

Thèse de doctorat de l'Université de Lille 1
En cotutelle avec l'Université de Liège

présentée par

Vincent LEFEBVRE

Modélisation numérique du cycle du carbone et des cycles biogéochimiques :

Application aux perturbations climatiques de l'Ordovicien terminal, du Dévonien terminal et du Miocène moyen.

Pour obtenir les grades de :
Docteur en Sciences de la Terre de l'Université de Lille 1
et
Docteur en Sciences de l'Université de Liège.

Thèse soutenue le 3 juillet 2009 à Lille devant la commission d'examen

- Président :* **Frédéric Boulvain**, *professeur à l'Université de Liège*
- Rapporteurs :* **Jérôme Gaillardet**, *professeur à l'Institut de Physique du Globe de Paris*
Alain-Yves Huc, *professeur associé à l'Institut Français du Pétrole*
- Examineurs :* **Guy Munhoven**, *chercheur à l'Université de Liège*
Jacques Verniers, *professeur à l'Université de Gand*
- Directeurs de Thèse :* **Thomas Servais**, *directeur de recherche à l'Université de Lille 1*
Louis François, *professeur à l'Université de Liège*
- Co-directeur de thèse :* **Olivier Averbuch**, *maître de conférence à l'Université de Lille 1*

Avant-propos et remerciements

Je tiens à remercier particulièrement mes trois directeurs de thèse : Thomas Servais, Olivier Averbuch et Louis François, qui m'ont soutenu tout au long de ce parcours. Leur aide et leurs conseils m'ont été très utiles pour mener à bien mes travaux de recherche ainsi que la rédaction de ce manuscrit.

Un très grand merci également à ma compagne, Audrey, dont le soutien m'a permis de franchir l'une après l'autre les étapes. Je la remercie également de m'avoir supporté dans les dernières semaines de rédaction pendant lesquelles je n'étais pas souvent présent, et particulièrement, pendant lesquelles j'ai délaissé les corvées ménagères...

Merci à ma famille et particulièrement mes parents qui ont fait tout leur possible pour me permettre de réaliser mon objectif. Et qui m'ont supporté pendant la phase périlleuse de rédaction.

Merci également aux personnes avec lesquelles j'ai eu l'occasion de travailler pendant la thèse et qui m'ont associé à leurs travaux : Lieslotte Diester-Haas, Key Emeis et Katarina Billups.

Je remercie également toute l'équipe du laboratoire Géosystèmes de Lille en commençant par Nicolas Tribovillard et Armelle Riboulleau qui ont suivi une partie de mes travaux et qui ont toujours été présents pour répondre à mes questions. Merci également à Bruno Minguely pour son aide dans la manipulation des logiciels (surfer, map info, PES6...) et ses conseils avisés quand à la présentation du manuscrit. Merci à François Guillot (spécialiste de l'apatite chinoise) pour avoir relu minutieusement une partie de ce manuscrit. Merci également à tous les anciens thésards de Lille : Laurent Riquier et Thomas Sionneau qui ont été mes "colocataires de bureau", sans oublier Yvan, Marie, Nicolas, Julien (tio biloute). Merci à Aurélien L. pour m'avoir laissé l'ordinateur sur la fin de la thèse. Un petit clin d'oeil également aux habitués de la cafet' avec qui j'ai ris presque tous les midis sans oublier Jacky Ferrière et ses astuces inégalables. Merci également aux secrétaires de l'UMR Monique et Régine (désolé pour les ordres de mission en retard) et aux secrétaires de l'UFR, Mme Mathieu, Christine et Dany.

Un grand merci à l'équipe du laboratoire de Physique Atmosphérique et Planétaire de l'université de Liège qui m'a accueilli dans le cadre de la cotutelle. Je tiens à remercier particulièrement Guy Munhoven et Alexandra Henrot pour leur aide à la compréhension des modèles climatiques et de la programmation informatique, merci également à Serge Munhoven et Angela Della Vecchia.

A ma fille Calie...

Table des matières

Résumé	1
Abstract	2
Introduction	3
0.1 Le CO_2 au coeur de la discussion sur le réchauffement climatique actuel . .	3
0.2 L'évolution du CO_2 atmosphérique au cours du Phanérozoïque	5
0.3 Problématique de la thèse	7
0.3.1 Les processus responsables des variations de CO_2 atmosphérique . .	7
0.3.2 Modélisation des périodes de perturbation du cycle du carbone . . .	9
0.4 Organisation du mémoire	10
I Le cycle du carbone et le modèle numérique	13
1 Le cycle à long terme du carbone	15
1.1 Le carbone	15
1.1.1 Notion de temps de résidence	15
1.1.2 Le cycle du carbone	17
Les sources de carbone	17
Les puits de carbone	19
1.1.3 Le carbone dans le système exosphérique	22
Echanges gazeux et spéciation des carbonates	22
1.2 Le cycle de l'alcalinité	25
Les sources d'alcalinité	26
Les puits d'alcalinité	26
1.3 Les autres cycles biogéochimiques couplés au cycles du carbone	27
1.3.1 Le cycle du phosphore	27
Les sources de phosphore	27
Les puits de phosphore	28
1.3.2 Le cycle de l'oxygène	29
Les sources d'oxygène	29

	Les puits d'oxygène	30
	L'oxygène dans le système exosphérique	31
1.4	Altération chimique continentale, cycle du carbone et climat	33
1.4.1	L'altération chimique continentale	33
1.4.2	Equilibre à long terme des cycles du carbone et de l'alcalinité	35
1.4.3	Les paramètres contrôlant l'altération des silicates	37
	Influence du climat sur l'altération des silicates	37
	Influence de la lithologie	38
	Influence de l'érosion mécanique	39
2	Le modèle Cmultibox	43
2.1	Le modèle géochimique, principe et structure	44
2.1.1	Principe mathématique	44
2.1.2	Architecture de base du modèle	44
2.2	Le modèle climatique et son couplage	46
2.2.1	Le modèle climatique de balance énergétique	47
	Calcul du flux solaire moyen absorbé, R^\downarrow	47
	Calcul du flux infrarouge émis vers l'espace, R^\uparrow	49
	Calcul du flux de chaleur méridional, F_{mer}	50
2.2.2	Couplage de l'EBM	51
2.3	Calcul des flux et cycles biogéochimiques	51
2.3.1	Les flux de carbone	52
	Distribution du carbone dans le système exosphérique	52
	La productivité exportée, $bionp$	54
	Les dépôts de carbonates, F_{card}	55
	Les dépôts de carbonate de type corallien, F_{reef}	58
	Les dépôts de carbone organique, F_{orgd}	59
	L'altération des carbonates continentaux, F_{carw}	62
	L'altération des kérogènes, f_{orgw}	64
2.3.2	Les flux d'alcalinité	67
2.3.3	Les flux de phosphore	69
	Les dépôts de phosphore, f_{pdep}	69
	Les sources de phosphore, f_{phosw}	69
2.3.4	Les flux d'oxygène	70
	La production d'oxygène	70
	Les puits d'oxygène	71
2.4	Calcul du rapport $\delta^{13}C$ dans le système exosphérique	71
2.5	Calibration du modèle sur les conditions actuelles	75
2.6	Synthèse	76

II	Modélisation des perturbations du cycle du carbone : Applications	79
3	Modélisation numérique au Miocène Moyen	81
3.1	Introduction	81
3.2	Contexte climatique et géologique au Miocène	81
3.2.1	Perturbation du cycle du carbone au Miocène moyen	82
3.2.2	Contradiction entre la courbe de température et l'hypothèse stockage de carbone organique	83
3.3	Calibration du modèle sur un état Miocène	84
3.3.1	La paléogéographie	84
3.3.2	L'érosion mécanique	84
3.3.3	Le dégazage mantellique	85
3.3.4	Les dépôts de carbone organique	85
3.3.5	L'état Miocène pré-perturbation	87
3.4	Résultats	87
3.4.1	Stockage de carbone organique continental	87
	Dépôts de carbone organique sur les continents	87
	Influence de la productivité et de la température de l'océan	89
3.4.2	Impact de la productivité marine et des dépôts de carbone organique océanique	91
3.4.3	Synthèse	93
3.5	Discussions : un découplage CO_2 - Climat	93
3.6	Conclusions partielles	94
4	Perturbation au cours de l'Ordovicien : l'hypothèse volcanique	117
4.1	Introduction	117
4.2	Contexte géologique et climatique de l'Ordovicien	118
4.2.1	La glaciation ordovicienne	118
	Les traces de la glaciation	118
	Extension temporelle de la glaciation	119
	Les causes de la glaciation	120
4.2.2	Evolution de la biodiversité au cours de l'Ordovicien	122
	La radiation ordovicienne	122
	L'extinction hirsantienne	123
4.2.3	Perturbation du cycle du carbone	124
	La pression partielle de CO_2 durant l'Ordovicien	124
	Evolution du rapport isotopique du carbone au cours de l'Ordovicien supérieur	124
4.2.4	L'hypothèse volcanique	129

	Un épisode de super-panaches	129
	Impact théorique de la mise en place d'un trapp basaltique	132
4.2.5	Synthèse	132
4.3	Modélisation numérique de l'impact de la mise en place d'un trapp à l'Ordovicien	133
	Abstract	133
4.3.1	Introduction	134
4.3.2	Model characteristics	135
	Description of the geochemical cycles	135
	Calculation of main fluxes	136
	Calibration procedure	138
4.3.3	Model results	139
	Reference run	140
	pCO_2 evolution	140
	The evolution of $\delta^{13}C$	142
	Coral-reef production	142
	Response of the system to a trap emplacement	143
4.3.4	Sensitivity tests	143
	Impact of the organic carbon subcycle	143
	Size and localization of the trap	144
	Impact of the amount of CO_2 degassed	146
	Impact of the duration of the trap emplacement	146
4.3.5	Discussion	148
4.3.6	Conclusion	148
4.4	Synthèse	149
4.5	Conclusions partielles	151
5	Modélisation numérique au Dévonien Supérieur	153
5.1	Introduction	153
5.2	Contexte géologique et climatique au Dévonien supérieur	154
5.3	Perturbation du cycle du carbone au Dévonien Terminal	155
	5.3.1 Les événements Kellwasser - Description	155
	5.3.2 Les causes de ces perturbations	157
5.4	Modélisation au Dévonien Supérieur	160
	5.4.1 Objectif des travaux de modélisation	160
	5.4.2 Calibration de l'état pré-perturbation	161
	5.4.3 Impact de l'érosion mécanique	163
	Simulation de référence	164
	Test de sensibilité - durée d'intensification	169

Points à retenir	170
5.4.4 Impact de l'isolation de l'Océan Proto-Téthys	171
Simulation de référence	171
Impact du temps nécessaire à l'isolation de l'océan Proto-Téthys . .	175
Points à retenir	176
5.4.5 Impact du couplage de l'intensification de l'érosion mécanique et de l'isolation de l'océan Proto-Téthys	178
Mécanismes synchrones se mettant en place sur une même période de temps (t_0 et Δt identiques)	178
Mécanismes synchrones se mettant en place sur des périodes de temps différentes (t_0 identiques et Δt différents)	181
Mécanismes décalés se mettant en place sur des périodes de temps différentes (t_0 et Δt différents)	182
Points à retenir	184
5.5 Conclusion partielle	185
III Conclusion générale	191
6 Conclusions	193
6.1 Conclusion - Aspect modélisation	193
6.1.1 Un modèle efficace	193
6.1.2 Un modèle perfectible	194
6.2 Conclusions - Aspects applications	194
6.2.1 Stockage de carbone organique continental au Miocène Moyen . . .	194
6.2.2 Événement volcanique majeur à l'Ordovicien Supérieur	195
6.2.3 L'orogénèse Eovarisque couplé à l'isolation de l'océan Proto-Téthys	196
6.3 Conclusion générale	196
IV Annexe et bibliographie	199
A Méthode de résolution numérique Newton-Raphson	201
A.1 Principe de la méthode	201
A.2 Limites de la méthode	203
Bibliographie	205

Liste des tableaux

1.1	Temps de résidence du carbone au sein de ses différents réservoirs. Modifié d'après Rotaru <i>et al.</i> (2006).	17
2.1	Valeurs des variables utilisées dans le calcul du flux infrarouge émis vers l'espace du modèle EBM de François et Walker (1992).	50
2.2	Description des variables utilisées dans les calcul d'évolution du $\delta^{13}C$ dans l'atmosphère, l'océan de surface et l'océan profond.	72
2.3	Valeurs de différents paramètres définissant l'état stationnaire du modèle calibré sur l'actuel.	75
3.1	Valeurs des différents paramètres (concentrations, flux de carbone, surfaces) obtenue à partir du modèle numérique du cycle du carbone pour l'état standard pré-perturbation au Miocène moyen.	87
4.1	Valeurs de pCO_2 , de température moyenne (équatoriale, polaire et globale) et de fraction de glace de mer entre $70^\circ S$ et $60^\circ S$ pour différents flux de dégazage du manteau (f_{vol}).	121
4.2	Tableau récapitulatif des différents travaux ayant abouti à la détermination, ou non, de l'excursion isotopique du carbone pendant l'Ordovicien terminal. (Liste non exhaustive).	126
4.3	Present-day and pre-perturbation Ordovician values for major fluxes and ocean $\delta^{13}C$. Fluxes are in $mol.yr^{-1}$	139
4.4	Lowest atmospheric CO_2 concentration in ppmv reached for simulations with different areas and localisations of the basaltic province. This values represent the coldest periods.	144
5.1	Valeurs des différents paramètres obtenues pour l'état standard pré-perturbation dans chacun des réservoirs. Les numéros de 1 à 7 correspondent aux numéros des réservoirs présentés sur la figure 5.6.	162

Liste des figures

0.1	Compilation de données de pression partielle de CO_2 pour le dernier millier d'années.	4
0.2	Evolution de la température globale et de la concentration atmosphérique en CO_2 depuis 1850.	5
0.3	Pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère au cours du Phanérozoïque d'après Royer (2006). Voir le texte pour les références.	6
1.1	Le cycle à long terme du carbone. Modifié d'après François et Walker (1992) et Gaillardet <i>et al.</i> (1999)	18
1.2	Distribution de la productivité primaire nette autour du globe en gramme de carbone par unité de surface et par an. D'après Baudin <i>et al.</i> (2007)	20
1.3	Le cycle à long terme de l'alcalinité. Modifiée d'après François et Walker (1992) et Gaillardet <i>et al.</i> (1999).	26
1.4	Cycle à long terme du phosphore. Modifiée d'après François et Walker (1992) et Gaillardet <i>et al.</i> (1999).	28
1.5	Cycle à long terme de l'oxygène. Modifiée d'après François et Walker (1992) et Gaillardet <i>et al.</i> (1999).	29
1.6	Evolution de la concentration en oxygène dissous (en μmol d'oxygène par kilogramme d'eau de mer) en fonction de la profondeur à différentes localités.	32
1.7	Représentation graphique de différentes rivières drainant des lithologies basaltiques ou granitiques en fonction du ruissellement et de la consommation en CO_2 atmosphérique.	39
1.8	Evolution du taux relatif (par rapport au fleuve Amazone) d'altération chimique par rapport au taux relatif d'érosion mécanique pour les plus grandes rivières du monde.	40
1.9	Rôle des sols dans les processus d'altération. D'après Rotaru <i>et al.</i> (2006).	41
2.1	Représentation schématique des différentes boîtes prises en compte dans la configuration standard du modèle numérique du cycle du carbone.	45
2.2	Graphique représentant la fraction de dépôt en fonction de la profondeur. A 11 km de profondeur, la surface de dépôt est égale à la surface maximale de dépôt.	46

2.3	Illustration des caractéristiques de base d'un modèle climatique tridimensionnel montrant la manière dont l'océan et l'atmosphère sont divisés en colonnes.	48
2.4	Principe de fonctionnement du couplage entre le modèle géochimique et le modèle climatique (EBM).	51
2.5	Représentation du flux particulaire de carbonates tel qu'il est pris en compte dans le modèle numérique.	56
2.6	Représentation schématique du flux particulaire de carbone organique dans les réservoirs océaniques.	61
2.7	Evolution du coefficient R_{oxy} en fonction de la concentration en oxygène dissous dans la colonne d'eau.	62
2.8	Représentation graphique du ruissellement en fonction de la latitude calculé à partir de l'équation de François et Walker (1992).	63
2.9	Evolution du flux sédimentaire depuis 100 millions d'années. D'après Wold et Hay (1990)	65
2.10	Relation entre altération chimique et érosion physique relative à des bassins granitiques et basaltiques.	66
2.11	Représentation graphique des concentrations en TDS en fonction des concentrations en TSS obtenues pour les rivières drainant des lithologies granitiques à partir des données publiées dans l'article de Millot <i>et al.</i> (2002).	67
2.12	Evolution du rapport P/C en fonction de la concentration en oxygène dissous dans le milieu.	70
2.13	Evolution du fractionnement isotopique de la photosynthèse ε_p en fonction de la concentration en ions $H_2CO_3^*$. La courbe en tirets est tracée à partir de l'équation [2.71] et la courbe en trait plein, à partir de l'équation [2.72].	74
3.1	Evolution des rapports $\delta^{18}O$ et $\delta^{13}C$ au cours du Cénozoïque d'après Zachos <i>et al.</i> (2001).	82
3.2	Représentation graphique de l'aire continentale en fonction de la latitude. Cette superficie est déterminée dans 18 bandes de latitude.	85
3.3	Evolution du flux sédimentaire total (pointillés), du flux sédimentaire lié au volcanisme (tiret pointillet) et du flux clastique lié aux orogénèses (trait plein) obtenu en soustrayant les deux premiers. D'après Wold et Hay (1990).	86
3.4	Evolution du taux d'accrétion océanique au cours des 40 derniers millions d'années (en trait plein), la marge d'erreur est représentée par les courbes en pointillés. D'après Cogné et Humler (2006)	86
3.5	Evolution du $\delta^{13}C$ de l'océan profond et de l'océan de surface (équatorial) en fonction du temps pour les 4 simulations (run 1, 2, 3 et 4).	88
3.6	Concentration atmosphérique en CO_2 au cours des derniers 30 Ma.	89

3.7	Représentation des valeurs de $\delta^{13}C$ de l'océan profond ($\delta^{13}C_{prof}$), de la pression partielle de CO_2 atmosphérique et de la CCD pour différents couples de valeurs de productivité et d'enfouissement de carbone organique (f_{corgd}).	91
3.8	Evolution de la température continentale en Europe centrale au cours de 45 derniers millions d'années construite à partir de l'analyse des mégaflores. D'après Mosbrugger <i>et al.</i> (2005).	94
4.1	Paléogéographie à l'Ordovicien Supérieur, 450 Ma. D'après les cartes de R. Blakey disponibles à l'adresse http://jan.ucc.nau.edu/~rcb7/globaltext2.html	118
4.2	Reconstruction paléogéographique montrant l'extension de la calotte de glace au cours de l'Ordovicien terminal. Modifiée d'après Ghienne (2003).	119
4.3	Evolution de la fraction de glace de mer dans la bande de latitude localisée entre 70 ° S et 60 ° S en fonction de la pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère au cours de l'Ordovicien supérieur.	122
4.4	Evolution du nombre de familles au cours du Phanérozoïque. Modifiée d'après Raup et Sepkoski (1982).	123
4.5	Evolution du $\delta^{13}C$ au cours de l'Ordovicien Moyen et Supérieur. Modifiée d'après Saltzman et Young (2005).	125
4.6	Illustration de l'activité actuelle du manteau le long d'une coupe passant par son axe et présentant les deux super-panaches ainsi qu'un plogement de matériel froid sous le continent asiatique.	130
4.7	Evolution du taux d'inversion du champ magnétique terrestre au cours du Phanérozoïque.	131
4.8	schematic view of the global biogeochemical box-model coupled with the one dimensional climate model (EBM). Bold and thin arrows represent the long-term and short-term fluxes respectively.	137
4.9	Evolution of atmospheric CO_2 , surface oceanic $\delta^{13}C$ and coral reef production as a function of the time for the reference run (black line) and Poff run (dashed line) corresponding to the simulation with a steady-state phosphorus cycle.	141
4.10	Model sensitivity to localisation and surface area of the continental basaltic province.	145
4.11	Model sensitivity to the amount of CO_2 degassed and duration of the trap emplacement.	147
5.1	Reconstitution paléogéographique au Dévonien terminal. D'après Averbuch <i>et al.</i> (2005).	155
5.2	Evolution du $\delta^{13}C$ des carbonates pour différentes coupes (Maroc et Allemagne) (Joachimski <i>et al.</i> , 1994, 2002). D'après Riquier (2005).	156

5.3	Evolution des rapports isotopiques $\delta^{13}C_{carbonates}$ et $\delta^{18}O_{apatite}$ au niveau de la transition du Frasnien au Famennien (Beringhausen, Allemagne).	157
5.4	Événements stratigraphiques du Dévonien terminal comparés à l'évolution du niveau marin (Sandberg <i>et al.</i> , 2002). D'après Racki (2005).	158
5.5	Modèle conceptuel expliquant les perturbations environnementales mises en évidence au Dévonien terminal. D'après Averbuch <i>et al.</i> (2005).	160
5.6	Représentation schématique de la configuration océanique utilisée pour la modélisation sur le Dévonien Supérieur.	161
5.7	Représentation schématique de l'évolution possible du flux clastique représentatif de l'orogénèse Eovarisque en fonction du temps.	164
5.8	Modélisation de l'augmentation progressive de l'érosion mécanique entre 30°N et 30°S pendant 2 millions d'années. Forgd : enfouissement de carbone organique.	165
5.9	Schéma explicatif de la réponse du modèle à une intensification de l'érosion mécanique entre les bandes de latitudes 30°N et 30°S pour les océan Proto-Téthys et Panthalassa.	166
5.10	Evolution du $\delta^{13}C$ de l'océan de surface Proto-Téthys en réponse à une intensification de l'érosion mécanique sur 2 Ma localisée entre les latitudes 30°N et 30°S.	168
5.11	Evolution de la productivité de surface globale et de l'apport en phosphore lié à l'altération continentale en fonction du temps en rapport à une intensification de l'érosion mécanique sur 2 Ma localisée entre les latitudes 30°N et 30°S.	169
5.12	Influence de la durée d'intensification de l'érosion mécanique sur la perturbation du système.	170
5.13	Représentation schématique de l'évolution du flux d'eau (w_{mix}) en relation avec une isolation de l'océan Proto-Téthys.	172
5.14	Modélisation de l'isolation progressive de l'océan Proto-Téthys. Forgd : enfouissement de carbone organique.	173
5.15	Evolution de l'enfouissement de carbone organique dans le réservoir thermocline de l'océan Proto-Téthys en fonction du temps en réponse à une isolation sur 2 millions d'années.	174
5.16	Evolution de la productivité exporté dans l'océan Proto-Téthys au niveau du réservoir de surface.	175
5.17	Schéma explicatif de la réponse du modèle à l'isolation de l'océan Proto-Téthys.	176
5.18	Evolution du $\delta^{13}C$ du réservoir de surface de l'océan Proto-Téthys en fonction du temps.	177

