

Utilisation géochimique des carbonates biogènes marins

Exemples des colonies coralliennes, des coquilles de moules et des otolithes de poissons

Fabrice Desenfant et Maylis Labonne

Résumé Cet article présente, à partir d'études et de résultats concrets, les principaux intérêts des analyses isotopiques qu'il est possible de mener sur des archives carbonatées marines. Les mesures des isotopes du plomb et de l'oxygène effectuées par exemple sur des colonies récifales, des coquilles de moules et des pièces calcifiées de l'oreille interne de poissons téléostéens, permettent ainsi d'accéder à une meilleure compréhension des perturbations environnementales.

Mots-clés Carbonates biologiques marins, indicateurs isotopiques, perturbations environnementales, impact anthropique.

Abstract **Geochemical interest about marine biocarbonates. Examples of coral skeletons, mussel shells and fish otoliths**

Understanding and preserving the global ecosystem of the earth is mainly based on our ability to detect the impacts of different disturbances, especially by accumulating high frequencies time series. The most adapted answer to respond this need for knowledge seems to depend upon observation tools development. Based on reefs colonies, mussel's shells measures results and internal calcified structures of teleosteen fish, this article shows how isotopic measures of oxygen and lead give access to a better understanding of environmental disturbances.

Keywords Marine biocarbonates, isotopic proxy, environmental perturbations, human impact.

La compréhension et la préservation du fonctionnement général de l'écosystème « Terre » dépendent de notre capacité à discerner les impacts de différentes perturbations, notamment par l'accumulation de séries temporelles hautes fréquences [1]. Le développement d'observations instrumentées apparaît comme la réponse la plus adaptée pour répondre à ce besoin de connaissances, mais ces innovations technologiques présentent toutefois de nombreuses limites, comme le nombre de paramètres mesurables, l'impossibilité de revenir aux conditions initiales, ou le coût analytique. Les archives biologiques naturelles permettent, notamment grâce à l'étude de leurs caractéristiques géochimiques et/ou physiques, d'obtenir des enregistrements à haute résolution d'indicateurs ou proxys paléoenvironnementaux. La possibilité de reconstruire l'histoire du climat et l'impact du développement des activités anthropiques à partir d'éléments chimiques (concentrations ou rapport isotopique) incorporés dans les squelettes calcaires est connue depuis longtemps. On connaît encore mal la part liée au métabolisme de l'animal dans l'incorporation des éléments chimiques et son influence sur les signaux enregistrés.

En se basant sur les résultats de mesures obtenus récemment sur des colonies récifales (CEREGE⁽¹⁾), sur des coquilles de moules de la période romaine (Université de Montpellier) et lors d'une étude pilote sur les pièces calcifiées de l'oreille interne de poissons téléostéens (otolithes) (IFREMER Brest⁽²⁾), cet article traite de la façon dont les mesures des isotopes stables du plomb et de l'oxygène

permettent d'accéder à une meilleure compréhension des perturbations environnementales.

Analyses isotopiques du plomb dans les squelettes de coraux massifs

Le plomb constitue un traceur privilégié des perturbations anthropiques, des voies et des mécanismes de transfert des éléments polluants. Il est en effet très réactif dans l'environnement et sa dispersion dans l'écosystème Terre est principalement issue des émissions atmosphériques d'origine anthropique [2-3]. Les émissions anthropiques de plomb dans l'atmosphère proviennent principalement des combustions automobiles. En raison de son pouvoir lubrifiant sur les soupapes des moteurs, et surtout de son action antidétonante sur le mélange air/essence, il est en effet ajouté aux essences depuis 1920. La multiplication par un facteur 200 des concentrations en plomb dans les glaces du Groenland [4] au cours des deux derniers siècles démontre que plus de 99 % de sa présence dans la troposphère de l'Atlantique Nord est d'origine humaine, due aux émissions automobiles. Les produits rejetés par les combustions et l'activité automobile sont submicroniques et le transport des microparticules peut se faire sur de longues distances [5]. Les États-Unis, le Canada, puis les pays européens ont commencé à réglementer l'utilisation des essences plombées à partir de 1974 (figure 1). Depuis, les teneurs en plomb dans l'atmosphère et dans les eaux de surface ont diminué

