lesquels l'analyse par diffraction aux rayons X (DRX) (et l'analyse pétrographique) suggèrent l'absence de toute trace de calcite (produit de la diagenèse). Le tableau B.1 résume les datations faites.

Echantillon	Profondeur dans carotte	Age radiocarbone BP
2A4 (site IRD)	3.2 m	5965 ± 30 an
2A5 (site IRD)	4.3 m	6460 ± 30 an
2B1 (site IRD)	3.6 m	5930 ± 30 an
2B3 (site IRD)	3.8 m	6230 ± 30 an
3A1 (site IRD)	0.3 m	5445 ± 30 an
3A2 (site IRD)	0.4 m	5915 ± 30 an
3A3 (site IRD)	0.5 m	6045 ± 30 an
3A4 (site IRD)	0.6 m	6130 ± 30 an
3A5 (site IRD)	0.7 m	6085 ± 30 an
C1 (site IRD)	3.9 m	5850 ± 30 an
<i>T4-2 (site Ténia)</i>	<i>10.3 m</i>	<i>53400 ± 2700 an</i>
<i>T4-3 (site Ténia)</i>	<i>10.5 m</i>	<i>54500 ± 3000 an</i>
T5-1 (site Ténia)	3 m	4740 ± 35 an

Tableau B.1: Échantillons datés au ^{14}C . Échantillons T4-2 et T4-3 mis à part, la datation confirme la présence d'échantillons d'âge Holocène dans la partie haute des forages (Sects. 1.2 et 1.3). On considérera avec beaucoup de précaution les âges obtenus pour les échantillons T4-2 et T4-3 (peut être « trop anciens », car au moins du Pléistocène, pour être datés avec cette technique). En outre, les analyses DRX (Sect. 2.4.1) faites après la datation de ces échantillons révèlent la présence d'une altération marine non négligeable dans l'échantillon T4-2 (tableau C.2 de l'annexe C).

ANNEXE C :

Composition minéralogique des échantillons (analyses DRX)

C.1 But de l'analyse DRX

L'étude des solides par diffraction des rayons X permet :

1. De déterminer les paramètres de la maille cristalline (distances interréticulaires) du/des minéraux formant l'échantillon et d'identifier à partir de cette information (distances interréticulaires) le/les phases cristallines correspondantes. Toutefois, dans notre cas, l'identification de ces phases cristallines reste qualitative. En effet, il s'agit ici des premières analyses effectuées sur mes échantillons, le but n'étant que de dégager les grandes tendances cristallographiques.
2. De déterminer la concentration / proportion relative des différentes phases cristallines. Le résultat ici reste semi-quantitatif et est obtenu par l'une des trois méthodes suivantes : la méthode du standard interne (Alexander & Klug, 1948; Klug & Alexander, 1974; Hubbard et al., 1976; Shigaki et al., 1987; Madsen & Scarlett, 2008), la méthode du rapport d'intensité de référence (RIR) (Chung, 1974; Hubbard et al., 1976; Hubbard & Snyder, 1988) ou la méthode de Rietveld.
3. De détecter la présence d'impuretés.

S'agissant ici d'acquérir une information rapide sur les échantillons, seul le point 1 ci-dessus a été considéré (le point 3 dans une moindre mesure).

C.2 Principe

L'analyse cristalline des solides par DRX repose sur le fait que les rayons X ont des longueurs d'onde comparables aux distances interréticulaires d du réseau cristallin, de l'ordre de l'angström (Broll, 1996). Lorsqu'un faisceau monochromatique et parallèle de rayons X interagit avec la matière, il en résulte l'émission d'un rayonnement cohérent (et de même longueur d'onde) dans toutes les directions (diffusion de Rayleigh). L'organisation des atomes en réseau cristallin entraîne une interférence de ces ondes cohérentes, d'où le phénomène de diffraction des rayons X associé à l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, sont régies par une loi empirique, la loi de Bragg :

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

où n est l'ordre de diffraction (nombre entier), λ la longueur d'onde des rayons X, θ l'angle d'incidence des rayons X et d la distance interréticulaire entre deux plans cristallographiques. La Fig. C.1 justifie géométriquement la loi de Bragg : les interférences sont maximales pour la déviation 2θ (dite pic de diffraction) pour laquelle le chemin supplémentaire $2d\sin\theta$ parcouru par le rayon qui touche le plan inférieur introduit un déphasage multiple de 2π et est donc multiple de λ . La longueur d'onde λ est fixée, θ ou plutôt 2θ , est lu/mesuré.

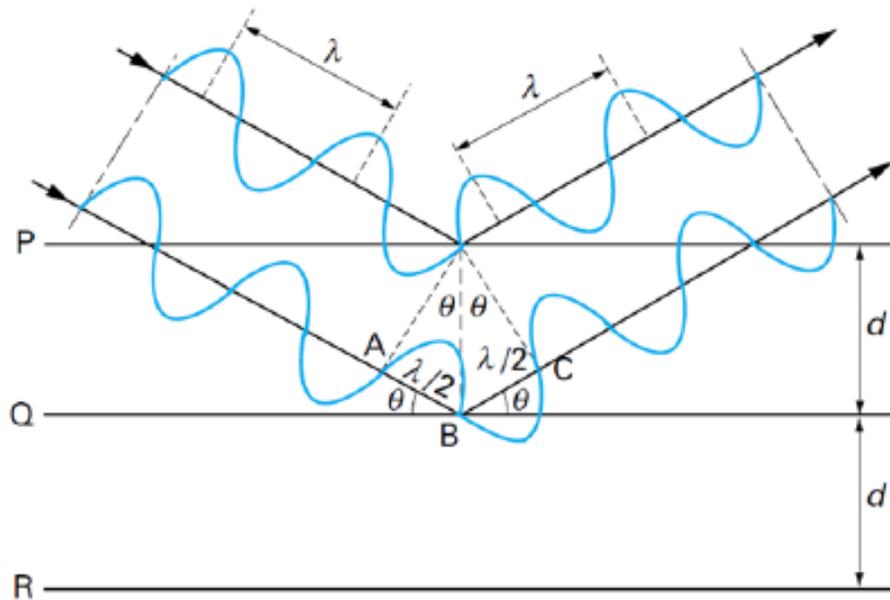


Figure C.1 : Illustration schématique de la loi de Bragg (Eq. 2.1). Tiré de Broll (1996)

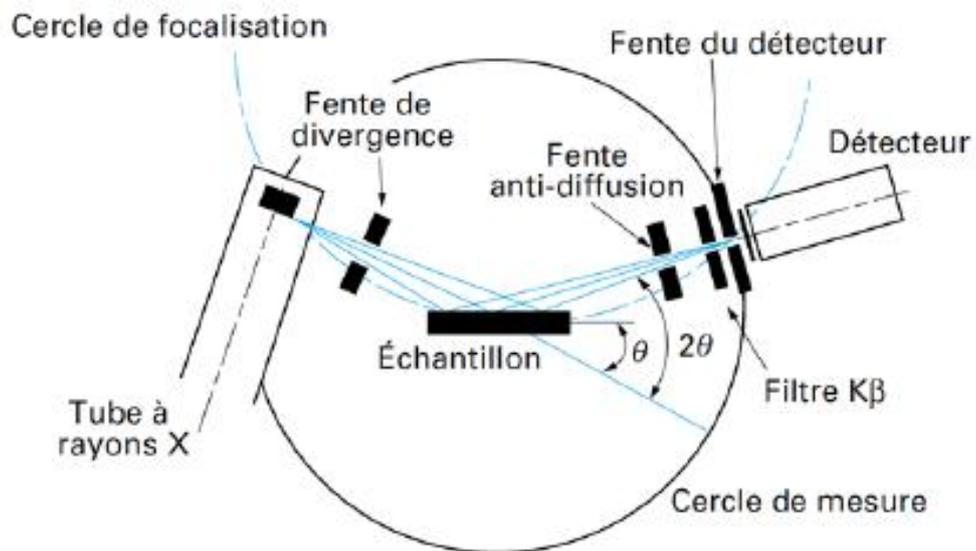


Figure C.2 : Illustration schématique d'un diffractomètre à poudre $\theta - 2\theta$. Tiré de Broll (1996)

C.3 Le diffractomètre :

Pour chaque échantillon, environ 1 gramme de matière est prélevé sur la tranche N°3 (Fig. 2.2) et réduit en une poudre fine (granulométrie de taille « farine ») minutieusement tassée sur le porte échantillon du diffractomètre. La préparation de la poudre et son installation sur le porte échantillon doivent être faites avec grand soin pour que les cristallites soient orientées aléatoirement. La Fig. C.2 illustre le principe d'un diffractomètre $\theta - 2\theta$. Le faisceau de rayons X issu du tube à rayons X (anticathode de cuivre) est focalisé par l'échantillon s'il existe des plans interréticulaires d'espacement d correspondant à l'angle θ formé par le faisceau incident et l'échantillon (pour un d fixé il n'existe qu'un θ vérifiant la loi de Bragg) (Broll, 1996). Ce rayonnement diffracté converge en un point situé sur le cercle de focalisation. Un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide d'un goniomètre nommé $\theta - 2\theta$ où l'échantillon effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire θ , tandis que le détecteur avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation tourne autour de l'échantillon avec une vitesse 2θ (Broll, 1996).

Les analyses ont été effectuées avec l'aide de Sandrine Caquineau au centre IRD de Bondy avec un diffractomètre Siemens D500 opérant à 40kV et 30mA, équipé d'un porte échantillon rotatif et d'une source $\text{CuK}\alpha$ (anticathode de cuivre).

C.4 Résultats :

Dans les tableaux C.1 et C.2 tirés des analyses DRX du chapitre 2, une croix « X » correspond à 500 coups/s sur le diffractogramme de l'échantillon, une croix « x » correspond à 100 coups/s. Le symbole «-» signifie absence.

Pour chaque échantillon, les lettres « A », « B » et « C » indiquent que plusieurs fragments prélevés en différents points de la tranche N°3 (Fig. 2.2) ont été analysés par DRX. La variabilité des résultats parfois observée sur différents fragments d'un même échantillon confirme l'hétérogénéité de la diagenèse.

A l'issue des analyses DRX, on note que nos échantillons d'âge Holocène, prélevés sur le site de l'IRD à Nouméa (tableau C.1), sont essentiellement constitués d'aragonite. Bien que l'île soit montée depuis peu après l'apparition de ces coraux (rebond isostatique ; voir chapitre 1) et bien que ces coraux ne soient donc pas restés « très longtemps » dans l'eau de mer, on note que les ciments / précipités de calcite (présente en quantité infime à modérée) font davantage penser à une altération en environnement « marin » (calcite magnésienne) qu'à une diagenèse météorique (calcite faiblement magnésienne). L'eau que l'on trouve sous l'IRD (et dans laquelle ont baigné nos échantillons) est de toute évidence saumâtre.

Concernant les échantillons fossiles (dont beaucoup sont d'âge Pléistocène) prélevés dans les carottes faites sur Ténia, on note tout d'abord (tableau C.2) qu'en dépit de plusieurs périodes d'émersion (dont l'une a duré environ 100 000 ans), nombre d'échantillons sont dominés par une altération marine et non météorique. En outre, un certain nombre d'échantillons, pourtant anciens, sont dans un excellent état de préservation. On trouve toutefois un certain nombre de

fossiles montrant une altération météorique. Toutefois, dans ces échantillons la diagenèse météorique (calcitisation) est de manière générale ou bien présente sous forme de « traces » ou bien très prononcée (calcitisation quasi totale des échantillons).

Échantillon	Âge ^{14}C (BP)	Aragonite	Calcite faiblement magnésienne	Calcite magnésienne
2A4-A	5965 ± 30 ans	XX	traces	traces
2A4-B	5965 ± 30 ans	XX	traces	traces
2A5-A	6460 ± 30 ans	XX	traces	x
2A5-B	6460 ± 30 ans	XX	-	-
2B1-A	5930 ± 30 ans	XX	-	-
2B1-B	5930 ± 30 ans	XX	traces	-
2B3-A	6230 ± 30 ans	XX	traces	traces
2B3-B	6230 ± 30 ans	XX	traces	-
3A1-A	5445 ± 30 ans	XXxx	traces	traces
3A1-B	5445 ± 30 ans	XXxx	traces	traces
3A2-A	5915 ± 30 ans	XX	x	x
3A2-B	5915 ± 30 ans	XX	x	xx
3A3-A	6045 ± 30 ans	XX	x	xx
3A3-B	6045 ± 30 ans	XX	-	Xx
3A4-A	6130 ± 30 ans	XXxx	traces	x
3A4-B	6130 ± 30 ans	XXxx	-	-
3A5-A	6085 ± 30 ans	XXX	-	-
3A5-A	6085 ± 30 ans	XXX	-	-
C1-A	5850 ± 30 ans	XX	traces	traces
C1-B	5850 ± 30 ans	XX	-	x

Tableau C.1: Composition minéralogique des échantillons de *Porites spp.* prélevés sur le site de l'IRD de Nouméa et analysés par DRX (Sect. 2.4.1)

Échantillon	Âge ^{14}C (BP)	Aragonite	Calcite faiblement magnésienne	Calcite magnésienne
T3-1-A	-	XX	traces	traces
T3-1-B	-	XX	-	xxxx
T3-2-A	-	Xx	XXX	X
T3-2-B	-	XX	traces	xxx
T3-4-A	-	XXxx	x	traces
T3-4-B	-	XXxx	traces	-
T3-4-C	-	XXxx	traces	traces
T3-9-A	-	X	XXXX	-
T3-9-B	-	XX	xx	-
T3-9-C	-	XX	traces	-
T4-11-A	-	x	XXXXXXXXX	-
T4-11-B	-	Xxxx	XXXX	-
T4-12-A	-	Xx	XXXx	-
T4-12-B	-	XX	xxx	-
T4-13	-	Xxxx	XXXX	-
T4-2-A	53400 ± 2700 ans	XX	x	Xx
T4-2-B	53400 ± 2700 ans	XX	traces	xx
T4-2-C	53400 ± 2700 ans	XX	traces	traces
T4-3-A	54500 ± 2700 ans	XX	traces	traces
T4-3-B	54500 ± 2700 ans	XX	-	xxx
T4-4-A	-	XX	x	xxxx
T4-4-B	-	XX	x	xxxx
T4-5-A	-	Xxxx	traces	Xxxx
T4-5-B	-	XX	traces	Xxxx
T4-8	-	XX	x	xx
T5-1-A	4740 ± 35 ans	XX	-	xx
T5-1-B	4740 ± 35 ans	XXX	-	traces
T5-2-A	-	XXx	-	-
T5-2-B	-	XXx	-	xx
T5-4-A	-	XX	XX	xxxx
T5-4-B	-	Xxx	xxxx	Xxxx
T5-5	-	Xxx	XXXx	x
T5-6-A	-	XXx	xxx	-
T5-6-B	-	XXX	x	traces

Tableau C.2: Composition minéralogique des échantillons de *Porites spp.* prélevés sur l'îlot Ténia et analysés par DRX (Sect. 2.4.1)

ANNEXE D :

Usinage des lames minces

La Fig. D.1 illustre les étapes de l'usinage d'une lame mince pétrographique d'une trentaine de μm d'épaisseur : **A** : On scie dans la tranche N°1 de chaque échantillon (Fig. 2.2) un bloc épais de la taille standard 25x35 mm **B** : On passe le bloc scié au bain à ultrasons pour éliminer les traces de rouille de la scie. **C** : Séchage pendant 12 heures à l'air. **D** : Imprégnation à la résine sous vide pour une meilleure imprégnation (15 min) **E** : Séchage à l'étuve pendant 1h à 80°C. **F** : « Ébauchage » ou obtention d'un premier état de surface grossier. **G** : Rôdeuse F800 ou obtention d'un deuxième état de surface plus fin au carbure de silicium, puis retour au bain à ultrason pour éliminer le carbure. Séchage de 12h à l'air. **H** : Collage avec résine HQ à 60°C pendant 4 heures. **I** : Sciage d'arasement. **J** : Rectification à 200 μm . **K** : Rectification manuelle à environ 30 à 50 μm d'épaisseur. **L** : Finition / élimination des traces à l'alumine (corindon) puis nettoyage au bain à ultrason. **M** : Polissage diamant au $\frac{1}{4}$ de μm pendant 2 heures.

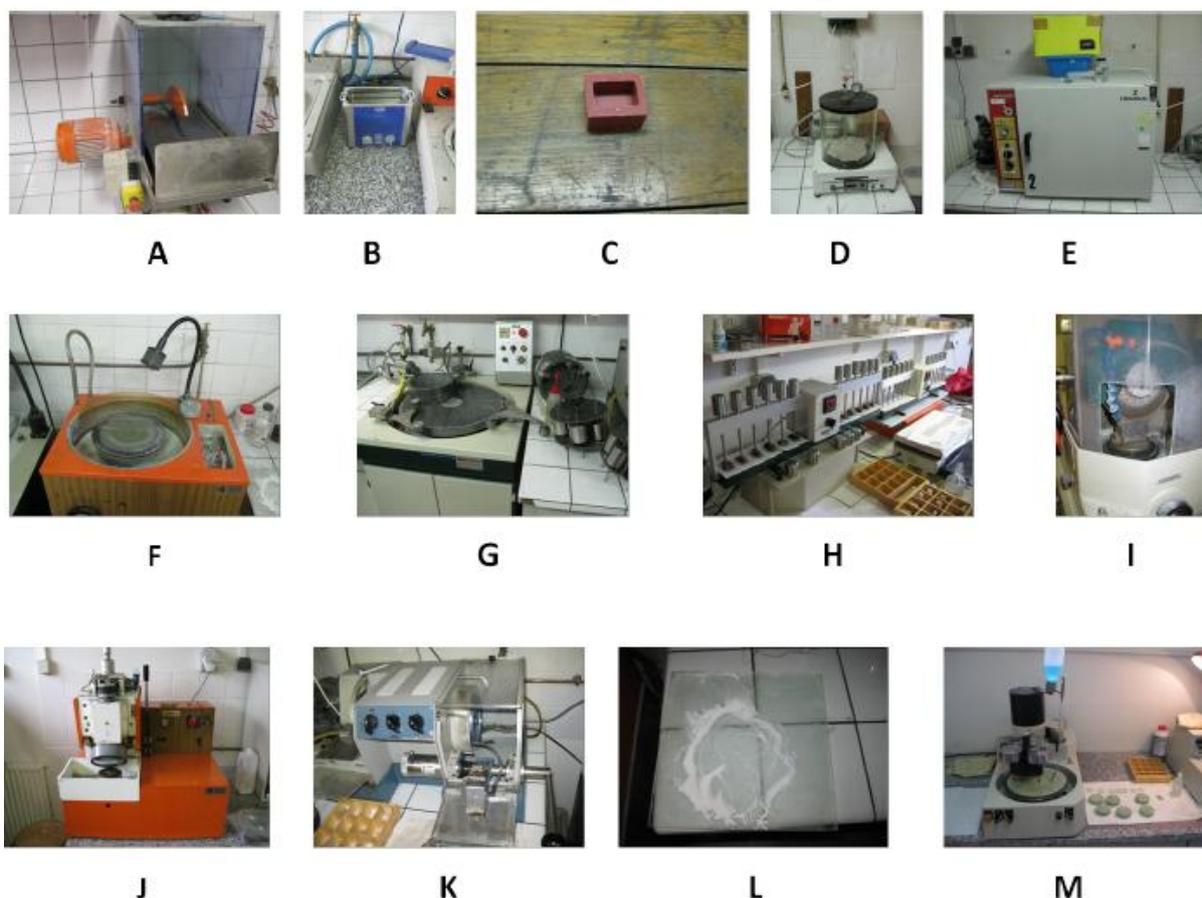


Figure D.1: Les différentes étapes de l'usinage d'une lame mince

ANNEXE E :

Tomographie X

Le département TREFLE de l'I2M possédant un micro tomographe X, un Nanotom - Phoenix, j'ai acquis quelques images d'échantillons modernes avec l'aide de Yannick Anguy. La Fig. E.1 en donne un exemple d'image qui m'a permis de mieux percevoir la structure 3D des coraux du genre *Porites spp.* L'utilisation faite de ces images restant tout à fait qualitative, je me contente ici de donner une référence illustrant un exemple d'utilisation d'images produites selon cette technique : Sommier et al., 2011.

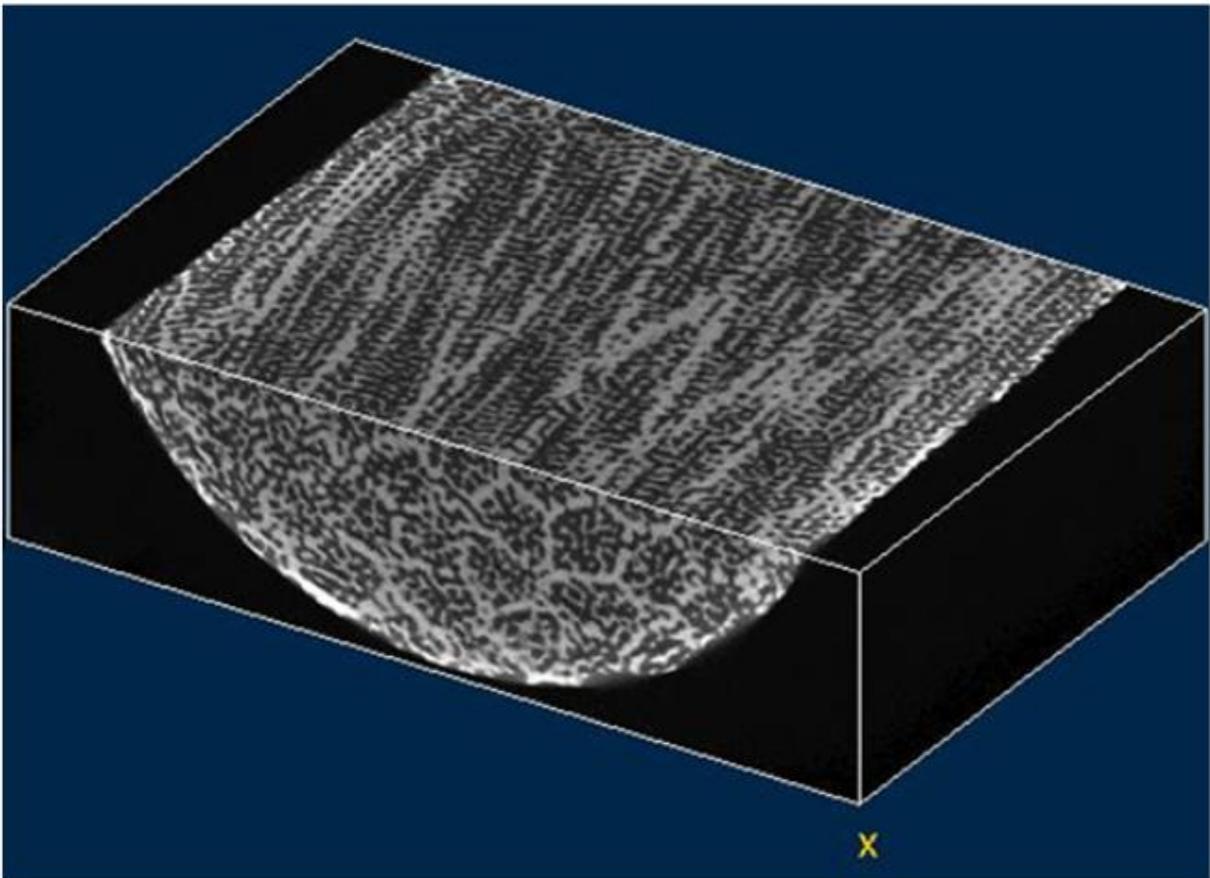


Figure E.1: Image 3D par tomographie X d'un échantillon de corail moderne du genre *Porites spp.* Taille de l'image : 1496x948x400 voxels de 10 μ m, soit environ 15x9.5x4 mm. Sur cette image, le squelette (CaCO₃) est en gris clairs et la porosité en gris foncés.

ANNEXE F

Principe de la Microscopie Electronique à Balayage Environnementale

La microscopie électronique est basée sur les interactions électrons / matière. Utilisé en mode électrons secondaires, le MEB donne accès à la topographie de surface du matériau. Le principe est basé sur la détection des électrons secondaires émis par le matériau sous l'impact d'un faisceau (quelques nanomètres de diamètre) d'électrons primaires accélérés par une tension réglable (0,1 à 30kV) et balayant la surface observée. La Fig. F.1 présente schématiquement les principales composantes d'un MEB et son principe de fonctionnement. Le MEB est essentiellement constitué de deux parties : la colonne générant le faisceau d'électrons primaires et la chambre de mesure contenant l'échantillon et les détecteurs. Dans la colonne, un canon à électron extrait les électrons d'un matériau conducteur vers le vide où ils sont accélérés par un champ électrique. On distingue deux types de canon selon le principe mis en œuvre : émission thermo-ionique ou émission de champ. Quel que soit le type de cathode (canon), le faisceau d'électrons produit est réduit dans la colonne à l'aide de lentilles électroniques qui le transforment en une sonde très fine balayée sur l'échantillon grâce à des bobines disposées selon les deux axes perpendiculaires au faisceau (Roblin, 1998).

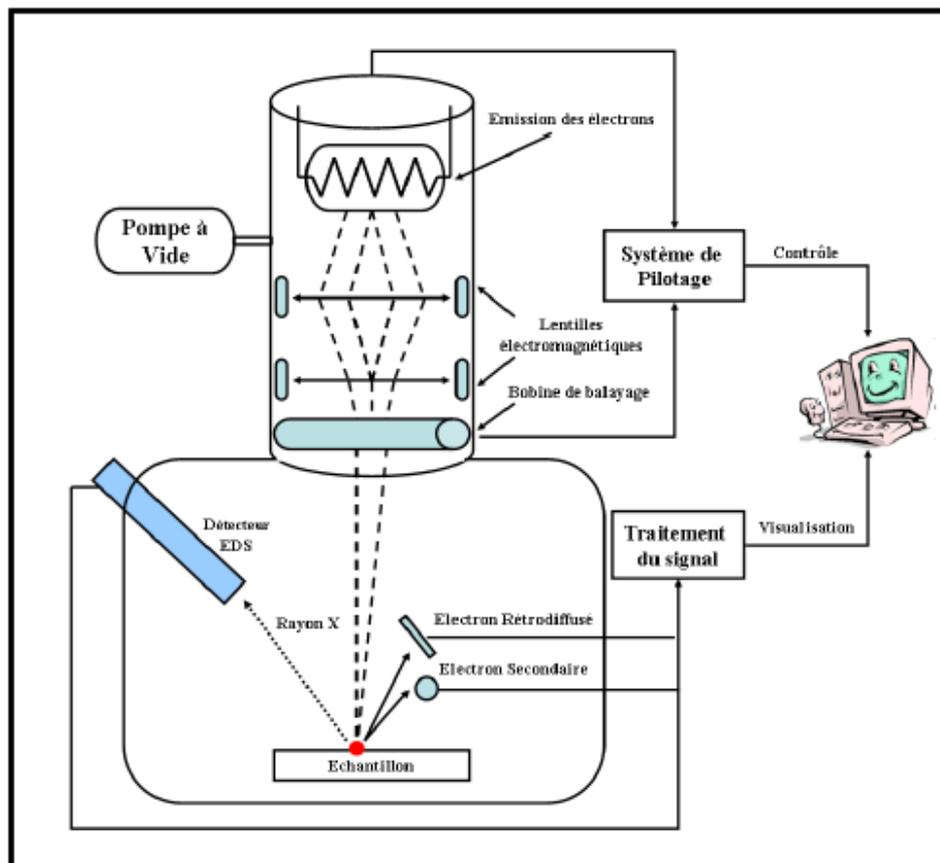


Figure F.1 : Vue en coupe d'un microscope électronique à balayage (MEB) travaillant par réflexion.