5.19	Influence du temps nécessaire à l'isolation de l'océan Proto-Téthys. Des isolations instantanée et sur 3 millions d'années ont été testées en plus de la simulation de référence (2 Ma).	177
5.20	Graphique schématique récapitulant la chronologie de l'isolation et de l'érosion mécanique en fonction du temps.	179
5.21	Modélisation de l'isolation progressive de l'océan Proto-Téthys couplée à l'intensification de l'érosion mécanique sur les continents et localisée entre 30°N et 30°S. Les deux perturbations étant synchrones.	180
5.22	Impact de la durée de mise en place (2 Ma et 3 Ma) d'une intensification de l'érosion mécanique synchrone avec une isolation de l'océan Proto-Téthys.	181
5.23	Représentation schématique de l'évolution du flux clastique (F_{clast}) et des flux d'eaux (W_{mix}) entre les réservoirs de surface et thermocline des océans Proto-Téthys et Panthalassa en rapport avec la simulation d'une intensification de l'érosion mécanique sur 1 Ma couplée à l'isolation de l'océan Proto-Téthys sur 3 Ma débutant en même temps.	182
5.24	Modélisation de l'isolation progressive de l'océan Proto-Téthys sur 3 Ma synchrone avec une intensification de l'érosion mécanique sur les continents sur 1 Ma.	183
5.25	Evolution de la productivité de surface et du flux de stockage de carbone organique dans la thermocline de l'océan Proto-Téthys.	184
5.26	Représentation schématique de l'évolution du flux clastique (F_{clast}) et des flux d'eaux (W_{mix}) entre les réservoirs de surface et thermocline des océans Proto-Téthys et Panthalassa en rapport avec la simulation d'une intensification de l'érosion mécanique sur 1 Ma couplée à l'isolation de l'océan Proto-Téthys. L'intensification de l'érosion débute 1 Ma après l'initiation de l'isolation de l'océan Proto-Téthys.	185
5.27	Modélisation de l'isolation progressive de l'océan Proto-Téthys sur 3 Ma couplée à une intensification de l'érosion mécanique sur 1 Ma débutant 1 Ma après l'initiation de l'isolation.	186
5.28	Courbes d'évolution du stockage de carbone organique dans la thermocline et du $\delta^{13}C$ de surface de l'océan Proto-Téthys pour des perturbations synchrones ou décalées dans le temps de 1 million d'années.	187
5.29	Evolution de la densité squelettique des stromatoporoïdés au cours du Paléozoïque inférieur d'après Mistiaen (1994) dans Averbuch <i>et al.</i> (2005). . .	189
A.1	résolution graphique de l'équation $f(x) = x^2 - 4$ par la méthode Newton-Raphson. Les tangentes sont en gris et la fonction en noir gras.	202
A.2	Cas particulier de non convergence relatifs à la méthode de résolution Newton-Raphson. D'après Hamming (1973).	203

Résumé

Le CO_2 est un gaz à effet de serre reconnu comme un forçage important du climat à l'échelle des temps géologiques. Sa variation au cours du Phanérozoïque détermine les périodes froides dites "icehouse" et chaudes dites "greenhouse". Au cours de ces grandes tendances climatiques ont eu lieu des perturbations courtes à l'échelle du Phanérozoïque au cours desquelles le cycle du carbone et donc la concentration en CO_2 dans l'atmosphère ont été perturbés. A l'aide d'un modèle numérique du cycle du carbone construit au cours de la thèse et basé sur une version déjà existante et publié par Grard *et al.* (2005), nous avons testé différents processus pouvant être la cause de perturbations majeures du cycle du carbone au cours (1) du Miocène Moyen, (2) de l'Ordovicien terminal et (3) du Dévonien terminal. Les processus testés étant respectivement (1) l'influence d'une intensification du stockage de carbone organique d'origine continentale au Miocène Moyen, (2) la mise en place d'un trapp continental à l'Ordovicien terminal et (3) l'impact de l'orogénèse Eovarisque et de l'isolation de l'océan Proto-Téthys associée au cours du Dévonien terminal.

Les principales améliorations apportées au modèle numérique pour permettre la réalisation de ces tests ont portés sur l'ajout d'un coefficient d'érodabilité (matérialisant l'érosion mécanique continentale) aux lois d'altération des lithologies granitiques. Ce coefficient, étant régionalisé par bande de latitude de 10° , permet de modéliser la mise en place d'une chaîne de montagne en position équatoriale semblable au premiers reliefs résultant du soulèvement de la chaîne Varisque au Dévonien terminal. Une autre amélioration majeure consiste en l'ajout d'un cycle de l'oxygène permettant de reproduire des épisodes anoxiques influençant les dépôts de carbone organique.

Les simulations effectuées ont permis de tester différents processus conduisant à une déstabilisation du cycle du carbone sur quelques millions d'années. Au cours du Miocène Moyen, nous mettons en avant la possibilité d'une intensification du stockage de carbone d'origine continentale en déposant $1,5 \cdot 10^{18}$ moles de carbone en 3 millions d'années. Cette intensification est l'hypothèse la plus plausible pour permettre d'expliquer l'excursion isotopique du $\delta^{13}C$ observée à cette période. Les travaux sur l'Ordovicien terminal ont permis de proposer une nouvelle théorie quant à la mise en place du refroidissement brutal observé durant l'Hirnantien. Cette hypothèse est la mise en place d'un trapp basaltique. Finalement, les travaux concernant le Dévonien terminal ont permis de vérifier l'hypothèse selon laquelle une orogénèse, processus géodynamique s'étalant sur plusieurs dizaines de millions d'années, peut entraîner une perturbation transitoire du cycle du carbone, de quelques millions d'années, associée à la phase de surrection initiale. Nous montrons ainsi que l'orogénèse Eovarisque peut être la cause principale des événements Kellwasser au niveau de la limite Frasnien-Famennien.

Abstract

Carbon dioxide is a greenhouse gas known to be a primary driver of the Earth climate at a geological time scale. Its variation during the Phanerozoic determines icehouse and greenhouse periods. Brief perturbations, marked by carbon cycle and consequently atmospheric carbon dioxide concentration changes, occur during the Phanerozoic. During the PhD a numerical carbon cycle box model has been updated based on a previous version published by Grard *et al.* (2005). With this model we tested several processes that were considered leading to major carbon cycle perturbations during (1) the middle Miocene, (2) the Late Ordovician and (3) the Late Devonian. The geological processes are identified as (1) the impact of continental organic carbon burial during the the middle Miocene, (2) the installation of a continental basaltic province at the end of the Ordovician and (3) the impact of the Eovariscan orogeny coupled with the isolation of the Proto-Tethys during the Late Devonian.

Major modifications of the numerical model consist in an erodability factor (representing continental mechanical erosion) added to the weathering law of the granites. This factor, regionalized in eighteen latitudinal bands, allows to test the impact of a mountain building process in equatorial position, representative of the first relief resulting in the uplift of the Variscan range during the Late Devonian. On the other hand, an oxygen cycle has been added to model the anoxic event that promoted organic carbon burial in the sediment.

The modelisations realized during the PhD allowed to test different processes leading to a carbon cycle destabilization over several million of years. During the middle Miocene, we propose an intensification of the burial of continental organic carbon by burying 1.5×10^{18} mol C in 3 millions of years. This process constitutes the more acceptable scenario that could explain the positive $\delta^{13}C$ excursion of the middle Miocene. Modeling on the Late Ordovician has led to the suggestion of a new hypothesis explaining the Hirnantian cooling : the installation of a continental basaltic province. Finally, the modeling on the Late Devonian has tested the hypothesis that a long-term (more than 10 Myr) geodynamical process such as a major orogeny could lead to a short-term (less than 2 Myr) carbon cycle perturbation associated to the initial mountain uplift. We show that the Eovariscan orogeny can be at the origin of the two Kellwasser events at the Frasnian-Famennian boundary.

Introduction

0.1 Le dioxyde de carbone au coeur de la discussion sur le réchauffement climatique actuel

Depuis le début du XIX^esiècle, la concentration en gaz à effet de serre et notamment en CO_2 dans l'atmosphère ne cesse d'augmenter. Cette tendance est principalement due au développement de l'industrie et de l'agriculture au cours de ces deux derniers siècles. D'autres gaz comme les ChloroFluoroCarbures (CFC), le dioxyde de soufre (SO_2), le méthane (CH_4), l'oxyde d'azote (NO), le protoxyde d'azote (N_2O) et le dioxyde d'azote (NO_2) sont également rejetés en grandes quantités dans l'atmosphère.

Le rejet atmosphérique de CO_2 lié à l'activité humaine provient essentiellement de la combustion des ressources en énergies fossiles (gaz, hydrocarbures, charbon). Ces énergies sont utilisées aussi bien dans l'industrie que pour les transports ou le chauffage domestique.

L'évolution de la concentration en CO_2 atmosphérique au cours du temps peut être déterminée en analysant des carottes de glace polaire qui contiennent des bulles de gaz piégées depuis plusieurs centaines à plusieurs centaines de milliers d'années selon la profondeur de la carotte et donc l'âge de la glace. Les nombreuses explorations polaires de ces dernières décennies ont permis de récolter un grand nombre de données sur l'évolution de notre atmosphère et de notre climat depuis plus de 400 000 ans et plus particulièrement depuis plus de deux siècles. Depuis la fin des années 1700, la pression de CO_2 atmosphérique a augmenté de manière exponentielle de 280 ppmv à près de 360 ppmv (cf. Figure 0.1).

L'augmentation de la concentration en CO_2 dans l'atmosphère a pour conséquence une intensification de l'effet de serre. Ce phénomène est naturel et tend à piéger une partie du rayonnement infra-rouge émis par la Terre réchauffant ainsi une partie de son atmosphère. L'augmentation de la teneur en CO_2 dans l'atmosphère depuis ces deux derniers siècles a donc eu pour conséquence un réchauffement global du climat terrestre. Ceci est confirmé par l'analyse des mesures de températures qui permettent de remonter de manière précise au début des années 1900 voire même jusqu'au début du deuxième

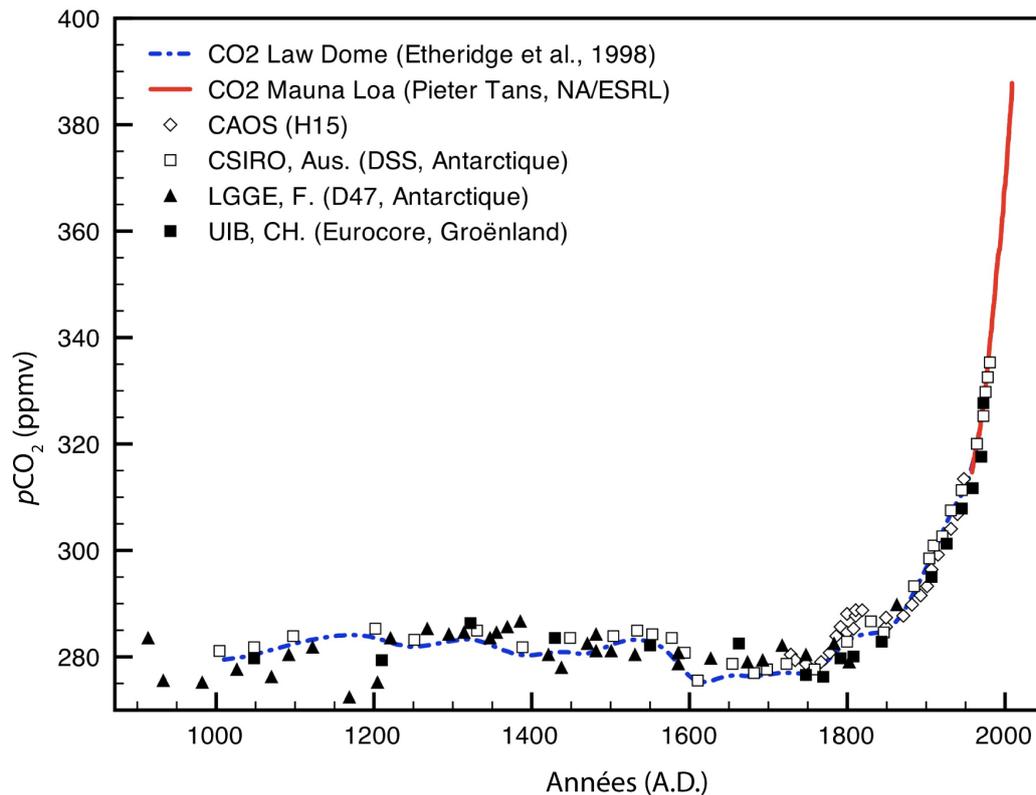


FIGURE 0.1 – Compilation de données de pression partielle atmosphérique de CO_2 à partir d'analyse des carottes de glace H15, DSS, D47 et Eurocore (modifié d'après <http://planet-terre.ens-lyon.fr/planetterre/XML/db/planetterre/metadata/LOM-co2-atm-temp.xml>). La courbe moyenne 'CO₂ Law Dome' est une moyenne réalisée par Etheridge *et al.* (1998) à partir des carottes de glace DSS, DE08 et DE08-2 provenant du 'Law Dome' (Antarctique). La courbe rouge 'CO₂ Mauna Loa' est obtenue à partir des mesure de station météo de Mauna Loa (Hawaï) (données disponibles sur le site <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends>).

millénaire. Cette évolution de la température globale est représentée sur la figure 0.2.

L'augmentation de la concentration en CO_2 dans l'atmosphère et l'augmentation de la température globale sont synchrones, sous-entendant que le réchauffement est du aux rejets anthropiques de CO_2 .

L'Homme serait donc en grande partie responsable des modifications climatiques liées à l'augmentation de la température globale. Il devient donc primordial de comprendre et d'anticiper ces bouleversements environnementaux liés au CO_2 atmosphérique.

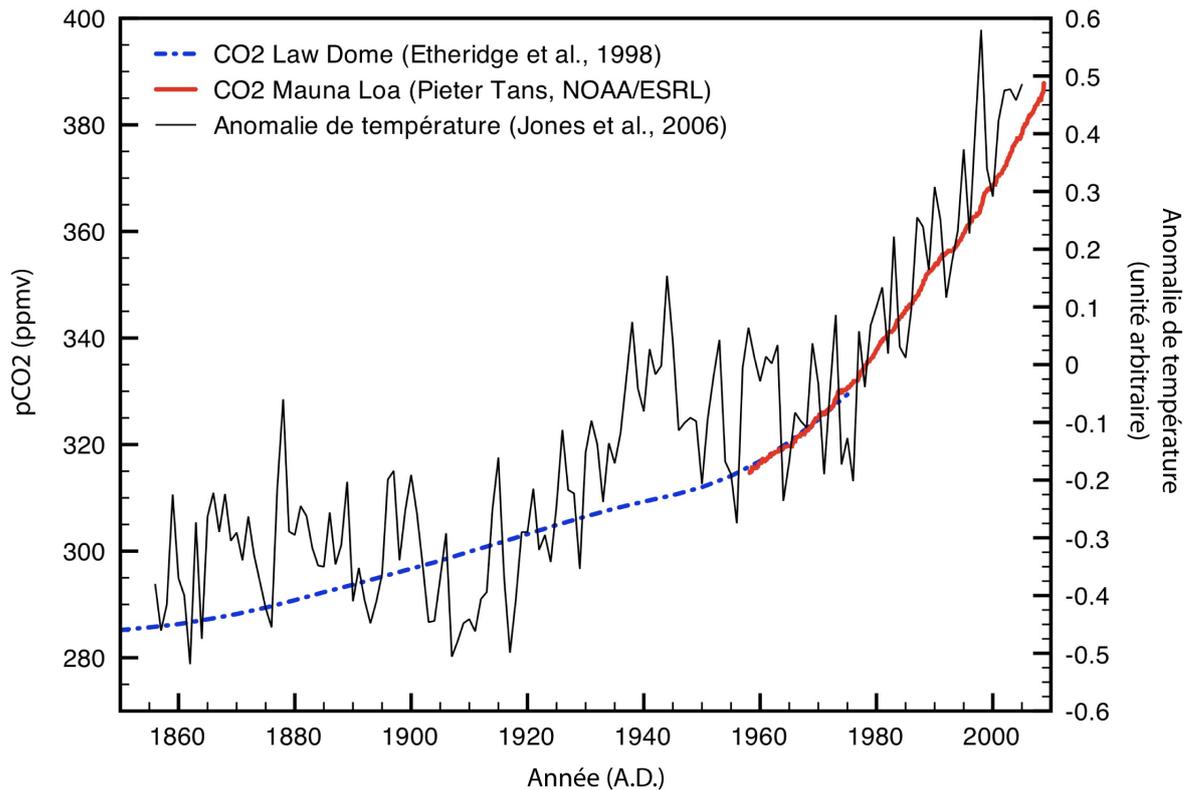


FIGURE 0.2 – Evolution de la température globale et de la concentration atmosphérique en CO_2 depuis les années 1800. Les courbes d'évolution de la pression partielle de CO_2 atmosphérique sont obtenues à partir des travaux de Etheridge *et al.* (1998) pour les données du Law Dome et des données disponibles sur le site <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends> pour les mesure d'Hawaï. Les anomalies de température (Jones *et al.*, 2006) sont déterminées à partir de la température moyenne calculée entre 1961 et 1990.

0.2 L'évolution du CO_2 atmosphérique au cours du Phanérozoïque

Au vu de ces constatations sub-actuelles, il est évident que la quantité de CO_2 dans l'atmosphère va être un paramètre fondamental dont va dépendre, à long terme, le climat. Mais comment a évolué cette concentration au cours des derniers 500 millions d'années? Royer (2006) a compilé plusieurs travaux ayant permis de déterminer les paléoconcentrations en CO_2 dans l'atmosphère. Ces données représentées sur la figure 0.3 sont issues de l'étude des paléosols (Cerling, 1991, 1992; Koch *et al.*, 1992; Muchez *et al.*, 1993; Sinha et Stott, 1994; Andrews *et al.*, 1995; Ghosh *et al.*, 1995; Mora *et al.*, 1996; Yapp et Poths, 1996; Ekart *et al.*, 1999; Lee, 1999; Lee et Hisada, 1999; Driese *et al.*, 2000; Cox *et al.*, 2001; Ghosh *et al.*, 2001; Royer *et al.*, 2001; Tanner *et al.*, 2001; Robinson *et al.*, 2002;

Nordt *et al.*, 2002; Nordt, 2003; Tabor *et al.*, 2004; Yapp, 2004; Ghosh *et al.*, 2005), du phytoplancton (Freeman et Hayes, 1992; Stott, 1992; Pagani *et al.*, 1999a,b, 2005), des isotopes du bore (Demicco *et al.*, 2003), et des stomates des feuilles (van der Burgh *et al.*, 1993; Kürschner, 1996; McElwain, 1998; McElwain *et al.*, 1999; Beerling, 2002; Kürschner *et al.*, 2001; Retallack, 2001; Royer *et al.*, 2001; Beerling et Royer, 2002; Beerling *et al.*, 2002; Rogers et van Staal, 2003; Greenwood *et al.*, 2003; Rogers et van Staal, 2003; McElwain *et al.*, 2005; Haworth *et al.*, 2005).

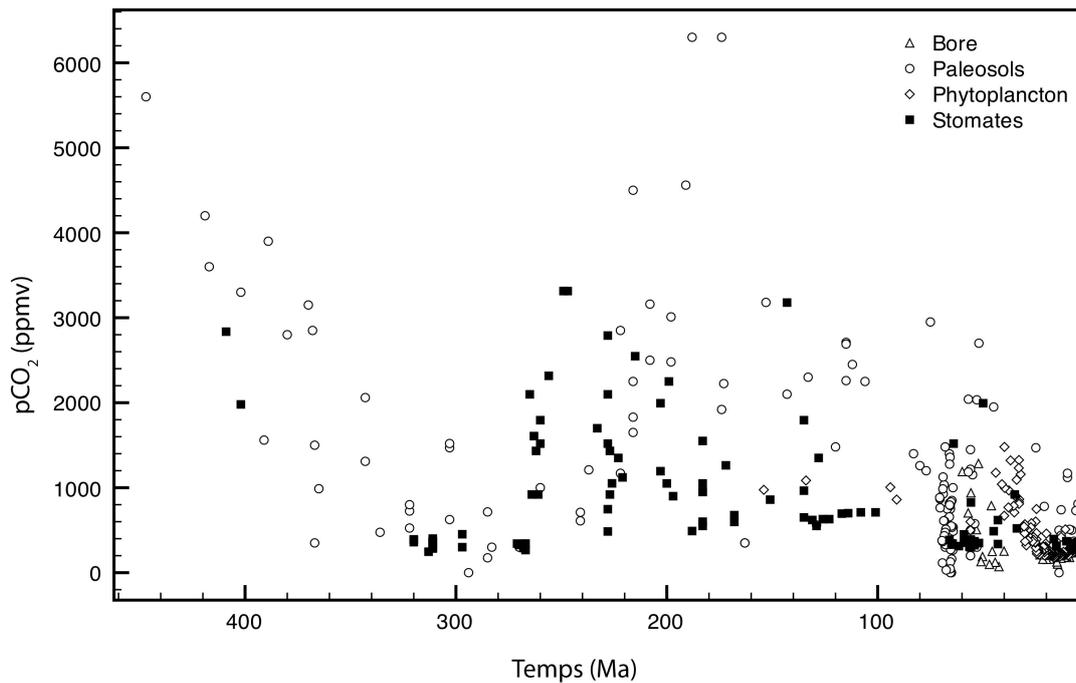


FIGURE 0.3 – Pression partielle de CO_2 dans l’atmosphère au cours du Phanérozoïque d’après Royer (2006). Voir le texte pour les références.