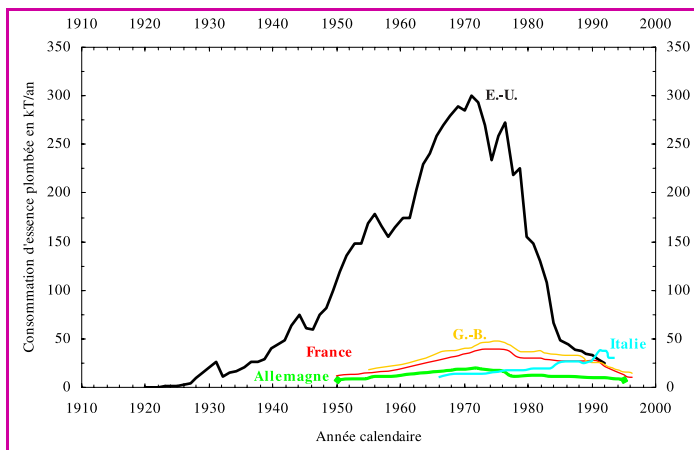


Figure 1 - Courbes historiques des consommations d'essences plombées aux États-Unis (trait plein) et dans les pays d'Europe de l'Ouest (adaptée de [13]).

rapidement, ce qui confère au plomb un caractère de traceur transitoire des pollutions. Par ailleurs, il possède quatre isotopes stables (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb) dont les proportions relatives sont utilisées comme des traceurs de source car elles ne dépendent que du minerai originel utilisé [6]. Les conséquences climatiques des bouleversements anthropiques sont nombreuses mais difficiles à contraindre. La veille environnementale présente donc un caractère impératif et la connaissance de « biotope témoin », indicateur de l'état de santé de l'environnement apparaît, comme essentielle.

Les récifs coralliens sont souvent comparés à des oasis de vie sous-marine au milieu d'un désert océanique. Il s'agit en réalité d'un écosystème principalement constitué d'un assemblage de milliers de colonies de coraux madréporaires, nommés aussi scléroractiniaux (constructeurs de récifs). Cet assemblage, considéré comme végétal jusqu'aux travaux du naturaliste Jean André Peyssonel (1723), résulte du regroupement de milliers d'individus capables de sécréter un squelette carbonaté souvent de nature aragonitique⁽³⁾. Dans les régions intertropicales, les coraux massifs sont considérés comme les meilleurs enregistreurs de la variabilité climatique et des perturbations environnementales [7]. Leurs squelettes carbonatés enregistrent en continu, parfois sur plusieurs siècles, les fluctuations des paramètres environnementaux du biotope dans laquelle la calcification a été effectuée. Depuis les années 1970, la composition isotopique de l'oxygène est



Récif pendant une phase de forage sous-marin (photo : F. Desenfant).

la plus couramment utilisée et permet de reconstituer la variabilité de la température et des cycles hydrologiques [8]. D'autres cations et anions peuvent être associés aux cristaux d'aragonite : c'est le cas du strontium, du magnésium, du sodium et du plomb, et leurs concentrations sont corrélées aux teneurs environnementales [9]. La datation des carottes coralliennes est rapidement réalisable et nécessite une radiographie aux rayons X [10]. L'alternance de bandes de densité variable (sclérobandes) répond en effet à une cyclicité saisonnière. A partir d'une référence absolue (date de récolte de la colonie), la datation sclérochronologique peut être obtenue par comptage des doublets haute/faible densité (voir encadré).