Dans la chambre, différents types d'interactions électrons / matière peuvent être exploités à l'aide de détecteurs dédiés. Les interactions élastiques ou inélastiques entre les électrons primaires du faisceau incident et l'échantillon (le volume d'interaction varie entre 0.01 et 100 μm^3 selon la densité du matériau et la tension d'accélération) conduisent à l'émission d'électrons d'énergies différentes, de photons X ou de photons visibles qui fournissent des informations complémentaires sur la nature de l'échantillon. Par exemple, la détection (par un cristal semi conducteur) des électrons rétrodiffusés (résultant de chocs élastiques entre les électrons incidents et le noyau des atomes de l'échantillon) dont le rendement d'émission dépend du numéro atomique Z des atomes du matériau fournit une image en contraste chimique de la surface du matériau. Dans ce travail, nous avons utilisé des images de contraste topographique de la surface de l'échantillon formées en détectant les électrons secondaires (à l'aide d'un scintillateur). Rappelons que les électrons secondaires sont arrachés au matériau par les électrons incidents et par les électrons rétrodiffusés suscités. Lors de l'interaction entre (1) un électron (primaire et /ou rétrodiffusé) et (2) un atome du matériau, le premier cède une partie de son énergie à un électron (peu lié) de la bande de conduction ou à un électron (lié) interne de l'atome, provoquant une ionisation par éjection de ce dernier. On appelle électron secondaire cet électron éjecté. Dans le cas de l'éjection d'un électron interne, on a relaxation, soit l'émission d'un photon X. Lié à leur faible énergie (50 eV pour fixer les idées), les électrons secondaires doivent être émis très près de la surface de l'échantillon pour être détectés. Les électrons secondaires sont sensibles à la topographie de l'échantillon (comme le rendement d'émission est fonction de l'angle faisceau incident / surface analysée). Ils donnent accès à des images de contraste topographique de la surface du matériau de très bon rapport signal/bruit. La résolution permise avec les électrons secondaires est meilleure que celle envisageable avec les électrons rétrodiffusés (de l'ordre du micromètre, ou du dixième de micromètre pour ces derniers).

En mode électrons secondaires, le pouvoir séparateur des MEBs à effet de champ utilisé est de l'ordre de quelques nanomètres. On a dit plus haut que la quantité d'électrons secondaires émise est surtout liée à la topographie de surface de l'échantillon. Elle est en fait aussi fonction du numéro atomique Z du matériau puisque les électrons rétrodiffusés contribuent à l'émission des électrons secondaires.

Ainsi, les images formées par détection d'électrons secondaires contiennent deux types d'information : (1) contraste de relief et (2) contraste de phase. Ce dernier contraste est d'autant plus visible que le contraste de relief est doux et/ou la différence de numéro atomique est grande. La combinaison de ces deux types d'information peut ainsi parfois aider à mieux discriminer les interfaces. La Fig. F.2 illustre le type d'image obtenu.

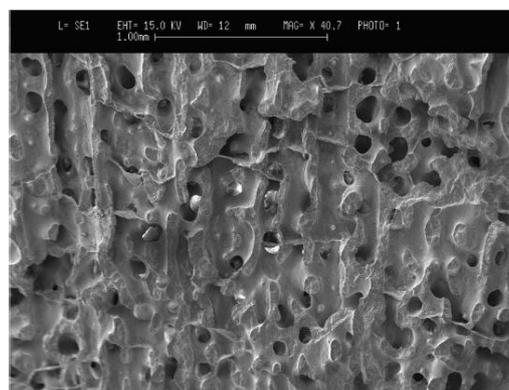


Figure F.2 : Observation au MEB d'un échantillon moderne de *Porites spp.*

ANNEXE G :

Analyses géochimiques : Spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS)

G.1 Solutions multi-éléments utilisées pour calibrer les mesures par ICP-MS

Sur une base journalière, soit tous les 50 échantillons, pour fixer les idées, on utilise des « blancs » et des solutions de référence nécessaires à la calibration permettant de déduire de la mesure du rapport $\frac{I_i}{I_{IS}}$ Des courants ioniques (coups/sec) de l'élément *i* à quantifier et du standard interne utilisé la concentration C_i ($\mu\text{g/L}$) de l'élément d'intérêt. Très brièvement, on précise ici que ces solutions de calibration sont typiquement préparées par dilution dans de l'acide nitrique à 2% de solutions mono-élémentaires 1000 $\mu\text{g/mL}$ appropriées et certifiées (SPEX, Lonjumeau, France). Pour plus d'information sur la préparation de ces solutions, on se référera à LeCornec & Corrège (1997) ou Taylor (2001).

Blc AQ									
stds internes	1,0000	Sc	59,5448 µg/l						
total	100,2189	Y	59,8237 µg/l						
		In	5,1126 µg/l						
Std1 AQ									
Cb1003	0,5092	Ca	5,0984 mg/l	Mn	12,9602 mg/l	Sc	59,6726 µg/l		
Sr 50,6865	0,2021	Sr	9,1023 mg/l	Cd	0,4372 mg/l	Y	59,9522 µg/l		
Rn/Mg	0,2526	Ba	9,1278 µg/l	Ce	6,3719 mg/l	In	5,1255 µg/l		
Ba51,0018	0,25065	U	9,0487 µg/l						
U	0,2527	Mg	12,7227 µg/l	Fe	0,4207 µg/l				
Cd/Cb/Fe	0,251								
stds internes	1,0089								
total	100,17465								
Std2 AQ									
Cb1003	1,0187	Ca	19,2187 mg/l	Mn	24,9591 mg/l	Sc	59,5067 µg/l		
Sr 50,6865	0,4016	Sr	9,2034 mg/l	Cd	0,8739 mg/l	Y	59,7794 µg/l		
Rn/Mg	0,5011	Ba	9,2553 µg/l	Ce	12,7347 mg/l	In	5,1082 µg/l		
Ba51,0018	0,5009	U	9,0819 µg/l						
U	0,5019	Mg	25,2668 µg/l	Fe	0,8408 µg/l				
Cd/Cb/Fe	0,5011								
stds internes	1,0044								
total	100,0672								
Std3 AQ									
Cb1003	2,0224	Ca	29,2589 mg/l	Mn	50,9353 mg/l	Sc	59,6448 µg/l		
Sr 50,6865	0,804	Sr	9,4079 mg/l	Cd	1,7543 mg/l	Y	59,9235 µg/l		
Rn/Mg	1,0052	Ba	9,5123 µg/l	Ce	25,5647 mg/l	In	5,1226 µg/l		
Ba51,0018	1,0058	U	9,1824 µg/l						
U	1,007	Mg	59,6595 µg/l	Fe	1,6879 µg/l				
Cd/Cb/Fe	1,0066								
stds internes	1,0079								
total	100,1318								
Std4 AQ									
Cb1003	4,0678	Ca	49,5637 mg/l	Mn	99,8747 mg/l	Sc	59,4528 µg/l		
Sr 50,6865	1,6126	Sr	9,8126 mg/l	Cd	3,4829 mg/l	Y	59,7384 µg/l		
Rn/Mg	2,0155	Ba	1,0196 µg/l	Ce	50,7566 mg/l	In	5,1032 µg/l		
Ba51,0018	2,0107	U	9,3236 µg/l						
U	2,0153	Mg	101,1028 µg/l	Fe	3,3512 µg/l				
Cd/Cb/Fe	2,0075								
stds internes	1,0086								
total	100,5827								
Std5 AQ									
Cb1003	8,1656	Ca	81,7381 mg/l	Mn	291,4144 mg/l	Sc	59,9037 µg/l		
Sr 50,6865	3,20845	Sr	1,8238 mg/l	Cd	7,8474 mg/l	Y	51,1846 µg/l		
Rn/Mg	4,0491	Ba	2,0692 µg/l	Ce	192,7000 mg/l	In	5,1488 µg/l		
Ba51,0018	4,0475	U	9,6586 µg/l						
U	4,0366	Mg	203,8949 µg/l	Fe	6,7808 µg/l				
Cd/Cb/Fe	4,0465								
stds internes	1,01375								
total	100,1992								
Std6 AQ									
Cb1003	12,1776	Ca	119,3628 mg/l	Mn	296,5158 mg/l	Sc	49,6218 µg/l		
Sr 50,6865	4,8385	Sr	2,3967 mg/l	Cd	10,3209 mg/l	Y	49,8948 µg/l		
Rn/Mg	6,0876	Ba	3,0229 µg/l	Ce	150,4041 mg/l	In	5,0182 µg/l		
Ba51,0018	6,0635	U	9,9561 µg/l						
U	6,0504	Mg	308,1617 µg/l	Fe	8,9305 µg/l				
Cd/Cb/Fe	6,052								
stds internes	1,0092								
total	102,328								
Std7 AQ									
Cb1003	16,2868	Ca	163,2213 mg/l	Mn	494,8049 mg/l	Sc	59,8129 µg/l		
Sr 50,6865	6,4953	Sr	3,2895 mg/l	Cd	14,8968 mg/l	Y	51,1988 µg/l		
Rn/Mg	8,1124	Ba	4,1269 µg/l	Ce	295,4303 mg/l	In	5,1583 µg/l		
Ba51,0018	8,09655	U	1,2963 µg/l						
U	8,0339	Mg	498,9716 µg/l	Fe	13,5636 µg/l				
Cd/Cb/Fe	8,0848								
stds internes	1,01385								
total	100,0829								
sol A-61 15/07/89									
stds internes	5,0592	Sc	59,099 µg/l	éch. NC9401 à 44					
total	509,0862	Y	59,276 µg/l						
		In	5,0675 µg/l						

Figure G.1: Solution de calibration (18/09/2009) utilisée pour quantifier les prélèvements 1 à 44 de l'échantillon moderne NC94.

G.2 Profils géochimiques ICP-MS bruts et corrigés de la justesse

L'ensemble des données ICP-MS relatives à l'échantillon NC94 a été présenté dans le Chap. 4. Les courbes correspondant à cet échantillon (Figs. 4.2 à 4.7) ne sont donc pas répétées ici.

G.2.1 Échantillon Holocène bien préservé 3A1

Les Figs. G.2 à G.4 sont relatives aux transepts ICP-MS 3A1A (transept du bas sur la radiographie X de la Fig. 4.9). Les Figs G.5 à G.7 sont relatives au transept 3A1B (transept du haut sur la Fig. 4.9). Les points 16 à 31 manquent sur le transept 3A1B. Le pas d'échantillonnage est de 0.8 mm pour les deux transepts.

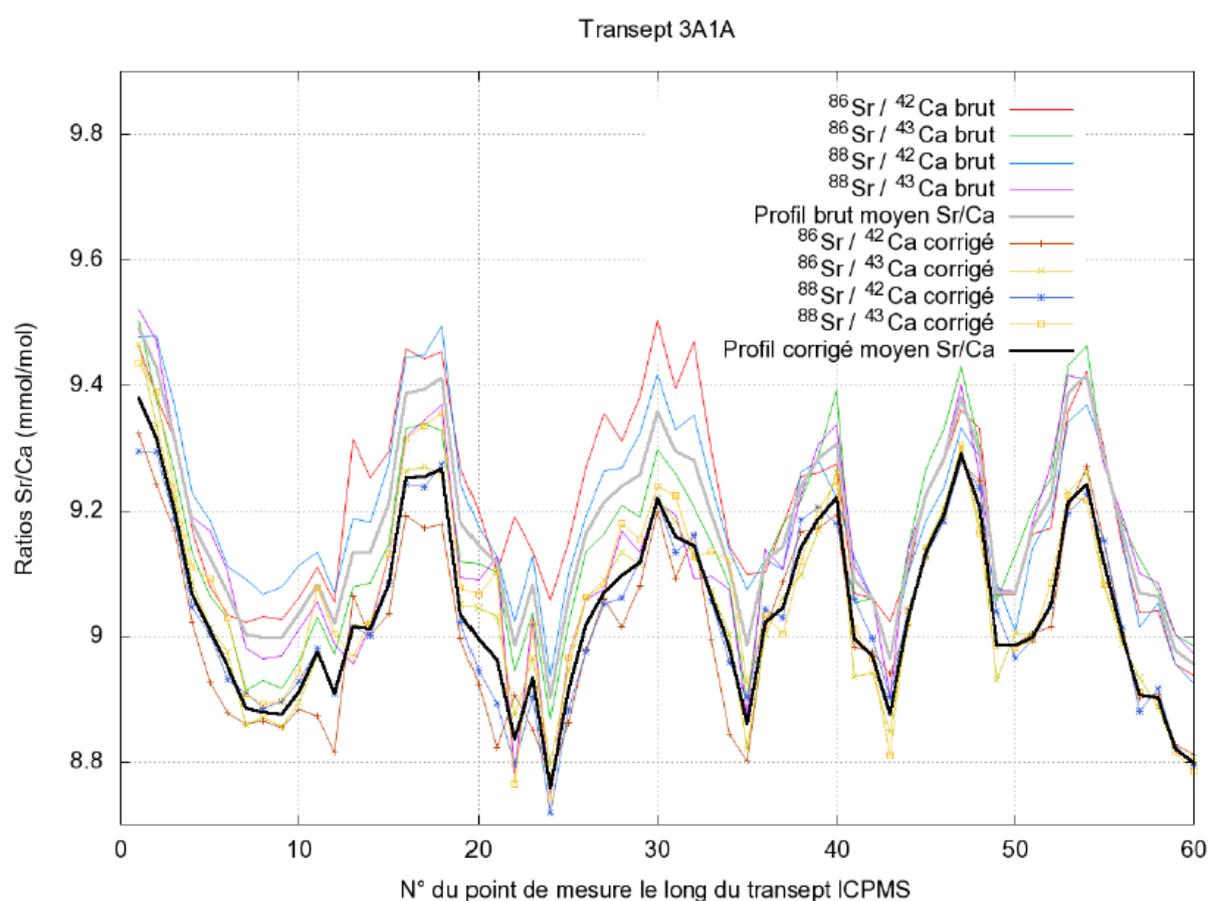


Figure G.2: Échantillon 3A1. Transept géochimique 3A1A. Le profil moyen $\frac{Sr}{Ca}$ est caractérisé par une incertitude relative moyenne de $\pm 1.08\%$, soit une erreur absolue moyenne de ± 0.10 mmol/mol

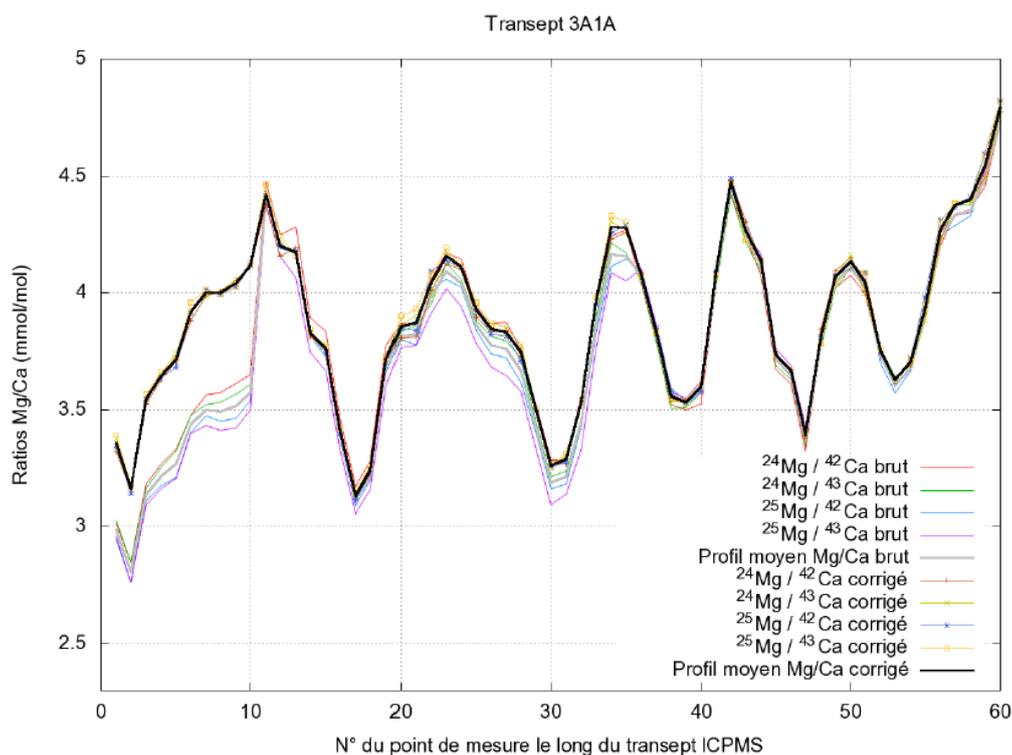


Figure G.3: Échantillon 3A1. Transept géochimique 3A1A. Le profil moyen corrigé $\frac{Mg}{Ca}$ est caractérisé par une incertitude relative moyenne de $\pm 1.18\%$, soit une erreur absolue moyenne de ± 0.04 mmol/mol.

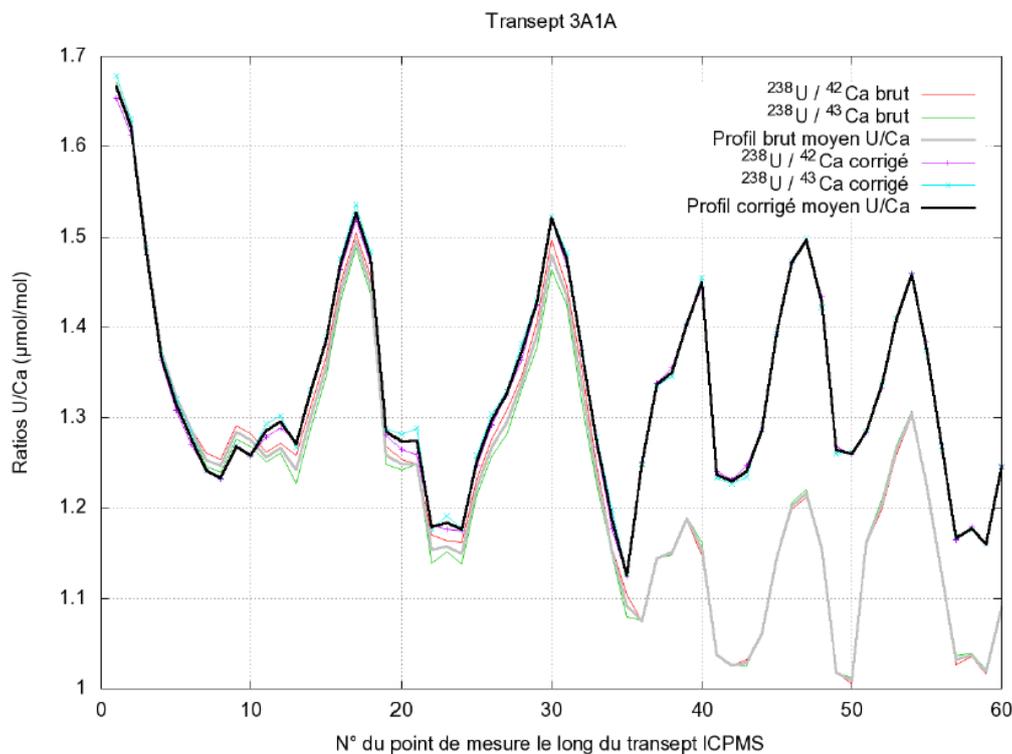


Figure G.4: Échantillon 3A1. Transept géochimique 3A1A. Le profil moyen $\frac{U}{Ca}$ est caractérisé par une incertitude relative moyenne de $\pm 1.01\%$, soit une d'erreur absolue moyenne de ± 0.01 µmol/mol.

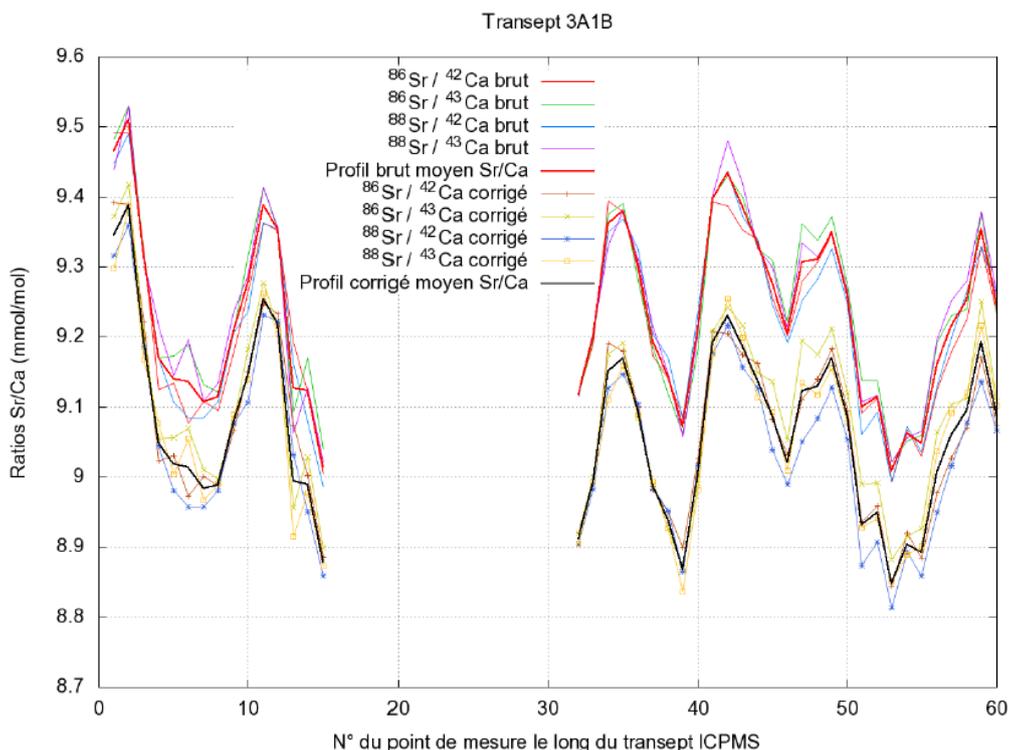


Figure G.5: Échantillon Holocène 3A1 bien préservé. Transept géochimique 3A1B. Le profil moyen $\frac{Sr}{Ca}$ corrigé est caractérisé par une incertitude relative moyenne de $\pm 0.87\%$, soit une erreur absolue moyenne de ± 0.08 mmol/mol.

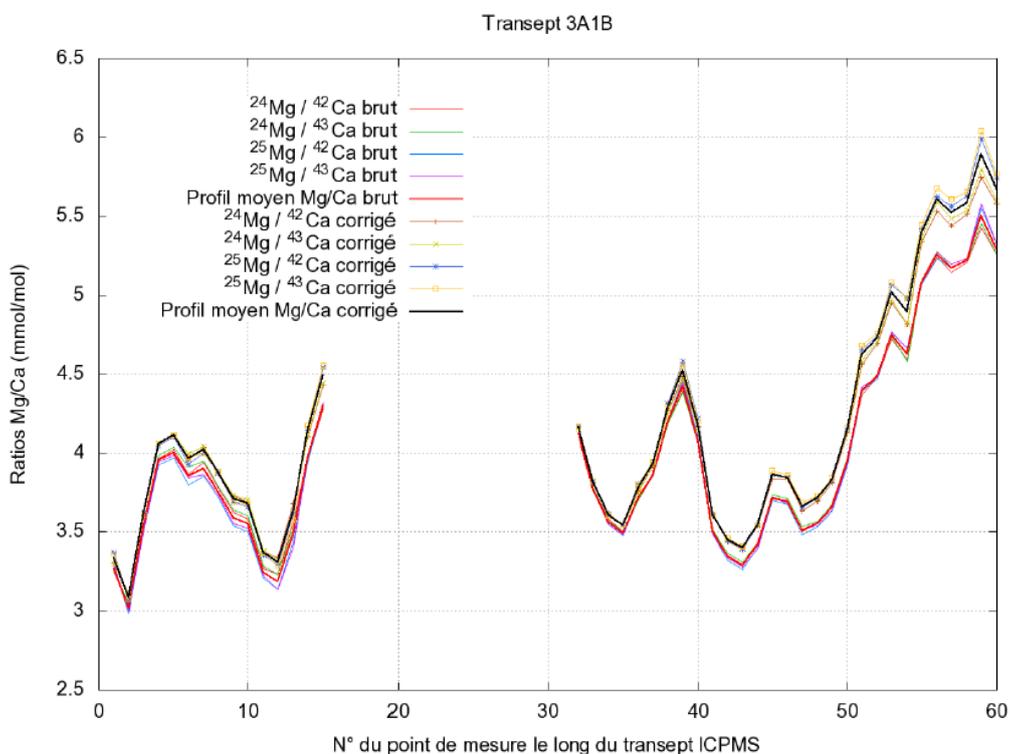


Figure G.6: Échantillon 3A1. Transept géochimique 3A1B. Le profil moyen $\frac{Mg}{Ca}$ corrigé est caractérisé par une incertitude relative moyenne de $\pm 0.95\%$, soit une erreur absolue moyenne de ± 0.04 mmol/mol. On notera que les points 43 à 60 sont sans doute erronés car ils ne sont plus anti-corrélés avec $\frac{Sr}{Ca}$ (Fig. F.5) et avec $\frac{U}{Ca}$ (Fig. F.7).