Il apparaît que la concentration en CO_2 dans l’atmosphère a varié de manière significative au cours du Phanérozoïque avec des périodes à faible teneur (Carbonifère, fin du Cénozoïque) ainsi que des périodes présentant des valeurs fortes (Début du Paléozoïque, Trias). De manière générale, les niveaux bas correspondent à des périodes plus froides de l’histoire de la Terre. Selon cette observation, Royer *et al.* (2004) sont arrivés à la conclusion que le CO_2 est le principal forçage intervenant sur le climat puisque les périodes où les données indiquent une pression partielle de CO_2 dans l’atmosphère faible correspondent à des périodes froides de l’histoire de la Terre (Carbonifère et Cénozoïque).

Ces données sont très dispersées et il est difficile de tracer une courbe moyenne ayant un fort coefficient de corrélation. Plusieurs travaux de modélisation du cycle du carbone ont été réalisés dans le but d’évaluer cette tendance (François et Walker, 1992; Rothman,

2002; François *et al.*, 2005; Berner, 2006) mais ces travaux se corrèlent difficilement aux données compilées par Royer (2006). François *et al.* (2006) montrent que cette observation est essentiellement due aux données elles-mêmes, puisque la corrélation d'un jeu de données par rapport au reste (par exemple, le phytoplancton par rapport aux autres données) donne toujours des faibles coefficients de corrélation ($r^2 = 0 - 0,24$ pour des fenêtres de 1 Ma). Ils concluent sur la possibilité que, soit le CO_2 fluctue avec une fréquence très importante sur tout le Phanérozoïque ou, soit l'erreur faite sur les donnée est trop importante pour permettre la mise en évidence d'un signal.

L'estimation des paléoconcentrations en CO_2 dans l'atmosphère reste donc difficile malgré l'existence de nombreuses données (dont la quantité décroît avec l'âge considéré). De plus, ces données ne permettent pas de caractériser de manière précise les événements brefs (en regard du Phanérozoïque) comme par exemple les épisodes de l'Ordovicien terminal (glaciation) ou du Dévonien terminal (stockage de carbone organique).

0.3 Problématique de la thèse

0.3.1 Les processus responsables des variations de CO_2 atmosphérique

La quantité de carbone dans les système exosphérique (océan - atmosphère) est régie à long terme (de l'ordre du millions d'années) par le bilan de la quantité de carbone entrant dans ce système moins la quantité de carbone sortant. Lorsque le système est à l'équilibre, c'est-à-dire lorsque la quantité de carbone dans le système exosphérique reste constante, le carbone évacué du système est compensé par le carbone apporté au système.

A l'échelle de plusieurs millions d'années, **l'altération des silicates calciques et magnésiens** (et la précipitation de carbonates associée) ainsi que **l'enfouissement de carbone organique** constituent des puits de carbone alors que le **dégazage de CO_2** (volcanisme, métamorphisme) en provenance des réservoirs endogènes participe avec **l'oxydation du carbone organique** contenu dans les roches sur les continents (kéro-gènes) à apporter du carbone au système exosphérique compensant ainsi les puits de carbone.

L'enfouissement de carbone organique et l'altération des kéro-gène font partie du **cycle organique du carbone**. Lorsque ce cycle organique est considéré à l'équilibre, ce qui est généralement considéré dans un état stationnaire, la quantité de carbone dans le système exosphérique va dépendre du bilan entre le CO_2 dégazé des réservoirs endogènes et le CO_2 consommé lors de l'altération des silicates. Ces deux flux sont associés à deux processus

géodynamiques susceptibles de faire varier à long-terme la concentration partielle en CO_2 dans l'atmosphère :

- **Le volcanisme**, qui prend en compte le dégazage du manteau et les réaction métamorphiques, est une source principale de CO_2 sur le long-terme. Cependant lorsqu'il s'exprime par la mise en place de provinces basaltiques de grande extension (trapp) sur les continents, ce processus peut engendrer une rétroaction majeure de la consommation en CO_2 due à une intensification du flux d'altération chimique continentale (les basaltes s'altérant plus facilement que les lithologies granitiques) (Dessert *et al.*, 2001, 2003).
- **L'orogénèse** est également un processus perturbateur du cycle du carbone. En effet, la formation d'une chaîne de montagne tend à augmenter les surfaces de roches silicatées soumise à l'altération. Or, nous verrons dans ce manuscrit que l'altération des silicates est un puits de CO_2 atmosphérique. Par conséquent une orogénèse peut être à l'origine d'une diminution de la concentration atmosphérique en CO_2 et donc à l'origine d'un refroidissement. Ce processus a été décrit par Raymo *et al.* (1988) et proposé comme initiateur du refroidissement connu au Cénozoïque. De plus l'altération s'intensifiant, les apports nutritifs vers l'océan sont également augmentés pouvant engendrer une intensification des dépôts de carbone organique sur les marges océaniques contribuant également à la diminution de la concentration atmosphérique en CO_2 .

Ces processus liés au fonctionnement interne de la Terre sont donc à l'origine de mécanismes entraînant le stockage ou la libération de CO_2 ainsi soustrait ou injecté du système océan-atmosphère.

Nous verrons que deux mécanismes agissent à long terme comme des puits de carbone contribuant à diminuer la concentration atmosphérique en CO_2 :

- Le stockage de carbone organique,
- L'altération des silicates calciques et magnésiens.

Comprendre ces processus et pouvoir estimer leur évolution en fonction d'un forçage est une clé dans l'étude du climat passé ou futur. Modéliser le cycle du carbone et des éléments dont il dépend représente alors un outil indispensable dans la compréhension des bouleversements environnementaux mis en évidence au cours du Phanérozoïque.

La problématique générale de la thèse est de comprendre et caractériser les bouleversements environnementaux liés au cycle du carbone mis en évidence à diverses périodes du Phanérozoïque à l'aide de la modélisation numérique du cycle du carbone.

0.3.2 Modélisation des périodes de perturbation du cycle du carbone

Les périodes considérées sont l'**Ordovicien terminal** marqué par une des cinq crises biologiques majeures du Phanérozoïque (Raup et Sepkoski, 1982) et le **Dévonien terminal**, et plus précisément la limite Frasnien-Famennien, caractérisé également par une autre de ces cinq grandes périodes d'extinctions massives (Raup et Sepkoski, 1982) mais aussi par la mise en place des premiers reliefs associés à la chaîne Varisque (Averbuch *et al.*, 2005). Le **Miocène Moyen** a également fait l'objet d'une étude dans le but d'étudier l'impact d'un stockage de carbone organique d'origine continentale.

Le modèle, basé sur les travaux de l'équipe de modélisation des cycles biogéochimiques de l'université de Liège dans le but de modéliser la mise en place de trapp (Grard *et al.*, 2005) a été modifié de manière à répondre également à la problématique de l'impact d'une orogénèse sur le climat. Deux points ont ainsi fait l'objet d'une attention particulière :

1. Le **couplage** entre érosion mécanique induite par le soulèvement continental et l'altération chimique,
2. L'impact de l'érosion sur les flux de nutriments exportés vers les bassins et au final sur le **stockage de carbone organique** dans ces bassins.

En effet, l'intensification de l'érosion mécanique et de l'altération chimique entraîne une augmentation des apports en phosphore apportés par les rivières aux l'océan. L'augmentation des apports en phosphore stimule alors la productivité de surface, ce qui peut mener à une augmentation des dépôts de carbone organique dans les sédiments. Ce processus est également un puits de CO_2 atmosphérique puisqu'il fait passer du carbone dissous dans l'océan sous forme carbone organique piégé dans les sédiments et, en partie au moins, dans les roches.

Afin de simuler au mieux ce phénomène, des modifications ont été apportées à la version initiale du modèle (Grard *et al.*, 2005) :

- Un coefficient relatif à l'**érosion mécanique** a été ajouté aux lois d'altération. Ce coefficient a été **régionalisé** (dépendant de la latitude) et dépendant du flux clastique.

- la **configuration océanique** a été revue.
- Le **cycle de l'oxygène** a été couplé au cycle du carbone pour permettre le développement de conditions suboxiques dans les bassins océaniques, contribuant ainsi à un stockage accru de carbone dans les sédiments.

,

0.4 Organisation du mémoire

Le mémoire s'organise en deux parties :

- **La partie I**, concerne les généralités sur le cycle du carbone et des autres cycles biogéochimiques dans un premier chapitre, puis le modèle numérique du cycle du carbone construit pendant la thèse dans un second chapitre.

La première partie présente donc les éléments nécessaires sur lesquels reposent la construction du modèle et l'interprétation des résultats :

- Le chapitre 1 '**Le cycle du carbone à l'échelle des temps géologiques**' consiste en une présentation des différents cycles (carbone, alcalinité, oxygène phosphore) ainsi qu'en une description de l'équilibre à long terme du cycle du carbone. Une partie décrit le rôle de l'altération des silicates dans ce cycle.
- Le chapitre 2 '**Le modèle géochimique du cycle du carbone : Cmulti-box**' est une description de l'architecture du modèle numérique reprenant les principales équations nécessaires aux calculs des flux.
- **La partie II**, présente les résultats obtenus pour les trois périodes étudiées pendant le thèse (Miocène Moyen, Ordovicien terminal et Dévonien terminal).
 - Le chapitre 3 '**Modélisation numérique au Miocène Moyen**' présente les travaux effectués sur cette même période et publiés dans la revue *Paleogeography* par Diester-Haass *et al.* (2009). Cet article est inséré à la fin de ce même chapitre
 - Le chapitre 4 '**Perturbation au cours de l'Ordovicien, l'hypothèse volcanique**' présente l'impact de la mise en place d'un trap basaltique au cours de l'Ordovicien terminal, cette hypothèse appuyée des résultats de modélisation présentés dans ce même chapitre on été soumis dans un volume spécial

de la revue *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* ; c'est pourquoi une partie de ce chapitre est rédigée en anglais.

- Le chapitre 5 '**Modélisation au Dévonien Supérieur, impact d'un orogénèse sur le climat**' présente l'impact de l'orogénèse Eovarisque sur le climat du Dévonien Supérieur et notamment au niveau de la limite Frasnien-Famennien.

Le mémoire sera terminé par une conclusion générale qui reprendra les principaux résultats et tentera d'apporter des réponses quant aux perturbations du cycle du carbone étudiées ainsi qu'aux processus généraux régissant le cycle du carbone.

Première partie

Le cycle du carbone et le modèle numérique

Chapitre 1

Le cycle du carbone à l'échelle des temps géologiques

1.1 Le carbone

Le carbone se répartit sur Terre dans différents réservoirs qui sont l'atmosphère, l'océan, les carbonates, la matière organique fossile, la biosphère marine, la biosphère continentale et le manteau. Des flux permettent de redistribuer le carbone dans ces réservoirs. Par exemple, le volcanisme continental est un flux qui transfère du carbone du manteau vers l'atmosphère. Autre exemple de flux, l'altération des carbonates continentaux apporte du carbone au réservoir océanique.

Ces flux sont dits long-terme ou court-terme en fonction de leur temps caractéristique, c'est-à-dire le rapport de la quantité d'élément dans le réservoir sur la valeur du flux. De cette façon, le dégazage du manteau est un flux long-terme alors que le dégazage de l'océan est un flux court-terme.

Le fait de parler de cycle pour le carbone (ou pour d'autres éléments) sous-entend que ce dernier effectue une sorte de navette entre les réservoirs. Par exemple, un atome de carbone contenu dans le réservoir atmosphérique peut se retrouver après un temps donné dans le manteau et retourner par la suite dans l'atmosphère. En connaissant les particularités des différents réservoirs de carbone ainsi que les flux, il est possible de déterminer l'évolution de la quantité de carbone de ces réservoirs au cours du temps, et donc de retracer, entre autres, l'évolution de la quantité de carbone dans l'atmosphère.

1.1.1 Notion de temps de résidence

Chaque réservoir de carbone voit un ou plusieurs flux l'approvisionner en carbone ou le vider de son contenu. L'évolution de la quantité de carbone Q_r du réservoir r dépend alors du bilan de tous les flux, c'est-à-dire, la somme de flux approvisionnant le réservoir en carbone, on parle de flux entrants F_{in} , à laquelle la somme des flux vidant, on parle

de flux sortants, F_{out} est soustraite. Pour que le réservoir soit à l'équilibre, il faut que ce bilan soit nul.

La variation de la quantité de carbone (ou d'un autre élément) dans le réservoir r peut s'écrire de cette façon :

$$\frac{dQ_r}{dt} = \sum F_{in} - \sum F_{out} \quad (1.1)$$

Pour chaque flux, il est possible de définir un temps caractéristique τ , qui correspond au rapport de la quantité d'élément dans le réservoir r sur le flux entrant ou sortant en question :

$$\tau_{in} = \frac{Q_r}{F_{in}} \quad (1.2)$$

$$\tau_{out} = \frac{Q_r}{F_{out}} \quad (1.3)$$

Par conséquent, s'il n'existe pas de flux entrant mais qu'un flux sortant F_{out} subsiste, le réservoir aura tendance à se vider plus ou moins rapidement selon la valeur du flux. Le temps caractéristique du flux de sortie correspond alors au temps qu'il faudra pour vider entièrement le réservoir si le flux sortant est maintenu constant. Si au contraire il n'existe pas de flux sortant mais qu'il persiste un flux entrant, le réservoir aura tendance à accumuler du carbone. Le temps caractéristique correspondra dans ce cas au temps qu'il a fallu pour remplir le réservoir jusqu'à la quantité Q . Lorsque le temps caractéristique obtenu est court, le flux est alors considéré comme un flux court-terme et inversement quand le temps caractéristique est important, le flux est défini comme long-terme.

Si les flux sortants sont connus, il est possible de déterminer le temps de résidence du réservoir. Cette valeur correspond au temps moyen de séjour d'un atome dans le réservoir. Il se calcule en faisant le rapport de la quantité de carbone du réservoir sur la somme des flux sortants :

Lorsque le système est à l'équilibre, c'est-à-dire que la quantité ne varie pas au cours du temps, le temps de résidence se confond avec le temps de renouvellement (τ_{ren}). Ce temps de renouvellement correspond au temps qu'il faudrait pour vider le réservoir de son élément (en faisant l'hypothèse que le flux sortant reste constant et ne dépend pas de la quantité d'élément dans le réservoir). Lorsque le réservoir ne possède qu'un flux sortant, alors le temps de renouvellement correspond au temps caractéristique de ce flux sortant ($\tau_{res} = \tau_{out}$).

$$\tau_{ren} = \frac{Q_r}{\sum F_{out}} \quad (1.4)$$

Les temps de renouvellement de chaque réservoir de carbone sont présentés dans le tableau 1.1.

Réservoirs de carbone	Q_r (en g)	$\sum F_{out}$ (en g/an)	temps de renouvellement (en années)
Atmosphère	715×10^{15}	145×10^{15}	5
Océan	38500×10^{15}	78×10^{15}	500
Biosphère	2300×10^{15}	60×10^{15}	40
Carbonates	50×10^{21}	$0,15 \times 10^{15}$	330×10^6
Matière organique fossile	13×10^{21}	$0,07 \times 10^{15}$	190×10^6
Manteau	4000×10^{21}	$0,08 \times 10^{15}$	50×10^9

TABLE 1.1 – Temps de résidence du carbone au sein de ses différents réservoirs. Modifié d’après Rotaru *et al.* (2006).

Ces chiffres nous permettent de distinguer deux types de réservoirs, ceux ayant des temps de résidence courts en regard des temps géologiques (de l’ordre de la dizaine ou de la centaine d’années) et ceux ayant des temps de résidence longs (million d’années ou plus). L’atmosphère, l’océan et la biosphère font partie du premier groupe, ils répondent très rapidement aux perturbations du système. Ceux du deuxième groupe ont des temps de résidence très grand, leur réaction aux perturbations est très lente, ils peuvent stocker du carbone sur de longues périodes de temps.

1.1.2 Le cycle du carbone

Le cycle du carbone à long terme peut être facilement décrit en se focalisant sur le système exosphérique. En effet, les échanges de carbone entre l’océan et l’atmosphère sont rapides, ce qui permet de considérer ces deux réservoirs à l’équilibre à l’échelle des temps géologiques. Il est alors possible d’isoler les sources et puits de carbone.

En ce qui concerne le carbone, il existe deux types de flux. Les flux de carbone inorganique et les flux de carbone organique. Les premiers se rapportent au carbone sous sa forme dissoute, gazeuse ou minérale (ion bicarbonates, ions carbonates, carbonates de calcium, dioxyde de carbone), les seconds au carbone sous sa forme organique, c’est-à-dire le carbone contenu dans la biosphère, les kérogènes ou la matière organique fossile.

Les sources de carbone

Le volcanisme ou dégazage représente une première source de carbone pour le système exosphérique (cf. Figure 1.1). Ce flux est composé de deux types de dégazages qui sont le volcanisme sous-marin des dorsales océaniques par exemple et le volcanisme continental.

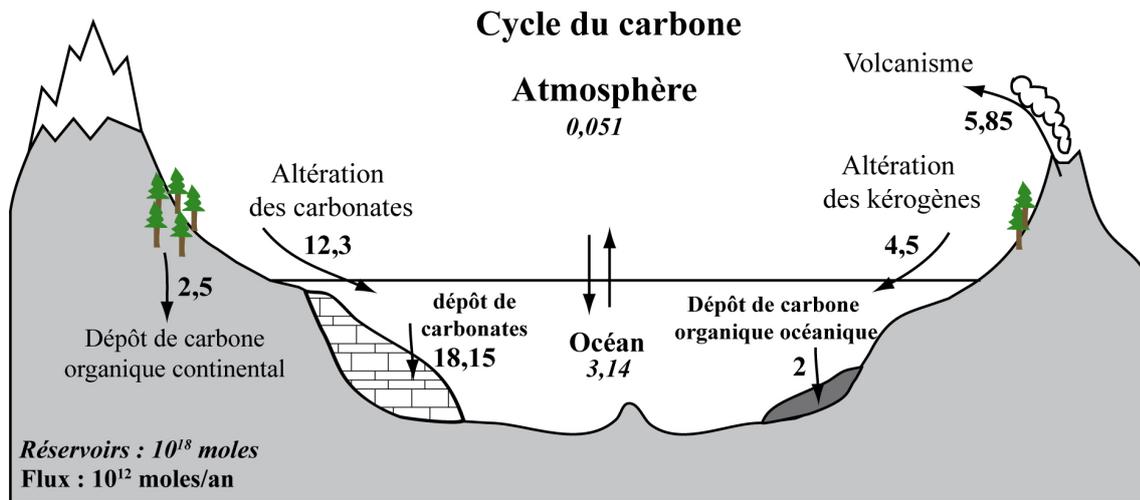
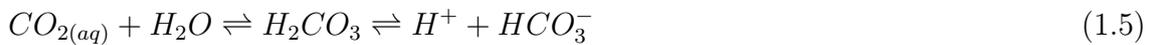
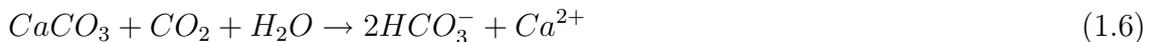


FIGURE 1.1 – Le cycle à long terme du carbone. Modifié d'après François et Walker (1992) et Gaillardet *et al.* (1999)

L'altération chimique des carbonates continentaux représente une deuxième source de carbone pour le système exosphérique (cf. Figure 1.1). Le CO_2 dissous dans les eaux de ruissellement réagit avec les molécules d'eau pour donner le l'acide carbonique H_2CO_3 qui libère des protons H^+ en se dissociant dans l'eau (cf. Equation 1.5). Le proton ainsi libéré va réagir avec les minéraux de la roche entraînant de ce fait l'altération de cette dernière.



Sous l'action de cet acide, les roches carbonatées vont se dissoudre et libérer des ions dans l'océan par l'intermédiaire des rivières. La dissolution des carbonates continentaux ($CaCO_3$) libère dans les rivières des ions Ca^{2+} ainsi que des ions bicarbonates HCO_3^- selon la réaction 1.6.



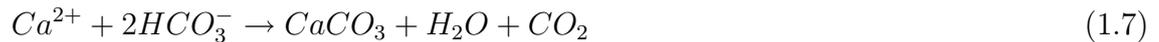
Ce taux d'altération des carbonates ($CaCO_3$) est estimé à $12,3 \times 10^{12}$ mol C/an (Gaillardet *et al.*, 1999).

L'oxydation du kérogène contenu dans les roches sédimentaires est également une source de carbone (cf. Figure 1.1). Le kérogène peut-être défini comme la fraction de matière organique solide contenue dans la roche et qui ne peut se dissoudre dans les solvants organiques usuels.

Les puits de carbone

Les puits de carbone inorganique

Le puits principal est la précipitation des carbonates de calcium et de magnésium (calcite, aragonite et dolomite). Ce processus (cf. Figure 1.1) est régi principalement par les organismes vivants qui précipitent les carbonates pour fabriquer leur coquille ou leur squelette (coraux, bivalves, foraminifères, coccolithes ...). La réaction de précipitation est la suivante :



Le milieu doit être sur-saturé en carbonate de calcium (calcite ou aragonite) pour permettre cette précipitation. L'indice de saturation vis-à-vis de la calcite ou de l'aragonite est défini par le rapport du produit des concentrations en Ca^{2+} et CO_3^{2-} sur le produit de solubilité de la calcite ou de l'aragonite respectivement :

$$\Omega_{calcite} = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]}{K_{s,calcite}} \quad \Omega_{aragonite} = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]}{K_{s,aragonite}} \quad (1.8)$$

Lorsque ce rapport est égal à 1, le milieu est saturé, il devient sur-saturé lorsque $\Omega > 1$. Dans ce cas, la précipitation de carbonate est alors possible. En revanche, lorsque $\Omega < 1$, c'est-à-dire lorsque le milieu devient sous-saturé, la précipitation devient impossible et les carbonates s'ils sont présents, se dissolvent.

Dans les océans, l'indice de saturation varie en fonction de la profondeur. On appelle lysocline la profondeur à laquelle $\Omega = 1$, c'est-à-dire, la profondeur en-dessous de laquelle le milieu devient sous-saturé. Concernant la calcite, la lysocline peut atteindre 4300m dans l'océan Atlantique ou 3000m dans l'océan Pacifique. Les carbonates seront donc plus facilement préservés à des profondeurs inférieures à cette limite.