Établissement de la chronologie d'une carotte de corail

La plupart des coraux massifs, constructeurs de récifs, ont des squelettes présentant des bandes de croissance appelées « sclérobandes ». Il s'agit d'une alternance de bandes de faible et de forte densité qui souligne la croissance du corail. Les causes des variations de densité ne sont pas totalement comprises, que ce soit au niveau de l'influence des paramètres exogènes

(condition de milieu) qu'au niveau de la microstructure squelettique. Il pourrait s'agir de changements dans l'agencement des cristaux d'aragonites ou dans l'architecture du squelette. Les sclérobandes présentent généralement une périodicité annuelle. Dans ce cas, chaque sclérobande, constituée d'une bande de faible densité et d'une bande de forte densité, correspond à l'épaisseur du squelette qui a été calcifié en une année de croissance. La différence de densité confère une réponse différente des structures sous un bombardement de rayons X. Ainsi les bandes de forte densité ont tendance à absorber une grande part du rayonnement X et apparaissent plus claires sur les négatifs des images radiographiques. En réalisant une radiographie médicale d'une plaque de carotte corallienne, les sclérobandes apparaissent et autorisent l'établissement d'une chronologie.



Photo : radiographie X d'une carotte de corail.

Des travaux antérieurs sur le plomb et ses isotopes stables en Atlantique Nord ont montré l'intérêt de cet élément pour le traçage des voies de contamination dans la troposphère [11-12]. Sur la période récente (depuis 1970), une différence de signature isotopique entre l'est et l'ouest du bassin nord-atlantique a été observée. Elle est liée à l'utilisation par l'industrie et l'automobile nord-américaine d'un plomb très radiogénique (avec un rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ élevé : $> 1,20$) par opposition au plomb peu radiogénique utilisé dans les activités anthropiques européennes ($< 1,16$) (figure 2). Retracer les voies de distributions atmosphériques et océaniques du plomb au cours du XX^e siècle, en relation avec la variabilité climatique de l'Atlantique subtropical nord, a ainsi été l'une des principales voies de recherche de l'équipe « Traceurs isotopiques » du CEREGE⁽¹⁾. Pour cela, l'évolution dans le temps de la distribution du plomb déduite des courbes de concentrations obtenues notamment sur les archives coralliennes a été rapprochée à la variabilité atmosphérique de l'océan Atlantique au cours du XX^e siècle, à l'influence atmosphérique des oscillations de l'océan

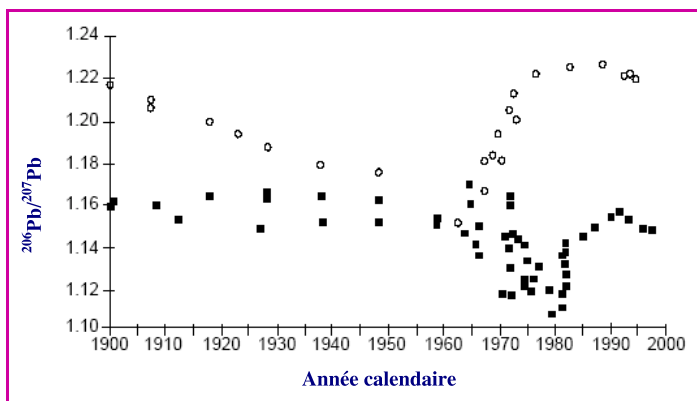


Figure 2 - Évolution au cours du XX^e siècle des rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mesurés dans les retombées atmosphériques de plomb anthropique produits aux États-Unis (○) et en Europe (■).