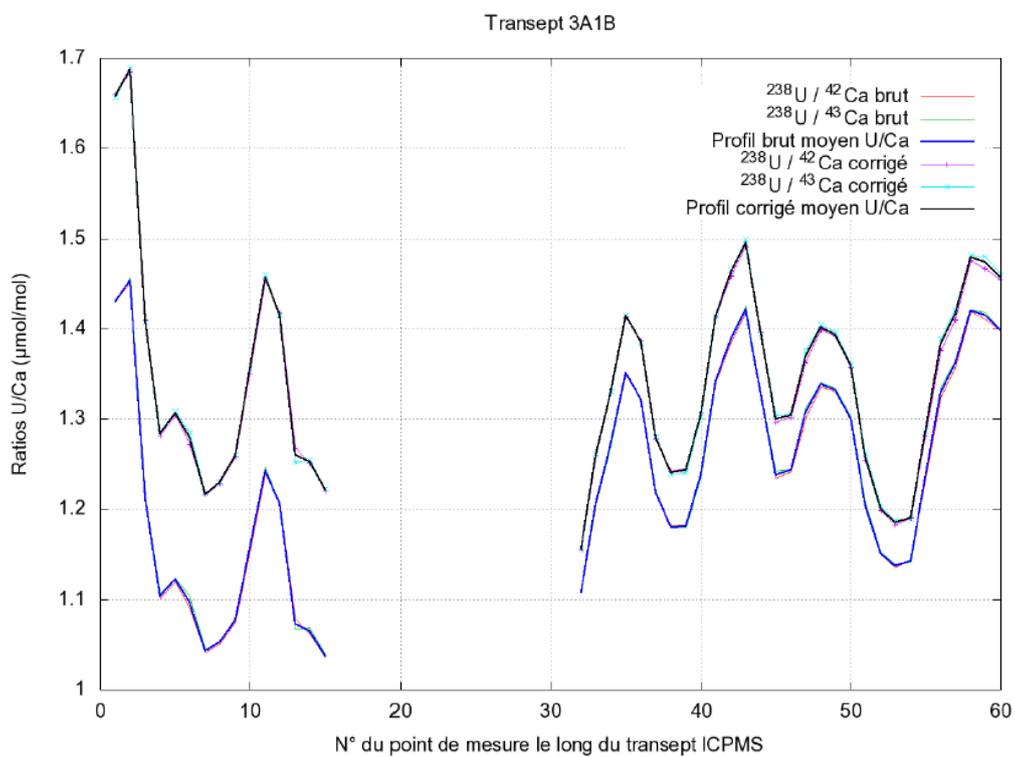


Figure G.7: Échantillon 3A1. Transept géochimique 3A1B. Le profil moyen $\frac{U}{Ca}$ corrigé est caractérisé par une incertitude relative moyenne de $\pm 0.86\%$, soit une erreur absolue moyenne de $\pm 0.01 \mu\text{mol/mol}$.

G.2.2 Échantillon Pléistocène T3-9

Les Figs. G.8 et G.9 sont relatives au transept ICP-MS T3-9. Ce transept est caractérisé par le pas d'échantillonnage le plus important : 1 mm vs. 0.6 ou 0.8 mm pour tous les autres transepts géochimiques. En outre la largeur de ce transept est de 6 mm alors qu'elle est de 2 mm pour les autres transepts.

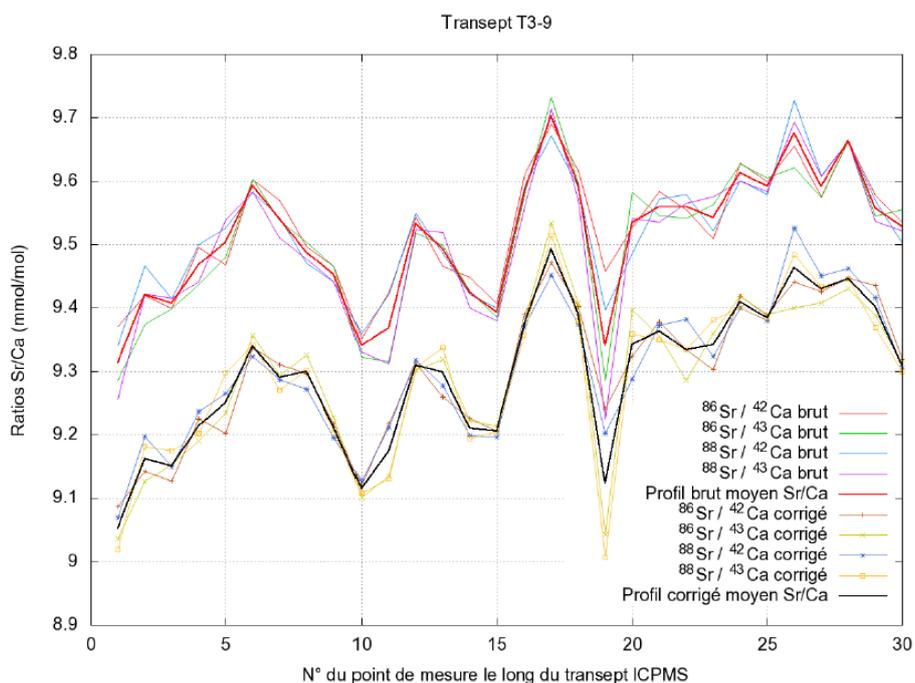


Figure G.8: Échantillon T3-9. Les points ICP-MS sont distants de 1 mm. Le profil moyen corrigé $\frac{Sr}{Ca}$ est caractérisé par une incertitude relative moyenne de $\pm 1.05\%$, soit une erreur absolue de ± 0.1 mmol/mol

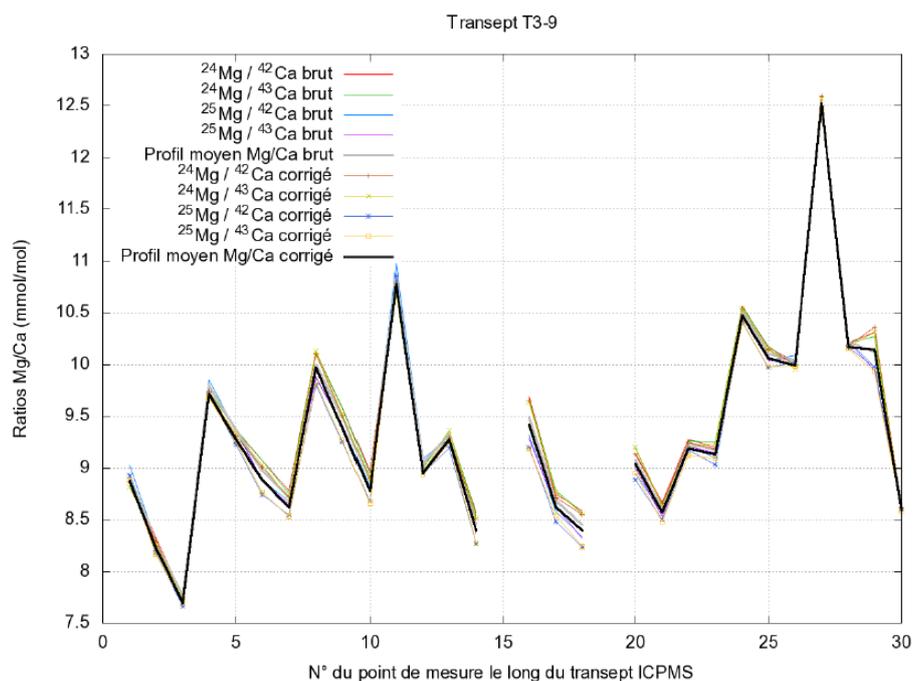


Figure G.9: Échantillon T3-9. Le profil moyen corrigé $\frac{Mg}{Ca}$ est caractérisé par une incertitude relative moyenne de $\pm 2.21\%$, soit une erreur absolue moyenne de ± 0.21 mmol/mol

G.2.3 Échantillon Pléistocène T4-8

Les Figs. G.10 à G.12 sont relatives au transept ICP-MS T4-8A. Les Figs. G.13 à G.15 sont relatives au transept ICP-MS T4-8B.

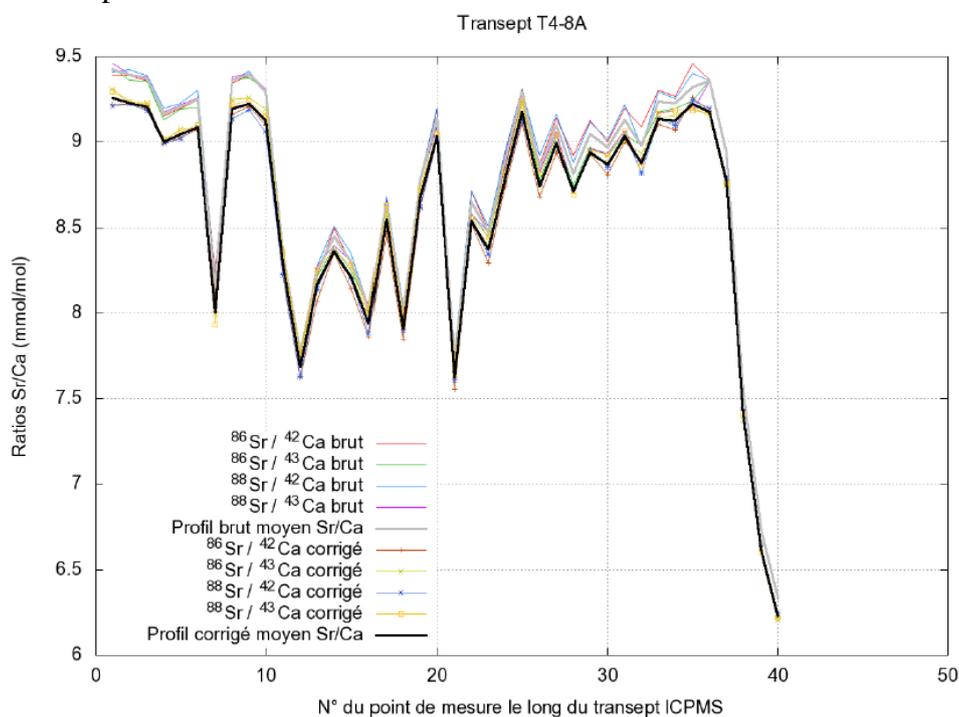


Figure G.10: Échantillon T4-8. Transept géochimique T4-8A. Les points ICP-MS sont distants de 0.8 mm. Le profil moyen corrigé $\frac{\text{Sr}}{\text{Ca}}$ est caractérisé par une incertitude relative moyenne de $\pm 1.07\%$, soit une erreur absolue de ± 0.09 mmol/mol

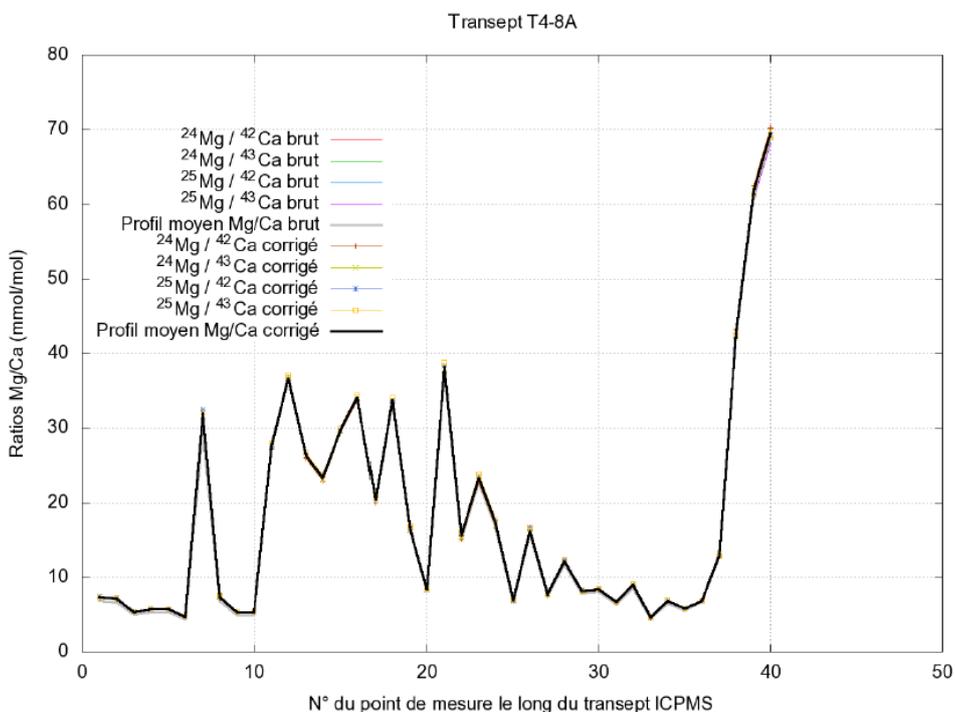


Figure G.11: Échantillon T48. Transept géochimique T4-8A. Le profil moyen corrigé $\frac{\text{Mg}}{\text{Ca}}$ est caractérisé par une incertitude relative moyenne de $\pm 1.25\%$, soit une erreur absolue moyenne de ± 0.22 mmol/mol.

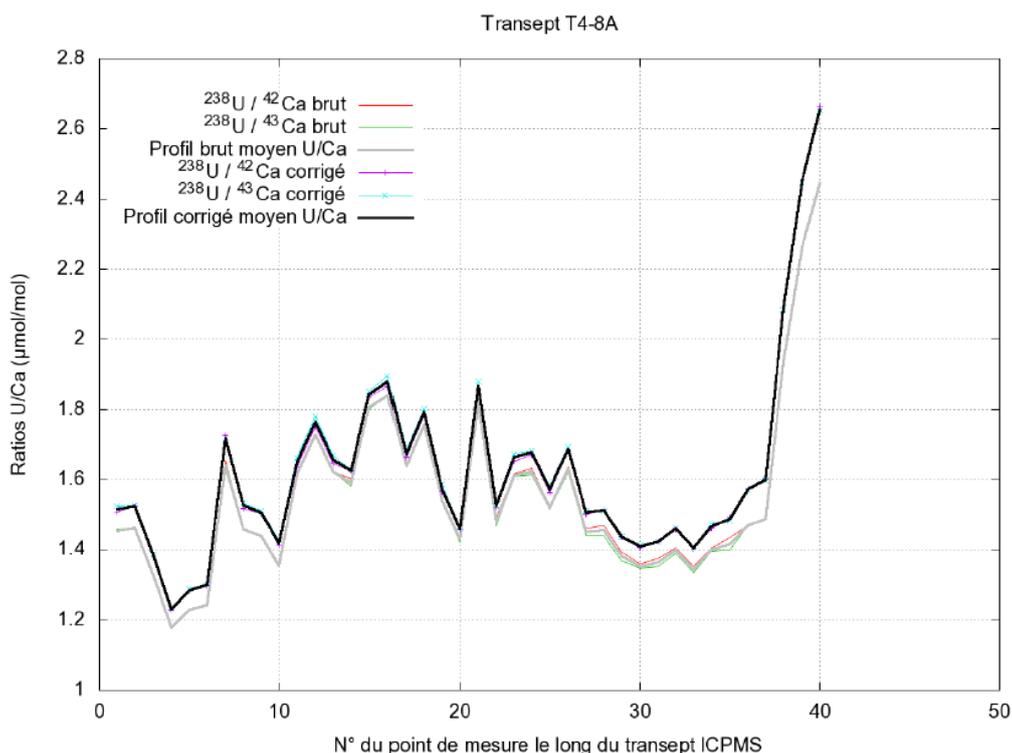


Figure G.12: Échantillon T48. Transept géochimique T48A. Le profil moyen corrigé $\frac{U}{Ca}$ est caractérisé par une incertitude relative moyenne de $\pm 0.94\%$, soit une d'erreur absolue moyenne de $\pm 0.01 \mu\text{mol/mol}$.

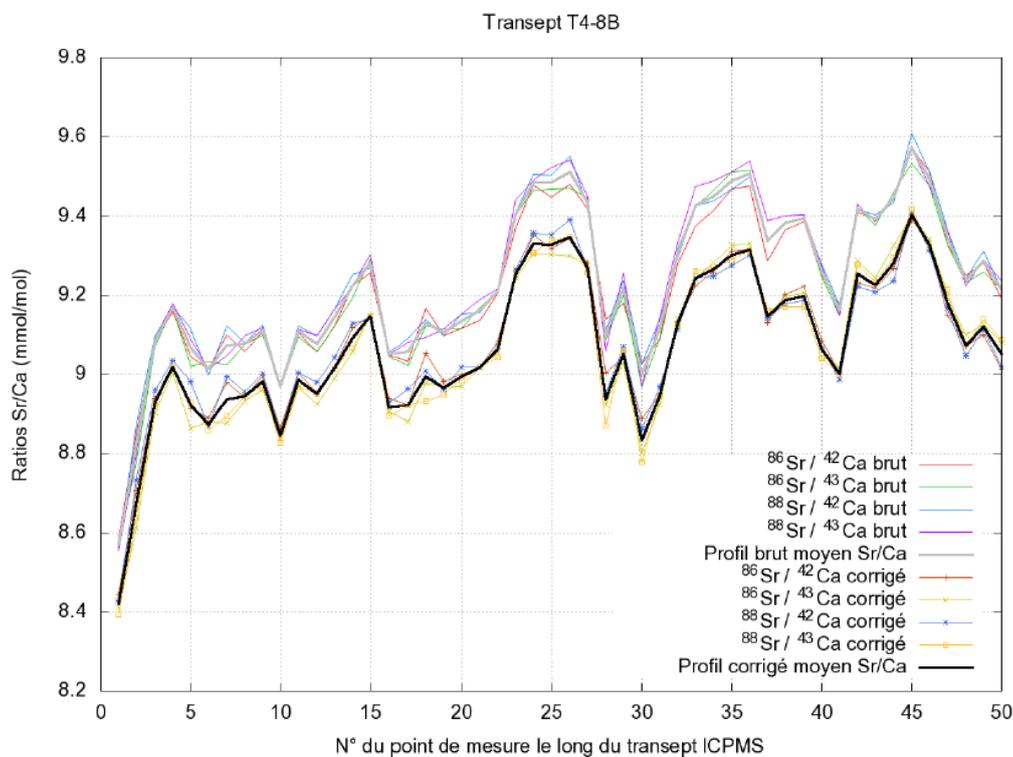


Figure G.13: Échantillon T4-8. Transept géochimique T4-8B. Les points ICP-MS sont distants de 0.8 mm. Le profil moyen corrigé Sr Ca est caractérisé par une incertitude relative moyenne de $\pm 0.97\%$, soit une erreur absolue de $\pm 0.09 \text{ mmol/mol}$

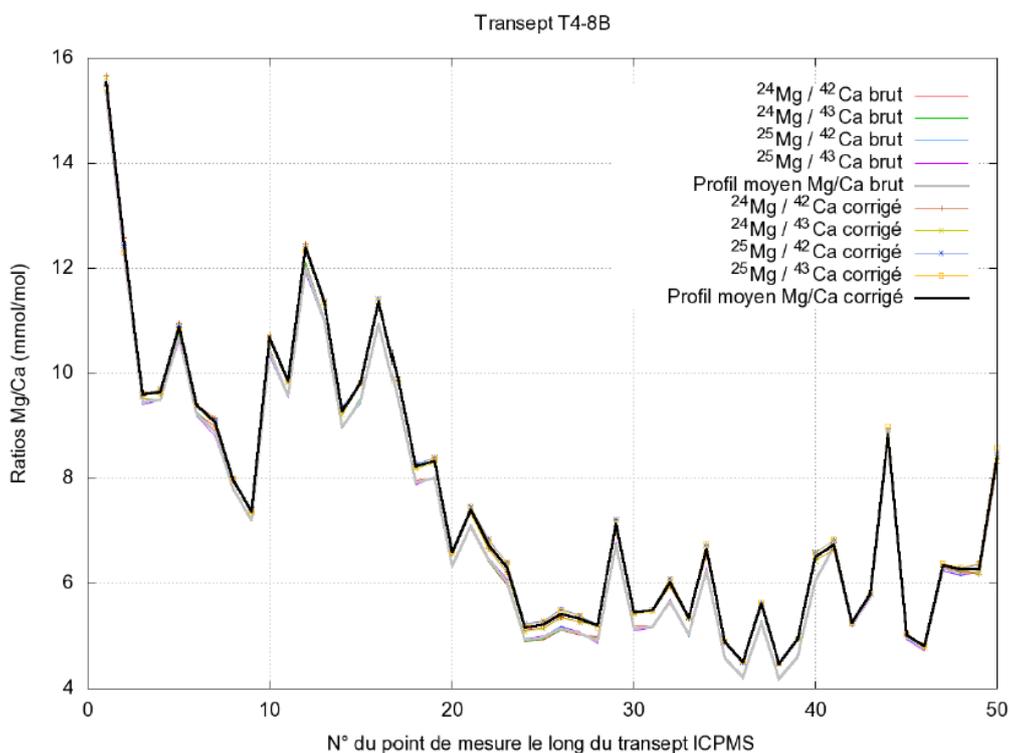


Figure G.14: Échantillon T48. Transept géochimique T4-8B. Le profil moyen corrigé $\frac{Mg}{Ca}$ est caractérisé par une incertitude relative moyenne de $\pm 1.12\%$, soit une erreur absolue moyenne de ± 0.08 mmol/mol.

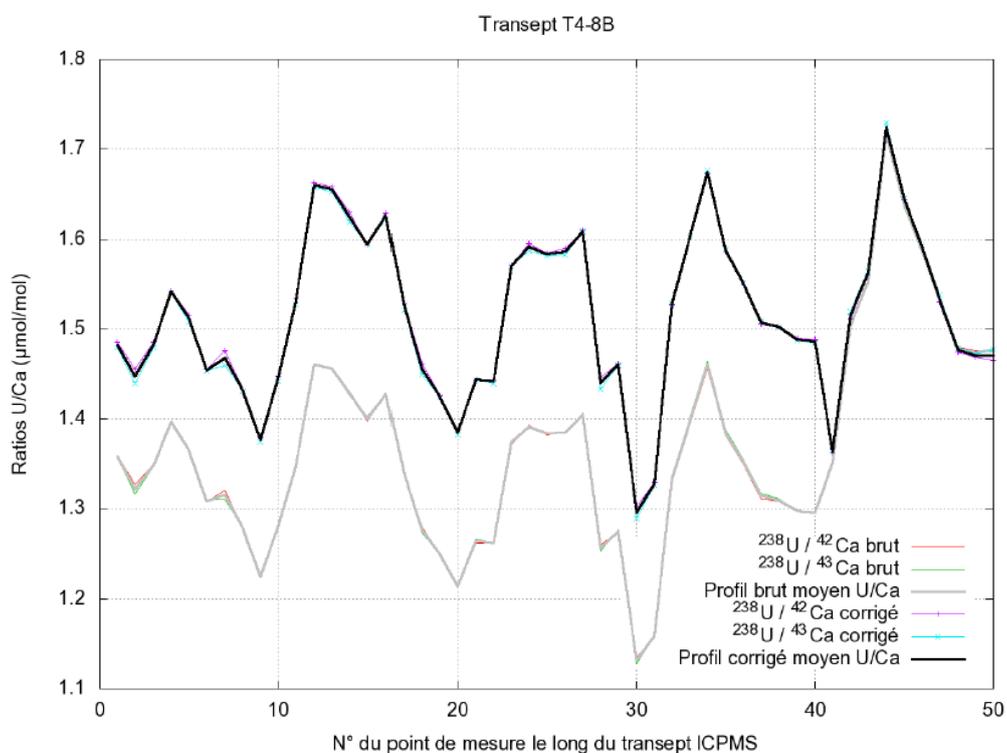


Figure G.15: Échantillon T48. Transept géochimique T4-8B. Le profil moyen corrigé $\frac{U}{Ca}$ est caractérisé par une incertitude relative moyenne de $\pm 0.92\%$, soit une d'erreur absolue moyenne de ± 0.01 $\mu\text{mol/mol}$.

G.2.4 Échantillon Pléistocène T4-12

Les Figs. G.16 à G.18 sont relatives au transept ICP-MS T4-12A. Les Figs. G.19 à G.21 sont relatives au transept ICP-MS T4-12B.

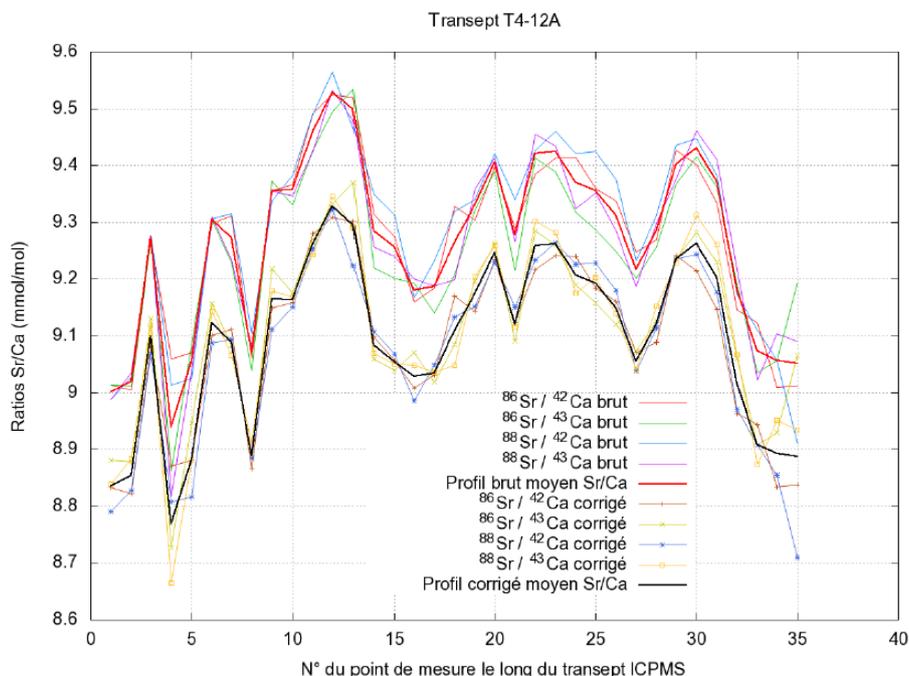


Figure G.16: Échantillon T4-12. Transept géochimique T4-12B. Les points ICP-MS sont distants de 0.8mm. Le profil moyen corrigé $\frac{Sr}{Ca}$ est caractérisé par une incertitude relative moyenne de $\pm 0.99\%$, soit une erreur absolue de ± 0.09 mmol/mol

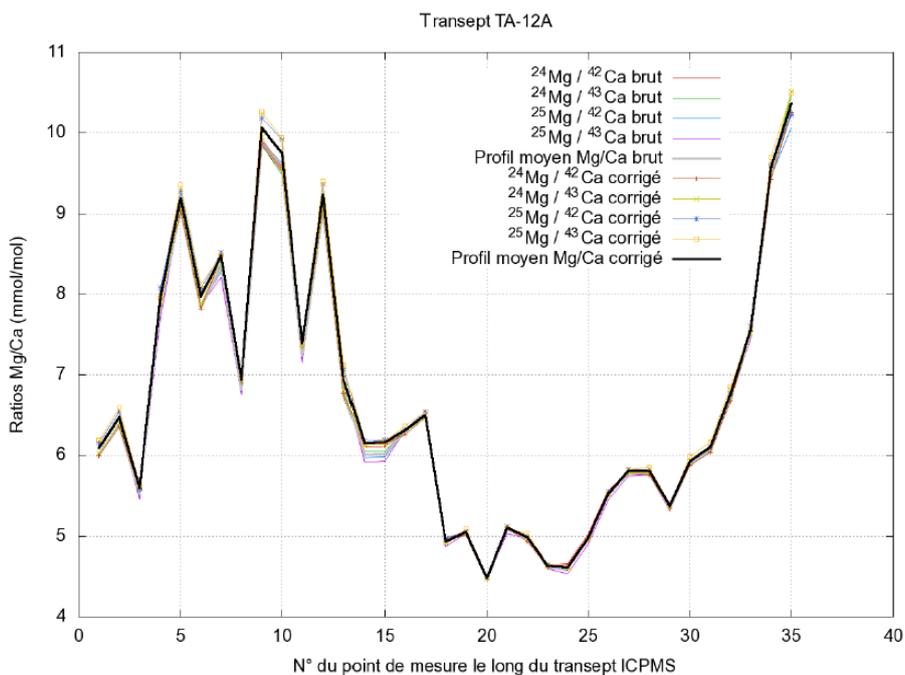


Figure G.17: Échantillon T4-12. Transept géochimique T4-12A. Le profil moyen corrigé $\frac{Mg}{Ca}$ est caractérisé par une incertitude relative moyenne de $\pm 1.04\%$, soit une erreur absolue moyenne de ± 0.07 mmol/mol.