En théorie, il est donc impossible de déposer des carbonates sous la lysocline, mais dans l'océan ce n'est pas tout à fait le cas. En effet, la préservation est possible jusqu'à la profondeur de compensation de la calcite (Calcite Compensation Depth, CCD), qui correspond à la profondeur au delà de laquelle la totalité des particules carbonatées venant de la surface sont dissoutes. Entre la lysocline et la CCD, le flux particulaire compense la dissolution et les carbonates se déposent. L'épaisseur de cette zone de transition dépend du flux particulaire et donc de la productivité en surface. Plus la productivité sera importante, plus cette zone sera importante et inversement.

Le flux actuel de dépôt est estimé à $18,15 \times 10^{12}$ mol C/an (Gaillardet *et al.*, 1999).

Les puits de carbone organique

Ch 1. Le cycle à long terme du carbone

Le carbone entre dans la composition des molécules du vivant synthétisées principalement par les organismes autotrophes à partir du CO_2 et des photons lors de la réaction de photosynthèse. Lorsque les organismes meurent, ils deviennent une source de matière organique dont une faible proportion, variable en fonction des conditions physico-chimiques, pourra être stockée dans les sédiments représentant ainsi un puits de carbone.

La matière organique continentale constitue une première source de carbone organique, les débris de végétaux ne sont quasiment pas préservés sur place sauf dans des sites exceptionnels comme les tourbières. Le transport par les rivières vers les lacs ou l'océan va permettre de préserver cette matière organique dans les sédiments. La matière organique océanique est une deuxième source de carbone organique provenant des organismes marins phytoplanctoniques. Pour le milieu continental comme pour le milieu océanique, la quantité de carbone inorganique incorporée chaque année sous forme de carbone organique est appelée productivité primaire nette (PPN). La PPN est principalement contrôlée par la concentration en nutriments dans le milieu et par la pénétration des rayons solaires, limitant celle-ci aux 200 premiers mètres de l'océan (maximum). Les zones de forte productivité sont donc concentrées dans les zones épicontinentales et dans les zones de forts upwellings localisées au niveau de l'équateur (cf. Figure 1.2).

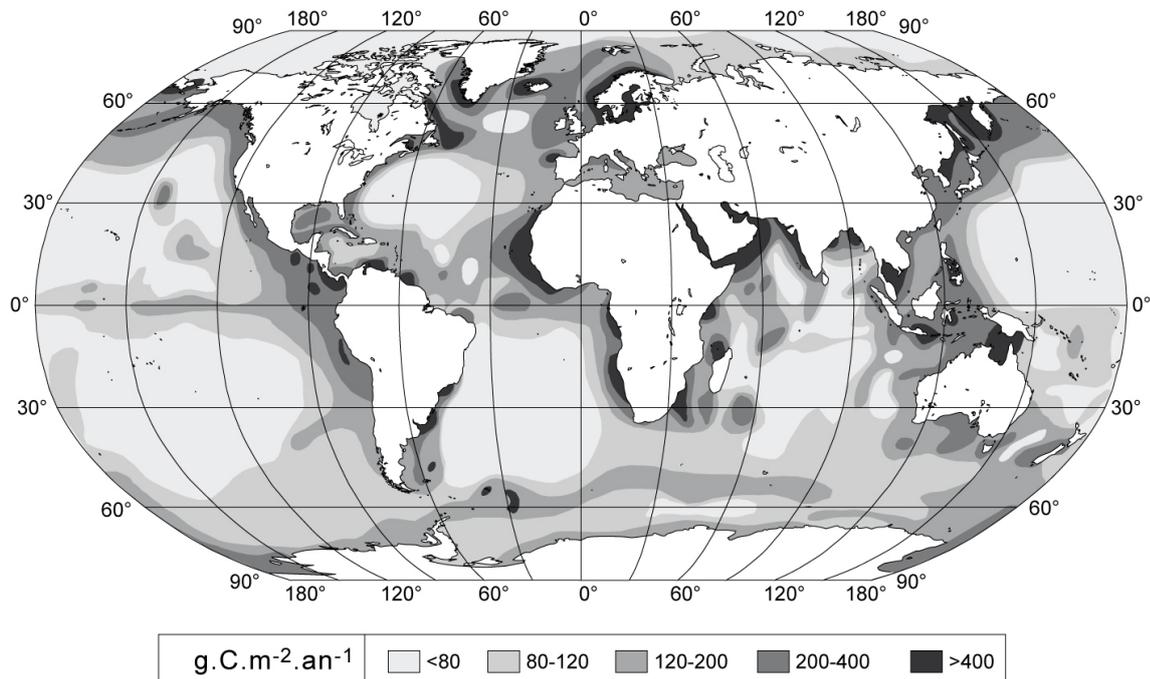


FIGURE 1.2 – Distribution de la productivité primaire nette autour du globe en gramme de carbone par unité de surface et par an. D'après Baudin *et al.* (2007)

Lors du transport vertical dans l'océan, la matière organique (MO) issue de la PPN océanique va être en partie oxydée selon les conditions redox de la colonne d'eau. Seule

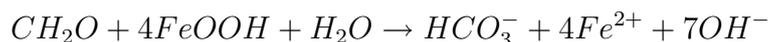
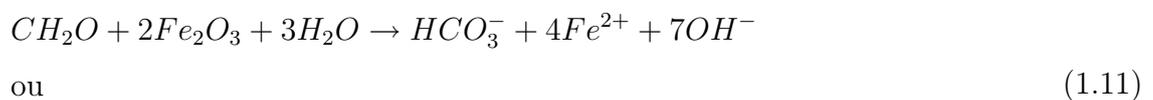
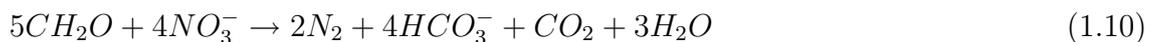
une fraction de cette PPN, appelée productivité exportée (PE), ne sera pas dégradée et sortira de la zone photique. Plus la PPN sera importante, plus la PE sera grande.

Avant d'atteindre le sédiment, la MO va encore être dégradée. On parle alors de reminéralisation de la MO puisque le carbone organique est oxydé en carbone minéral. Plus le temps passé dans la colonne d'eau est grand, plus la reminéralisation sera importante. Cette dégradation se produit généralement en milieu aérobie par l'intermédiaire de bactéries qui ont besoin de l'oxygène dissous pour dégrader les molécules organiques (Equation 1.9).



En plus de libérer du carbone dans le système exosphérique, la dégradation de la MO va consommer de l'oxygène, diminuant ainsi la concentration en oxygène dans la thermocline et dans l'océan profond. Une fois le sédiment atteint, la matière organique ne sera pas à l'abri de nouvelles dégradations et sera soumise à la diagenèse. Tant qu'il subsiste assez d'oxygène dissous dans le milieu, ce qui est le cas en général dans les premiers centimètres du sédiment, la MO pourra être encore reminéralisée.

En l'absence d'oxygène (consommé par les bactéries aérobies), les bactéries anaérobies vivant dans les premiers mètres du sédiment vont dégrader la MO par le biais de processus consistant à réduire les nitrates NO_3^- (Equation 1.10), les oxydes de fer (cf. Equation 1.11) et les sulfates SO_4^{2-} (Equation 1.12) faisant ainsi intervenir l'oxygène lié à ces différents éléments. Ces réactions ont lieu dans cet ordre si les réactifs sont disponibles, c'est-à-dire qu'en milieu anaérobie, la réduction des nitrates est la plus efficace. Ensuite, lorsque le stock de nitrate est épuisé, les bactéries utilisent la réduction des oxydes de fer puis quand le milieu est épuisé, la sulfato-réduction.



Lorsque ces derniers oxydants sont épuisés au sein des eaux interstitielles, la dernière étape de dégradation est la méthanogenèse par l'intermédiaire des bactéries méthanogènes

dont la réaction produit du méthane (Equation 1.13).



A la suite de toutes ces étapes de reminéralisation, la quantité de MO préservée dans le sédiment est très faible par rapport à la productivité exportée. Il est même possible qu'elle soit totalement reminéralisée si les conditions le permettent. En général, moins de 1% de la productivité exportée se préserve dans le sédiment. De manière générale, la dégradation en milieu anaérobie est plus difficile qu'en milieu aérobie, donc il faut que la PE atteigne rapidement le sédiment, et qu'elle soit enfouie rapidement pour éviter une reminéralisation importante et donc améliorer la préservation.

Le flux actuel de stockage de carbone organique est difficilement déterminable, que ce soit pour les dépôts de MO terrestre ou de MO en milieu océanique. Il n'est donc pas contraint.

1.1.3 Le carbone dans le système exosphérique

Echanges gazeux et spéciation des carbonates

Dans l'océan, le carbone inorganique se présente sous quatre formes :

- Le dioxyde de carbone dissous $CO_{2(aq)}$
- L'acide carbonique H_2CO_3
- L'ion bicarbonate ou hydrogénocarbonate HCO_3^-
- L'ion carbonate CO_3^{2-}

Le $CO_{2(aq)}$ dissous dans l'eau va se transformer en acide carbonique selon l'équation suivante :



En théorie, le dioxyde de carbone dissous s'hydrate peu et l'espèce majoritaire est $CO_{2(aq)}$. Pour simplifier le raisonnement, il est possible de considérer les deux espèces non dissociées comme une espèce unique (Stumm et Morgan, 1981) :



Le flux d'échange entre l'océan et l'atmosphère est contrôlé par la différence de pression partielle de CO_2 entre l'atmosphère et la couche océanique de surface. La concentration

en $H_2CO_3^*$ est alors directement liée à la pression partielle de CO_2 atmosphérique selon une loi de Henry¹ :

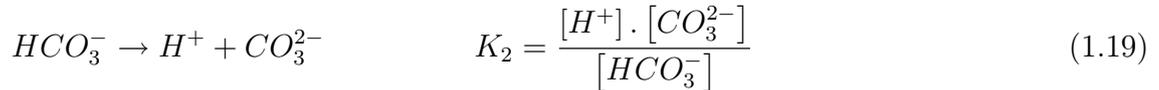
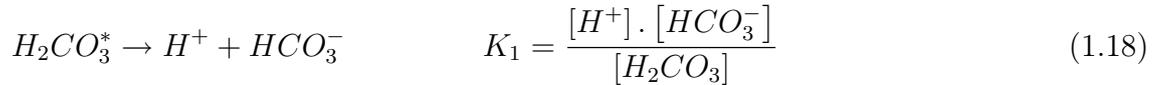
$$[H_2CO_3^*] = pCO_2^{atm} \cdot H_{CO_2} \quad (1.16)$$

Avec H_{CO_2} la constante de Henry pour une température et une salinité donnée. Cette constante peut être évaluée grâce à l'équation proposée par Weiss (1974) en fonction de la température T et de la salinité S pour une pression de 1 atmosphère :

$$\begin{aligned} \ln H_{CO_2} = & -60,2409 + \frac{9345,17}{T} + 23,3585 \ln \left(\frac{T}{100} \right) \\ & + \left[0,023517 - 0,023656 \left(\frac{T}{100} \right) + 0,0047036 \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right] \cdot S \end{aligned} \quad (1.17)$$

Cette constante s'exprime en $mol.kg_{eau}^{-1}.atm^{-1}$ et la température en Kelvin. Les équations décrites au cours de ce chapitre sont celles utilisées dans le modèle numérique, c'est pourquoi les références citées ne sont pas les plus récentes.

Dans la phase liquide, les différentes espèces de carbonates se répartissent selon les constantes d'équilibre K_1 et K_2 :



Ces constantes dépendent de la température, de la pression et de la salinité et sont valables pour une pression de 1 atmosphère, c'est-à-dire dans les conditions de surface (Millero, 1995). Elles sont exprimées en $mole.kg_{eau}^{-1}$:

$$\begin{aligned} \ln K_1 = & 2,18867 - \frac{2275,036}{T} - 1,46859 \cdot \ln T \\ & + \left(-0,138681 - \frac{9,33291}{T} \right) \cdot \sqrt{S} \\ & + 0,0726483 \cdot S - 0,00574938 \cdot \sqrt[3]{S} \end{aligned} \quad (1.20)$$

¹A température constante et à saturation, la quantité de gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz sur le liquide.

$$\begin{aligned}
 \ln K_2 &= 0,84226 - \frac{3741,1288}{T} - 1,437139.\ln T \\
 &+ \left(-0,128417 - \frac{24,41239}{T} \right) \cdot \sqrt{S} \\
 &+ 0,1195308S - 0,0091284.\sqrt[3]{S}
 \end{aligned} \tag{1.21}$$

Une correction peut être appliquée pour déterminer les constantes d'équilibre à des profondeurs plus importantes. Elle peut être déterminée à l'aide de l'équation suivante :

$$\ln \frac{K^P}{K^0} = -\frac{\Delta V}{RT} \times P + 0,5 \times \frac{\Delta K_c}{RT} \times P^2 \tag{1.22}$$

K^P est la valeur de la constante d'équilibre à la pression P , K^0 est la valeur de la constante d'équilibre à une pression de 1 atmosphère, R est la constante des gaz parfaits et P est la pression en bar. ΔV et ΔK_c sont les changements de volume et de compressibilité pour l'ionisation. Ces variables sont déterminées en fonction de la température (T) et de la salinité (S) pour les constantes K_1 et K_2 (Millero, 1979) :

$$\begin{aligned}
 (\Delta V)_{K_1} &= -(25,5 + 0,151 \times (S - 34,8) - 0,1271 \times T) \\
 (\Delta K)_{K_1} &= -10^{-3} \times (3,08 + 0,578 \times (S - 34,8) - 0,0877 \times T) \\
 (\Delta V)_{K_2} &= -(15,82 - 0,321 \times (S - 34,8) + 0,0219 \times T) \\
 (\Delta K)_{K_2} &= -10^{-3} \times (-1,13 + 0,314 \times (S - 34,8) + 0,1475 \times T)
 \end{aligned} \tag{1.23}$$

La concentration totale en carbone dans l'océan est donc égale à la somme des concentrations de chaque espèce présente en solution, elle se définit de la manière suivante :

$$C_t = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \tag{1.24}$$

Connaissant les constantes d'équilibre K_1 et K_2 ainsi que le pH et la concentration totale C_t , il devient possible de déterminer la concentration de chaque espèce grâce aux équations suivantes (obtenues à partir des équations 1.18, 1.19 et 1.24) :

$$[H_2CO_3^*] = \frac{C_t \cdot [H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1 \cdot [H^+] + K_1 \cdot K_2} \tag{1.25}$$

$$[HCO_3^-] = \frac{C_t \cdot K_1 \cdot [H^+]}{[H^+]^2 + K_1 \cdot [H^+] + K_1 \cdot K_2} \tag{1.26}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{C_t \cdot K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2 + K_1 \cdot [H^+] + K_1 \cdot K_2} \quad (1.27)$$

La répartition des différentes espèces carbonatées dans l'océan est donc régie par le pH principalement, mais également par la température, la pression et la salinité. A faible pH ($< 6,4$), l'espèce dominante sera l'acide carbonique. Pour des valeurs de pH supérieures à $10,4$, l'espèce majoritaire sera l'ion carbonate. Pour des valeurs de pH intermédiaires, ce qui est le cas dans l'océan où le pH peut varier de $7,5$ à $8,4$, l'espèce majoritaire est l'ion bicarbonate.

1.2 Le cycle de l'alcalinité

L'alcalinité dans l'océan est intimement liée au carbone. Par définition, c'est une mesure de la capacité d'une eau à absorber des protons pour arriver à un état de référence, c'est-à-dire, une mesure de la capacité à neutraliser un acide. Elle est mesurée en équivalents (eq.) et se calcule comme étant le nombre d'ions H^+ équivalent à l'excès d'accepteur de protons, c'est-à-dire de bases formées à partir d'acides caractérisés par un $pK_A \geq 4,5$ dans une solution de force ionique nulle (eau douce infiniment diluée) à $25^\circ C$, par rapport aux donneurs de protons, c'est-à-dire les acides caractérisés par un $pK_A < 4,5$ sous les mêmes conditions, par kilogramme d'échantillon (Dickson, 1981).

Dans l'eau de mer, les bases présentes sont les ions bicarbonates HCO_3^- , les ions carbonates CO_3^{2-} , les ions hydroxydes OH^- ainsi que d'autres bases comme les ions borates. L'alcalinité dans l'océan va donc être égale à la somme de toutes ces bases moins, évidemment, l'acidité apportée par les ion H^+ (cf. Equation 1.28).

$$A_t = [HCO_3^-] + 2 \cdot [CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] - [H^+] \quad (1.28)$$

Dans l'océan, les concentrations en H^+ et en OH^- sont très faibles car le pH se situe aux environs de 8 . Ces concentrations deviennent importantes lorsque le pH descend en dessous de 6 et monte au dessus de 10 respectivement. Dans l'océan, l'alcalinité dépend donc principalement des concentrations en bicarbonates, en carbonates et en borates. Tout comme pour le carbone, il existe un cycle de l'alcalinité (cf. Figure 1.2). La précipitation des carbonates permet d'évacuer cette alcalinité mais on ne peut pas parler ici de réservoirs puisque ce paramètre ne peut être défini qu'en milieu aqueux. Toutefois, il existe des puits et des sources.

Les sources d'alcalinité

Nous avons vu dans la partie précédente que l'altération chimique des carbonates continentaux transfère vers l'océan une mole de Ca^{2+} et deux moles de HCO_3^- (cf. Equation 1.6). Ce processus est donc une source d'alcalinité pour le système exosphérique. Ce flux est actuellement estimé à $24,6 \times 10^{12}$ eq./an (Gaillardet *et al.*, 1999).

L'altération chimique des silicates représente la seconde source d'alcalinité. En effet, ces roches s'altèrent sous l'action des protons H^+ libérés par la dissociation de l'acide carbonique H_2CO_3 dans l'eau (cf. Equation 1.18). L'altération des silicates libère, entre autres, dans les rivières des ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ et K^+ issus de l'hydrolyse des minéraux et des ions bicarbonates HCO_3^- , originaires de la dissociation de l'acide carbonique. Ce flux a été estimé par Gaillardet *et al.* (1999) à $11,7 \times 10^{12}$ eq./an.

Le flux total d'alcalinité est transmis par les rivières à l'océan, il correspond à la somme des flux des deux sources d'alcalinité. Sa valeur actuelle serait donc $36,3 \times 10^{12}$ eq./an d'après Gaillardet *et al.* (1999).

Les puits d'alcalinité

Le seul puits d'alcalinité est la précipitation des carbonates. A l'équilibre, ce flux compense totalement les sources d'alcalinité, il serait ainsi de $36,3 \times 10^{12}$ eq./an. Ce flux vaut exactement deux fois la valeur du flux de dépôt de carbone par l'intermédiaire des carbonates. Ceci s'explique par le fait qu'il faut apporter deux équivalents d'alcalinité pour précipiter une mole de carbonate (cf. Equation 2.24 p. 55).

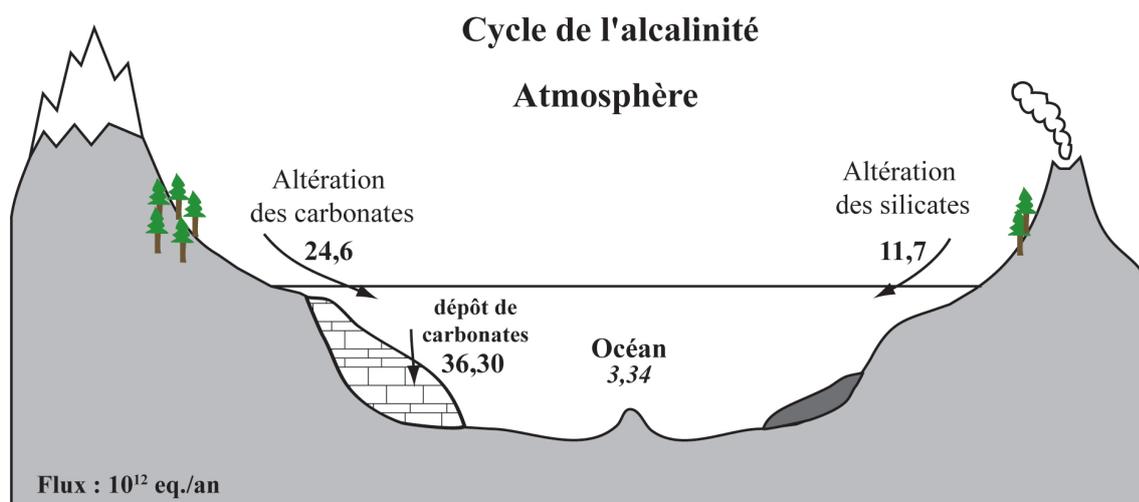


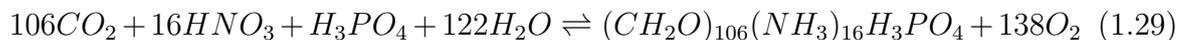
FIGURE 1.3 – Le cycle à long terme de l'alcalinité. Modifiée d'après François et Walker (1992) et Gaillardet *et al.* (1999).

1.3 Les autres cycles biogéochimiques couplés au cycles du carbone

Les flux de carbone sont dépendants d'autres éléments. Par exemple, la PPN sera sensible, entre autres, à la quantité de nutriments disponibles dans le milieu. Si celui-ci est pauvre en phosphore, elle sera limitée, et inversement. Le phosphore est donc un premier élément couplé au cycle du carbone. L'oxygène est utilisé dans les réactions d'oxydation des kérogènes continentaux et de la MO, il conditionne les dépôts de carbone organique. Le calcium et le magnésium sont eux aussi des éléments importants car ils sont les principaux constituants des carbonates. Pour contraindre correctement le cycle du carbone, il est nécessaire de le coupler à d'autres cycles géochimiques dans la mesure où ceux-ci influent sur le cycle du carbone.

1.3.1 Le cycle du phosphore

Les organismes photosynthétiques marins et notamment le phytoplancton ont besoin de nutriments et de lumière pour se développer. Les éléments nécessaires à leur développement sont principalement le phosphore P, l'azote N et le carbone, tous sous forme dissoute dans la colonne d'eau. Dans les océans, les proportions relatives de ces différents constituants sont, selon le rapport de Redfield, de 106 carbone pour 16 azote et pour 1 phosphore (cf. Equation 1.29) quelle que soit la concentration (Redfield, 1934).



Le phosphore est donc, d'après ce rapport, un élément bio-limitant, influençant considérablement la productivité marine.