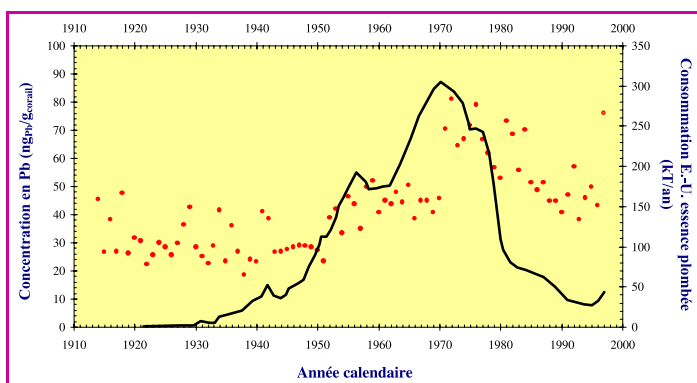


Figure 3 - Évolution sur la période 1914-1998 des teneurs en plomb incorporés dans la matrice carbonatée de la colonie corallienne forcée sur l'île de Mona (Porto Rico) en 1998 (points rouges et axe de gauche en $\text{ngPb}/\text{g}_{\text{corail}}$) et comparaison avec la courbe de consommation américaine d'essence plombée (source Ethyl Corporation 1984, exprimée en kT/an) [14].

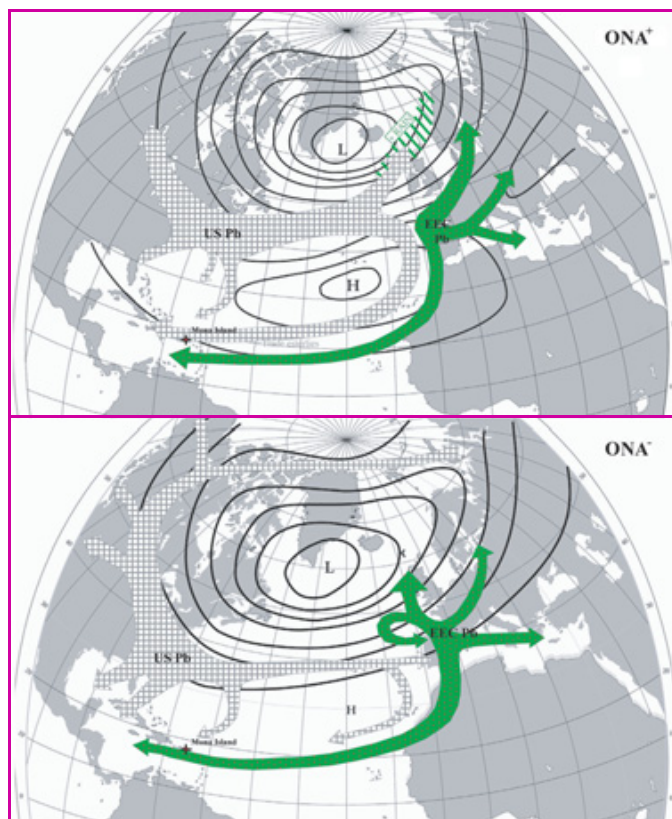


Figure 4 - Reconstruction des distributions atmosphériques des émissions anthropiques américaines (en gris) et européennes (en vert) dans l'Atlantique Subtropical Nord en fonction des oscillations climatiques de type ONA (oscillation nord-atlantique).

Les voies de transport proposées reposent sur les enregistrements isotopiques des isotopes stables du plomb contenu dans le squelette carbonaté de coraux massifs du nord des Caraïbes (île de Mona) [14] et sur des travaux antérieurs [11-13].

Pacifique, et enfin aux fluctuations océaniques de la zone. Les mesures réalisées sur la colonie corallienne de l'île de Mona (bassin des Caraïbes à l'ouest de Porto Rico) confirment les quelques travaux antérieurs [13] et révèlent que les archives coralliennes sont de bons enregistreurs des émissions anthropiques (figure 3). La résolution annuelle obtenue permet de retracer l'impact des émissions de plomb dans l'Atlantique Nord au cours du XX^e siècle, et autorise de plus l'accès aux cinétiques de transfert des émissions atmosphériques à l'échelle du bassin nord-atlantique. Ainsi, sur certaines périodes de temps, il a été démontré que la prédominance d'une des principales sources de plomb répondait à la variabilité climatique animant le bassin nord-atlantique (ONA : oscillation nord-atlantique). Durant les périodes d'intensification des flux éoliens (phase ONA dite positive), l'île de Mona semble être sous l'influence majeure des émissions atmosphériques américaines (figure 4). A l'inverse, un ralentissement des alizés se traduit dans cette même zone par un impact plus important des éléments émis en Europe de l'ouest et en Afrique du Nord (figure 4). La baisse des pressions atmosphériques, enregistrée pendant les périodes ONA négative au niveau de la ceinture tropicale, provoque l'affaiblissement des alizés. Ce ralentissement atmosphérique bloque les émissions américaines vers les hautes latitudes et permet, dans l'arc antillais, de révéler les émissions de plomb européennes et nord-africaines. Cette