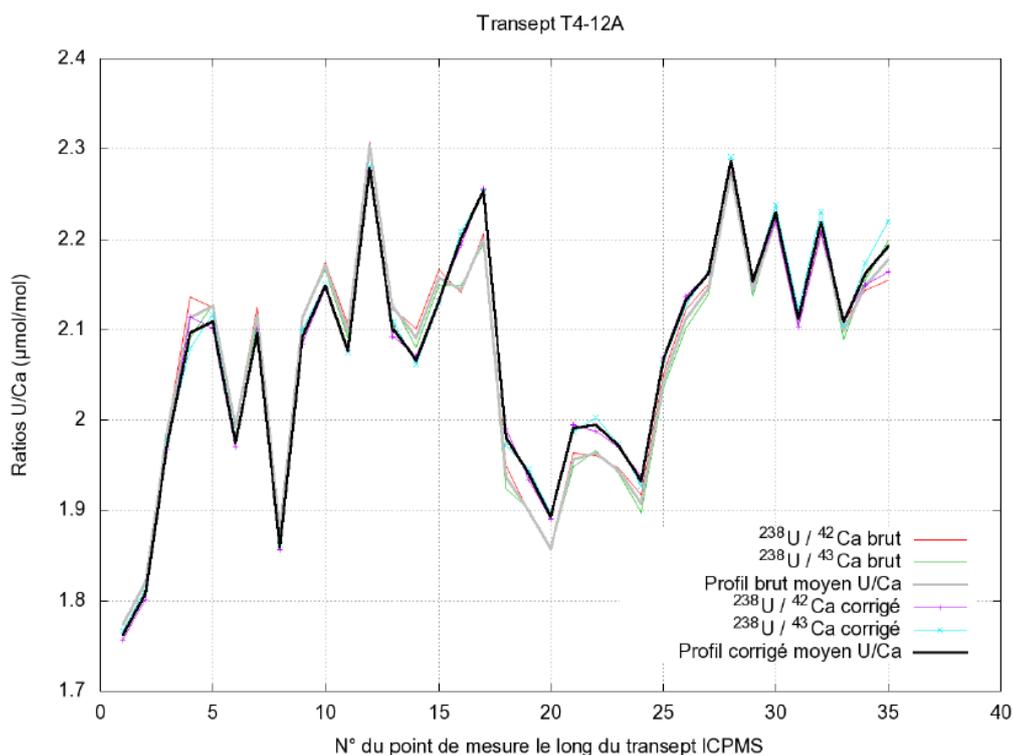


Figure G.18: Échantillon T4-12. Transept géochimique T4-12A. Le profil moyen corrigé $\frac{U}{Ca}$ est caractérisé par une incertitude relative moyenne de $\pm 0.86\%$, soit une d'erreur absolue moyenne de $\pm 0.02 \mu\text{mol/mol}$.

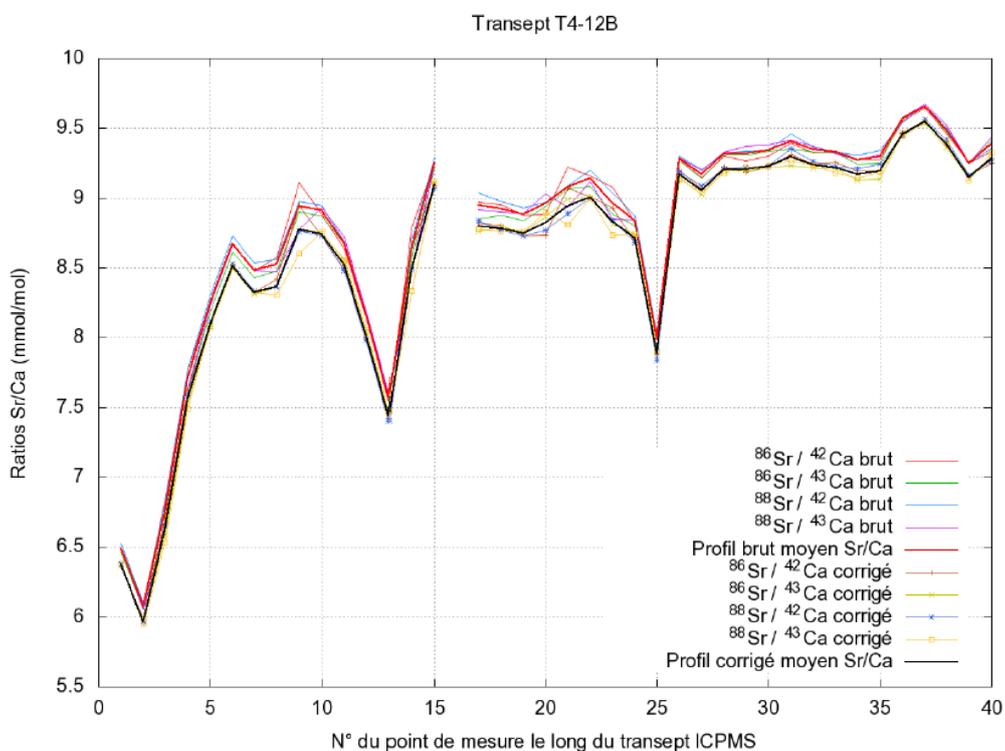


Figure G.19: Échantillon T4-12. Transept géochimique T4-12B. Les points ICP-MS sont distants de 0.8mm. Le profil moyen corrigé $\frac{Sr}{Ca}$ est caractérisé par une incertitude relative moyenne de $\pm 0.89\%$, soit une erreur absolue de $\pm 0.08 \text{ mmol/mol}$

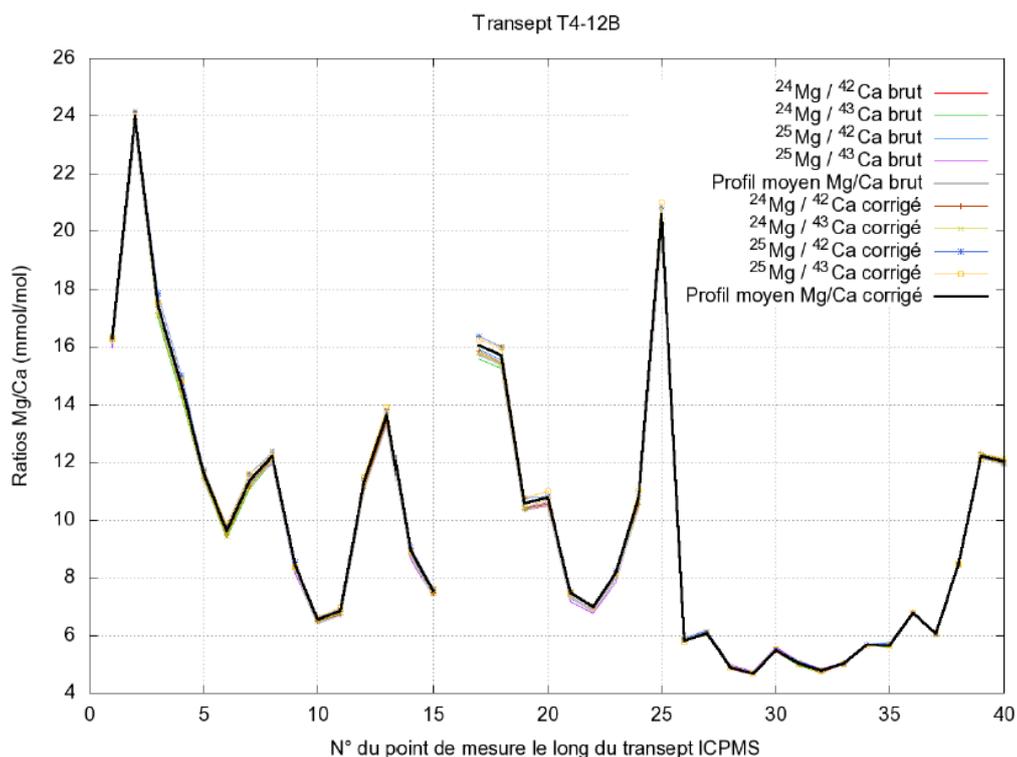


Figure G.20: Échantillon T4-12. Transept géochimique T4-12B. Le profil moyen corrigé $\frac{Mg}{Ca}$ est caractérisé par une incertitude relative moyenne de $\pm 1.00\%$, soit une erreur absolue moyenne de ± 0.1 mmol/mol.

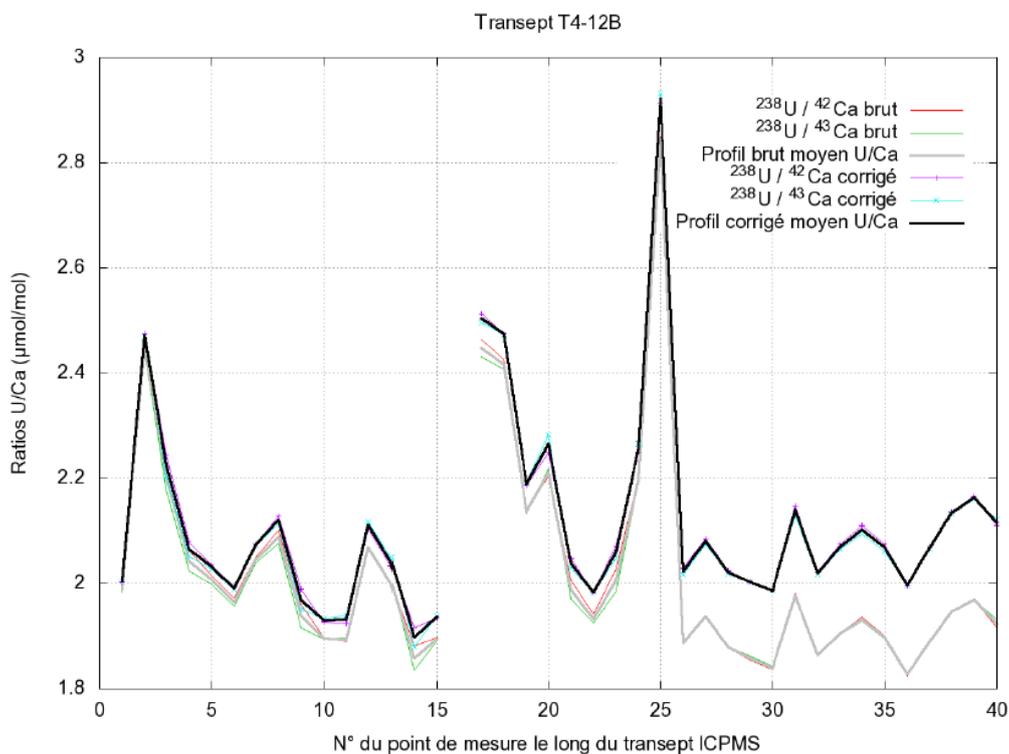


Figure G.21: Échantillon T4-12. Transept géochimique T4-12B. Le profil moyen corrigé $\frac{U}{Ca}$ est caractérisé par une incertitude relative moyenne de $\pm 0.86\%$, soit une d'erreur absolue moyenne de ± 0.02 $\mu\text{mol/mol}$.

G.2.5 Échantillon Pléistocène T5-6

Les Figs. G.22 à G.24 sont relatives au transept ICP-MS T5-6A. Les Figs. G.25 à G.27 sont relatives au transept T5-6B (transept du haut sur la Figure).

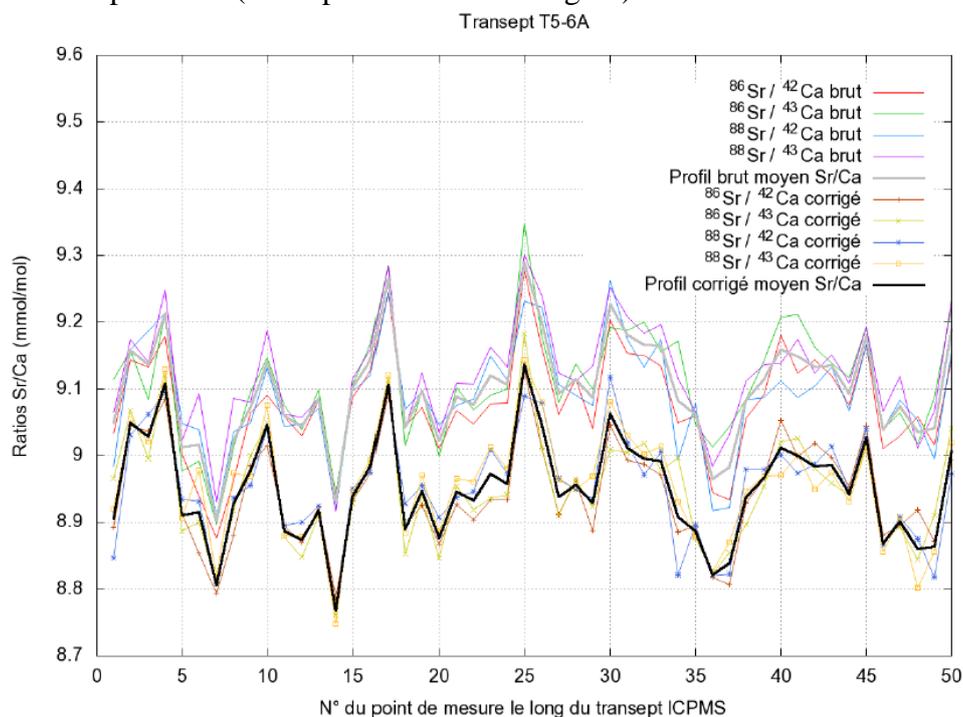


Figure G.22: Échantillon T5-6. Transept géochimique T5-6A. Les points ICP-MS sont distants de 0.8mm. Le profil moyen corrigé $\frac{Sr}{Ca}$ est caractérisé par une incertitude relative moyenne de $\pm 1.00\%$, soit une erreur absolue de ± 0.09 mmol/mol

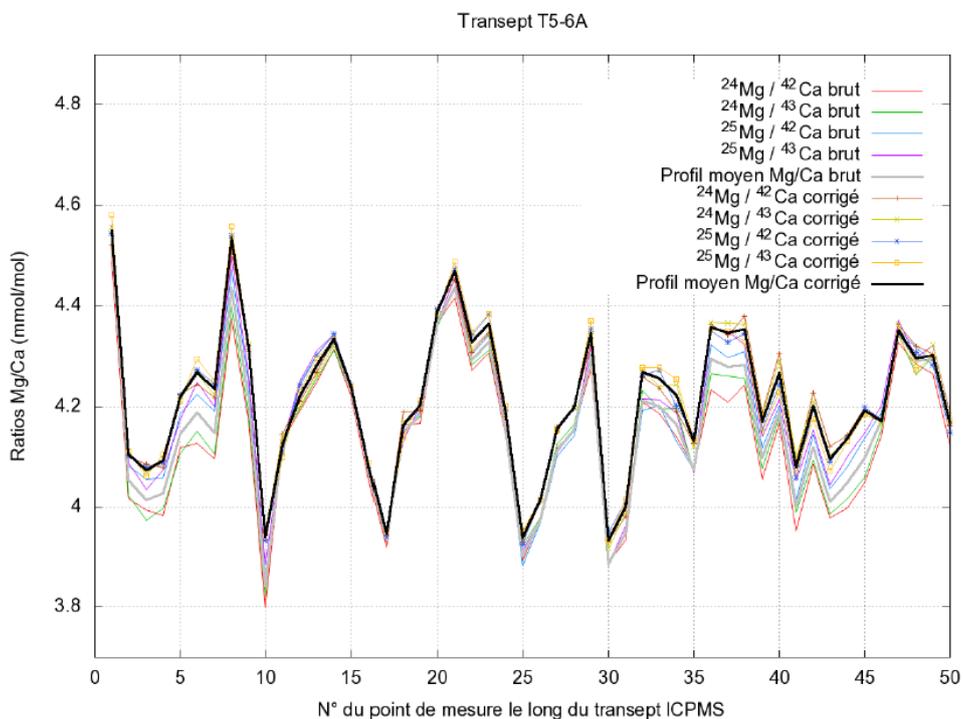


Figure G.23: Échantillon T56. Transept géochimique T5-6A. Le profil moyen corrigé $\frac{Mg}{Ca}$ est caractérisé par une incertitude relative moyenne de $\pm 1.02\%$, soit une erreur absolue moyenne de ± 0.04 mmol/mol.

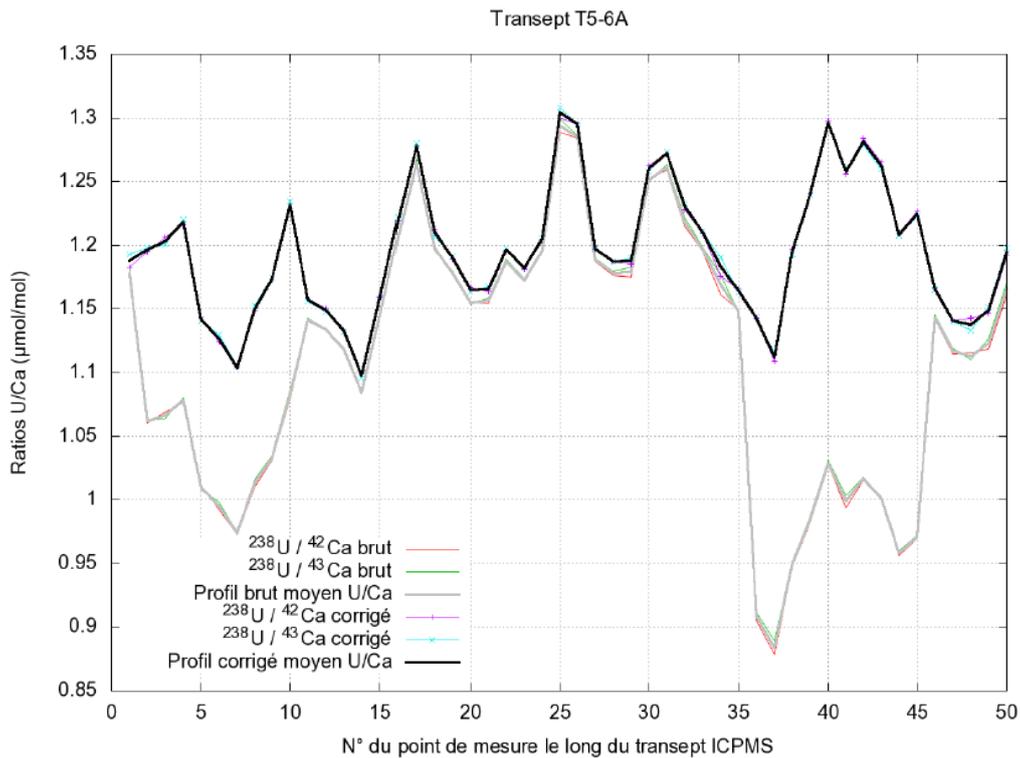


Figure G.24: Échantillon T56. Transept géochimique T56A. Le profil moyen corrigé $\frac{U}{Ca}$ est caractérisé par une incertitude relative moyenne de $\pm 0.99\%$, soit une d'erreur absolue moyenne de $\pm 0.01 \mu\text{mol/mol}$.

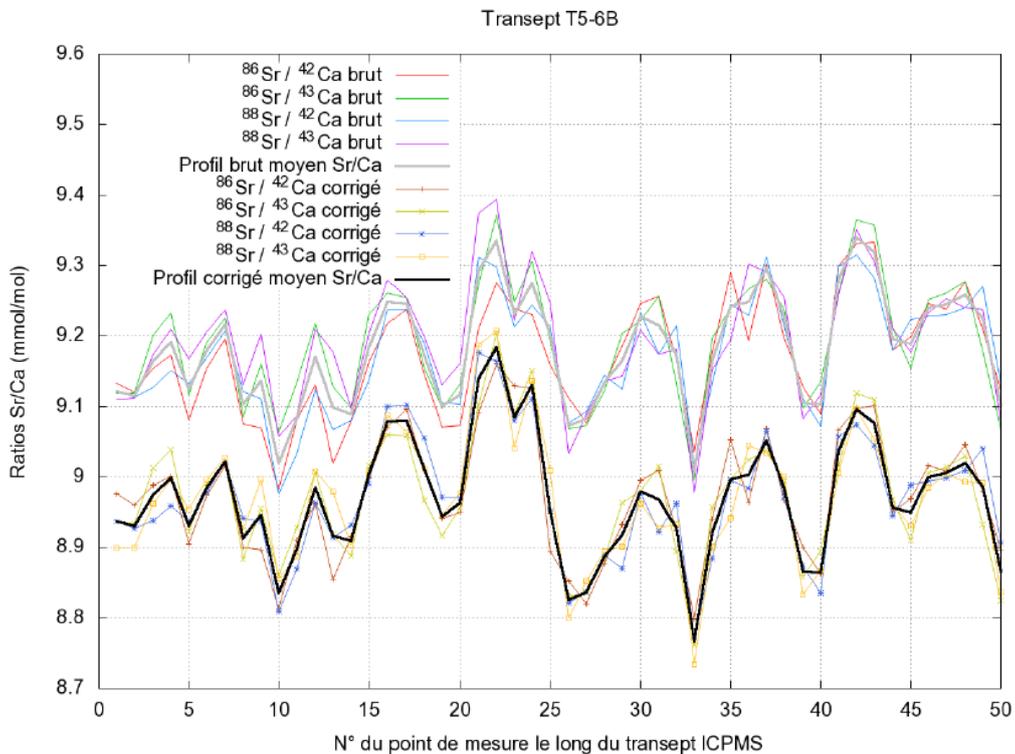


Figure G.25: Échantillon T5-6. Transept géochimique T5-6B. Les points ICP-MS sont distants de 0.8mm. Le profil moyen corrigé $\frac{Sr}{Ca}$ est caractérisé par une incertitude relative moyenne de $\pm 1.02\%$, soit une erreur absolue de $\pm 0.09 \text{ mmol/mol}$

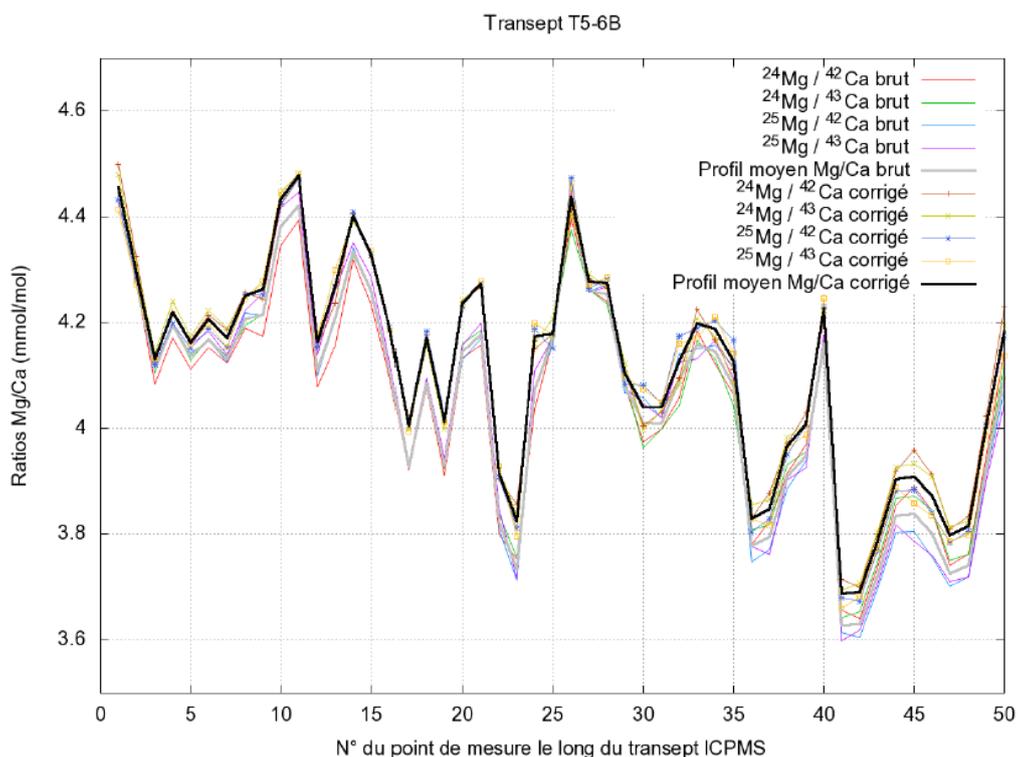


Figure G.26: Échantillon T56. Transect géochimique T5-6B. Le profil moyen corrigé $\frac{\text{Mg}}{\text{Ca}}$ est caractérisé par une incertitude relative moyenne de $\pm 0.99\%$, soit une erreur absolue moyenne de ± 0.04 mmol/mol.

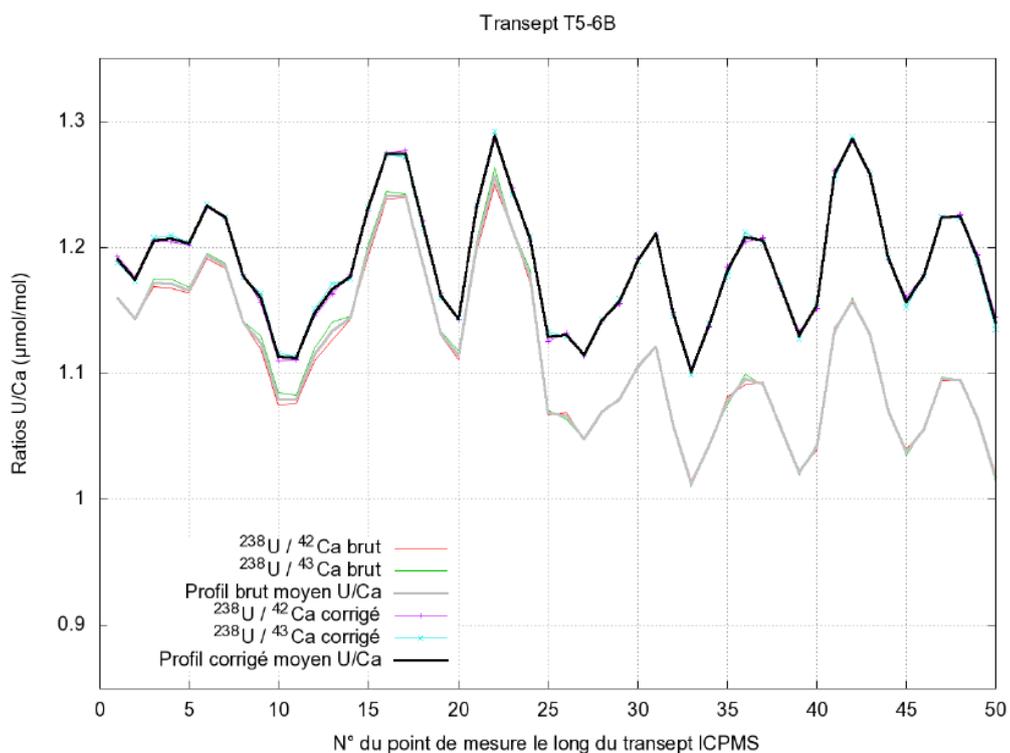


Figure G.27: Échantillon T56. Transect géochimique T56B. Le profil moyen corrigé $\frac{\text{U}}{\text{Ca}}$ est caractérisé par une incertitude relative moyenne de $\pm 0.94\%$, soit une d'erreur absolue moyenne de ± 0.01 µmol/mol.