Le phosphore se présente sous différentes formes :

- Le phosphate dissous PO_4^{3-} , directement utilisable par les organismes. Il est pour cela appelé phosphore réactif.
- Le phosphore particulaire
- Le phosphore organique

Les sources de phosphore

L'altération chimique continentale constitue la source principale de phosphore. Ce dernier est contenu dans les silicates (apatite), dans les carbonates, dans les phosphorites et entre dans la constitution de la matière organique fossile. Les sols, qui sont le résultat de l'altération continentale, sont, de ce fait, d'importants réservoirs de phosphore et notamment sous sa forme réactive PO_4^{3-} . La disponibilité de ce dernier est fonction de divers facteurs

tels que le type et la qualité du sol, la chimie des eaux de percolation, la température, l'activité bactérienne ainsi que le degré d'oxygénation. Le transport du phosphore par les rivières est un flux principalement particulaire, les formes dissoutes étant en très faible concentration et représentant environ 5% du phosphore total (Föllmi, 1996). Lorsque les conditions redox changent au cours du transport, le phosphore particulaire peut être amené à se dissoudre, devenant ainsi réactif et inversement.

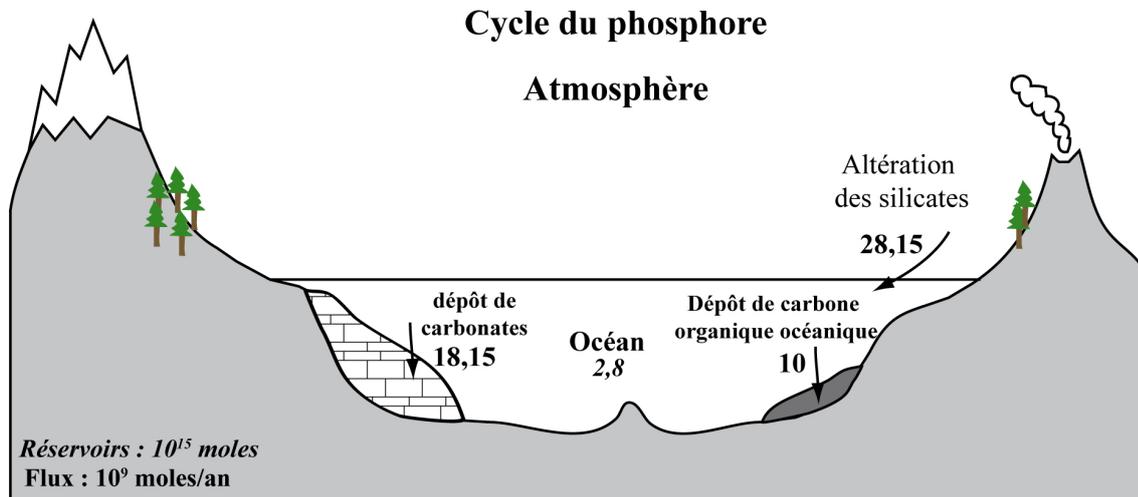


FIGURE 1.4 – Cycle à long terme du phosphore. Modifiée d'après François et Walker (1992) et Gaillardet *et al.* (1999).

Les puits de phosphore

L'enfouissement du phosphore lié à la matière organique représente un premier puits. La part de phosphore entrant dans la constitution des organismes photosynthétiques est de l'ordre du rapport de Redfield, c'est-à-dire 1 phosphore pour 106 carbone (Redfield, 1934). On peut alors définir le rapport P/C qui vaut dans ce cas 1/106. Selon Algeo et Ingall (2007), le rapport n'est pas exactement de 1/106, mais peut varier de 1/50 à 1/150 avec une moyenne à 1/117. Dans le sédiment, la MO conserve ce rapport tant qu'elle n'est pas reminéralisée. Une fois ce processus entamé, le phosphore sera libéré dans le milieu.

Son devenir va alors dépendre des conditions d'oxygénation du milieu. Si il est réducteur, c'est-à-dire qu'il est dépourvu d'oxygène (il est dit anoxique), le phosphore libéré va diffuser vers la colonne d'eau (Ingall *et al.*, 2005). Par conséquent, lorsque le milieu sera anoxique, le rapport P/C sera inférieur au rapport normal du phytoplancton. En milieu oxygéné, une grande proportion du phosphore reste dans le sédiment par l'intermédiaire de réactions d'adsorption et de complexation (Slomp *et al.*, 1996) ainsi que par le biais d'une séquestration biologique des polyphosphates par les bactéries (Davelaar, 1993; Sannigrahi et Ingall, 2005). Le rapport P/C est alors supérieur au rapport normal du phytoplancton. Le phosphore ainsi piégé dans le sédiment pourra par la suite se trans-

former en phosphore authigène (si les conditions le permettent) représentant un puits de phosphore à long terme.

Le rapport P/C est donc dépendant des conditions d'oxygénation des eaux de fond. L'évolution de ce rapport au cours du Phanérozoïque a été estimée par Algeo et Ingall (2007).

Le phosphore piégé dans les carbonates biogéniques représente un deuxième puits. Les tests des organismes phytoplanctoniques comporte une proportion de phosphore non négligeable au regard des dépôts de carbonates. Le rapport P/C est estimé à 1/1000 (Froelich *et al.*, 1982).

Pour finir les dépôts de phosphorites peuvent également constituer un troisième puits de phosphore, il ne sont pas représentés sur la Figure 1.4 car ce flux n'a pas été considéré dans les travaux de modélisation présentés dans ce manuscrit.

1.3.2 Le cycle de l'oxygène

L'oxygène est un élément important qui régit l'ensemble des réactions d'oxydation sur les continents ou dans la colonne d'eau. Il influe donc sur le cycle du carbone par l'intermédiaire de la matière organique. Il conditionne le cycle organique du carbone, c'est à dire, les flux de dépôt et d'oxydation de la matière organique.

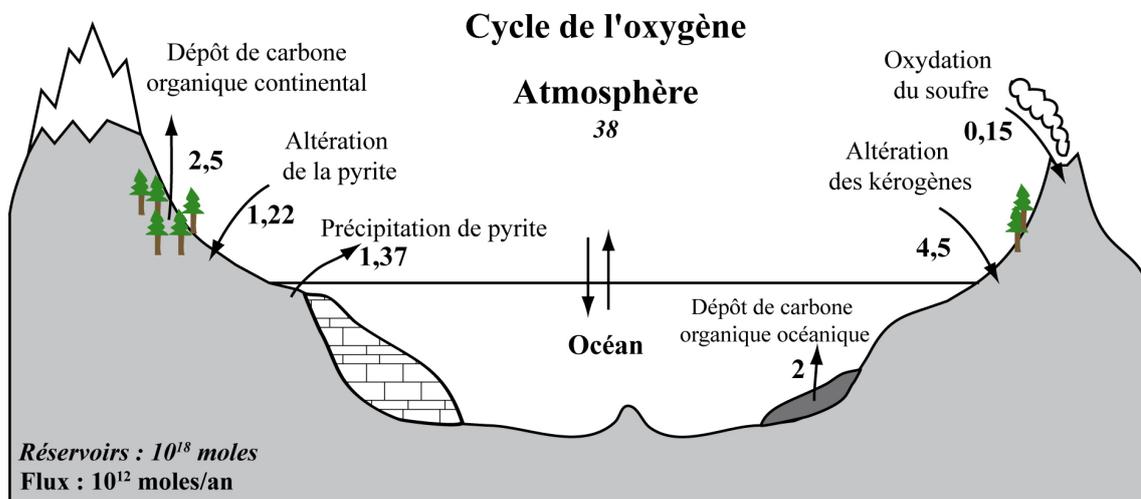


FIGURE 1.5 – Cycle à long terme de l'oxygène. Modifiée d'après François et Walker (1992) et Gaillardet *et al.* (1999).

Les sources d'oxygène

La source principale d'oxygène est indirectement la somme des dépôts de carbone organique, qu'ils soient continentaux ou océaniques. En effet, l'oxygène libéré au cours de la formation de ce carbone organique ne sera pas consommé par l'oxydation de ce dernier.

Lors de la photosynthèse, 1,3 moles de dioxygène sont produites par mole de carbone organique (Equation 1.29). L'oxydation, si elle a lieu, de cette même mole de carbone lors de son transport vertical consomme 1,3 moles d'oxygène (équation inverse de la photosynthèse selon Redfield (1934)). Le bilan est donc nul. Il en est de même si l'on considère la formule générale de la matière organique (CH_2O , hydrate de carbone), sauf que dans ce cas, le rapport molaire oxygène/carbone dans la réaction d'oxydation ou de photosynthèse est égal à 1 (cf. Equation 1.9).

Le dépôt de pyrite (FeS_2) dans l'océan est une seconde source d'oxygène. En effet, en milieu réducteur, la matière organique peut être oxydée par l'intermédiaire des bactéries sulfo-oxydantes qui réduisent les sulfates et libèrent du sulfure d'hydrogène (H_2S) dans le milieu : (cf. Equation 1.30).



Lorsque ce dernier est libéré dans la colonne d'eau, il va s'oxyder, si le milieu le permet, en présence d'oxygène :



Dans ce cas, le bilan est nul, puisque l'oxygène produit lors de la photosynthèse est utilisé dans la réaction d'oxydation du sulfure d'hydrogène. En revanche, lorsque ce dernier est utilisé lors de la précipitation de pyrite, l'oxygène produit par photosynthèse n'est pas réutilisé dans une réaction d'oxydation. Dans ce cas, la précipitation de pyrite devient alors une source d'oxygène.



Notons que cette réaction ne peut avoir lieu qu'en milieu suboxique et en présence de Fer sous sa forme oxydée (Fe^{2+}). De plus cette réaction entraîne une acidification du milieu et participe donc à la dissolution des carbonates.

Les puits d'oxygène

Le puits principal d'oxygène est l'oxydation des kérogènes. L'altération de la pyrite constitue également un puits d'oxygène. Notons que le cycle de l'oxygène est couplé au cycle du carbone mais aussi au cycle du soufre. Pour des raisons de temps, ce cycle n'a pas été intégré dans le modèle numérique. C'est pourquoi il n'a pas été décrit dans ce chapitre.

L'oxygène dans le système exosphérique

Comme pour le carbone, le flux d'échange entre l'atmosphère et l'océan de surface est proportionnel à la différence de pression partielle d' O_2 entre la couche de surface et l'atmosphère. En revanche, l' O_2 ne forme pas d'acide ou d'autres espèces comme le CO_2 . La concentration en O_2 dans l'océan de surface est liée à la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère selon une loi de Henry :

$$[O_2]_s = H_{O_2} \cdot pO_2 \quad (1.33)$$

La valeur de H_{O_2} est déterminée à partir de la solubilité standard de l'oxygène dans l'eau de mer $S_{[O_2]}$ (i.e. pour une pression partielle d' O_2 dans l'atmosphère de 210000 ppmv) selon l'équation suivante :

$$H_{O_2} = \frac{S_{[O_2]}}{P_{O_2,atm}^0} \quad (1.34)$$

$S_{[O_2]}$ (en mol/m³) peut-être déterminée en fonction de la température et de la salinité selon l'équation proposée par Garcia et Gordon (1992) :

$$\begin{aligned} \ln C_o^* = & A_0 + A_1 T_s + A_2 T_s^2 + A_3 T_s^2 \\ & + A_3 T_s^3 + A_4 T_s^4 + A_5 T_s^5 \\ & + S(B_0 + B_1 T_s + B_2 T_s^2 + B_3 T_s^3) + C_0 S^2 \end{aligned} \quad (1.35)$$

$S_{[O_2]}^*$ est la solubilité standard de l'oxygène dans l'eau de mer sous une pression partielle atmosphérique de 21% d'oxygène calculée en $\mu\text{mol/kg}$. $S_{[O_2]}$ s'obtient facilement en convertissant de la manière suivante :

$$S_{[O_2]} = S_{[O_2]}^* \times 10^{-6} \times \rho_{sw} \quad (1.36)$$

Avec ρ_{sw} , la masse volumique de l'eau de mer ($\approx 1028 \text{ kg/m}^3$).

Suivant cette équation, l'oxygène se dissout en plus grande concentration dans les eaux froides que dans les eaux chaudes. En pratique, il est à saturation dans les eaux de surface consécutivement au mélange de la couche de surface (sensible aux vents).

L'oxygène est également produit lors de la photosynthèse et est consommé lors de la reminéralisation de la matière organique. Dans l'océan, les organisme photosynthétiques vivent dans les eaux de surface, principalement dans la zone photique (zone dans laquelle pénètre au moins 1% de la lumière). C'est donc dans cette zone que l'oxygène est produit. Sa concentration diminue en profondeur en raison de la dégradation de la matière organique jusqu'à atteindre une valeur minimale dans les couches les plus profondes

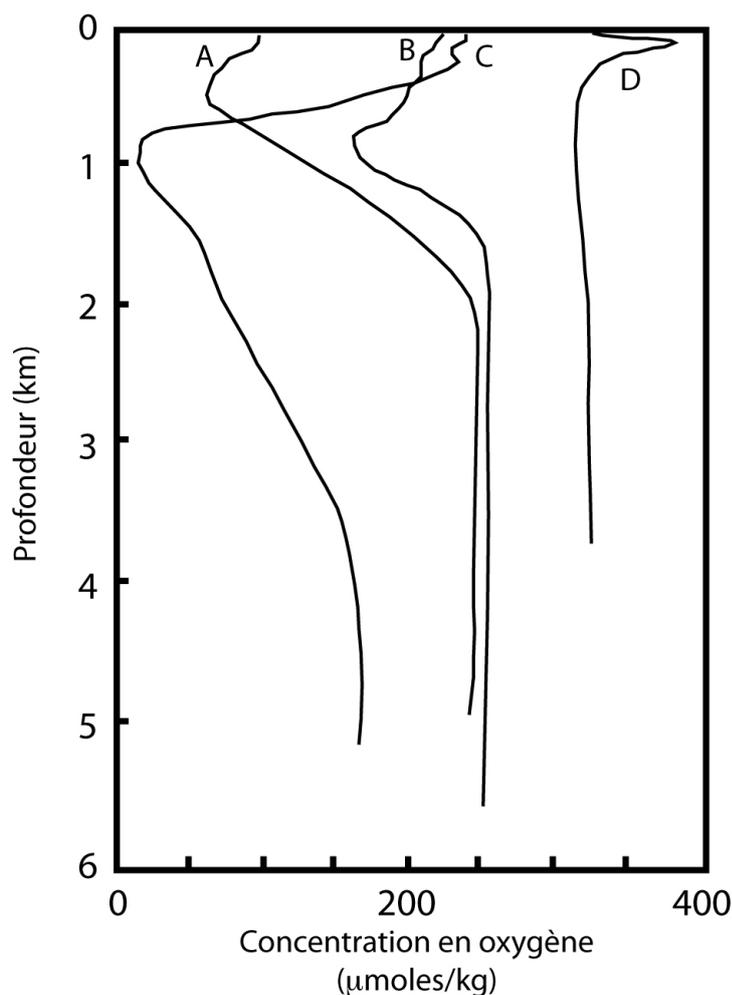


FIGURE 1.6 – Evolution de la concentration en oxygène dissous (en μmol d'oxygène par kilogramme d'eau de mer) en fonction de la profondeur à différentes localités : (A) océan Atlantique Est tropical ($10^{\circ}59'N$, $20^{\circ}32'W$), (B) océan Atlantique Ouest tropical ($31^{\circ}48'N$, $50^{\circ}46'W$), (C) océan Pacifique Nord central ($31^{\circ}22'N$, $150^{\circ}02'W$), (D) Norvège-Groenland ($74^{\circ}55'N$, $1^{\circ}07'W$). Données provenant des croisières GEOSECS 1972-3. Modifié d'après Bigg (2003).

(cf. Figure 1.6). L'évolution de la concentration en oxygène dans l'eau de mer en fonction de la profondeur va donc dépendre principalement de la productivité en surface mais aussi de la saturabilité des eaux en oxygène (dépendant de la température et de la salinité).

En effet, la concentrations en oxygène dans les premiers 1000m de la mer de Norvège (75° de latitude Nord) est plus importante que dans les océans Atlantique ($31^{\circ}N$ et $10^{\circ}N$) ou Pacifique ($31^{\circ}N$). Cette observation s'explique par des différences de température : la mer de Norvège étant plus froide, la solubilité de l'oxygène dans ses eaux est plus importante. Une zone à minimum d'oxygène est visible sur les courbes A, B et C, c'est-à-dire dans l'océan Pacifique et dans l'océan Atlantique. La profondeur de cette zone est fonction de la productivité en surface. Elle correspond à un maximum de consommation d'oxygène lié à la reminéralisation de la matière organique.

1.4 Altération chimique continentale, cycle du carbone et climat

Sous l'effet du climat et des contraintes géodynamiques, les roches à la surface de la Terre vont se fracturer, se désagréger et s'altérer, entraînant ainsi une modification de la topographie et du relief. Ce processus, qui opère en surface et à faible profondeur, peut être différencié en deux types :

- L'érosion mécanique est un phénomène qui mène à la fracturation de la roche. Elle est liée à des processus mécaniques, par exemple, la cryoclastie² ou la thermoclastie³. Elle est aussi influencée par l'action de l'eau (courants, marée, glaciers. . .) ou du vent (abrasion). A l'échelle des temps géologiques, l'érosion mécanique est contrôlée principalement par la mise en place des chaînes de montagnes et par le climat.
- L'altération chimique est responsable de la dissolution des minéraux qui composent la roche sous l'action des eaux de ruissellement plus ou moins chargées en CO_2 dissous. Dans la suite de ce manuscrit, nous verrons qu'à l'échelle des temps géologiques, ce processus joue un rôle important dans la régulation du climat.

1.4.1 L'altération chimique continentale

Nous avons vu précédemment que l'altération des silicates et des carbonates est une source d'alcalinité pour le système exosphérique. Nous allons maintenant nous intéresser au bilan de l'altération continentale et des dépôts de carbonates.

Les carbonates continentaux sont une source de carbone et d'alcalinité pour le système exosphérique. L'altération d'une mole de $CaCO_3$ transfère 2 équivalents d'alcalinité, 2 moles d'ions bicarbonates et une mole de calcium vers l'océan (cf. Equation 1.6 p. 18). Parmi les deux atomes de carbone contenus dans les ions bicarbonates, l'un provient du carbonate altéré et l'autre du système exosphérique, c'est-à-dire du CO_2 dissous. L'altération des carbonates continentaux est donc un puits de CO_2 .

Le temps de résidence de l'alcalinité (ion carbonate ou bicarbonate) dans l'océan est très faible en regard des temps géologiques, elle ne s'accumule pas dans l'océan. Elle est alors évacuée par l'intermédiaire du dépôt de carbonates (cf. Equation 2.24 p 55). Lors de la précipitation, une mole de CO_2 est produite, faisant ainsi du dépôt de carbonates une source de CO_2 pour le système exosphérique.

²L'eau contenue dans les fissures voit son volume augmenter en gelant et fait éclater la roche.

³Phénomène de dilatation-rétractation de la roche sous l'effet de fortes amplitudes journalières de température.

L'intervalle de temps entre l'altération d'une mole de carbone sous forme carbonate et son dépôt est du même ordre de grandeur que le temps de résidence d'un atome de carbone dans le système exosphérique, c'est-à-dire environ 100 000 ans (cf. Tableau 1.1 p. 17). Le bilan de l'altération et de la précipitation des carbonates est donc nul puisque la quantité de CO_2 consommée par altération est égale à la quantité de CO_2 libérée lors du dépôt. La résultante de ces processus n'a donc aucun effet sur la concentration en CO_2 dans l'atmosphère et n'influence donc pas le climat à l'échelle des temps géologiques.

A la différence de celle des carbonates, l'altération des silicates n'est pas une source de carbone pour le système exosphérique, mais uniquement une source d'alcalinité (les silicates ne représentant pas un réservoir de carbone). De manière générale, l'altération d'une mole de silicate produit 2 équivalents d'alcalinité (par mole d'ions Ca^{2+} ou Mg^{2+} produits) sous forme de 2 moles d'ions bicarbonates. Le carbone contenu dans ces ions provient uniquement du système exosphérique. L'altération des silicates consomme donc deux moles de CO_2 comme le montre l'équation schématique suivante en considérant un silicate calcique à formule simplifiée :



Comme dans le cas de l'altération des carbonates, l'alcalinité ne va pas s'accumuler dans l'océan et va être évacuée lors de la précipitation des carbonates. Les deux moles d'ion bicarbonate libérées par altération des silicates vont donc devenir les réactifs de la réaction de précipitation des carbonates dont les produits sont une mole de carbonate et une mole de CO_2 (cf. Equation 2.24 p. 55). Le bilan de l'altération d'une mole de silicate et de la précipitation d'une mole de carbonate en regard du CO_2 n'est donc pas nul : une mole de CO_2 originaire du système exosphérique est consommée. Cette mole de CO_2 est transférée du réservoir atmosphérique vers les carbonates selon la réaction de Urey (cf. Equation 1.38).



L'altération chimique des silicates tend donc à diminuer la concentration en CO_2 du système exosphérique, et donc à diminuer l'effet de serre et donc à refroidir la Terre. Par rapport à l'Océan, l'atmosphère est un petit réservoir de carbone et donc la moindre modification de la quantité de carbone dans le système exosphérique aura un impact important sur la quantité de carbone dans l'atmosphère (puisque les réservoirs du système exosphérique sont à l'équilibre à l'échelle des temps géologiques) et donc sur le climat.

1.4.2 Equilibre à long terme des cycles du carbone et de l'alcalinité

Nous venons de voir que l'altération des silicates constitue un puits de CO_2 soustrait vis-à-vis du système exosphérique. Pour que le système soit à l'équilibre, il est nécessaire de compenser ce flux par un apport de carbone. Le volcanisme permet donc de compenser en partie ou totalement le flux de consommation du CO_2 lié à l'altération des silicates. Le bilan des flux de carbone pour le système exosphérique peut s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{dQ_{oc/atm}}{dt} = f_{vol} + f_{carw} - f_{card} + (f_{orgw} - f_{orgd}) \quad (1.39)$$

avec :

- f_{carw} : Flux de carbone lié à l'altération des carbonates.
- f_{orgw} : Flux de carbone lié à l'altération des kérogènes.
- f_{orgd} : Flux de carbone lié au dépôt de carbone organique.
- f_{card} : Flux de carbone lié au dépôt des carbonates.
- f_{vol} : Flux de carbone lié au volcanisme global (sous-marin et continental).