oscillation a été clairement établie sur la période 1965-1990, durant laquelle les signatures isotopiques des émissions de plomb anthropique américaines et européennes étaient nettement différenciées. Entre 1914 et 1950, les apports de plomb sont quantitativement moins importants, mais un scénario identique est proposé entre les émissions américaines industrielles et les apports naturels originaires du Sahara, des érosions locales et des décharges de l'Orénoque et de l'Amazone [14].

Le plomb dans les coquilles de moules de la période romaine

Les isotopes du plomb peuvent également servir à tracer des émissions anthropiques sur des périodes passées. Une étude menée sur des coquilles de moules provenant du dépotoir d'une villa romaine sur les bords de l'étang de Thau (Hérault) l'illustre parfaitement [15]. Les coquilles ont été datées par leur position stratigraphique dans le dépotoir et grâce à des vestiges de poteries. Elles couvrent la période allant de -100 avant J.-C. à 600 après J.-C. Leur composition isotopique a été comparée à celles de plomb anthropique de l'époque : des coulées de plomb de pêche, de canalisations, des lingots provenant de mines espagnoles trouvés dans des épaves au large de l'étang. Les concentrations en plomb de ces coquilles sont équivalentes à celles des coquilles actuelles et les compositions isotopiques montrent clairement une incorporation de plus

en plus forte de plomb d'origine anthropique dans les coquilles au cours des siècles. Le maximum est atteint pour les coquilles du V^e siècle, puis une baisse est observée les siècles suivants. Ceci est à mettre en relation avec le développement de la population et de l'activité sur les bords de l'étang, puis à la chute de l'empire romain et à la modification des habitudes concernant l'emploi du plomb dans la vie quotidienne, attestée par les sources archéologiques. On observe ici à petite échelle ce qui a pu être mis en évidence à l'échelle planétaire dans les glaces du Groenland [16].

Utilisation écologique de la signature isotopique de l'oxygène des otolithes de poisson

A l'heure où une gestion des ressources marines est préconisée, le développement de nouveaux outils et de méthodes fiables pour l'observation et la caractérisation des stocks de poissons est nécessaire pour améliorer le suivi de la ressource et quantifier l'impact des pêcheries.

Au cours des vingt dernières années, les isotopes stables sont devenus des outils d'investigation courants en halieutique (*i.e.* qui concerne la pêche). Menées principalement sur les pièces calcifiées de l'oreille interne des poissons téléostéens (appelées otolithes), les applications à l'écologie des poissons sont nombreuses et variées puisqu'elles concernent la détermination de la place trophique aux échelles communautaires, intra- ou interpopulationnelles, la recherche des mécanismes de bioaccumulation des polluants, la détermination de l'origine et la discrimination entre les différents stocks d'une même espèce, et enfin le suivi des migrations. Ainsi par exemple, le rapport isotopique du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) a pu être utilisé comme indicateur du régime alimentaire et du métabolisme des individus [17], les rapports élémentaires (Sr/Ca, Mn/Ca, Mg/Ca et Ba/Ca) comme des « cartes d'identité » de l'origine natale de différentes espèces de poissons [18], ou encore le rapport isotopique de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) comme témoin des conditions thermiques vécues par les individus [19]. Obtenir des enregistrements géochimiques haute fréquence du centre (phase larvaire) à la bordure (phase actuelle) des otolithes est très certainement l'un des principaux enjeux des études modernes mais nécessite de mieux appréhender les processus de formation de l'archive et se heurte à de nombreuses contraintes méthodologiques.