ANNEXE H :

Spectrométrie Raman (premières analyses effectuées à l'Institut des Sciences Moléculaires)

On a bien compris ici qu'un spectre Raman contient de très nombreuses informations moléculaires qu'on cherchera à représenter « de la manière la plus commode et compacte » pour l'utilisateur. Ce point est illustré sur la Fig. H.4 où 3600 spectres Raman ont été acquis sur une lame mince de corail (échantillon T4-8), sur une zone d'environ 300 x 300 μm , avec un pas de 5 μm selon les deux directions Cartésiennes locales. Ces données ont été acquises au printemps 2010 sur un spectromètre Horiba Jobin Yvon Labram HR-800 à l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) de Bordeaux avec l'aide de Lydie Bourgeois et de Jean-Luc Bruneel au printemps 2010. Bien que les temps d'acquisitions avec cet appareil rendent des analyses d'un transept complet impossible, c'est sur ces premiers résultats que j'ai pu appréhender cette technique et peaufiner mon protocole d'acquisition. C'est pour cette raison que ces résultats préliminaires sont présentés en annexe.

Les Figs H.1 à H.3 illustrent des spectres caractéristiques de l'aragonite, de la calcite et de la résine utilisée. Sur les spectres de l'aragonite (Fig. H.1) et de la calcite (Fig. H.2), on retrouve bien la raie commune intense à 1085 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation symétrique ν_1 de l'ion carbonate. La bande de faible intensité à 713 cm^{-1} (vibration de déformation dans le plan ν_4 de l'ion carbonate) est spécifique à la calcite tandis que le doublet de bandes à 701 et 705 cm^{-1} est caractéristique de l'aragonite. A plus basse fréquence, les bandes multiples d'intensité faible à modérée sur l'intervalle 100-300 cm^{-1} (voir aussi Fig. 2.18) e.g., la raie à 208 cm^{-1} , exprime des modes de translation et de rotation caractéristiques de l'aragonite alors que la bande unique à 283 cm^{-1} (rotation) est spécifique à la calcite.

On notera ici que le temps de mesure de chaque spectre ponctuel (Figs H.1 à H.3) est fixé à 3 secondes. Les mosaïques (test) présentées sur les Figs H.6 et H.7 ont été faites avec un pas de 15 μm dans les deux directions cartésiennes afin de réduire le temps d'acquisition (très long).

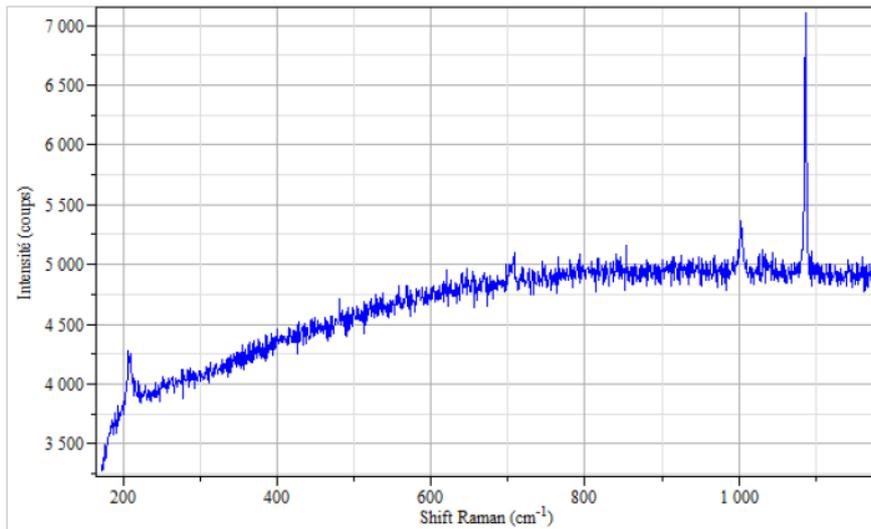


Figure H.1: Spectre Raman caractéristique de l'aragonite.

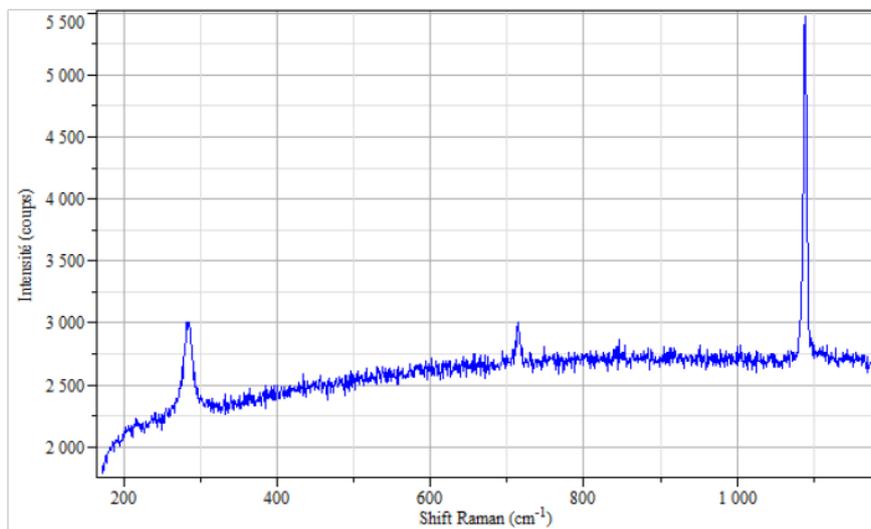


Figure H.2: Spectre Raman caractéristique de la calcite.

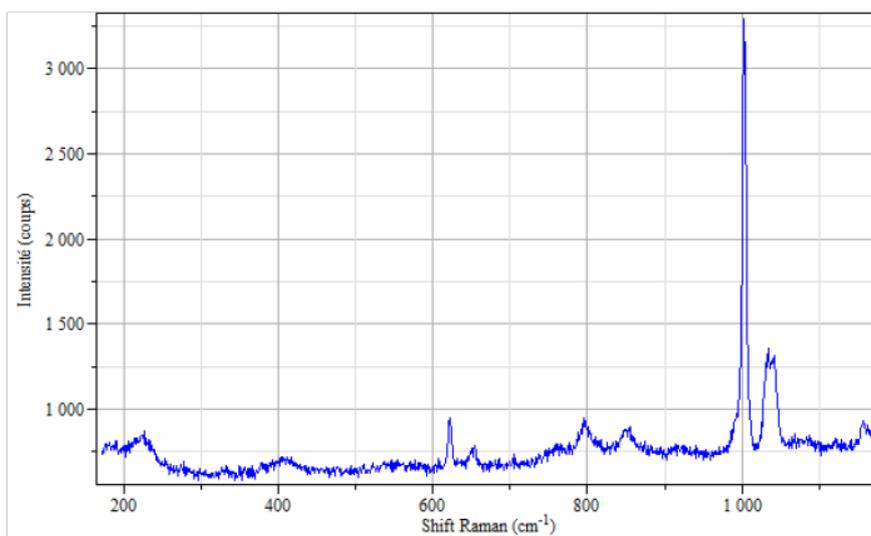


Figure H.3: Spectre Raman caractéristique de la résine de la lame mince.

Sur la vue de droite (Fig. H.4.B), les milliers de spectres Raman mesurés sont synthétisés sous forme d'une cartographie où on visualise l'intensité des spectres dans 3 zones spectrales étroites et exclusives caractéristiques d'une raie spécifique à chacune des trois phases d'intérêt : la porosité (en rouge), l'aragonite (en vert) et la calcite diagénétique (en bleu) qui n'est pas présente sur cette zone bien préservée. La Fig. H.4.D illustre le résultat obtenu sur le même échantillon avec un pas plus grossier de 15 μm pour la mesure des spectres Raman. La Fig. H.5 montre une cartographie Raman (pas de 15 μm pour la collecte des spectres) sur un échantillon présentant de la calcite diagénétique (échantillon T4-12).

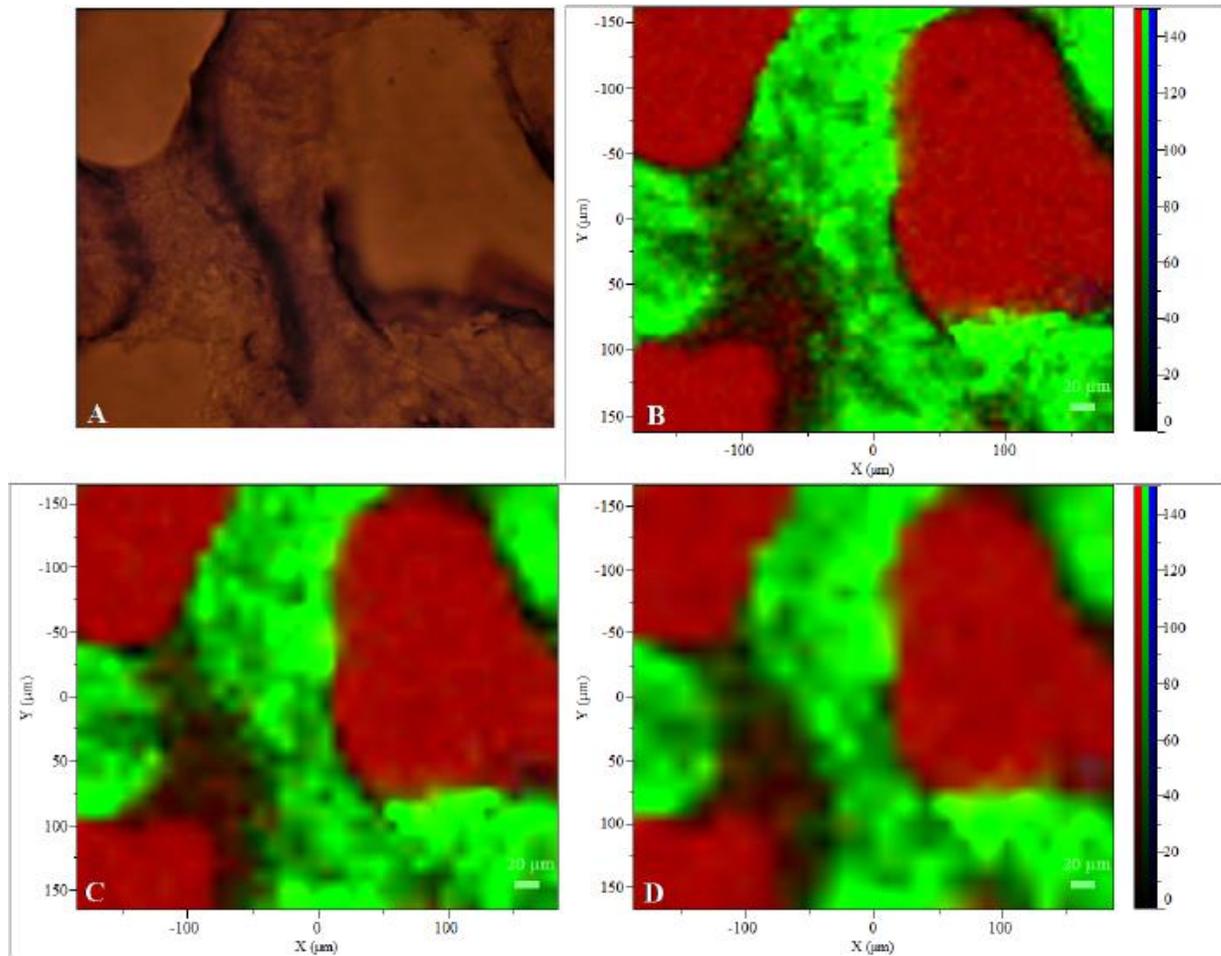


Figure H.4: Échantillon T4-8 - Corail fossile peu altéré. Taille des images : 300 x 300 μm . A : Lumière naturelle transmise. B : Cartographie Raman avec un pas de 5 μm selon les deux directions Cartésiennes locales. La porosité est en rouge et l'aragonite en vert. C : Pas de 10 μm . D : Pas de 15 μm .

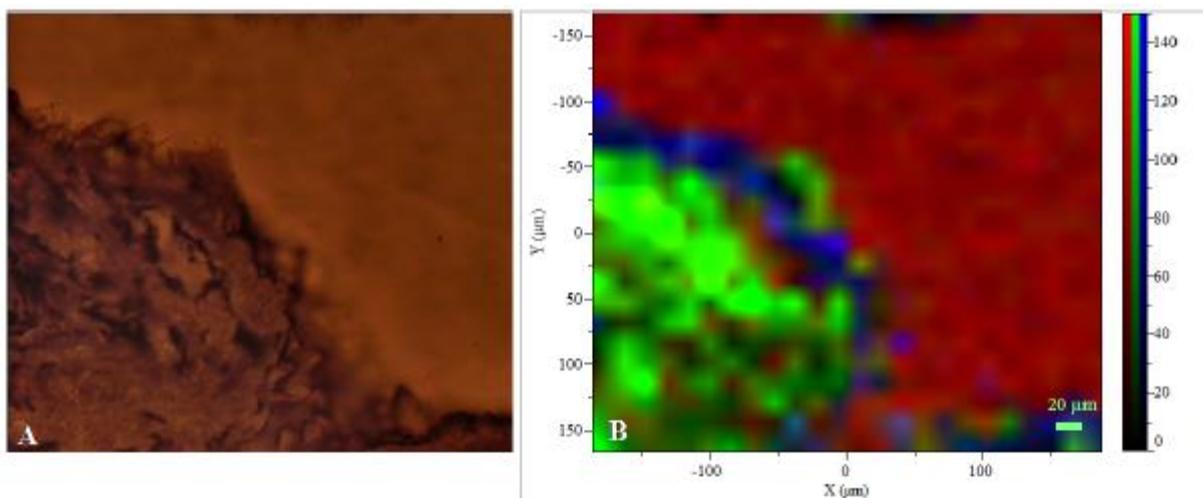


Figure H.5: Échantillon T4-12. A) Cliché en lumière naturelle transmise d'une zone de 300 x 300µm. B) Cartographie Raman. Les spectres Raman ont été acquis avec un pas de 15µm. La porosité apparaît sur le canal rouge, l'aragonite sur le canal vert et la calcite sur le canal bleu.

Sur la Fig. H.4, une zone 300 x 300 µm d'une lame mince de corail imbibée de résine (Fig. H.4-A) est imagée par spectrométrie Raman avec des pas de 5, 10 et 15µm selon les deux directions cartésiennes pour la collecte des spectres. La richesse de l'information contenue dans les milliers de spectres collectés est représentée de manière synthétique (et semi quantitative) sur les Figs. H.4-B, H.4-C et H.4-D. Sur ces cartographies, on visualise l'intensité des spectres dans 3 zones spectrales étroites, et exclusives, caractéristiques d'une raie spécifique à chacune des trois phases d'intérêt : la porosité (en rouge), l'aragonite (en vert) et la calcite diagénétique en bleu.

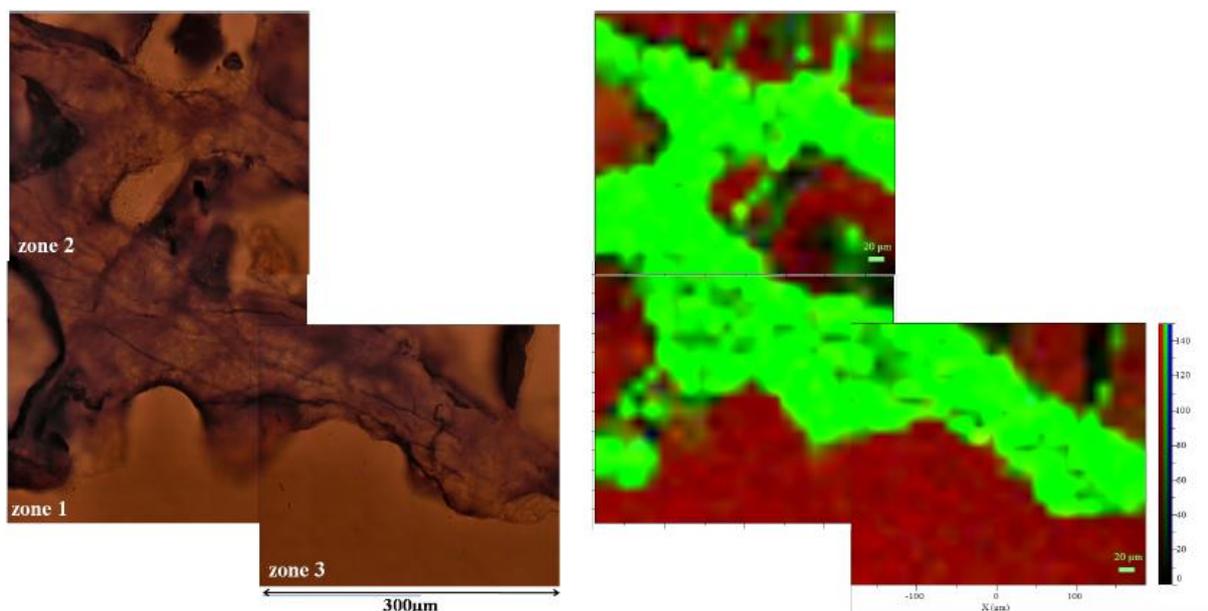


Figure H.6: Échantillon T4-8 - Mosaïque de 3 zones de 300 x 300 µm. Origine en microns (repère local) des trois zones : zone 1 : (0 , 0), zone 2 : (0 , -300), zone 3 : (300, 79). A gauche, lumière naturelle transmise. A droite, cartographies Raman avec un pas de 15 µm selon les deux directions Cartésiennes locales. Porosité en rouge, aragonite en vert et calcite diagénétique en bleu.

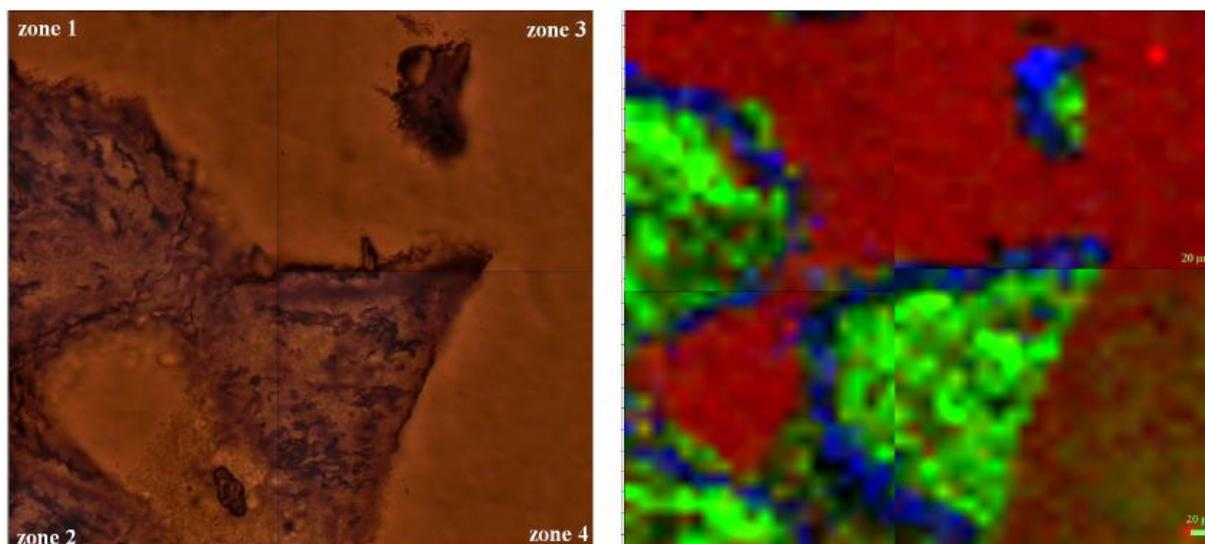


Figure H.7 : Échantillon T4-12 - Mosaique de 4 zones de 300 x 300 µm. Origine en microns (repère local) des huit zones : zone 1 : (0 , 0), zone 2 : (0 , 300), zone 3 : (300, 0), zone 4 : (300, 300). A droite, cartographies Raman avec un pas de 15 µm selon les deux directions Cartésiennes locales. Porosité en rouge, aragonite en vert et calcite diagénétique en bleu.

L'imagerie Raman haute résolution représente donc ainsi un outil attractif pour quantifier la diagenèse du squelette corallien de part et d'autre des transepts ICP-MS. En moyennant d'une manière ad hoc l'indicatrice des phases sur des mosaïques de cartographies du type Figs H.4.D à H.5.B, il devient par exemple envisageable d'associer à chaque point ICP-MS un % de calcite diagénétique et de quantifier in fine l'impact de ce précipité sur les proxies du climat (voir Eq. 4). Notons que le nouveau spectromètre du laboratoire TREFLE est bien plus performant de la plate forme SIV de l'ISM de Bordeaux pour l'imagerie Raman haute résolution. Sur ce modèle, le temps minimum d'acquisition d'un spectre sur mes échantillons est de 3 secondes (en deçà, les raies de faible intensité peuvent être au niveau du bruit de fond). Une cartographie Raman de 300 x 300µm à un pas de 5 µm (Fig. H.4) demande ainsi 3 heures. Une cartographie Raman (300 x 300µm) acquise à un pas de 15 µm (Figs 2.21 2.20) demande 20 minutes. A un pas de 15 µm, il faut donc une semaine d'acquisition pour couvrir une zone de 10 mm x 2 mm de part et d'autres d'un transept ICP-MS... Soit 6 mois à un an d'acquisition pour traiter un nombre de transepts raisonnable ... C'est pour cette raison, ainsi que le fait que le laboratoire venait d'acquérir un spectromètre Raman plus moderne, que la totalité des données Raman exploitées pour ma thèse ont été acquises sur ce dernier appareil, à domicile.

ANNEXE I :

Microanalyse X

I.1 L'analyse quantitative

Du point de vue qualitatif, l'acquisition d'un spectre de rayons X (voir Fig. 2.34), permet de connaître la nature des éléments composant l'échantillon analysé. Dans le cadre de ma thèse, j'ai privilégié l'acquisition de cartographies X en balayant la surface de sections minces polies afin d'éviter toute absorption anormale du spectre de rayons X issu de l'échantillon. Le balayage est électronique en spectrométrie EDS et mécanique en spectrométrie WDS (Ruste, 2009a). Qualitativement, les cartographies X obtenues comme la Fig. 2.35, sont elles aussi représentatives de la répartition spatiale de l'élément analysé.

On peut traiter les cartographies X pour en extraire une information plus quantitative. Cela suppose qu'on supprime au préalable pour chaque pixel (ou groupe de pixels) le bruit de fond continu. Il s'agit ensuite d'effectuer un traitement quantitatif :

Rappelons tout d'abord que le rayonnement X engendré dans l'échantillon (Sect. 2.6.2) interagit avec l'ensemble des atomes présents dans l'échantillon avec notamment pour conséquence de l'absorption photoélectrique (Ruste, 2009b). La quantification est en fait possible grâce à la très bonne connaissance des processus physiques liés à la diffusion électronique, à l'ionisation et à l'absorption photoélectrique. On se référera par exemple à Ruste (2009a) pour l'expression complète de la loi traduisant l'ensemble de ces processus physiques et permettant ainsi d'exprimer l'intensité X détectée. En WDS, cette loi n'est toutefois pas utilisable directement lié à la méconnaissance de plusieurs paramètres intervenant dans son expression comme certains termes liés à l'émission X comme le rendement de fluorescence, le poids de la raie, etc. On les élimine en utilisant des échantillons de composition connue, dits « témoins » et en travaillant pour l'élément A analysé avec le rapport des intensités mesurées ou « k-ratio » $k_A = I_A^{\text{échantillon}} = I_A^{\text{témoin}}$ (où la notation I rappelle qu'on a soustrait l'intensité de fond continu) (Ruste, 2009a). On exprime alors la loi donnant l'intensité X détectée sous une forme compacte :

$$kA = CA [ZAF] \quad (1.1)$$

où CA est le titre massique quantitatif (la concentration massique) recherché et [ZAF] est un terme correctif (effet de matrice) dénommé ici ainsi puisque c'est la méthode (ZAF) que nous utilisons actuellement pour l'estimer sur notre la plateforme de microscopie de l'I2M-TREFLE. En WDS, kA est généralement calculé comme le rapport des intensités maximales de la raie analysée sur l'échantillon et le témoin.

Le formalisme adopté en EDS reste du même type, mais avec plusieurs nuances. Ruste (2009a) mentionnent par exemple que l'ensemble des paramètres intervenant dans la l'expression de l'intensité X détectée évoquée ci-dessus sont mieux connus en EDS et que cette relation peut ainsi être utilisée directement pour calculer théoriquement la réponse « du témoin ». Dans la pratique (conversation personnelle avec Michel Trentin, Société FEI), on utilise en fait des « tables » où sont stockées numériquement les intensités X mesurées sur des corps purs à l'aide d'un détecteur EDS du même type que celui installé sur le MEB utilisé. Le

détecteur utilisé pour construire ces tables n'étant pas celui utilisé pour la mesure, les tables fournies sont dans la pratique « ajustées » au détecteur installé sur le MEB via la mesure de spectres de références sur des échantillons de composition connue (à tous égards, on calibre le détecteur EDS utilisé). Dans tous les cas, on se ramène donc à l'équation I.1. Précisons que compte tenu de la largeur des raies d'émission en EDS, on calcule k_A comme un rapport d'aire de pics (Ruste, 2008).

En WDS comme en EDS, l'estimation du terme [ZAF] corrigeant de l'effet de matrice se fait en trois étapes successives :

1. Calcul de l'émission X engendrée, dite « correction du numéro atomique Z ». Toutefois, pour cette correction de Z, la fonction de distribution de l'ionisation en profondeur du rayonnement pour une raie donnée est calculée avec un modèle très simplifié (Ruste, 2009a) ;
2. Calcul de l'émission X émergente en tenant compte de l'absorption, dite « correction A » ici aussi à l'aide d'un modèle simplifié ;
3. Calcul de l'apport de la fluorescence, dite « correction F ».

Afin d'améliorer la quantification, il existe d'autres méthodes que la méthode ZAF pour la correction (non linéaire) de l'effet de matrice. Concernant les spectres de la Fig. 2.34 mesurés à Lyon sur un MEB Hitachi S800 FEG équipé d'un EDS SAMx, une méthode PhiRoz (PAP) est utilisée pour la quantification.

Mentionnons en outre qu'en toute rigueur, les méthodes de quantification supposent que la composition chimique est parfaitement homogène dans tout le volume analysé (de l'ordre du μm^3), ce qui n'est de toute évidence pas le cas lorsqu'on travaille sur une lame mince.

I.2 Spectrométrie X EDS

Du point de vue chronologique, j'ai commencé par utiliser la microanalyse X en spectrométrie EDS (été et automne 2009). Je donne ici à titre d'exemple quelques résultats obtenus sur un MEB Hitachi S800 FEG équipé d'un EDS SAMx au Centre Technologique des Microstructures (Université Claude Bernard Lyon 1).