Le bilan de l'alcalinité peut être mis en équation de la même façon :

$$\frac{dA_{oc/atm}}{dt} = 2 \cdot f_{silw} + 2 \cdot f_{carw} - 2 \cdot f_{card} \quad (1.40)$$

avec :

- $2 \cdot f_{silw}$: Flux d'alcalinité lié à l'altération des silicates.
- $2 \cdot f_{carw}$: Flux d'alcalinité lié à l'altération des carbonates.
- $2 \cdot f_{card}$: Flux d'alcalinité lié au dépôt des carbonates.

Pour ce calcul, les flux f_{silw} , f_{carw} et f_{card} sont exprimés en mole de calcium ou de magnésium.

A l'échelle des temps géologiques, les cycles du carbone et de l'alcalinité tendent toujours vers un équilibre, c'est-à-dire que les flux entrants tendent à compenser les flux sortants. Si les flux entrants sont modifiés, le système va réagir en adaptant ses flux sortants pour gagner un nouvel état d'équilibre. Ceci s'explique par le fait que les flux sortants

Ch 1. Le cycle à long terme du carbone

dépendent de la quantité de carbone du réservoir. Si celui-ci est vide, aucun flux sortant ne peut exister. Ces flux sont généralement proportionnels au contenu du réservoir :

$$F_{out} = k.Q_r \quad (1.41)$$

Le temps d'adaptation du système exosphérique à un déséquilibre du cycle du carbone est relativement rapide, étant de l'ordre du temps de résidence du carbone, c'est-à-dire environ 140 000 ans. En ce qui concerne l'alcalinité, le temps de réaction est plus court car son temps de résidence n'est que de $\approx 100\,000$ ans.

Sur de grandes périodes de temps (de l'ordre du million d'années), ces deux cycles tendent vers un équilibre, vers un état stationnaire. Dans cet état, les variations de carbone et d'alcalinité en fonction du temps sont nulles :

$$\frac{dQ_{oc/atm}}{dt} = \frac{dA_{oc/atm}}{dt} = 0 \quad (1.42)$$

il est alors possible de simplifier les équations 1.39 et 1.40 :

$$f_{vol} + f_{carw} = f_{card} + (f_{orgd} - f_{orgw}) \quad \text{flux en moles de C} \quad (1.43)$$

et

$$f_{silw} + f_{carw} = f_{card} \quad \text{flux en moles de Ca et Mg} \quad (1.44)$$

En théorie, une mole de Ca ou de Mg correspond à une mole de carbonate $CaCO_3$ pour les flux f_{carw} et f_{card} . Dans le cas des silicates, une mole de Ca ou Mg correspond à une mole de silicate et donc à une mole de CO_2 consommé. Il est alors possible d'écrire :

$$f_{silw} + f_{carw} = f_{card} \quad \text{flux en moles de C} \quad (1.45)$$

En combinant les équations 1.43 et 1.45, on obtient l'équation nécessaire pour un état stationnaire à long terme du système exosphérique :

$$f_{vol} = f_{silw} + (f_{orgd} - f_{orgw}) \quad (1.46)$$

Dans ce cas, les sources de CO_2 (f_{vol} et f_{orgw}) sont compensées par les puits (f_{silw} et f_{orgd}). En émettant l'hypothèse selon laquelle le cycle organique ($f_{orgd} - f_{orgw}$) est à l'équilibre (ce qui n'est pas forcément toujours le cas au regard du cycle du carbone), le flux de calcium et de magnésium lié à l'altération des silicates est équivalent au flux de carbone lié au dégazage de CO_2 . Or selon l'équation de Urey (cf. Equation 1.38 p. 34), une mole de calcium et/ou de magnésium apportée à l'océan et utilisée dans la réaction de précipitation des carbonates correspond à une mole de CO_2 consommée par altération

de ces mêmes silicates. Le flux f_{silw} peut donc être assimilé à un flux de consommation de CO_2 par altération des silicates calciques et magnésiens. Dans le cas d'un état stationnaire avec un cycle organique à l'équilibre, ce flux est égal au dégazage de CO_2 par le biais du volcanisme global.

1.4.3 Les paramètres contrôlant l'altération des silicates

L'altération des silicates dépend de plusieurs paramètres principaux qui sont la température, le ruissellement, le taux de dénudation, la lithologie et le type de végétation. Ces paramètres peuvent être interdépendants (par exemple, le ruissellement et la dénudation, la température et le ruissellement . . .) et dépendent tous d'un facteur commun : le climat. En effet, l'altération peut être intense dans les régions chaudes, humides et montagneuses et, *a contrario*, très faible dans les régions froides et arides. Avec ces nombreuses interactions, il est difficile d'évaluer simplement l'altération chimique pour en déduire une consommation de CO_2 atmosphérique.

Nous allons traiter dans cette partie l'influence de chacun de ces paramètres sur les flux d'altération, d'un point de vue tout d'abord qualitatif.

Influence du climat sur l'altération des silicates

Ruissellement et température sont deux paramètres principaux qui permettent de déterminer un climat. Ils vont donc être les principaux facteurs de contrôle de l'altération des silicates.

La température agit directement sur les réactions d'altération en les catalysant. Plus la température sera importante, plus la cinétique de réaction sera importante et donc plus l'altération sera intense. Des études expérimentales ont permis de démontrer que cette cinétique dépendrait de la température selon une loi de type Arrhenius (cf. Equation 1.47).

$$C = k.e^{\frac{-E_a}{R.T}} \quad (1.47)$$

Avec C , la vitesse de réaction, k , une constante, R , la constante des gaz parfaits (en mol/K), T , la température (en K) et E_a , l'énergie d'activation (en J/mol).

Le ruissellement (runoff en anglais) représente l'écoulement superficiel des eaux de surface, c'est ce qu'il reste des précipitations après l'évaporation et l'infiltration. On estime à $37\,000\text{km}^3/\text{an}$ le volume d'eau de ruissellement qui gagne l'océan. Sur la figure 1.7, tirée des travaux de Dessert *et al.* (2001), sont représentés les différentes rivières du monde en fonction du ruissellement et de la consommation de CO_2 par le processus d'altération des silicates.

Que ce soit pour les zones dominées par une lithologie granitique (ronds gris) ou pour celles dominées par une lithologie basaltique (carrés noirs), une relation de proportionnalité est observée entre le ruissellement et le taux de consommation de CO_2 atmosphérique. En effet, à température et lithologie équivalentes, la concentration en HCO_3^- est constante quel que soit la valeur du ruissellement.

Ainsi pour des valeurs faibles de ruissellement, la consommation de CO_2 atmosphérique est également faible, si le ruissellement augmente, la consommation de CO_2 augmente proportionnellement mais la concentration en HCO_3^- reste constante (équilibre entre dilution et intensification de l'altération). Dessert *et al.* (2001) arrivent à la conclusion selon laquelle la consommation de CO_2 atmosphérique est proportionnelle au ruissellement (cf. Equation 1.48) et que la concentration en ions HCO_3^- dépend directement de la température, comme le proposent Gaillardet *et al.* (1999).

$$f_{CO_2} = R_f \cdot [HCO_3^-] \quad (1.48)$$

Avec f_{CO_2} , le flux de consommation de CO_2 atmosphérique, R_f , le ruissellement et $[HCO_3^-]$, la concentration en ions bicarbonates.

Considérant le climat, l'expression de l'altération des silicates, ou du flux de consommation de CO_2 atmosphérique peut être réduit, en combinant les équations 1.47 et 1.48, à la forme suivante :

$$f_{CO_2} = R_f \cdot k \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad (1.49)$$

Influence de la lithologie

Les roches silicatées peuvent être regroupées sous deux types de lithologie différents en fonction de leur cinétique d'altération. En effet, Dessert *et al.* (2001) et Dessert *et al.* (2003) ont montré que les lithologies basaltiques s'altèrent plus rapidement ou facilement que les lithologies à dominante granitique. Cette tendance est mise en évidence sur la figure 1.7, les rivières drainant des lithologies basaltiques (carrés noirs) ayant des concentrations en HCO_3^- bien plus élevées que les rivières drainant des lithologies granitiques à ruissellement équivalent : indépendamment du ruissellement, les basaltes s'altèrent plus facilement que les granites. Dessert *et al.* (2003) ont estimé un flux de consommation de CO_2 atmosphérique lié à l'altération de roches basaltiques d'environ $4,08 \cdot 10^{12} mol/an$, représentant entre 30% et 35% du flux total lié à l'altération des silicates.

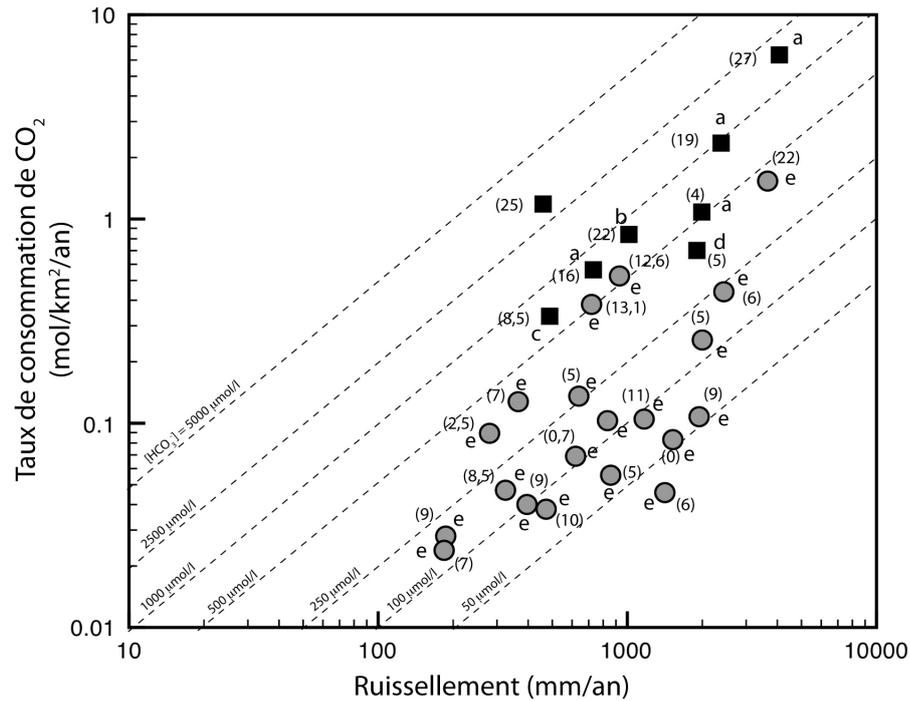


FIGURE 1.7 – Représentation graphique de différentes rivières drainant des lithologies basaltiques ou granitiques en fonction du ruissellement et de la consommation en CO_2 atmosphérique. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux températures de surface pour chaque région. Les lignes en pointillés représentent les concentrations constantes en ions bicarbonates de 50 à 5000 $\mu\text{mol/L}$. (a : Louvat (1997), b : Benedetti *et al.* (1994), c : Meybeck (1986), d : Gislason *et al.* (1996) et e : White et Blum (1994)). D'après Dessert *et al.* (2001).

Influence de l'érosion mécanique

L'érosion mécanique permet de mettre à nu de nouvelles surfaces et donc de les soumettre à l'altération chimique. Il est donc raisonnable de penser que les zones où l'érosion mécanique est importante sont également des zones où l'altération chimique est importante (pour un climat et une lithologie identique). Gaillardet *et al.* (1999) ont mis en évidence une corrélation entre ces deux processus déterminée à partir de la charge des rivières en particules en suspension. Cette corrélation est représentée sur la figure 1.8. Cette relation tend à démontrer que les régions où la dénudation est importante sont également des régions où l'altération chimique et donc la consommation de CO_2 sont importantes. Mais il apparaît que les régions montagneuses, représentant les zones où l'érosion mécanique est la plus forte, ne sont pas les régions où l'altération chimique est la plus importante. Cette contradiction peut s'expliquer en faisant appel au potentiel d'érosion des continents, c'est-à-dire la lithologie, l'induration des substrats, les changements de température ou la présence de glaciers.

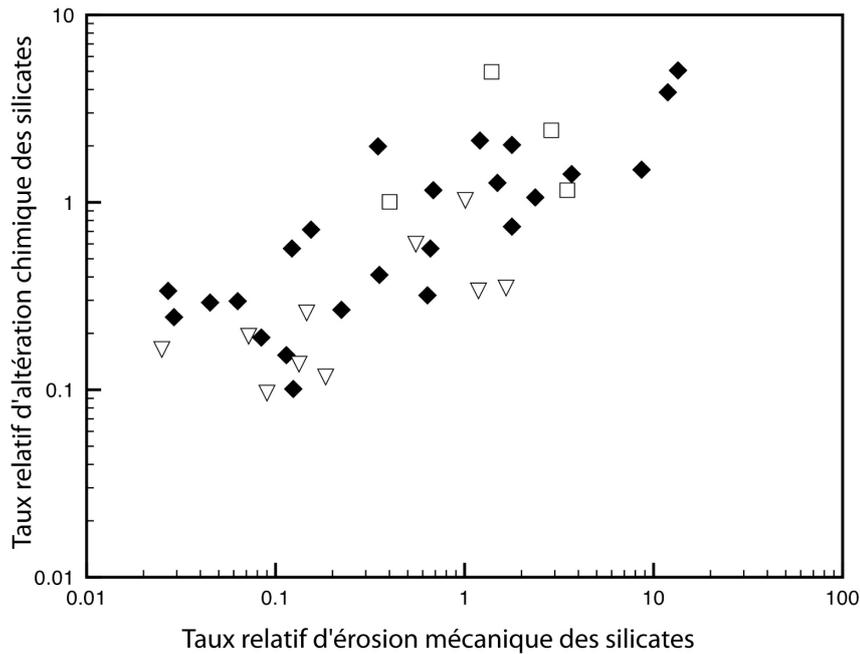


FIGURE 1.8 – Evolution du taux relatif (par rapport au fleuve Amazone) d’altération chimique par rapport au taux relatif d’érosion mécanique pour les plus grandes rivières du monde, les triangles blancs correspondent aux rivières déviant de la tendance moyenne observée entre la température et le taux relatif d’altération chimique. Les carrés blancs correspondent à des rivières drainant des lithologies basaltiques (île de la Réunion, Açores, Islande et Java) dont les valeurs sont issues des travaux de Louvat (1997). Modifié d’après Gaillardet *et al.* (1999).

Cette dépendance est également liée de manière importante à la formation des sols. En effet, lorsque le transport est important, c’est le cas lorsque le taux de dénudation est important, l’épaisseur de sol va être faible, permettant ainsi une forte altération chimique. Dans le cas contraire, si le transport est limité, l’épaisseur des sols devient très importante isolant ainsi la roche mère de tout processus d’altération. Ce dernier cas de figure est bien connu dans les régions équatoriales, et est appelé effet bouclier. Le rôle protecteur des sols est présenté sur la figure 1.9.

En 2002, Millot *et al.* ont proposé une loi reliant l’altération chimique à l’érosion mécanique. Ils se sont basés sur les concentration en particules en suspension (TSS, Total Suspended Solids) et en matière dissoute (TDS, Total dissolved Solids) de plusieurs rivières drainant différents types de bassins. Ils ont obtenu la relation suivante :

$$\text{Altération Chimique} = 0,39 \times (\text{Erosion Mécanique})^{0,66} \quad (1.50)$$

Cette relation est valable pour toutes les lithologies et tient compte implicitement de l’effet du ruissellement et de la température.

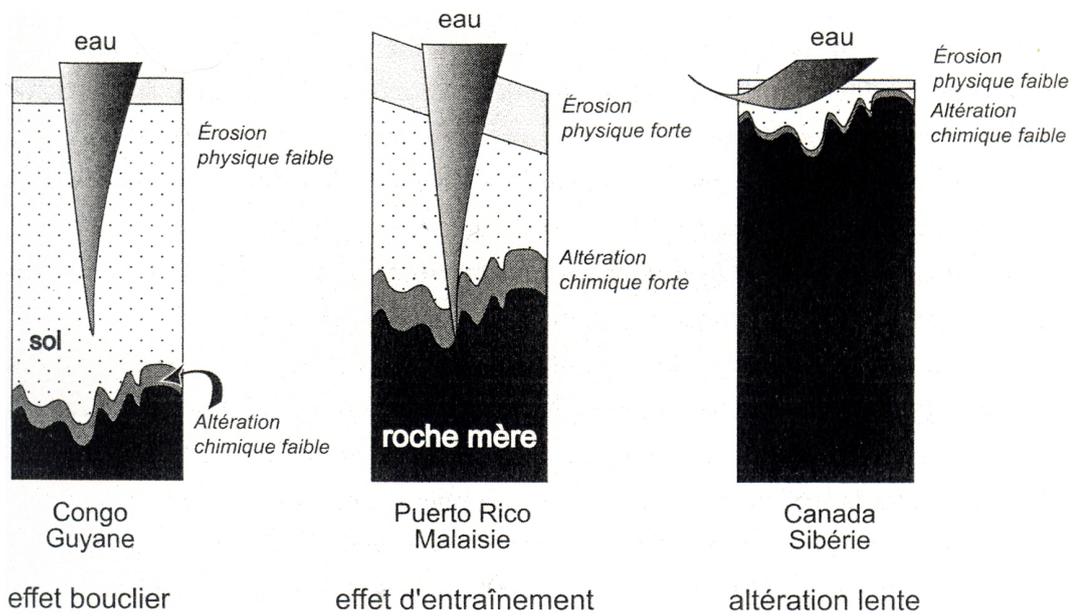


FIGURE 1.9 – Rôle des sols dans les processus d'altération. D'après Rotaru *et al.* (2006).

Chapitre 2

Le modèle géochimique du cycle du carbone : Cmultibox

Le modèle construit au cours de la thèse, nommé Cmultibox, est un modèle géochimique de boîtes. Chaque réservoir est représenté par une boîte contenant une quantité d'éléments (carbone, oxygène, phosphore...) dont la variation au cours du temps dépend des flux entrants et des flux sortants relatifs à cet élément (cf. page 16). Il prend en considération les cycles du carbone, de l'alcalinité, du phosphore et de l'oxygène. Ce modèle est une amélioration d'un modèle existant publié par Grard *et al.* (2005).

Le modèle numérique Cmultibox peut-être configuré de manière simple en choisissant le nombre de boîtes océaniques et atmosphériques, ainsi que le nombre de constituants (C, O, P avec la possibilité de considérer de nouveaux éléments comme le soufre ou le strontium). Il est couplé à un modèle climatique de bilan énergétique unidimensionnel (EBM, Energy Balance Model) construit par François et Walker (1992) permettant des temps de calcul très courts par rapport à des modèles climatiques plus complexes et dont l'application à des périodes anciennes nécessite l'apport de données dont l'exactitude reste à définir (nous traiterons de ce problème dans une prochaine partie).

Dans ce chapitre, nous nous intéressons au modèle, de sa construction à son fonctionnement. Cette partie est donc une partie technique, à savoir que ce modèle est construit sur la base du langage informatique Fortran 77. Nous n'aborderons qu'à peine la partie relative à la résolution mathématique et au solveur numérique.

2.1 Le modèle géochimique, principe et structure

2.1.1 Principe mathématique

Comme décrit dans la partie 1.1 (chapitre 1), le modèle repose sur le calcul en fonction du temps de la quantité d'un élément dans un réservoir r selon l'équation suivante :

$$\frac{dQ_r}{dt} = \sum F_{in} - \sum F_{out} \quad (2.1)$$

Avec pour rappel, F_{in} , les flux entrants et F_{out} , les flux sortants. En appliquant cette équation à un système à deux réservoirs i et j , on obtient le système d'équations différentielles suivant :

$$\begin{cases} \frac{dQ_i}{dt} = F_{j \rightarrow i} - F_{i \rightarrow j} \\ \frac{dQ_j}{dt} = F_{i \rightarrow j} - F_{j \rightarrow i} \end{cases} \quad (2.2)$$

Avec $F_{j \rightarrow i}$, le flux provenant du réservoir j entrant dans le réservoir i et inversement pour $F_{i \rightarrow j}$.

Le modèle numérique a pour but de résoudre ce système d'équations différentielles qui peut devenir très complexe à résoudre à mesure que la configuration se complexifie par ajout de réservoirs.

2.1.2 Architecture de base du modèle

Le modèle, bien qu'il soit possible de le configurer à souhait, est basé sur une architecture la plus simple possible, mais également la plus réaliste possible. Cette configuration sera utilisée pour l'étape de calibration qui sera décrite dans une prochaine partie.

L'objectif étant de l'appliquer à de relatives courtes périodes de temps (quelques millions d'années), La quantité de carbone dans les réservoirs de croûte (carbone fossile et carbonates) n'est pas calculée au cours du temps puisque le temps de résidence du carbone à l'intérieur de ces réservoirs est de l'ordre de 300 millions d'années. Ce qui équivaut à dire que la variation de la quantité de carbone dans ces réservoirs n'est pas perceptible sur de courtes périodes de temps (de l'ordre de 10 à 15 Ma). Par conséquent, seule l'évolution de la quantité de carbone (ou de tout autre élément) dans chaque réservoir du système exosphérique (océan-atmosphère) est calculée en fonction du temps.