Pour accéder à la composition isotopique de l'oxygène de la matrice carbonatée des otolithes (CaCO_3), la méthode de mesure la plus courante consiste à prélever de la poudre d'aragonite par microforage et à l'analyser par spectrométrie de masse (IRMS : « isotopic ratio mass spectrometer ») [20]. Le cas idéal est de pouvoir obtenir un échantillonnage fin pour suivre les structures cristallines « saisonnières » observables macroscopiquement sur des coupes fines d'otolithes et prises en considération dans les schémas classiques de détermination de l'âge des individus (*figure 5*). Les intérêts de ces « microforages » sont nombreux et permettent notamment d'apporter de nouveaux éléments de réponse face aux problématiques scientifiques développées dans le laboratoire de sclérochronologie du centre IFREMER de Brest. L'équipe s'attache par exemple à définir et valider l'âge et les taux de croissance d'espèces marines sur

lesquelles l'effort de pêche est important. C'est le cas en particulier du merlu de l'Atlantique (*Merluccius merluccius*), à forte valeur économique [21] mais pour lequel les critères d'estimation de l'âge, bien qu'agréés au niveau international, ne sont pas validés [22]. Des résultats récents issus des campagnes de marquage-recapture menés par l'IFREMER ont en effet mis en défaut ces critères et ont démontré qu'ils conduisent à une sous-estimation de la croissance de l'ordre d'un facteur deux, liée à une surestimation de l'âge. Les analyses isotopiques réalisées sur une vingtaine d'otolithes référencées dans le temps (injection fluorochrome au temps t et recapture au temps $t + x$) en Norvège (IRMS, Université de Bergen), puis à la sonde ionique du Centre de Recherche Pétrographique et Géochimique de Nancy (CRPG) confirment cette tendance et permettent de retracer les cycles thermiques saisonniers, d'estimer les taux de croissance et d'affiner les schémas de lectures utilisés.

Conclusions

La possibilité de reconstruire l'histoire du climat et l'impact du développement des activités anthropiques à partir d'éléments chimiques ou de traces isotopiques incorporés dans les squelettes calcaires semble actuellement bien développée. On connaît cependant encore mal le métabolisme fondamental des mécanismes de biominéralisation régissant l'incorporation d'éléments chimiques dans le squelette carbonaté. Des phases de développements expérimentaux apparaissent nécessaires pour poursuivre les travaux réalisés. Il conviendrait également de développer d'autres indicateurs géochimiques à partir des avancées analytiques (ablation laser, ICP-multicollection).

Notes et références

- (1) CEREGE : Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement (CNRS UMR 6635, Université Paul Cézanne, Aix en Provence), www.cerege.fr
- (2) IFREMER : Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer.
- (3) Les squelettes des récifs coralliens, les coquilles des mollusques et les