I.2.1 Quelques exemples

I.2.1.1 Échantillon de corail moderne NC94

Le premier exemple est relatif à un échantillon de corail moderne, NC94 (Fig. I.1). Du point de vue qualitatif, les deux spectres EDS de la Fig. I.2 révèle la nature des éléments présents dans l'échantillon : Ca, C, O, Sr, Mg, Mn et Fe. La quantification par la méthode PhiRoz conduit pour le spectre de la Fig. H.2b à un ratio $\frac{Sr}{Ca} =$ de 6.9 mmol/mol ($C_{Sr} = 0.60$ % poids et $C_{Ca} = 39.94$ % poids) et à un ratio $\frac{Mg}{Ca}$ de 5.8 mmol/mol ($C_{Mg} = 0.14$ % poids) compatibles avec une aragonite (Rabier et al., 2008). La Fig. H.3 montre qu'en balayant électroniquement la surface de l'échantillon, on obtient des cartographies X représentatives de la répartition des éléments (point de vue qualitatif ici). On notera ici que les « spots » locaux de forte abondance en Sr (Fig. I.3e) sont des artefacts liés à une interférence entre la raie $L\alpha$ du Sr et la raie $K\alpha$ du Si que nous n'avions pas noté au moment de l'acquisition.

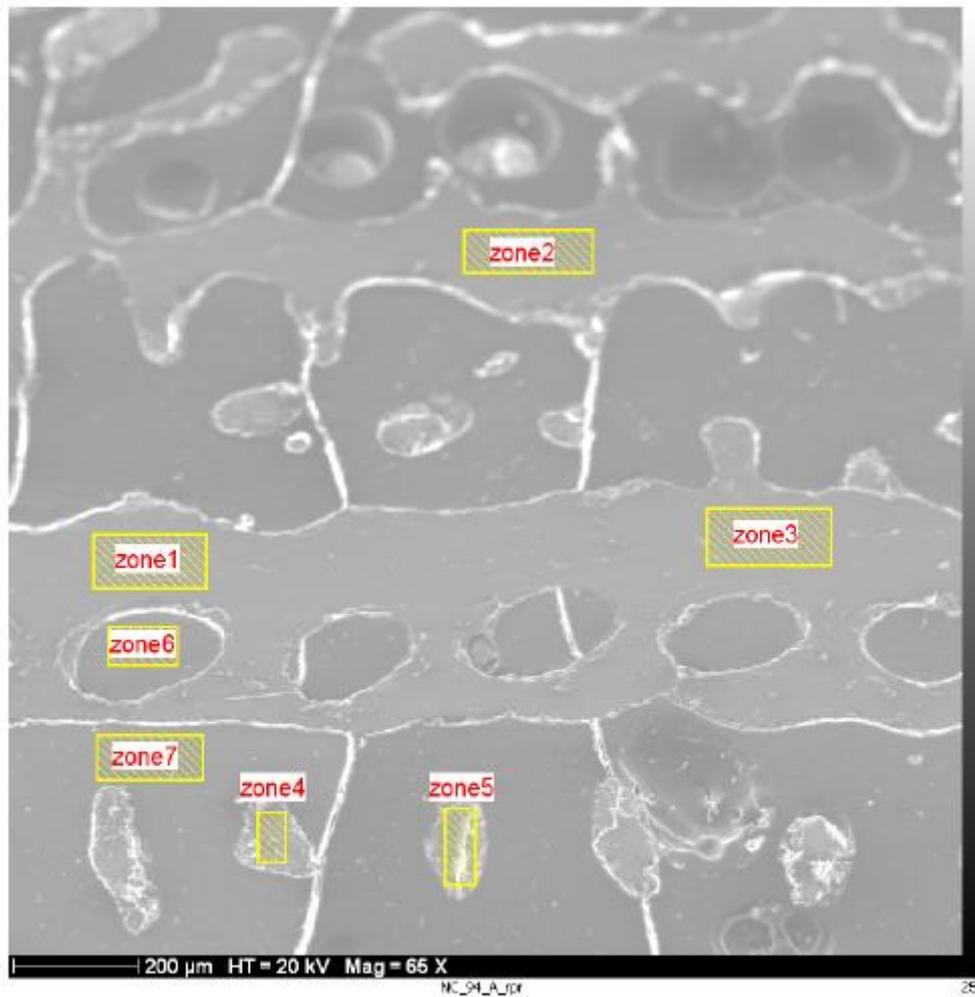
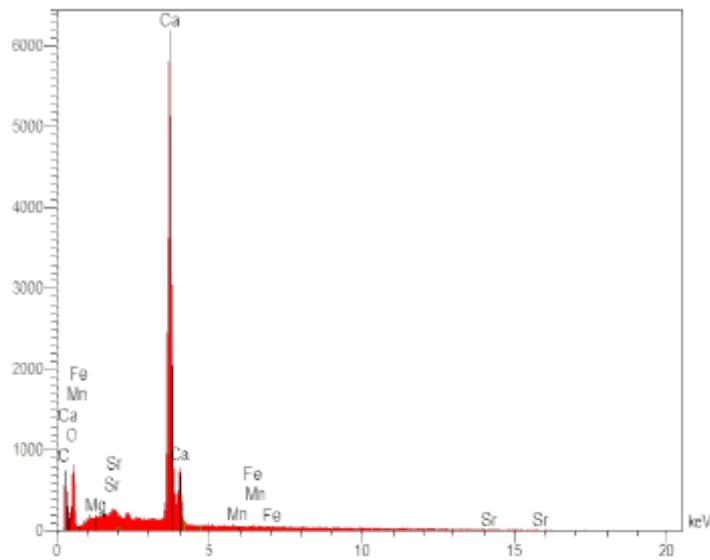
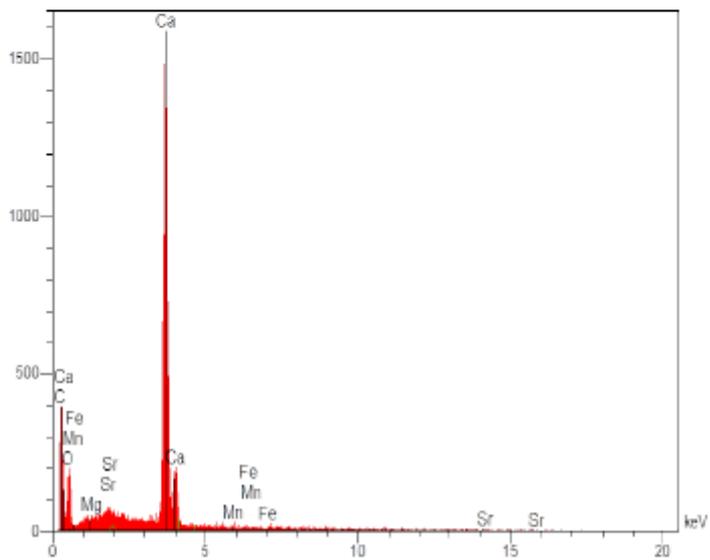


Figure I.1: Cliché au MEB (modèle Hitachi S800 FEG) d'un échantillon moderne de corail : NC94. La totalité de l'image n'est pas focalisée car l'échantillon a été tilté pour les besoins de l'analyse par EDS.

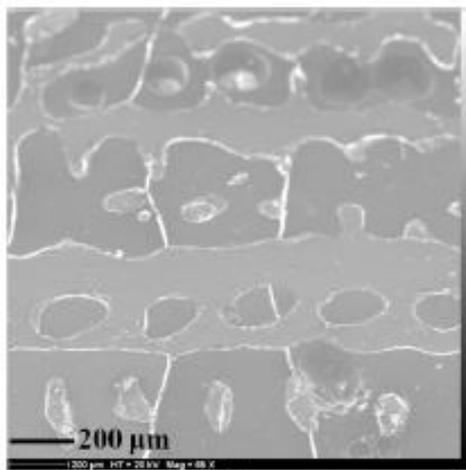


(a) Spectre d'émission X moyenné sur la zone 3 du squelette de l'échantillon moderne NC94 (Fig. H.1). Courant de faisceau : 10nA, grandissement : x65, Temps de comptage : 11s.

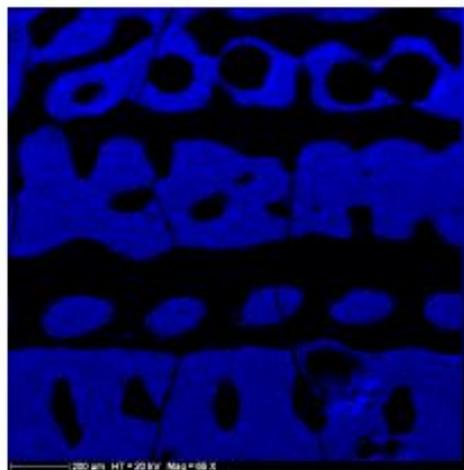


(b) Spectre d'émission X moyenné sur la zone 5 de l'échantillon NC94 (Fig. H.1). Courant de faisceau : 10nA, grandissement : x65, Temps de comptage : 4s.

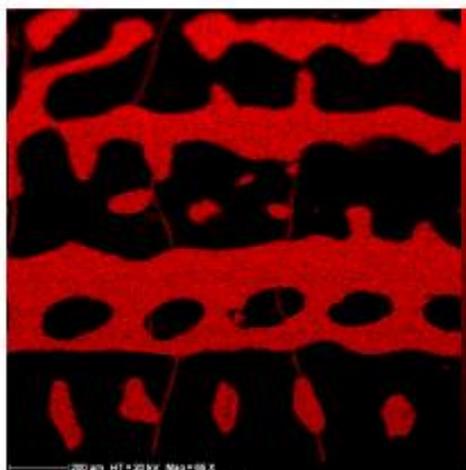
Figure I.2: Spectres d'émission X collectés sur l'échantillon de corail de la Fig. I.1



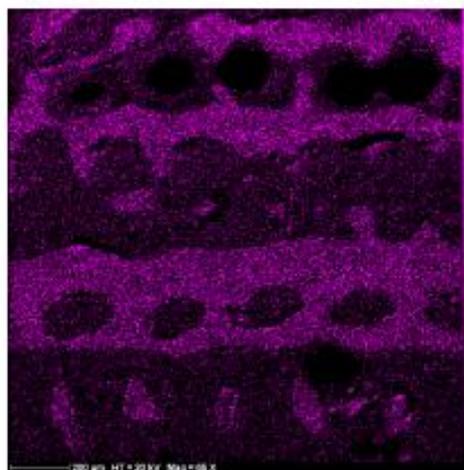
(a) Image MEB - Échantillon de corail moderne NC94



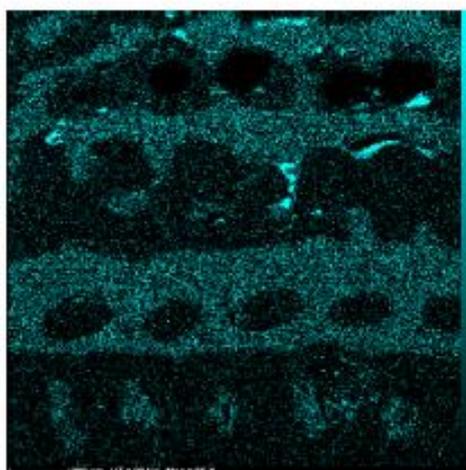
(b) Image X de la répartition du C



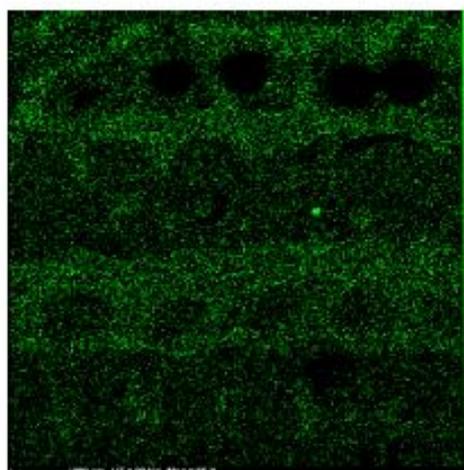
(c) Image X de la répartition du Ca



(d) Image X de la répartition de O



(e) Image X de la répartition du Sr



(f) Image X de la répartition de Mg

Figure I.3: Cartographies X par spectrométrie EDS collectées sur l'échantillon moderne NC94 (Fig. I.1). Chaque élément est représenté par un code de couleur arbitraire dont la brillance caractérise l'abondance relative.

I.2.1.2 Échantillon fossile de corail peu altéré par la diagenèse : T4-8

Ce second exemple est relatif à l'échantillon de corail fossile T4-8 (Fig. I.4) montrant des traces (modérées) d'une diagenèse marine et météorique. La Fig. I.5 montre deux spectres EDS moyennés sur une zone bien préservée (zones 3, Fig. I.4) et une zone davantage remaniée incluant des petits cristaux de calcite micritique (zone 8, Fig. H.4), respectivement. La limite de résolution énergétique de l'EDS, sa limite de détection (de l'ordre de 0.1% à 1% poids) combinées ici à un temps de comptage trop court (2 s) ne permettent de quantifier les titres massiques. Du point de vue strictement qualitatif, on notera quand même que la raie du Mg est plus marquée sur la zone incluant des cristaux de calcite micritique (Fig. H.5b) que sur la zone d'aragonite préservée (Fig. I.5a). La Fig. I.6 montre les cartographies X de la répartition des éléments (point de vue qualitatif ici encore).

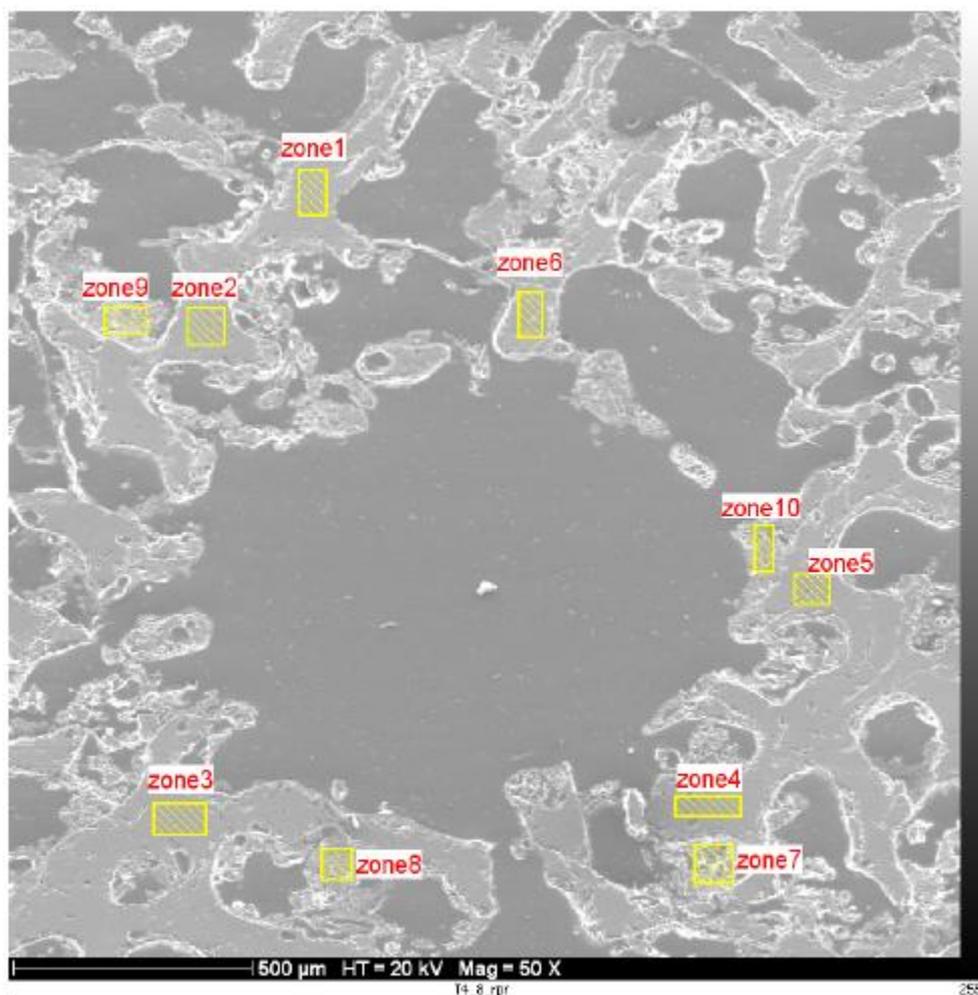
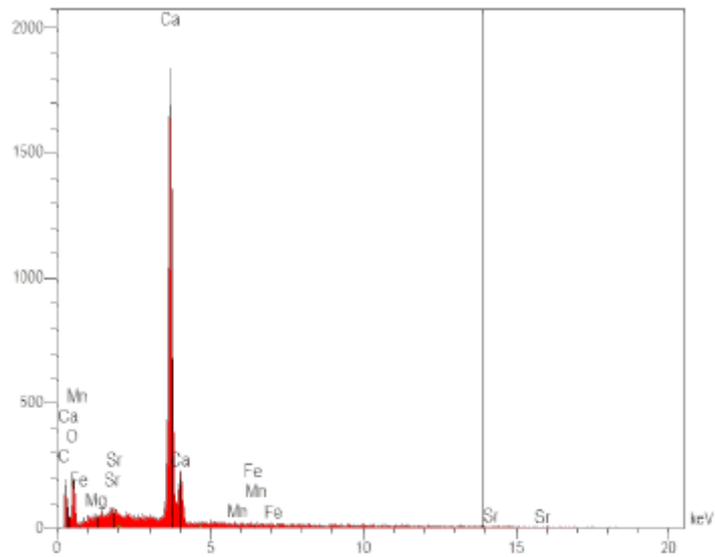
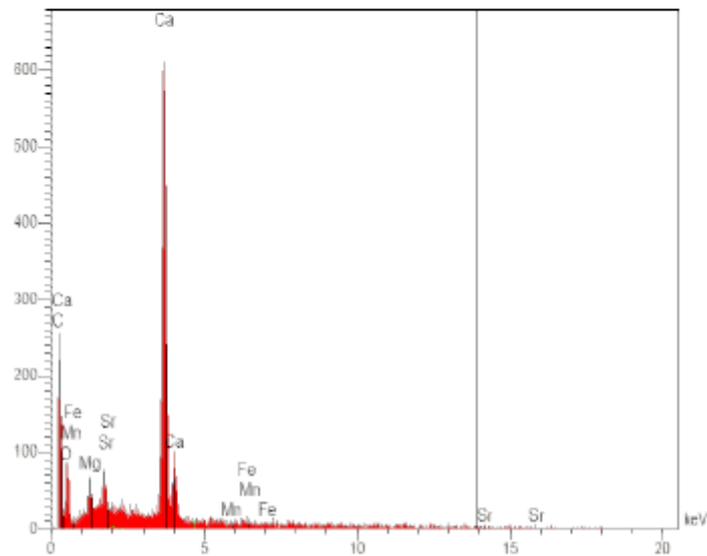


Figure I.4: Cliché au MEB (Hitachi S800 FEG) de l'échantillon fossile T4-8.

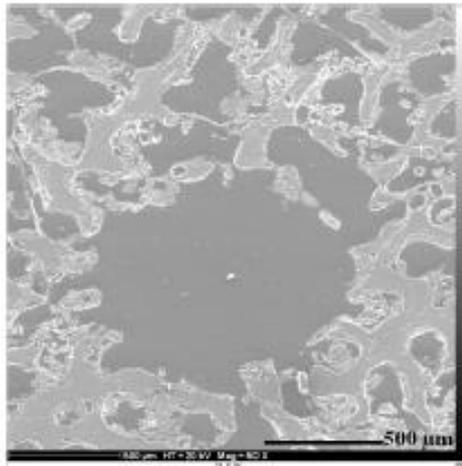


(a) Spectre EDS moyenné sur la zone 3 du squelette de l'échantillon T4-8 (Fig. H.4). Courant de faisceau : 10nA, grandissement : x50, Temps de comptage : 2s.

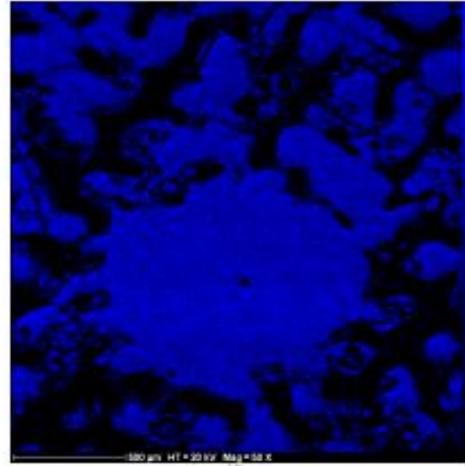


(b) Spectre d'émission X moyenné sur la zone 8 de l'échantillon T4-8 (Fig. H.4). Courant de faisceau : 10nA, grandissement : x50, Temps de comptage : 2s.

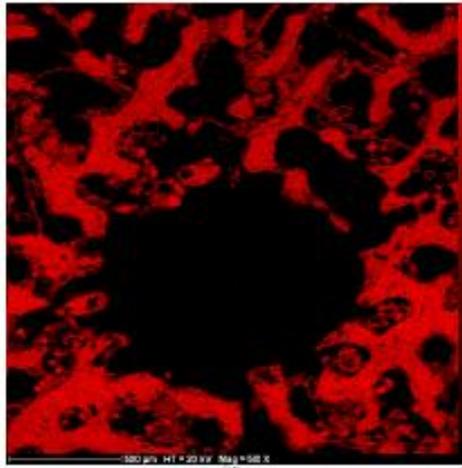
Figure I.5: Spectres EDS collectés sur l'échantillon de corail de la Fig. I.4



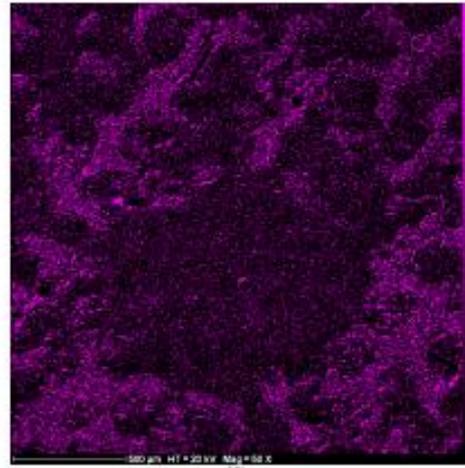
(a) Image MEB - Échantillon de corail fossile T4-8



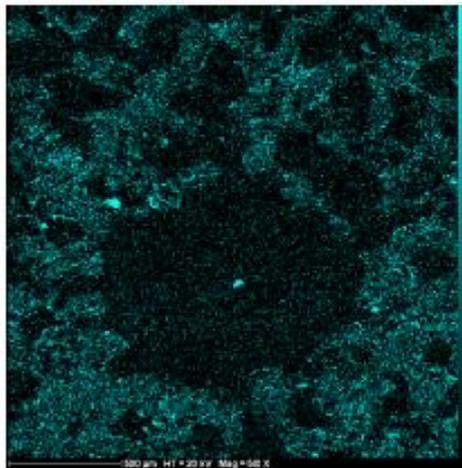
(b) Image X de la répartition du *C*



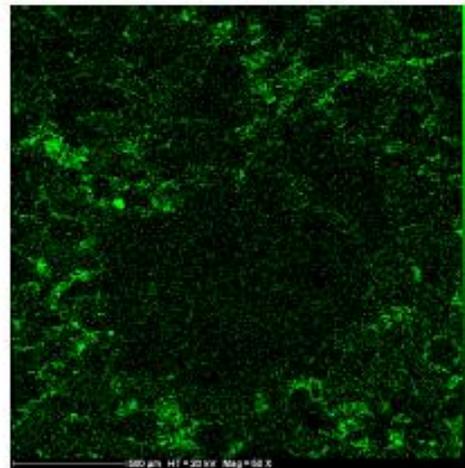
(c) Image X de la répartition du *Ca*



(d) Image X de la répartition de *O*



(e) Image X de la répartition du *Sr*



(f) Image X de la répartition de *Mg*

Figure I.6: Cartographies X par spectrométrie EDS collectées sur l'échantillon T4-8 (Fig. I.4). Chaque élément est représenté par un code de couleur arbitraire dont la brillance caractérise l'abondance relative.

I.2.1.3 Échantillon fossile de corail très altéré par une diagenèse météorique : T4-12

Ce troisième exemple concerne l'échantillon de corail fossile T4-12 (Fig. I.7) intensément remanié par une diagenèse météorique. La Fig. I.8 montre deux spectres EDS moyennés sur le squelette corallien essentiellement composé de calcite. La quantification du spectre de la Fig. I.8b donne par exemple un ratio (% poids) $\frac{Mg}{Ca} = 0,0045$ et un ratio $\frac{Sr}{Ca} = 0,015$ compatibles avec une calcite faiblement magnésienne caractéristique de la transformation du squelette corallien en conditions météoriques (Rabier et al., 2008).