Le modèle comprend une boîte atmosphérique, et un océan découpé en quatre boîtes (cf. Figure 2.1) :

1. une boîte océanique de surface équatoriale
2. une boîte océanique de surface polaire

3. une thermocline
4. une boîte océanique profonde

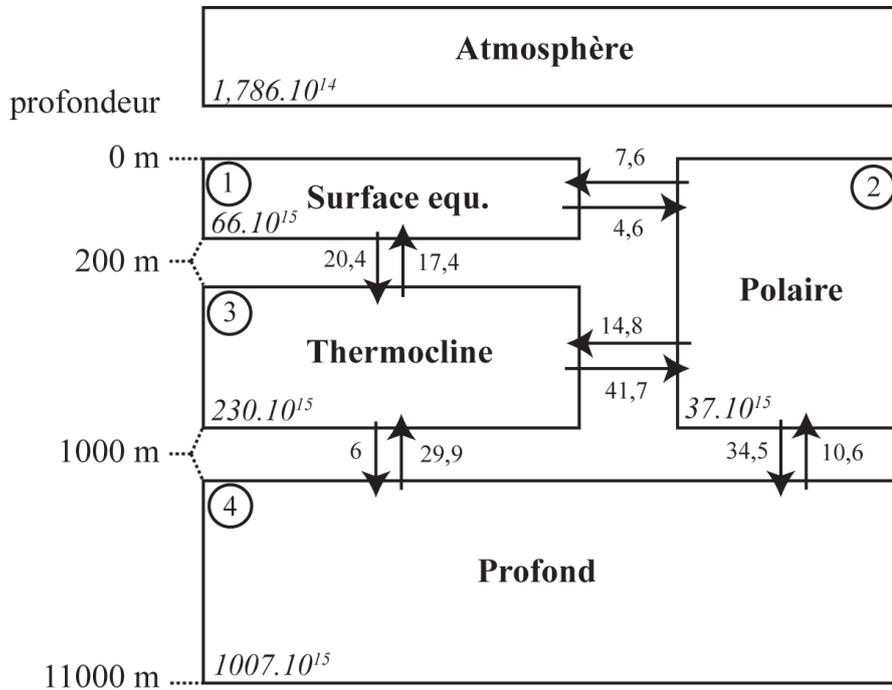


FIGURE 2.1 – Représentation schématique des différentes boîtes prises en compte dans la configuration standard du modèle numérique du cycle du carbone. Les flux d'eau entre les réservoirs océaniques sont exprimés en $10^6 m^3 \cdot s^{-1}$. Les chiffres en *italique* représentent les volumes de chacune des boîtes, il est exprimé en m^3 . Le volume de l'atmosphère est un volume effectif reliant la quantité totale d'un élément dans l'atmosphère (en mol) au rapport de mélange (ppmv) de cet élément ($q_{CO_2} = V_{atm} \cdot p_{CO_2}$)

Les échanges d'eau entre les réservoirs sont obtenus à partir des valeurs actuelles utilisées par Munhoven (1997). Chaque boîte océanique se voit attribuer un numéro qui servira à la création des matrices de connexion. Les limites supérieures et inférieures des boîtes océaniques sont fixées ainsi que leur volume (cf. Figure 2.1).

Les surfaces de dépôt sont déterminées en fonction de la profondeur grâce à une hypsométrie moyenne. La figure 2.2 présente la fraction de la surface totale de dépôt en fonction de la profondeur. Celle-ci vaut 1 à 11 km, c'est-à-dire qu'à 11 kilomètres de profondeur, le modèle disposera de toute la surface océanique comme surface de dépôt. A 1 kilomètre de profondeur cette fraction est égale à 0,1191.

Sur cette base viennent s'incrémenter les flux relatifs aux différents éléments pris en considération dans le modèle (carbone, phosphore, oxygène, alcalinité...). Ces flux peuvent être soit calculés par le modèle, soit mis en entrée. Dans le deuxième cas, le mo-

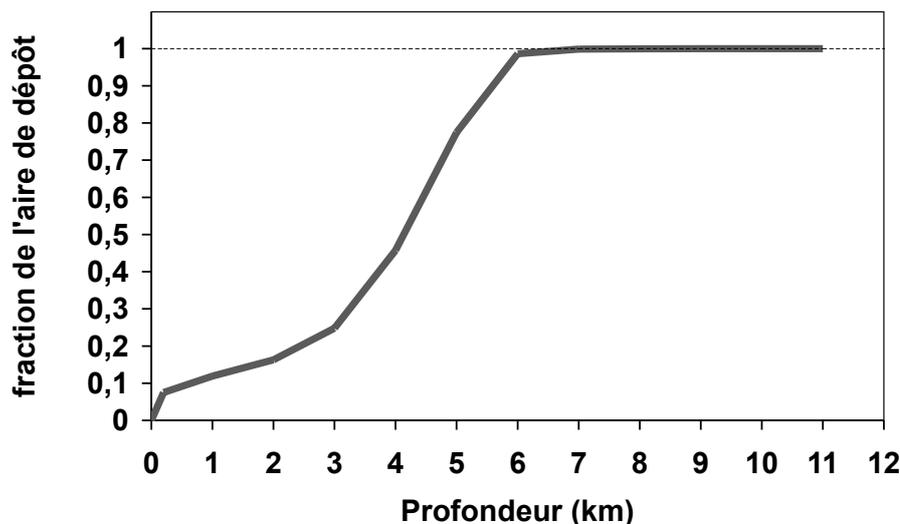


FIGURE 2.2 – Graphique représentant la fraction de dépôt en fonction de la profondeur. A 11 km de profondeur, la surface de dépôt est égale à la surface maximale de dépôt.

dèle utilise les valeurs données pour calculer l'évolution des cycles biogéochimiques.

Dans chaque boîte océanique seront calculés différents paramètres comme les flux de dépôt (organique et inorganique), le pH, l'alcalinité, les concentrations en carbone, oxygène et phosphore... Chaque boîte possède donc une équation différentielle semblable à l'équation 2.1 (page 44) par constituant. Considérant le carbone, l'oxygène, l'alcalinité et le phosphore, il faudra donc quatre équations différentielles par boîte océanique et deux par boîte atmosphérique puisque le phosphore et l'alcalinité ne sont pas des constituants de l'atmosphère.

En fonction de cette configuration de base et du nombre de constituants, le système d'équations différentielles à résoudre, à ce stade de la description, sera composé de 18 équations (2 pour l'atmosphère et 16 pour l'océan).

2.2 Le modèle climatique et son couplage

Comme certaines cinétiques considérées dans le modèle géochimique dépendent de la température et que cette température est dépendante de la quantité de carbone dans l'atmosphère (CO_2), il est nécessaire de coupler ce modèle à un modèle climatique. Sans cette étape, il n'y aurait pas de rétroactions liées au climat et donc pas de possibilité d'observer l'impact du cycle du carbone sur le climat. Il existe plusieurs types de modèles, du plus simple, EBM à 0 ou 1 dimension, au plus complexe, GCM (General Circulation Model) à 3 dimensions. Le premier prédit la température de surface en fonction de l'équilibre énergétique de la Terre, dans le cas de l'unidimensionnel, des relations simples

permettant de calculer chaque paramètre qui contribue à déterminer l'équilibre énergétique dans chaque bande de latitude. Le second type de modèle est plus complexe, il est tridimensionnel et considère l'atmosphère et l'océan, c'est-à-dire qu'il tient compte des échanges verticaux, latitudinaux et longitudinaux dans les deux systèmes. Toutefois, la distinction des GCM est délicate, certains sont qualifiés AGCM (Atmosphéric General Circulation Model) lorsque ils ne tiennent compte que de l'atmosphère ou OGCM lorsque qu'ils s'intéressent à l'océan, voire AOGCM couplant atmosphère et océan et AOVGCM avec végétation pour les plus complets. Les GCM sont donc les modèles climatiques qui se rapprochent le plus de la réalité. La résolution s'effectue sur des grilles de 2° à 5° en latitude et en longitude et le nombre de niveaux atmosphériques peut être choisi. Plus la résolution sera fine et plus le temps de simulation sera long. Les caractéristiques de ce genre de modèle sont récapitulées sur la figure 2.3.

Dans le cadre de cette thèse, un modèle de balance énergétique unidimensionnel a été utilisé. Il permet des temps de calcul relativement courts mais ne prend pas en considération le relief ni la distribution longitudinale des masses continentales. Ce modèle a été conçu par François et Walker (1992) et sera décrit dans la suite de cette partie.

2.2.1 Le modèle climatique de balance énergétique

Le modèle couplé au modèle géochimique est l'EBM de François et Walker (1992). Il permet de calculer la température moyenne annuelle de surface dans 18 bandes de latitudes (tous les 10° de latitude) en fonction de la pression partielle de CO_2 (et accessoirement de l'insolation). Le calcul se base sur le bilan dans chaque bande de latitude entre le flux solaire moyen absorbé (R^\downarrow), le flux infrarouge émis vers l'espace (R^\uparrow) et la divergence du flux de chaleur méridional ($div F_{mer}$). Le calcul de la variation de la température en fonction du temps s'écrit donc de la manière suivante :

$$C_m \frac{dT(\varphi)}{dt} = R^\uparrow(\varphi) - R^\downarrow(\varphi) - div F_{mer}(\varphi) \quad (2.3)$$

C_m est la capacité calorifique du système, T la température, φ la latitude.

Calcul du flux solaire moyen absorbé, R^\downarrow

Ce flux correspond au rayonnement solaire incident à la surface de l'atmosphère moins le flux réfléchi vers l'espace lié à l'albédo moyen. La quantité d'énergie solaire incidente dépend de la constante solaire (S_0), de la distance Terre-Soleil (R) et de l'angle solaire zénithal (Z) à l'instant considéré :

$$S = S_0 \times \left(\frac{R_0}{R} \right)^2 \times \cos Z \quad (2.4)$$

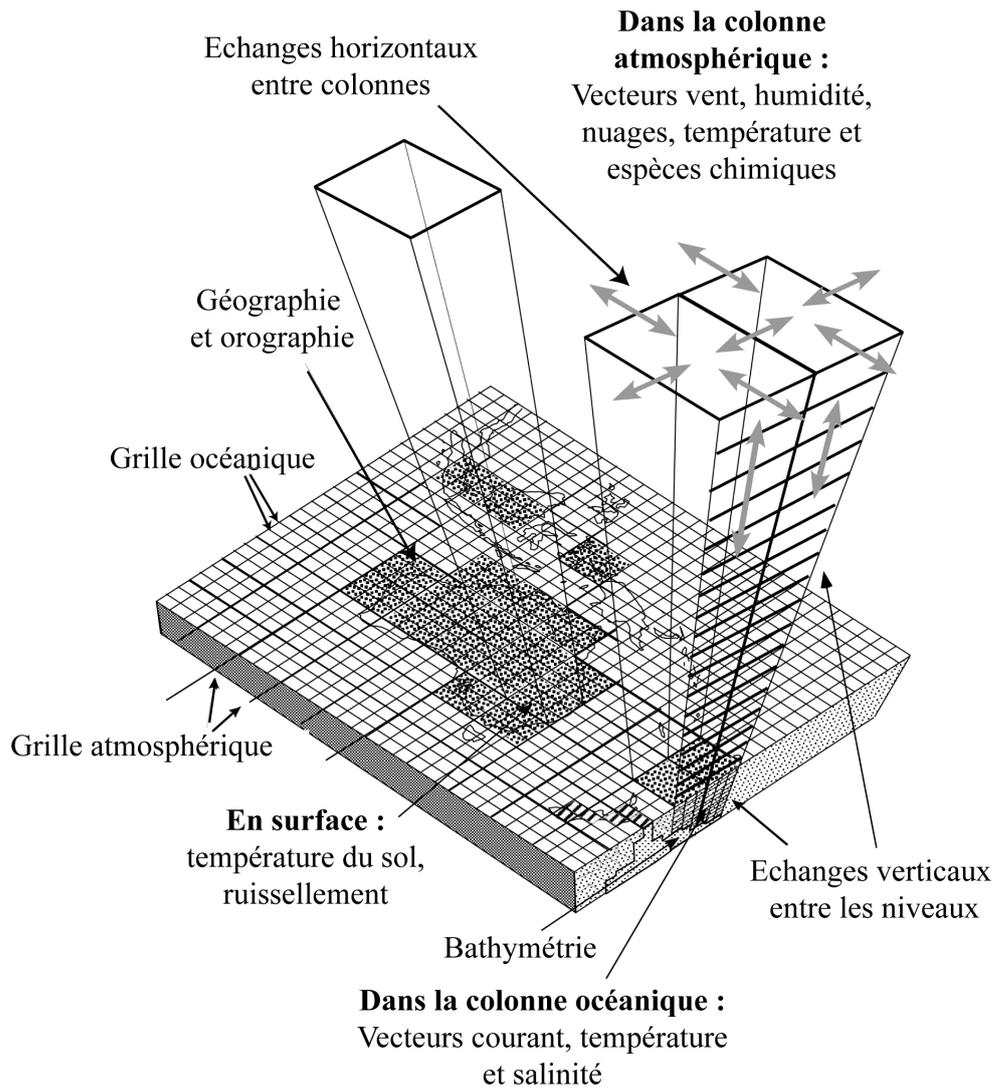


FIGURE 2.3 – Illustration des caractéristiques de base d’un modèle climatique tridimensionnel montrant la manière dont l’océan et l’atmosphère sont divisés en colonnes. Ces deux ensembles sont modélisés par un ensemble de colonnes distribuées autour de la Terre. Les résolutions des modèles atmosphériques et océaniques sont généralement différentes. Modifiée d’après McGuffie et Henderson-Sellers (2005).

R_0 est le rayon moyen de l’orbite terrestre, le cosinus de l’angle zénithal s’écrit de la manière suivante :

$$\cos Z = \sin \varphi \cdot \sin \delta + \cos \varphi \cdot \cos \delta \cdot \cos H \quad (2.5)$$

φ est la latitude du lieu, δ est la déclinaison du soleil par rapport à l’équateur céleste et H est l’angle horaire du soleil compté à partir du méridien du lieu de 0° à 360° dans le sens rétrograde. La valeur de l’angle zénithal est donc dépendante de la latitude, du jour de l’année, de l’heure de la journée, et de la déclinaison elle même dépendante de l’obliquité et de la longitude éclipstique. La valeur de l’énergie solaire reçue au sommet

de l'atmosphère par unité de surface à la latitude φ pendant un an est déterminée en intégrant suivant la méthode de Simpson.

L'albédo zonal moyen annuel (α_p) est également calculé par l'EBM de manière à déterminer l'énergie absorbée à la surface de la Terre. Il est calculé dans chaque bande de latitude de la manière suivante :

$$\alpha_p = f_c \cdot \alpha_{cy} + (1 - f_c) \cdot \alpha_{cr} \quad (2.6)$$

f_c est la fraction de ciel ouvert (absence de nuages), α_{cy} est l'albédo planétaire zonal relatif à un ciel nuageux et α_{cr} est l'albédo planétaire zonal d'un ciel clair. Ces derniers sont déterminés à partir des équations suivantes :

$$\begin{aligned} \alpha_{cy} &= \nu_{cy} \cdot (1 - A_{oz}) \cdot [r_1 \cdot S_u + (1 - r_1) \cdot S_u \cdot (1 - r_2 \cdot A_w) \cdot \alpha_{ca}] \\ \alpha_{cr} &= \nu_{cr} \cdot (1 - A_{oz}) \cdot [t_{ws} \cdot S_u + t_{ws} \cdot S_d \cdot \alpha_s^* + D \cdot (1 - r_2 \cdot A_w) \cdot \alpha_s'] \end{aligned} \quad (2.7)$$

A_{oz} représente la fraction du rayonnement absorbée par l'ozone, ν_{cy} et ν_{cr} représentent les fraction de rayonnement diffusés ou réfléchis qui ne sont pas absorbés et sont fixés à 0,95 et 0,9 respectivement. S_u et S_d sont les fractions de l'énergie incidente diffusées vers le haut et vers le bas. D est le rapport de l'intensité de la radiation directe avant et après diffusion et absorption sur des poussières, r_1 ($=0,4$) représente le rapport du rayonnement diffusé vers le haut au-dessus de la couche nuageuse à ce qui serait diffusé dans le cas d'un ciel clair, r_2 est le rapport entre le rayonnement absorbé par la vapeur d'eau au-dessus des nuages sur ce qui est absorbé dans le cas d'un ciel clair, il est estimé à 0,5. t_{ws} représente le facteur de transmission de la radiation diffusée après absorption par la vapeur d'eau. Il est fixé à 0,9. A_w est l'absorption du rayonnement solaire incident par la vapeur d'eau et déterminé par Lacis et Hansen (1974). α_s' et α_s^* représentent les albédos de surface moyennés zonalement pour la réaction incidente directe et diffuse. α_{ca} est l'albédo apparent des nuages.

Ces équations ainsi que les équations d'autres paramètres relatifs aux calculs d'albédo non présentées ici sont décrites dans la thèse de Goddérís (1997).

Calcul du flux infrarouge émis vers l'espace, R^\uparrow

Le flux infrarouge émis vers l'espace est paramétrisé en fonction de la température annuelle moyenne de surface, de la fraction de ciel couvert par des nuages et de la pression partielle de CO_2 selon l'équation suivante :

$$F_i^{IR} = A + BT_i - (C + DT_i) \cdot f_i^{cloud} \quad (2.8)$$

Avec

$$\begin{aligned}
 A &= a_1 + a_2 \ln \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2}^0} \right) \\
 B &= b_1 + b_2 \ln \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2}^0} \right)
 \end{aligned}
 \tag{2.9}$$

$P_{CO_2}^0$ est la pression partielle actuelle de CO_2 . Lorsque P_{CO_2} devient inférieur à $P_{CO_2}^0$, les équations précédentes donnent des résultats aberrants. François et Walker (1992) ont alors extrapolé les équations pour les calculs de A et B de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
 A &= a_1 + a_2 \left[\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2}^0} \right) - 1 \right] \\
 B &= b_1 + b_2 \left[\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2}^0} \right) - 1 \right]
 \end{aligned}
 \tag{2.10}$$

Les valeurs de a_1 , b_1 , C et D, présentées dans le tableau 2.1, sont ajustées suivant la méthode des moindres carrés de manière à reproduire la variation actuelle du flux infrarouge émis dans chaque bande de latitude déterminé par Stephens *et al.* (1981).

Variables	Valeurs obtenues
a_1	243,39 W/m ²
a_2	-4,48 W/m ²
b_1	2,07 W/m ²
b_2	-0,0514 W/m ²
C	54,13 W/m ²
D	0,58 W/m ²

TABLE 2.1 – Valeurs des variables utilisées dans le calcul du flux infrarouge émis vers l’espace du modèle EBM de François et Walker (1992).

Calcul du flux de chaleur méridional, F_{mer}

Ce flux est divisé en plusieurs transferts de chaleur :

- Transfert de chaleur latente vers l’atmosphère, proportionnel à l’humidité absolue en latitude
- Transfert de chaleur sensible vers l’atmosphère, proportionnel au gradient de température
- Transfert de chaleur sensible vers l’océan, proportionnel au gradient de température et à la fraction d’océan

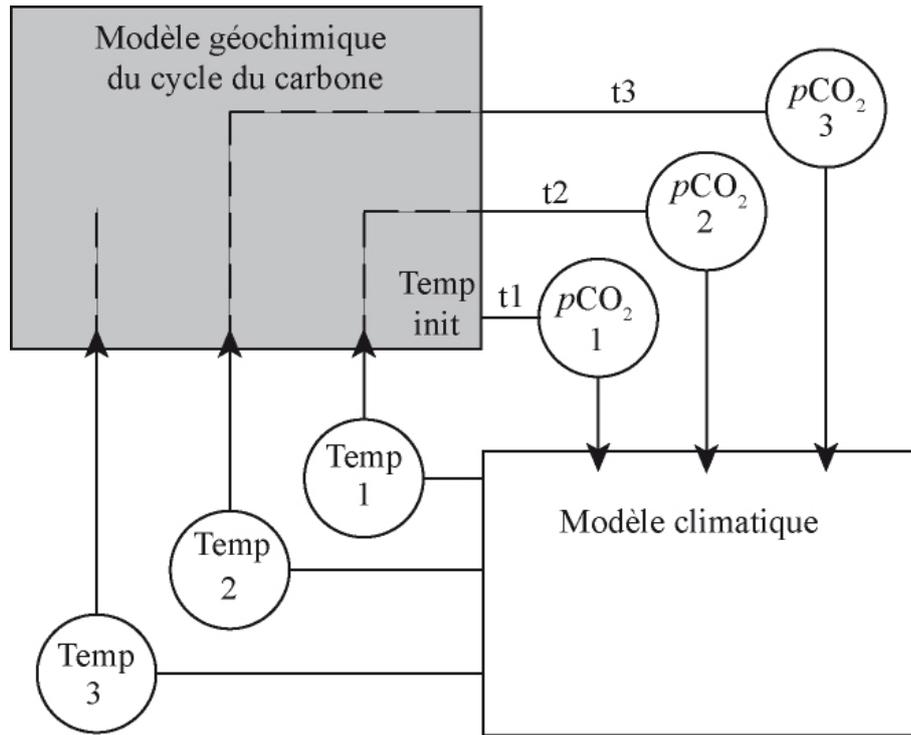


FIGURE 2.4 – Principe de fonctionnement du couplage entre le modèle géochimique et le modèle climatique (EBM).

Ces transferts sont définis à l'aide de trois coefficients D_l , D_s et D_o , relatifs aux transferts de chaleur latente, sensible et océanique, et variant en fonction de la latitude.

2.2.2 Couplage de l'EBM

L'EBM est couplé au modèle géochimique de manière directe. A chaque pas de temps, l'EBM lit la valeur de pCO_2 calculée par le modèle géochimique et calcule la température de surface dans chaque bande de latitude, au pas de temps suivant, le modèle géochimique lit la valeur de température de surface et calcule dans chaque bande de latitude le ruissellement, les flux d'altération et la température moyenne des océans de surface. Ces paramètres permettent ensuite de calculer une nouvelle pression partielle de CO_2 qui sera alors lue par l'EBM. Ce principe est rappelé sur la figure 2.4. Dans un premier temps, le modèle géochimique est initialisé avec des valeurs de température dans chaque bande de latitude (temp init) de manière à pouvoir fournir une première valeur de pCO_2 à l'EBM.

2.3 Calcul des flux et cycles biogéochimiques

Les cycles biogéochimiques du carbone, du phosphore, de l'alcalinité et de l'oxygène sont représentés dans le modèle numérique. Cette partie présente les méthodes utilisées pour calculer les flux des différents constituants dans chaque boîte du système exosphérique.

2.3.1 Les flux de carbone

Distribution du carbone dans le système exosphérique

La répartition du carbone inorganique dans le système exosphérique est régie par des cinétiques chimiques. Les échanges gazeux entre l'océan de surface et l'atmosphère sont contrôlés par la différence de pression partielle de CO_2 (cf. Chapitre 1, page 22). Dans le modèle, les flux d'échanges s'expriment de la façon suivante :

$$\begin{aligned} F_{c_{o \rightarrow a}} &= 0,0572 \cdot pCO_2^{oc} \cdot S_{oc} \\ F_{c_{a \rightarrow o}} &= 0,0572 \cdot pCO_2^{atm} \cdot S_{oc} \end{aligned} \quad (2.11)$$

S_{oc} est la surface océanique en contact avec l'atmosphère, $F_{c_{o \rightarrow a}}$ est le flux de dégazage de carbone de l'océan vers l'atmosphère, $F_{c_{a \rightarrow o}}$ est le flux de dissolution de carbone de l'atmosphère vers l'océan. La pression partielle de CO_2 dans l'océan de surface va dépendre de la spéciation des carbonates dans cette même couche. Nous avons vu dans la partie 1.1.3 que cette valeur était fonction de la concentration en CO_2 dissous noté $[H_2CO_3^*]$ selon une loi de Henry (cf. Equation 1.16 page 23) :

$$[H_2CO_3^*] = pCO_2^{oc} \cdot H_{CO_2}$$

Nous avons également vu dans la partie 1.1.3 que la concentration en $[H_2CO_3^*]$ est déterminable en connaissant le pH, K_1 et K_2 (cf. Equation 1.25 page 24) :

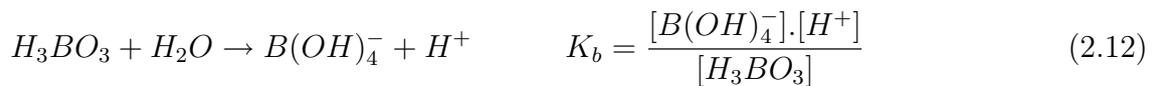
$$[H_2CO_3^*] = \frac{C_t \cdot [H^+]}{[H^+]^2 + K_1 \cdot [H^+] + K_1 \cdot K_2}$$

Les valeurs de H_{CO_2} , K_1 et K_2 sont déterminées par les paramétrisations de Weiss (1974) et Millero (1995).