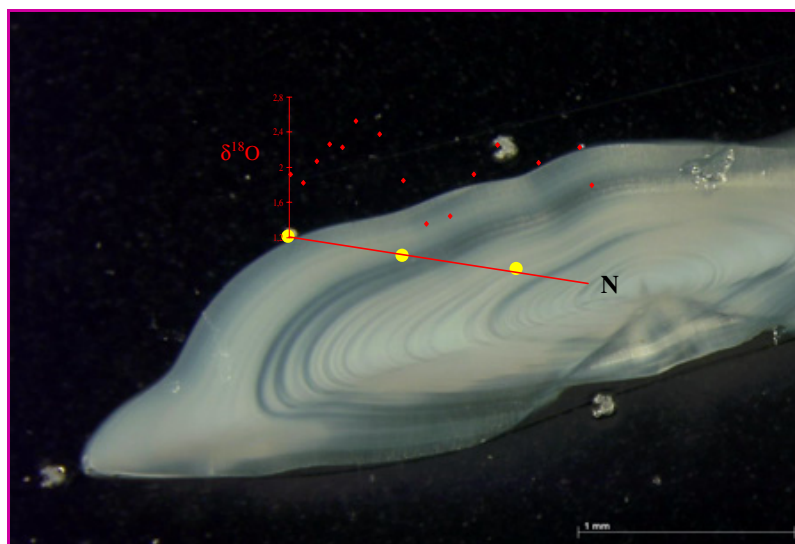
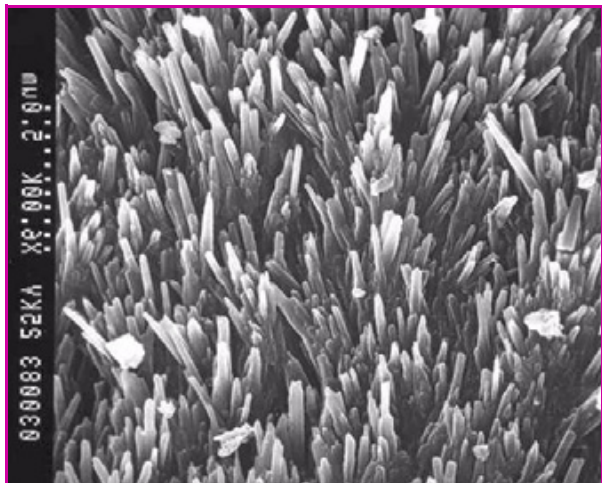


Figure 5 - Coupe transversale d'une otolithe de merlu de 37 cm de long collectée en juillet 2002 dans l'océan Atlantique ; l'individu est supposé avoir vécu trois ans.

L'image réalisée en lumière réfléchie montre la zone centrale autour du centre primaire de calcification (noyau : N) ainsi que les trois zones translucides des macrostructures supposées annuelles (points jaunes). La validation d'un tel schéma de lecture de la croissance des individus est actuellement en cours à partir des analyses isotopiques de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$: profil en rouge en ‰ PDB).

otolithes des poissons sont constitués d'un assemblage intime et complexe de carbonate de calcium (CaCO_3 , appelé calcaire lorsqu'il s'agit d'une roche) et de matière organique. Le carbonate de calcium qui est fabriqué par l'animal pour faire son squelette, sa coquille peut avoir plusieurs formes minéralogiques : la calcite, l'aragonite, la vaterite... qui restent toujours associées à de la matière organique. La calcite et l'aragonite sont les deux formes minéralogiques les plus courantes. La calcite cristallise dans un système minéralogique rhomboédrique et l'aragonite dans le système orthorhombique. Cristaux d'aragonite de squelettes de coraux massifs collectés sur l'île de Mona (image MEB réalisée à la station marine de Marseille-Endoumes) :



- [1] Cloern J.E., Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem, *Mar. Ecol. Pr.S.*, **2001**, 210, p. 223.
- [2] Pacyna J.M., Estimations of atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe, *Atmos. Environ.*, **1984**, 18, p. 41.
- [3] Settle D.M., Patterson C.C., Magnitudes and sources of precipitation and dry deposition fluxes of industrial and natural leads to the North Pacific at Eniwetok, *J. Geophys. Res.*, **1982**, 87, p. 8857.
- [4] Murozumi M., Chow T.J., Patterson C.C., Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts, and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **1969**, 33, p. 1247.
- [5] Hopper J.F., Ross H.B., Sturges W.T., Barrie L.A., Regional source discrimination of atmospheric aerosols in Europe using the isotopic composition of lead, *Tellus*, **1991**, 43B, p. 45.
- [6] Doe B.R., *Lead Isotopes*, Springer-Verlag, New-York, **1970**.
- [7] Dunbar R.B., Wellington G.M., Colgan M.W., Glynn P.W., Eastern Pacific sea surface temperature since 1600 A.D.: the $\delta^{18}\text{O}$ record of climate variability in Galapagos corals, *Paleoceanography*, **1994**, 9, p. 291.
- [8] Weber J.N., Woodhead P.M., Temperature dependence of oxygen-18 concentration in reef coral carbonates, *J. of Geophys. Res.*, **1972**, 77, p. 463.
- [9] Barnes D.J., Chalker B.E., Calcification and photosynthesis in reef-building corals and algae, *Coral Reefs*, Z. Dubinsky (ed.), Elsevier, Amsterdam, 1990, p. 109-131.