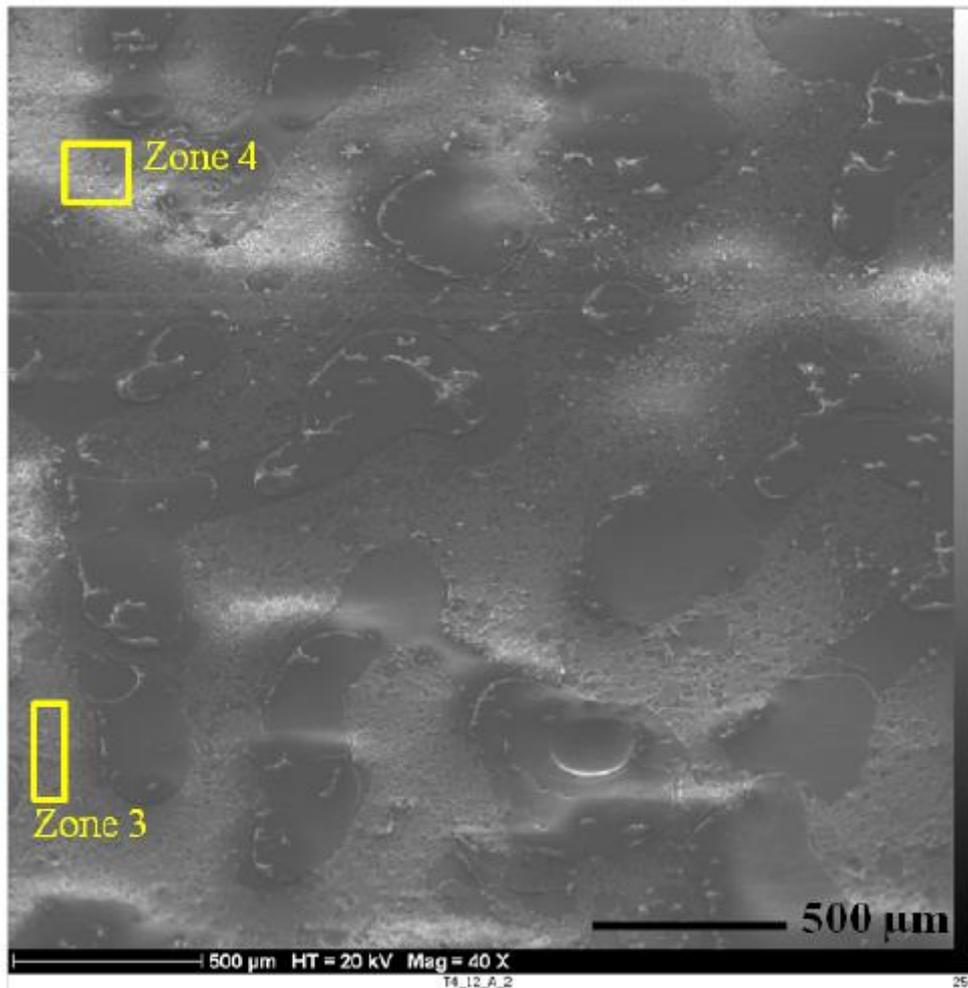
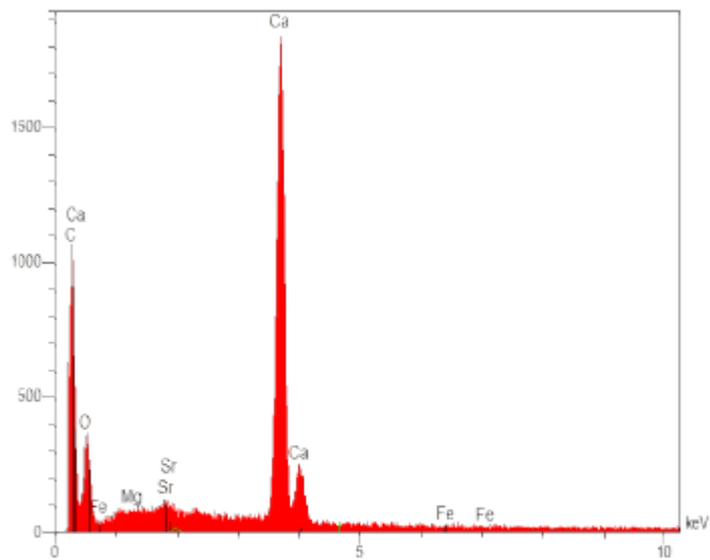
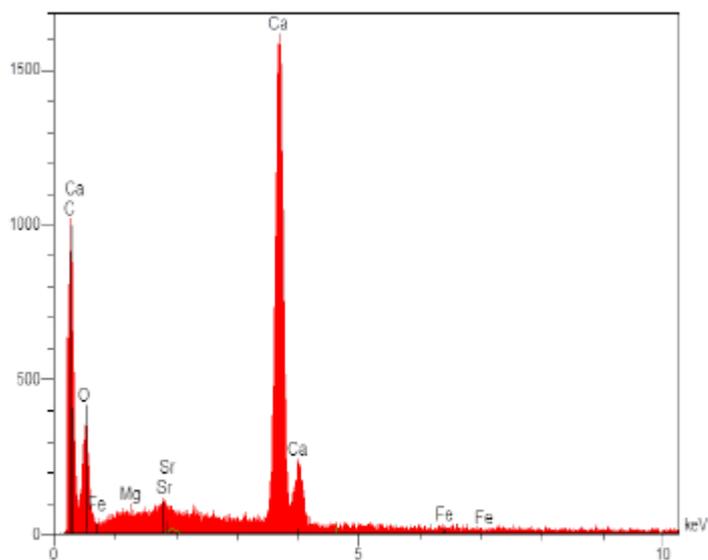


Figure I.7: Cliché au MEB (Hitachi S800 FEG) de l'échantillon fossile T4-12.

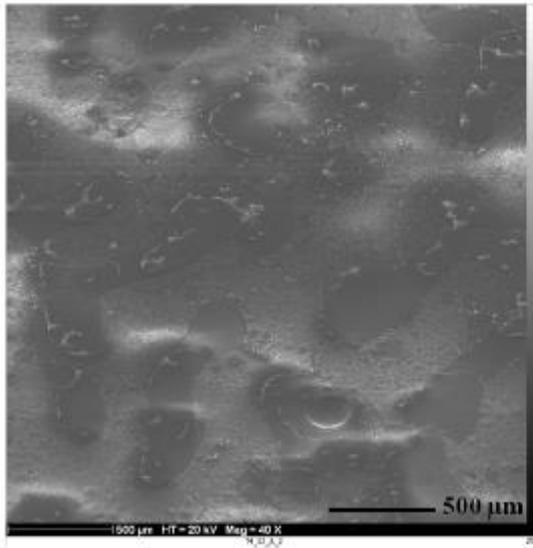


(a) Spectre EDS moyenné sur la zone 3 du squelette de l'échantillon T4-12 (Fig.H.7). Courant de faisceau : 10nA, grandissement : x40, Temps de comptage : 10s.

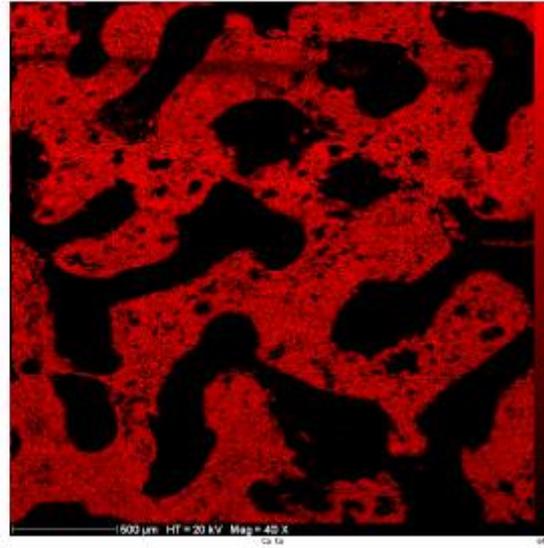


(b) Spectre d'émission X moyenné sur la zone 4 de l'échantillon T4-12 (Fig. H.7). Courant de faisceau : 10nA, grandissement : x40, Temps de comptage : 8s.

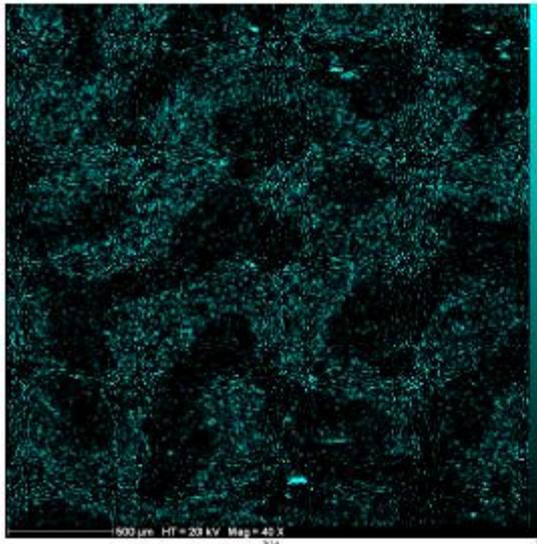
Figure I.8: Spectres EDS collectés sur l'échantillon T4-12 (Fig. I.7)



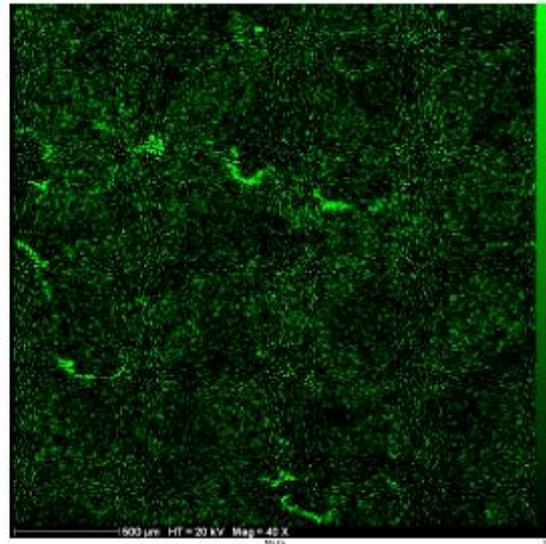
(a) Image MEB - Échantillon de corail fossile T4-12



(b) Image X de la répartition du *Ca*



(c) Image X de la répartition du *Sr*



(d) Image X de la répartition de *Mg*

Figure I.9: Cartographies EDS collectées sur l'échantillon T4-12 (Fig. I.7). Chaque élément est représenté par un code de couleur arbitraire dont la brillance caractérise l'abondance relative.

I.2.2 Conclusions partielles

Les données de spectrométrie EDS ont manifestement un intérêt qualitatif car elles permettent de distinguer des spectres mesurés dans de l'aragonite, dans des calcites faiblement magnésiennes (produits de la diagenèse météorique) et dans des calcites magnésiennes caractéristiques d'une diagenèse marine. On peut donc pressentir que l'information contenue dans l'imagerie spectrale EDS, même si elle reste qualitative, pourra être mis à profit pour identifier / discriminer les différentes phases en présence avec l'avantage de permettre de distinguer une calcite faiblement magnésienne d'une calcite magnésienne. Ce point est illustré par la Fig. I.10. Du point de vue quantitatif, l'intérêt de la série d'analyses EDS illustrée ci-dessus par quelques exemples est plus limité lié notamment aux faibles concentrations de Sr (de l'ordre de 0.8% poids) et Mg (de l'ordre de 0.1% poids) qui sont mal adaptées au seuil de détection de l'EDS (la faible résolution énergétique de l'EDS n'arrangeant rien).

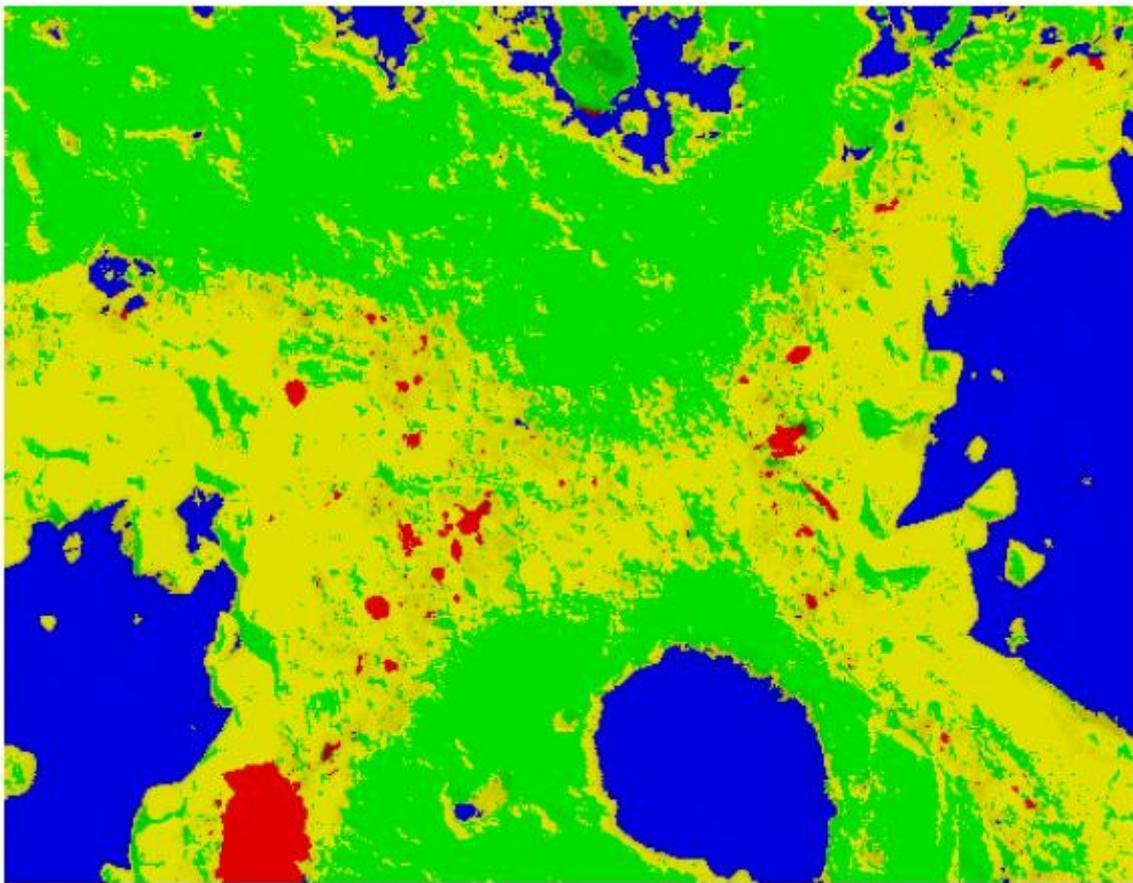


Figure I.10: Échantillon fossile T4-5. Discrimination des différentes phases par imagerie spectrale EDS (EDAX Apollo XL du TREFLE-I2M). Bleu : porosité (résine) ; Vert : aragonite ; Jaune : calcite ; Rouge : calcite magnésienne

I.3 Spectrométrie X WDS ou microsonde de Castaing

I.3.1 Échantillon Moderne NC94

La Fig. I.11 montre la cartographie du proxy $\frac{Mg}{Ca}$ obtenue à la microsonde de Castaing.

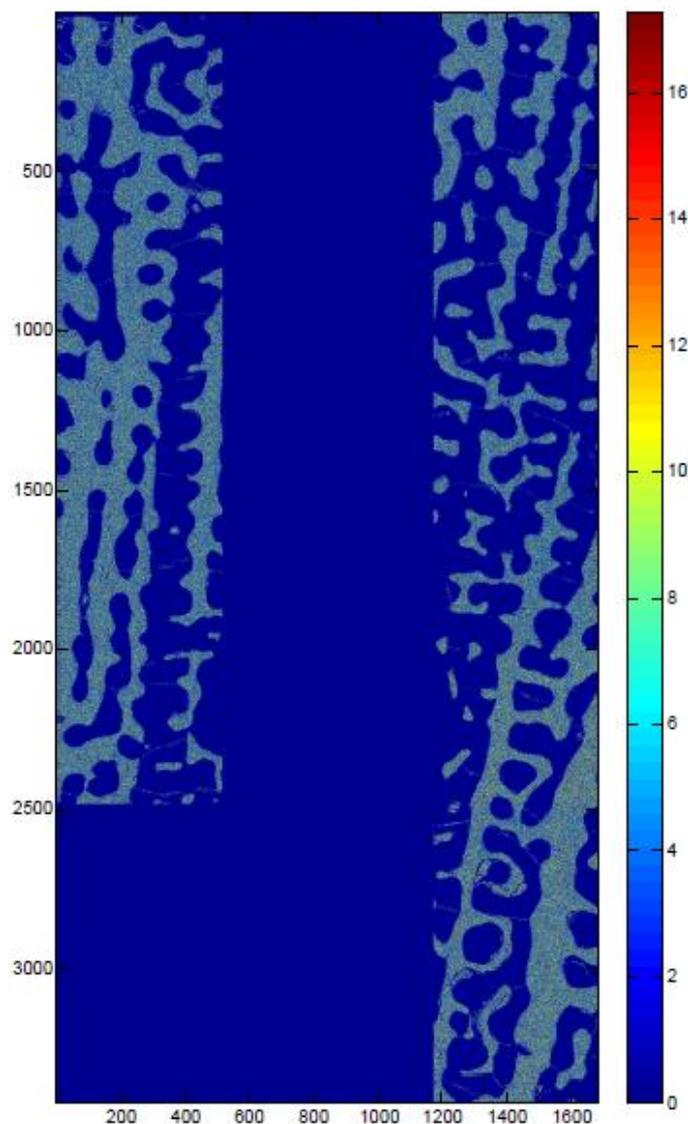


Figure I.11: Échantillon moderne NC94. Microsonde de Castaing Cameca SX 100 du CeCaMA. Ratio $\frac{Mg}{Ca}$ (mmol/mol). 1684 x 3421 pixels.

La Fig. I.12 compare les données ICP-MS et les données de la microsonde de Castaing après moyennage de ces dernières sur une fenêtre de 1684 x 300 pixels que l'on déplace verticalement avec un pas de 300 pixels. On note que les données issues de la microsonde de Castaing reproduisent approximativement les variations relatives du profil ICP-MS. Du point de vue absolu, les deux types de données ne concordent pas (sur la Fig. I.11, la moyenne spatiale sur le squelette corallien de $\frac{Mg}{Ca}$ cartographié en microanalyse X vaut 7.85 mmol/mol et est donc beaucoup plus élevée que la moyenne de 4.54 mmol/mol calculée le long du profil moyen ICP-MS de la Fig. 4.5).

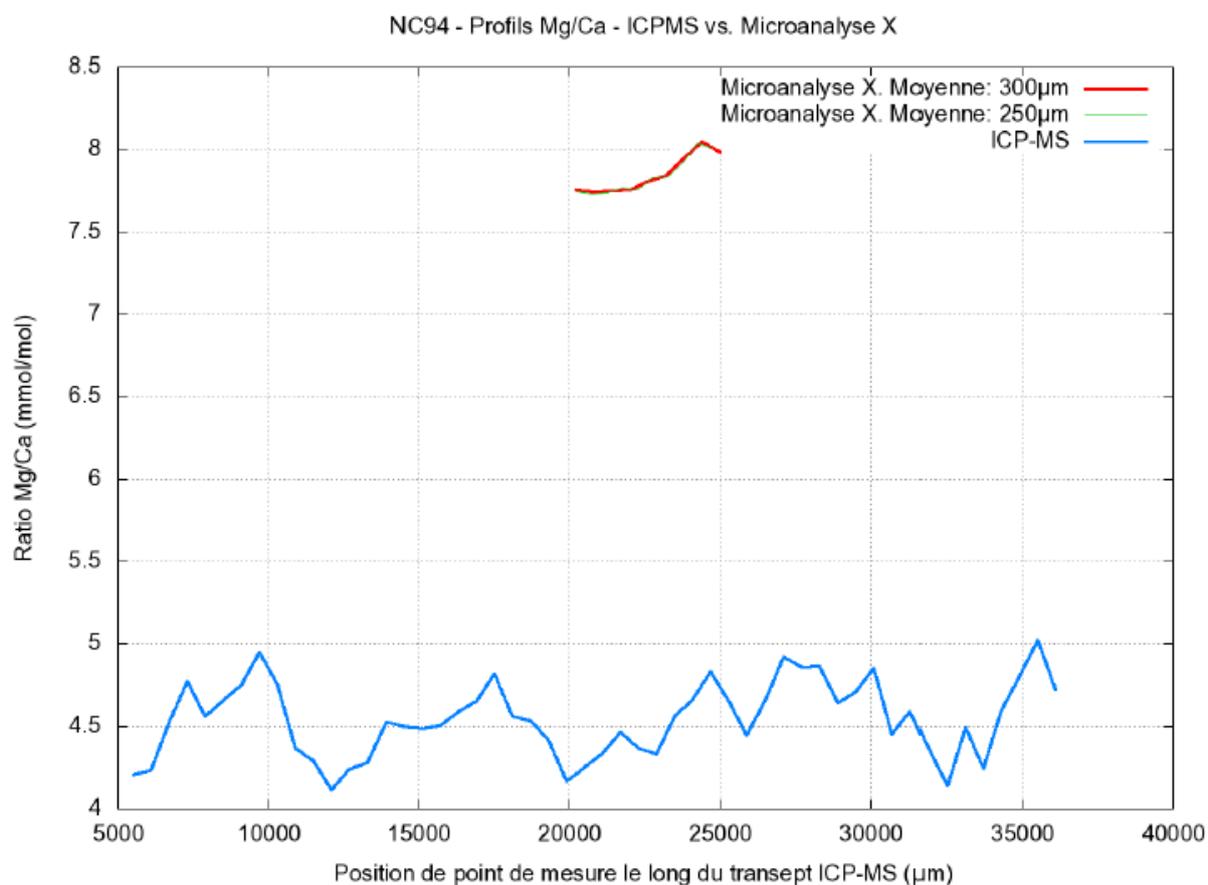


Figure I.12: Échantillon moderne NC94. Microsonde de Castaing vs. ICPM-MS. Ratio $\frac{Mg}{Ca}$ (mmol/mol).

Contrairement au proxy $\frac{Sr}{Ca}$, nous n'avons pas de bon accord entre les données ICP-MS et les données de microanalyse X. Ceci peut s'expliquer par la nature plus légère et moins concentrée de Mg qui complique son analyse à la microsonde de Castaing en mode cartographie.

I.3.2 Échantillon Holocène 3A1

La Fig. I.13 montre la cartographie du proxy $\frac{Mg}{Ca}$ obtenue à la microsonde de Castaing.

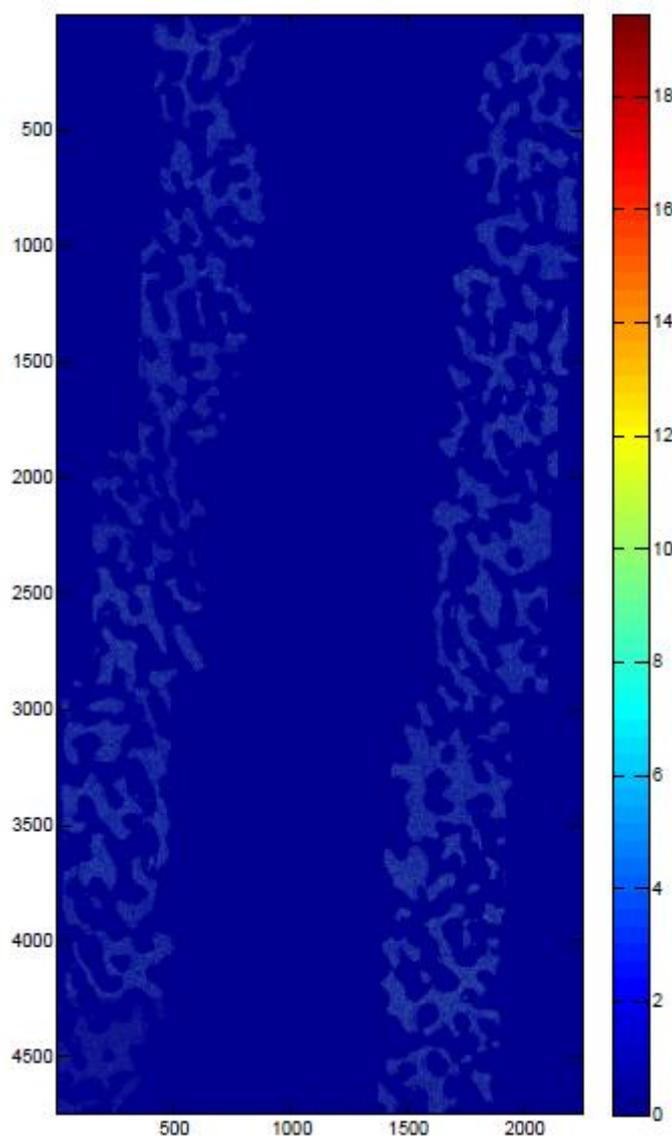


Figure I.13: Échantillon 3A1. Ratio $\frac{Mg}{Ca}$ (mmol/mol). 2249 x 4744 pixels.

La Fig. I.14 compare les données ICP-MS et les données de la microsonde de Castaing après avoir moyenné ces dernières sur une fenêtre de 2249 x 375 pixels que l'on déplace verticalement avec un pas de 375 pixels. Ici encore, on note que les données de la microsonde de Castaing reproduisent approximativement les variations relatives du profil ICP-MS. Du point de vue absolu, les deux types de données ne concordent pas (sur la Fig. I.13, la moyenne spatiale sur le squelette corallien du ratio $\frac{Mg}{Ca}$ cartographié en microanalyse X vaut 5.93 mmol/mol et est donc plus élevée que la moyenne de 3.88 mmol/mol calculée le long du profil moyen ICP-MS de la Fig. 4.11).

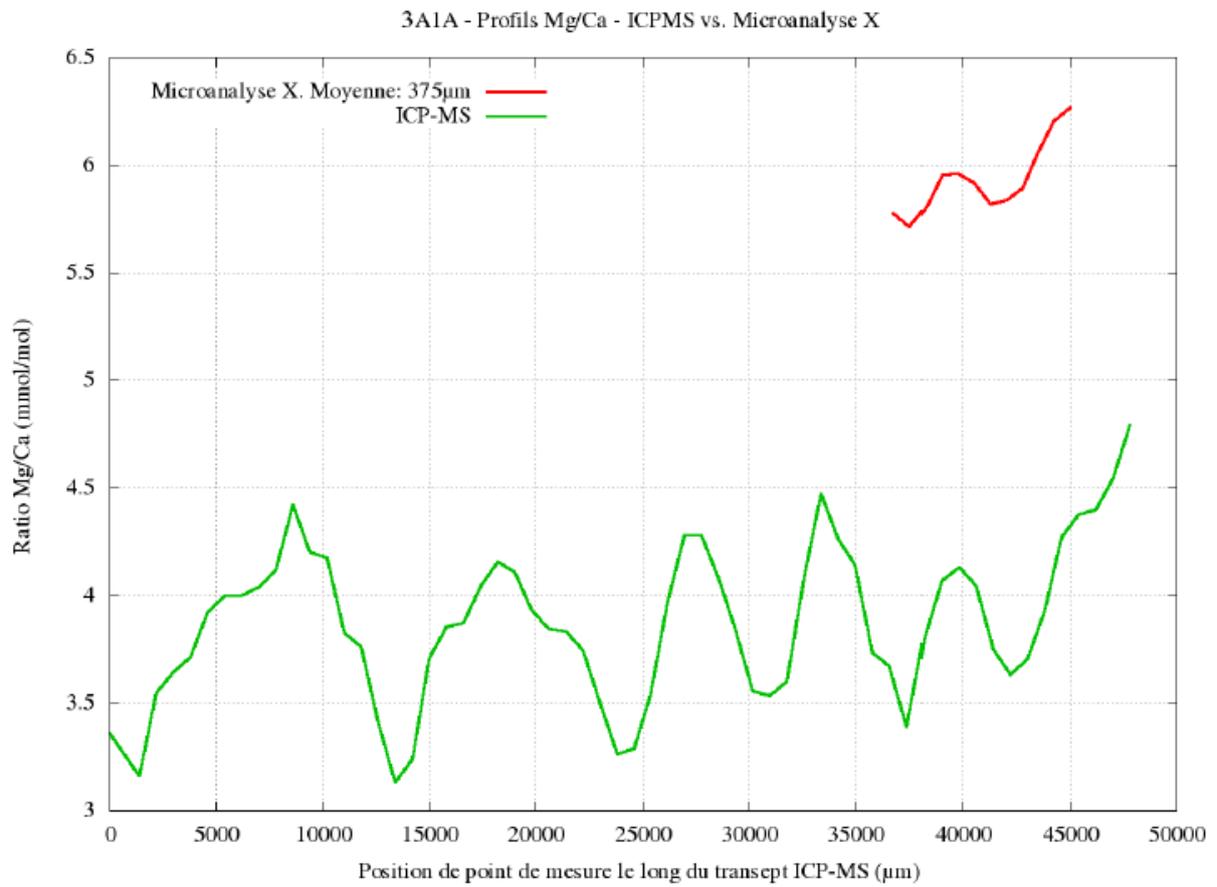


Figure I.14: Échantillon 3A1. Microsonde de Castaing vs. ICPM-MS (profil 3A1A). Ratio $\frac{Mg}{Ca}$ (mmol/mol).