- [10] Knutson D.W., Buddemeier R.W., Smith S.V., Coral chronometers: seasonal growth bands in reef corals, *Science*, **1972**, 177, p. 270.
- [11] Véron A.J., Church T.M., Patterson C.C., Erel Y., Merrill J.T., Continental origin and industrial sources of trace metals in the north-west Atlantic troposphere, *J. of Atmosph. Chem.*, **1992**, 14, p. 339.
- [12] Véron A.J., Church T.M., Flegal A.R., Lead isotopes in the western North Atlantic: transient tracers of pollutant lead inputs, *Environmental Research, Section A*, **1998**, 78, p. 104.
- [13] Shen G.T., Boyle E.A., Lead in corals: reconstruction of historical industrial fluxes to the surface oceans, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **1987**, 81, p. 289.
- [14] Desenfant F., Traçage des circulations atmosphériques et océaniques dans l'Atlantique nord et des apports anthropiques au cours du dernier siècle à partir d'enregistrements géochimiques contenus dans le squelette de coraux massifs, thèse de doctorat, Université Paul Cézanne, **2004**.
- [15] Labonne M., Ben Othman D., Luck J.M., Recent and past anthropogenic impact on a Mediterranean lagoon: Lead isotope constraints from mussel shells, *Applied Geochem.*, **1998**, 13, p. 885.
- [16] Hong S., Candelone J.P., Patterson C.C., Boutron C.F., Greenland ice evidence of hemispheric lead pollution two millennia ago by Brecks and Roman civilizations, *Science*, **1994**, 265, p. 1841.
- [17] Wurster C.M., Patterson W.P., Metabolic rate of late Holocene freshwater fish: evidence from ^{13}C values of otoliths, *Paleobiology*, **2003**, 29, p. 492.
- [18] Campana S.E., Thorrold S., Otoliths, increments and elements: keys to a comprehensive understanding of fish populations?, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **2001**, 58, p. 30.
- [19] Hoie H., Andersson C., Folkvord A., Karlsen O., Precision and accuracy of stable isotope signals in otoliths of pen reared cod (*Gadus morhua*) when sampled with a high resolution micromill, *Marine Biology*, **2004**, 144, p. 1039.
- [20] Lamoureux C., Quelques rappels et définitions, *L'Act. Chim.*, août-sept. **2003** (numéro thématique sur les isotopes stable), p. 5.
- [21] ICES, Report of the working group on the Assessment of Southern Stocks of Hake, Lisbon, Portugal, mai **2002**.
- [22] Piñeiro C., Sainza M., Age estimation, growth and maturity of Iberian Atlantic waters, *Merluccius merluccius* (Linnaeus, 1758) from Iberian Atlantic waters, *ICES J. of Marine Science*, **2003**, 60, p. 1086.



F. Desenfant

Fabrice Desenfant¹ est post-doctorant et Maylis Labonne² est ingénieur de recherche au LASAA*.



M. Labonne

* Laboratoire de sclérochronologie des animaux aquatiques (LASAA), IFREMER-

IRD, Centre de Brest, BP 70, 29280 Plouzane.

¹ Tél. : 02 98 22 47 66. Fax : 02 98 22 46 53.

Courriel : desenfant.fabrice@wanadoo.fr

² Tél. : 02 98 22 45 04. Fax : 02 98 22 46 53.

Courriel : Maylis.Labonne@ifremer.fr

L'Actualité Chimique vous invite à visiter son site web

Retrouvez la revue dès maintenant
sur <http://www.lactualitechimique.org>

Découvrez les sciences chimiques à l'interface des sciences de la vie et de la physique.

Consultez les brèves et archives en ligne.