I.3.3 Échantillon Pléistocène T3-9

Les figures I.15 et I.16 illustrent pour l'échantillon T3-9, la répartition du Ca et du Sr en pourcentage massique qui vont être utilisés pour calculer le rapport Sr/Ca.

La Fig. I.17 montre pour l'échantillon T3-9 la cartographie de $\frac{Sr}{Ca}$ obtenue à la microsonde de Castaing de part et d'autre d'une partie du transept ICP-MS dont la trace remplie de résine est visible au milieu de la figure.

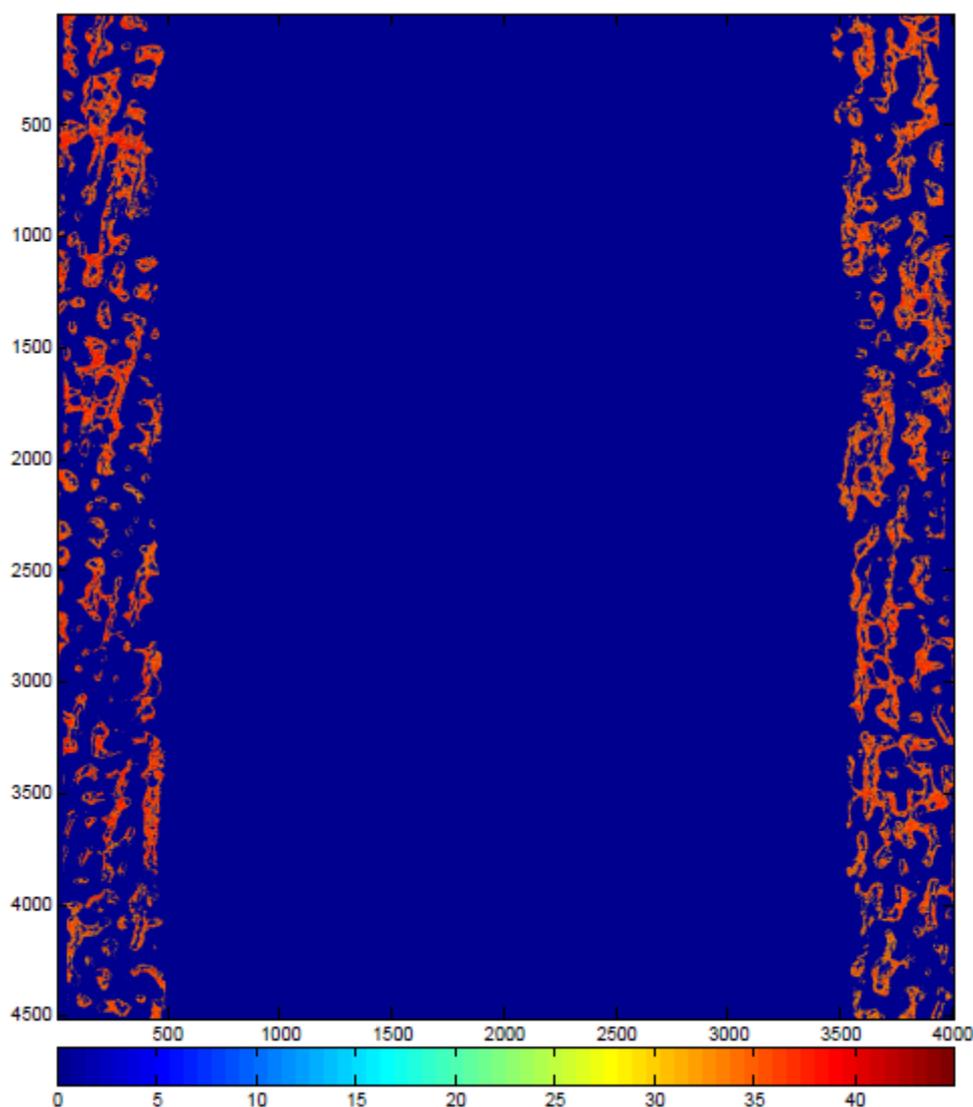


Figure I.15: Échantillon T3-9. Microsonde de Castaing Cameca SX 100 (CeCaMA). Concentration en Ca (% poids/poids). Pas de la microsonde : 2 μ m. Taille de la cartographie : 4010 x 4512 pixels. Cette Figure est une mosaïque de 18 cartographies élémentaires (512 x 512 pixels) acquises avec recouvrement. Tension de 15kV et ampérage de 40 nA pendant l'acquisition.

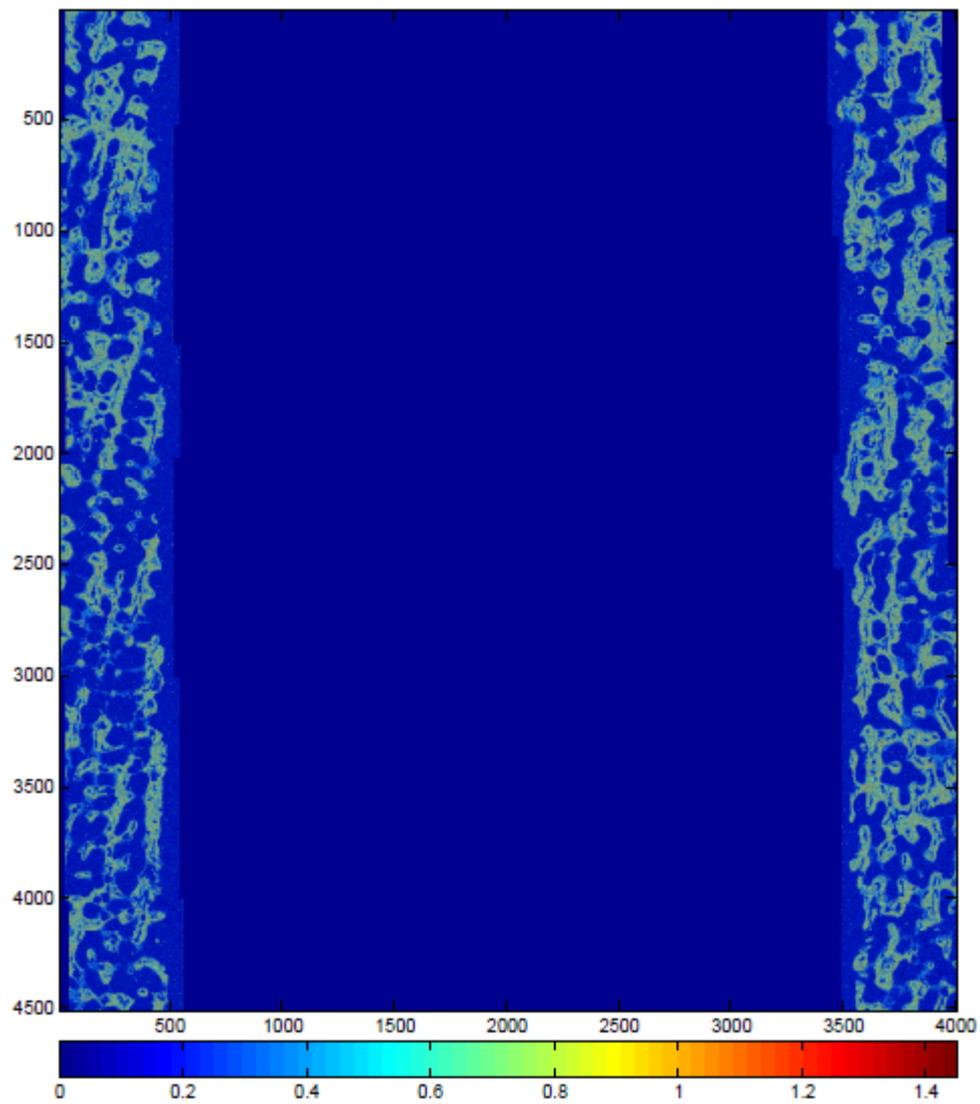


Figure I.16: Échantillon T3-9. Microsonde Cameca SX 100 (CeCaMA). Concentration en Sr (% poids/poids). Taille de la cartographie : 4010 x 5412 pixels. Tension : 15kV et ampérage : 40 nA.

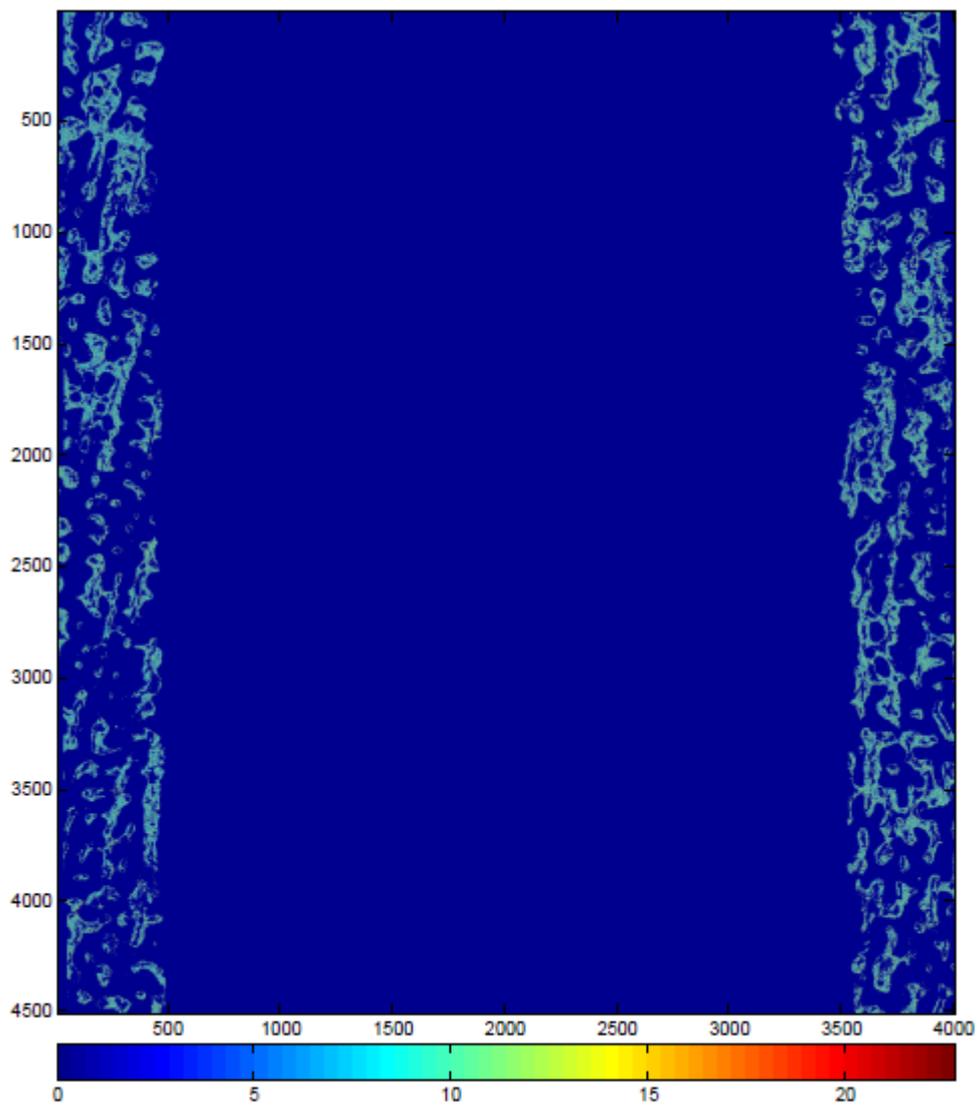


Figure I.17: Échantillon T3-9. Ratio $\frac{Sr}{Ca}$ (mmol/mol) tiré des cartographies H.15 et H.16. 4010 x 4512 pixels.

I.3.4 Échantillon Pléistocène T4-12

La Fig. I.20 montre pour l'échantillon T4-12 la cartographie de $\frac{Sr}{Ca}$ obtenue à la microsonde de Castaing de part et d'autre d'une petite partie du transept ICP-MS T4-12B. Cette dernière figure est obtenue grâce aux valeurs de concentration massique illustrées figures I.18 et I.19

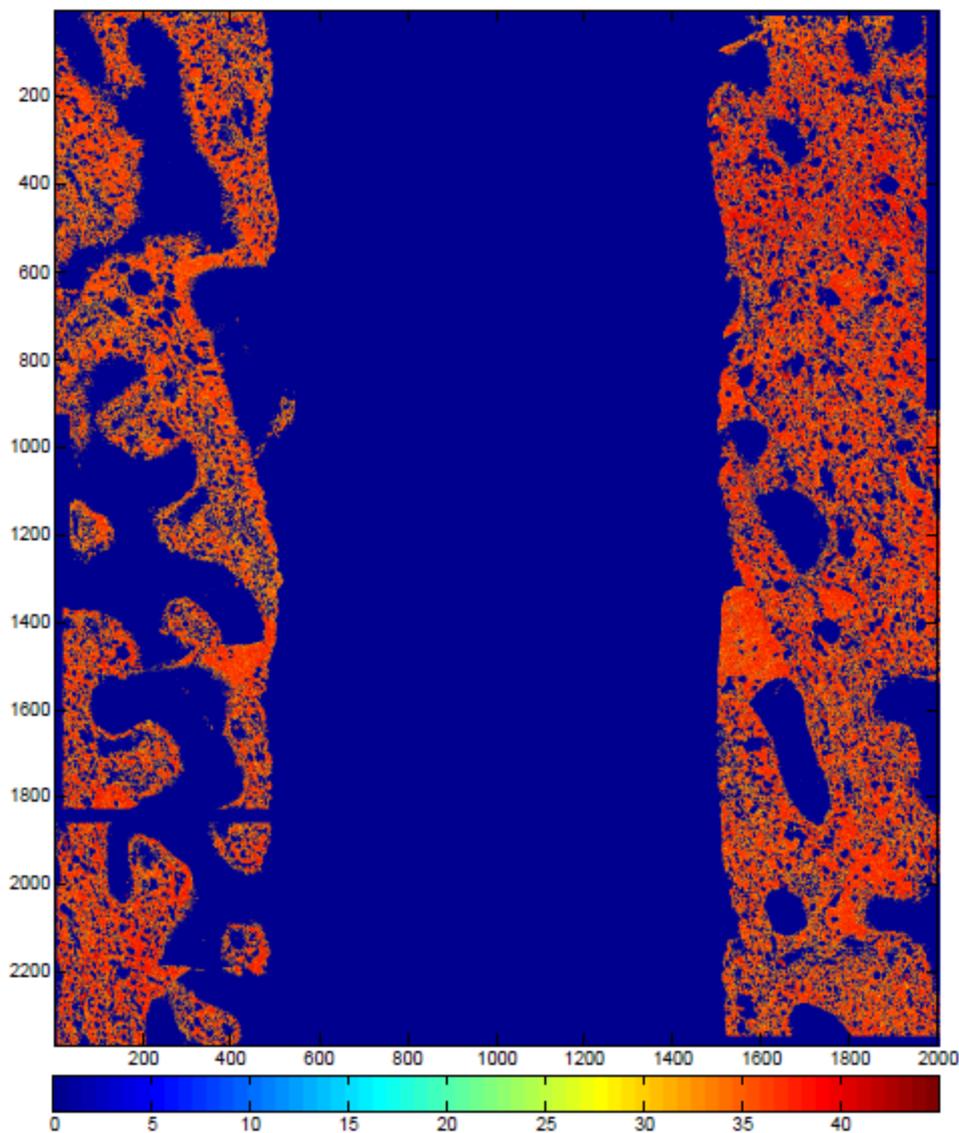


Figure I.18: Échantillon T4-12. Microsonde de Castaing Cameca SX 100 (Camparis). Concentration en Ca (% poids/poids) de part et d'autre d'une partie du transept ICP-MS. Pas de la microsonde : 2 µm. Taille : 2001 x 2364 pixels. Cette Figure est une mosaïque de 10 cartographies élémentaires. Tension de 15kV et ampérage de 40 nA pendant l'acquisition.

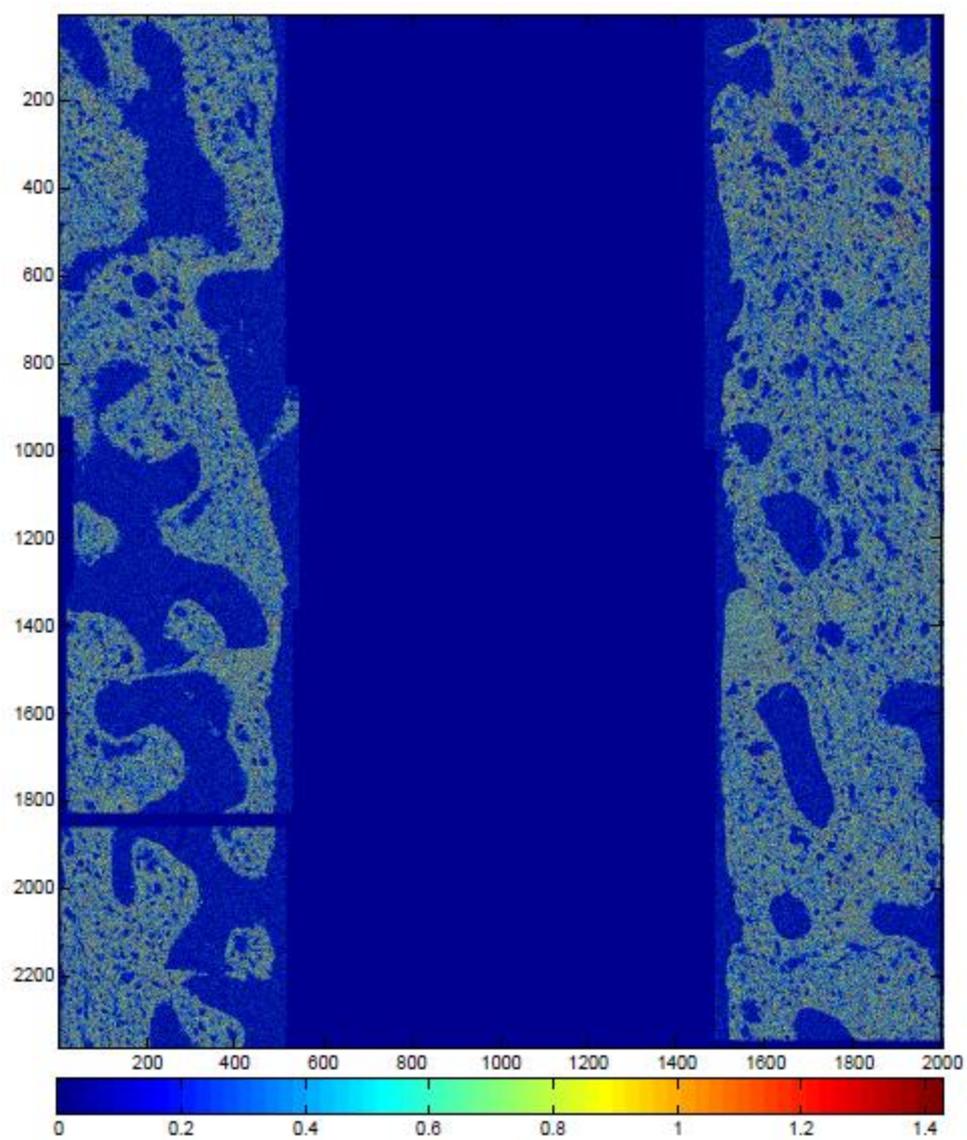


Figure I.19: Échantillon T4-12B. Microsonde Cameca SX 100 (Camparis). Concentration en Sr (% poids/poids). Taille de la cartographie : 2001 x 2364 pixels. Tension : 15kV et ampérage : 40 nA.

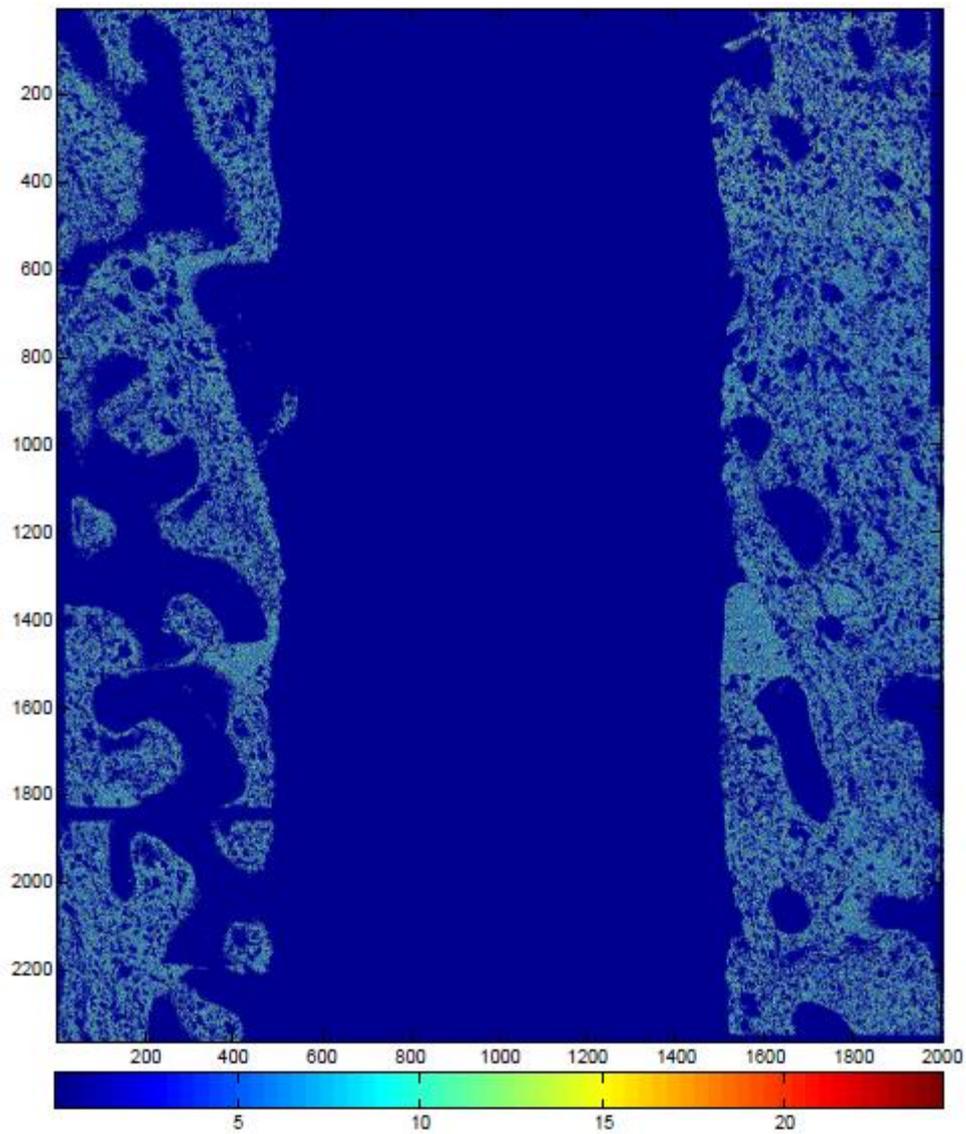


Figure I.20: Échantillon T4-12B. Ratio $\frac{Sr}{Ca}$ (mmol/mol) tiré des cartographies H.18 et H.19. 4010 x 4512 pixels.

**DIAGENÈSE ET RECONSTRUCTION DE VARIABLES
ENVIRONNEMENTALES A PARTIR DE LA GEOCHIMIE DU CORAIL
PORITES SP.
(NOUVELLE CALEDONIE, PACIFIQUE SUD-OUEST)**

RESUME : Ce travail s'inscrit dans une démarche visant à quantifier l'impact de la diagenèse sur les ratios élémentaires Sr/Ca, Mg/Ca et U/Ca caractéristiques de l'exosquelette (aragonite biogénique) de coraux *Porites sp.* Ces ratios élémentaires sont très utilisés comme paléo thermomètres en paléo climatologie tropicale pour reconstruire les paléo variables environnementales comme la température de surface de l'océan. On considère dans un premier temps un corail moderne prélevé in vivo et un corail fossile daté au ^{14}C de l'Holocène Moyen (5445 ans BP). Les deux coraux ne présentent aucune trace d'altération diagénétique. On mesure Sr/Ca, Mg/Ca, U/Ca dans l'exosquelette par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif et à la microsonde de Castaing pour Sr/Ca. Les températures de l'océan du temps du vivant des coraux sont alors reconstruites à partir de la géochimie des échantillons et validées. L'approche est ensuite étendue à des coraux pléistocènes (~125000 ans BP) altérés par la diagenèse e.g., apparition de calcite au détriment de l'aragonite initiale sous l'action de l'eau douce percolant dans les récifs. Cette calcitisation affecte les ratios Sr/Ca et Mg/Ca originels et est susceptible d'entacher les reconstructions d'un biais qu'il est important de bien connaître. En s'appuyant sur la spectrométrie Raman et la microanalyse X, on confirme les tendances qualitatives rapportées dans la littérature sur l'impact de la calcite sur les proxies du climat : la présence de calcite diminue (resp. rehausse) le ratio Sr/Ca (resp. Mg/Ca) créant donc des artefacts chauds dans les températures reconstruites.

Mots clés : corail, traceurs géochimiques, température de surface de l'océan, diagenèse, calcitisation, spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif, spectrométrie Raman, microanalyse X.

**DIAGENESIS AND THE RECONSTRUCTION OF ENVIRONMENTAL
VARIABLES FROM THE CHEMICAL CONTENT OF *PORITES SP.* CORALS
(NEW CALÉDONIA, SOUTH WEST PACIFIC)**

ABSTRACT : This work is part of an approach aimed at quantifying the impact of diagenesis upon the Sr/Ca, Mg/Ca and U/Ca elemental ratios that typify the exoskeleton (biogenic aragonite) of *Porites sp.* corals. These elemental ratios are indeed routinely used as paleothermometers in tropical paleoclimatology in order to reconstruct environmental paleovariabiles such as the Sea Surface Temperature (SST). In a first step, we analyze a modern coral collected in vivo and a fossil coral dated by ^{14}C to mid-Holocene (5445 year BP). Both corals are in pristine state. The Sr/Ca, Mg/Ca and U/Ca ratios are measured by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and with a Castaing microprobe for Sr/Ca. The SSTs at the time when the corals were alive are reconstructed from the geochemistry of the samples and validated against in situ measurements / previous work in the same area. Next, the approach is extended to Pleistocene fossil corals (~125000 year BP) that have been altered by diagenesis e.g., calcitization of the samples to the detriment of the original aragonite due to the fresh water that percolates through the coral reefs. Calcitization alters the original Sr/Ca and Mg/Ca. The reconstructed SSTs can therefore include nontrivial biases whose magnitude must be evaluated. Relying on Raman spectrometry, we confirm published qualitative trends on the impact of calcite upon the climate proxies : calcite lowers (resp. increases) the Sr/Ca (resp. Mg/Ca) ratio leading therefore to warm artifacts in the reconstructed SSTs.

Keywords : coral, geochemical tracers, sea surface temperature, diagenesis, calcitization, inductively coupled plasma mass spectrometry, Raman spectrometry, x-ray microanalysis.