L'alcalinité totale A_t est connue (cf. Equation 1.28 page 25) :

$$A_t = [HCO_3^-] + 2 \cdot [CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] - [H^+]$$

Les expressions permettant les calculs des concentrations en $H_2CO_3^-$ et CO_3^{2-} sont également connues (cf. Equation 1.18 et 1.19 page 23). La réaction de dissociation du bore permet d'obtenir la concentration en $B(OH)_4^-$ en fonction de la constante d'équilibre et de la concentration en H^+ :



La concentration totale en bore s'écrit de la manière suivante :

$$B_t = [H_3BO_3] + [B(OH)_4^-] \quad (2.13)$$

La concentration en $B(OH)_4^-$ peut alors être déterminée par l'équation suivante :

$$[B(OH)_4^-] = \frac{K_b \cdot B_t}{[H^+] + K_b} \quad (2.14)$$

La constante K_b dépend de la température et de la salinité selon l'équation suivante (Millero, 1979) :

$$\begin{aligned} \ln K_b = & \left(-8966,90 - 2890,51 \cdot \sqrt{S} - 77,942 \cdot S + 1,726 \cdot S^3 - 0,0993 \cdot S^2 \right) \cdot T^{-1} \\ & + 148,0248 + 137,194 \cdot \sqrt{S} + 1,62247 \cdot S \\ & + \left(-24,4344 - 25,085 \cdot \sqrt{S} - 0,2474 \cdot S \right) \cdot \ln T \\ & + 0,053105 \cdot \sqrt{S} \cdot T \end{aligned} \quad (2.15)$$

La concentration totale en borate B_t est supposée proportionnelle à la salinité S :

$$B_t = \frac{0,4125 \cdot 10^{-3} \cdot S}{35} \quad (2.16)$$

La salinité est une variable d'entrée du modèle et fixée à 35,4 ‰ représentant une valeur moyenne globale. En effet la salinité est plus importante dans les zones où l'évaporation est forte par rapport au ruissellement et peut atteindre plus de 37 ‰ à des latitudes tropicales. En revanche, lorsque l'évaporation est faible, la salinité a tendance à devenir plus faible, ce qui est le cas sous les hautes latitudes (mises à part les zones de plongement d'eau froide et salée où la formation de glace concentre les sels dans l'eau).

Il devient possible d'écrire le bilan de l'alcalinité totale A_t en fonction de la concentration en ions H^+ , des constantes d'équilibre, de la concentration totale en carbone C_t et de la concentration totale en Bore B_t :

$$A_t = \frac{C_t \cdot K_1 \cdot ([H^+] + 2 \cdot K_1 \cdot K_2)}{[H^+]^2 + K_1 \cdot [H^+] + K_1 \cdot K_2} + \frac{K_b \cdot B_t}{[H^+] + K_b} + \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \quad (2.17)$$

Avec $K_w/[H^+] = [OH^-]$, K_w étant la constante d'équilibre de l'eau ($H^+ + OH^-$). Cette constante dépend de la salinité et de la température selon l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \ln K_w = & 148,9802 - \frac{13847,26}{T} - 23,6521 \cdot \ln T \\ & + \left(-5,977 + \frac{118,67}{T} + 1,0495 \cdot \ln T \right) \cdot \sqrt{S} - S \cdot 0,01615 \end{aligned} \quad (2.18)$$

K_w s'exprime en $mole \cdot kg_{eau}^{-1}$.

Pour calculer le pH, il suffit de résoudre l'équation 2.17, sachant que toutes les variables sont connues sauf le pH en posant :

$$g([H^+]) - A_t = f(pH) = 0 \quad (2.19)$$

L'équation à résoudre est donc du type $f(x) = 0$. La solution est déterminée numériquement à l'aide de la méthode de résolution d'équation non linéaire de Newton-Raphson (du nom de ses deux inventeurs) décrite en annexe (cf. Annexe A page 201).

La productivité exportée, $bionp$

La productivité exportée (ou nouvelle) est à la base de tous les dépôts de carbone, qu'ils soient organiques ou inorganiques, elle est calculée dans les boîtes océaniques de surface (0 à 200m) en fonction des apports en phosphore. Elle est exprimée en mole de phosphore et notée $bionp$:

$$bionp = \alpha_{prod} \cdot W_{PO_4^{2-}}^{in} \quad (2.20)$$

Le coefficient α_{prod} dépend de la température et de l'ensoleillement, il est plus important en zone équatoriale qu'en zone polaire. $W_{PO_4^{2-}}^{in}$ est le flux de carbone apporté par les courants océaniques dans le réservoir de surface considéré. La productivité exportée en mole de carbone $bionc$ est obtenue en divisant par le rapport de Redfield C/P de 106/1 (Redfield, 1934) :

$$bionc = bionp \cdot r_{C/P} \quad (2.21)$$

Cette productivité est un flux de carbone sortant des réservoirs de surface puisque les organismes utilisent le carbone inorganique dissous pour synthétiser leur parties organiques. Elle représente également un flux sortant de phosphore et un flux entrant d'oxygène à raison de une mole d'oxygène produite par mole de carbone organique synthétisée (cf. Photosynthèse, équation 2.22).



Beaucoup d'organismes photosynthétiques fabriquent un test carbonaté constituant lors de leur mort, puis de la sédimentation, des dépôts carbonatés. Le rapport molaire carbonate sur carbone organique, noté r_{carb} n'est pas connu et peut varier selon les modélisations, il reste tout de même inférieur à 0,5 et supérieur à 0 pour l'actuel. Pour des périodes plus anciennes il est possible que ce rapport ait été nul, notamment au début du Paléozoïque.

Le stock de carbonates disponible à la sédimentation provenant de la productivité primaire est donc calculé de la manière suivante :

$$Carb = bionc \cdot r_{carb} \quad (2.23)$$

Une partie de ce stock de carbonates est composé d'aragonite, l'autre partie étant de composition calcitique. La proportion d'aragonite r_{arag} n'est également pas connue et sera fixée lors de la calibration du modèle.

Les dépôts de carbonates, F_{card}

Les dépôts de carbonates pélagiques sont calculés dans chaque boîte océanique en fonction du stock initial de carbonate entrant dans la boîte (flux particulaire), de la surface potentielle de dépôt (c'est-à-dire l'hypsométrie), de la profondeur de la CCD et de la profondeur de compensation de l'aragonite (Aragonite Compensation Depth, ACD). La dissolution de la calcite dans les sédiments liée à l'oxydation de la matière organique en milieu aérobie ou anaérobie est négligée, de même que la précipitation de carbonates par la biais des bactéries présentes dans le sédiment.

Pour les bassins de surface, la quantité de carbonates déposée est égale au stock initial de carbonates $Carb$ multiplié par la fraction de surface de dépôt $frac$. Cette constante, décrite dans la partie 2.1.2, vaut 0,0749 pour l'océan équatorial (de 0 à 200 m) et 0,1191 pour l'océan polaire (0 à 1000 m). Les carbonates de calcium se composent de deux polymorphes qui sont la calcite et l'aragonite. La valeur des dépôts de chacun de ces polymorphes est obtenue en multipliant les dépôts de carbonates par r_{arag} pour l'aragonite ($1 - r_{arag}$) et pour la calcite (cf. Equation 2.24).

$$\begin{aligned} F_{card, arag} &= Carb \cdot frac \cdot r_{arag} \\ F_{card, calc} &= Carb \cdot frac \cdot (1 - r_{arag}) \end{aligned} \quad (2.24)$$

Dans les réservoirs profonds (thermocline et océan profond), il est nécessaire de déterminer deux paramètres importants qui sont le flux particulaire carbonaté entrant dans la boîte ainsi que la profondeur jusqu'à laquelle les carbonates vont pouvoir se déposer (jusqu'à la CCD, jusqu'à l'ACD ou jusqu'à la limite inférieure du réservoir). Le flux particulaire carbonaté est simplement déterminable, il est égal au stock initial de carbonate auquel est retiré la quantité de carbonates déposés dans la ou les boîtes situées au-dessus de la boîte en question. En se basant sur la configuration de base du modèle, la quantité de particules carbonatées entrant dans le réservoir thermocline $Carb_{in}^3$ (boîte N° 3) est égale au stock initial produit en surface $Carb$ moins la quantité de carbonate déposée dans le

réservoir de surface équatorial F_{card}^1 (boîte N° 1) :

$$Carb_{in}^3 = Carb - F_{card}^1 \quad (2.25)$$

Ce principe est rappelé et schématisé sur la figure 2.5. Les dépôts de carbonates composés de calcite sont représentés par des lettres capitales de A à E. F correspond à la partie dissoute sous la CCD. On aura donc :

$$\begin{cases} A = frac_1 \cdot Carb_1 \cdot (1 - r_{arag}) \\ B = frac_2 \cdot Carb_2 \cdot (1 - r_{arag}) \\ C = frac_3 \cdot (1 - frac_1) \cdot Carb_1 \cdot (1 - r_{arag}) \\ D = frac_4 \cdot (1 - frac_1) \cdot (1 - frac_3) \cdot Carb_1 \cdot (1 - r_{arag}) \\ E = frac_4 \cdot (1 - frac_2) \cdot Carb_2 \cdot (1 - r_{arag}) \end{cases} \quad (2.26)$$

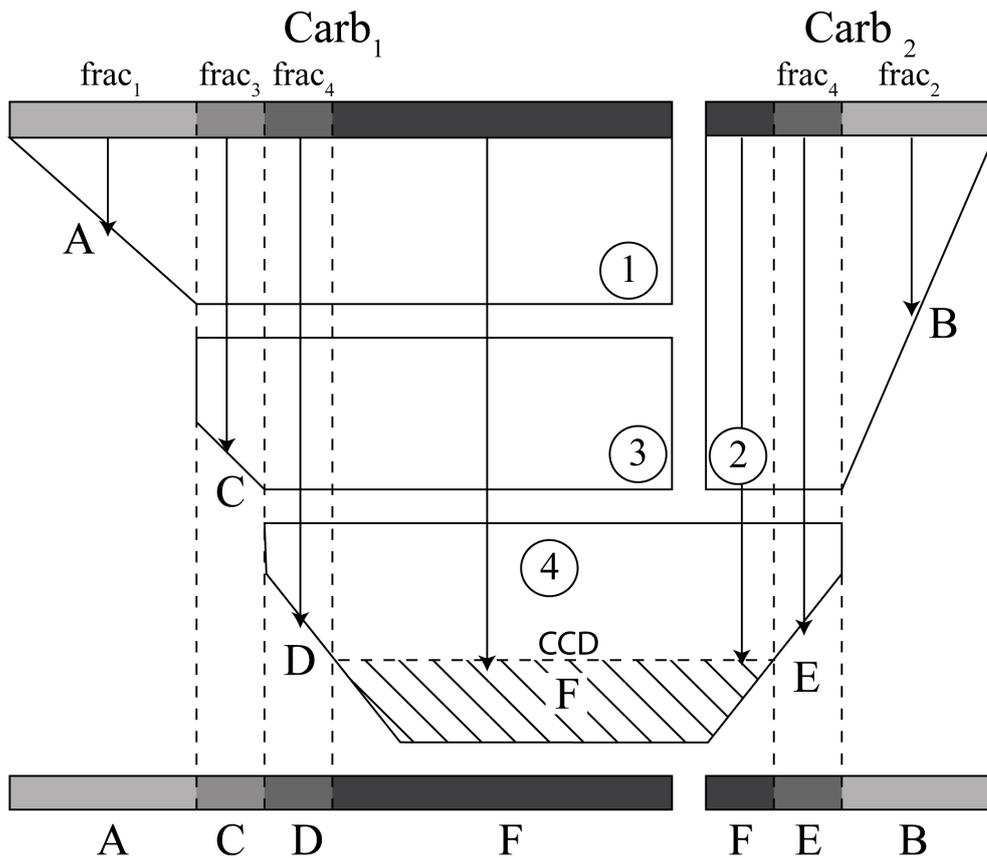


FIGURE 2.5 – Représentation schématique du flux particulaire de carbonates. A, B, C, D et E sont les dépôts de carbonates à composition calcitique dans les bassins, F représente la partie de carbonates calcitiques dissoute sous la CCD, $Carb_1$ et $Carb_2$ correspondent aux stocks de carbonates calcitiques dans les réservoirs de surface, $frac_x$ représente la fraction de surface de dépôt par rapport à la surface totale du réservoir x .

La fraction de la surface totale disponible pour le dépôt dépend de la profondeur de la CCD et de la courbe d'hypsométrie selon la relation suivante :

$$frac_x = \frac{\%Area_{down} - \%Area_{up}}{1 - \%Area_{up}} \quad (2.27)$$

$frac_x$ est la fraction de carbonates déposés, $\%Area_{down}$ et $\%Area_{up}$ sont les fractions potentielles de dépôt par rapport à la surface totale océanique à la profondeur aux limites inférieures et supérieures des réservoirs considérés respectivement et déterminées à partir de la courbe d'hypsométrie (cf. Figure 2.2, page 46).

Le flux total de dépôt de carbonates calcitiques est égal à la somme des dépôts ($A + B + C + D + E$). Le flux total des dépôts de carbonates aragonitiques est calculé de la même manière en remplaçant dans le système d'équations 2.26 le bloc $(1 - r_{arag})$ par r_{arag} . La fraction de la surface totale disponible pour ces dépôts dépendra de la profondeur de la ACD et de l'hypsométrie. La limite inférieure sera la profondeur de la CCD si le réservoir est sous-saturé vis à vis de la calcite.

Les profondeurs de la CCD et de la ACD sont déterminées dans chaque boîte océanique et dépendent du degré de saturation en carbonate de calcium Ω (cf. Chapitre 1, page 19). Celui-ci est calculé dans le modèle de la manière suivante :

$$\Omega_{calcite} = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]}{K_{s,calcite}} \quad \Omega_{aragonite} = \frac{\Omega_{calcite}}{1,5} \quad (2.28)$$

Le rapport entre les produits de solubilité de la calcite et de l'aragonite est déterminé d'après Millero (1979). La concentration en ions carbonates $[CO_3^{2-}]$ est calculée par le modèle (cf. Partie 1.1.3), $K_{s,calcite}$ est le produit de solubilité de la calcite, il dépend de la température et de la salinité selon les paramétrisations de (Millero, 1979) pour une pression de 1 bar :

$$\begin{aligned} \ln K_{s,calcite} = & 303,1308 - \frac{13348,09}{T} - 48,7537 \cdot \ln T \\ & + \left(1,6233 - \frac{118,64}{T} \right) \cdot \sqrt{S} - 0,06999 \cdot S \end{aligned} \quad (2.29)$$

$K_{s,calcite}$ s'exprime en $mole \cdot kg_{eau}^{-1}$ et peut être déterminée pour des pressions supérieures à 1 bar à partir de la relation suivante :

$$\ln \frac{K_{s,calcite}^P}{K_{s,calcite}^0} = -\frac{\Delta V_{calcite}}{RT} \times P + 0,5 \times \frac{\Delta K_{s,calcite}}{RT} \times P^2 \quad (2.30)$$

$K_{s,calcite}^P$ est la valeur de la constante d'équilibre à la pression P , $K_{s,calcite}^0$ est la valeur de la constante d'équilibre à une pression de 1 atmosphère, R est la constante des gaz parfaits et P est la pression en bar. $\Delta V_{calcite}$ et $\Delta K_{s,calcite}$ sont les changements de volume et de compressibilité pour l'ionisation. Ces variables sont déterminées en fonction de la température (T) pour la constante $K_{s,calcite}$ (Millero, 1979) :

$$\begin{aligned} (\Delta V_{calcite}) &= -(48,76 - 0,5304 \times (T - 273,15)) \\ (\Delta K_{s,calcite}) &= -10^{-3} \times (11,76 + 0,3692 \times (T - 273,15)) \end{aligned} \quad (2.31)$$

La concentration en Calcium [Ca^{2+}] est calculée en fonction du volume de l'océan global V_{oc} et de l'alcalinité totale A_t en équivalent selon l'équation suivante :

$$[Ca^{2+}] = \frac{10,2 \cdot V_{oc} + R_{Ca/alc} \cdot (A_t - 3,33 \cdot 10^{18})}{V_{oc}} \quad (2.32)$$

Cette équation est obtenue à partir de la relation qui suppose que les anomalies de concentration en calcium dans l'océan sont proportionnelles aux anomalies d'alcalinité :

$$q_{Ca^{2+}} - q_{Ca^{2+}}^0 = R_{Ca/alc} (A_t - A_t^0) \quad (2.33)$$

$q_{Ca^{2+}}$ est la quantité de calcium dans l'océan à l'instant t , $q_{Ca^{2+}}^0$ est la quantité actuelle de calcium contenue dans l'océan, $R_{Ca/alc}$ correspond au rapport molaire du calcium par rapport aux ions bicarbonates lors de l'altération des carbonates. Il est fixé à 0,5. A_t est l'alcalinité totale à l'instant t et A_t^0 l'alcalinité totale actuelle.

Les profondeurs des lysoclines de l'aragonite et de la calcite sont calculées en fonction du degré de saturation et de la température.

Les dépôts de carbonate de type corallien, F_{reef}

Ce flux de carbone est calculé uniquement dans les réservoirs de surface en position équatoriale. Il est dépendant de la saturation en aragonite ($\Omega_{aragonite}$), les récifs étant considérés comme principalement aragonitiques, de la température, de la salinité et de la surface de dépôt. Lorsque le milieu est sous-saturé vis-à-vis de l'aragonite, les dépôts de calcaires récifaux sont inexistantes. Lorsque le milieu est saturé ou sur-saturé, les dépôts (F_{reef}) vont être calculés selon cette équation :

$$F_{reef} = F_{reef}^0 \times \frac{\Lambda_{ara}^t}{\Lambda_{ara}^0} \quad (2.34)$$

Où F_{reef}^0 est le flux actuel de dépôts d'aragonite en milieu récifal, Λ_{ara}^t est le taux de dépôt d'aragonite en milieu de plate-forme continentale calculé à partir de l'équation 4.6 à l'âge t et Λ_{ara}^0 est le taux de dépôt actuel d'aragonite. Ce taux de dépôt est calculé selon

l'équation suivante :

$$\Lambda_{ara}^t = areq \times \alpha \times (\Omega_{ara} - 1)^\Psi \quad (2.35)$$

Où *areq* est la superficie totale de plate-forme continentale comprise entre les latitudes limites d'extension des récifs coralliens, α est la proportion de la surface totale de plate-forme sur laquelle se développent les récifs (oscille entre 0 et 1), Ω_{ara} est le degré de saturation de l'eau de mer vis-à-vis de l'aragonite et Ψ est une constante fixée à 1,6. Dans les conditions actuelles, ce taux est égal à Λ_{ara}^0 , c'est-à-dire $1,255 \cdot 10^{13}$.

Les dépôts carbonatés associés au développement des récifs coralliens augmentent si la surface potentielle de dépôt augmente, à la suite d'une hausse du niveau marin par exemple (augmentation de *areq*), ou d'une meilleure utilisation de la surface disponible (augmentation de α). Une augmentation de la saturation en aragonite mène également à une augmentation des dépôts. L'évolution de la superficie *areq* au cours du Phanérozoïque a été estimée à partir des données de Parrish (1985) et l'évolution du coefficient α a été estimée par Ronov (1980).

Les dépôts de carbone organique, F_{orgd}

Les dépôts de carbone organique peuvent être soit continentaux soit océaniques (phytoplancton principalement). Le modèle tient compte d'un dépôt de carbone organique continental dont le flux est fixé à la valeur souhaitée. Il prend en considération la proportion en organismes C_3 et C_4 nécessaire au calcul du fractionnement isotopique du carbone par les végétaux. Les fractionnements sont fixés et aucune dépendance au carbone ou au climat n'est considérée pour ce flux. Nous aborderons plus en détail dans la partie relative au calcul du $\delta^{13}C$.

La préservation de la matière organique en milieu océanique dépend principalement de plusieurs paramètres qui sont la productivité en surface, l'oxygénation de la colonne d'eau et la préservation dans le sédiment. Nous avons vu dans le chapitre 1 (partie 1.1.2) que beaucoup de réactions d'oxydoréduction interviennent dans la reminéralisation de la matière organique en faisant intervenir le soufre et le nitrate. Dans le modèle, la fraction de carbone organique déposée dans un réservoir de surface *i* est donc simplifiée par rapport à la réalité des processus et va dépendre principalement de quatre facteurs qui sont la productivité nouvelle en carbone ($bionc_i$), l'oxygénation de la colonne d'eau (R_{oxy}^i), la préservation dans le sédiment ($pres_i$) ainsi que la surface de dépôt ($frao_i$, équivalent à $frac_i$ sans dépendance vis-à-vis de la CCD ou de la ACD) :

$$F_{orgd}^i = bionc_i \cdot (1 - R_{oxy}^i) \cdot frao_i \cdot pres_i \quad (2.36)$$

R_{oxy}^i représente la fraction de matière organique potentiellement oxydable dans la colonne d'eau. Lorsque les conditions sont favorables à l'oxydation, ce facteur vaut 1, dans ce cas toute la matière organique est oxydée dans le réservoir océanique et il n'y a pas de dépôt de carbone organique possible. Dans le cas où la colonne d'eau est anoxique, ce coefficient sera très proche de 0 permettant ainsi à la totalité de la matière organique particulaire de rejoindre le sédiment ou le réservoir sous-jacent. Dans les réservoirs de surface, ce facteur est fixé à 0. En effet, on considère dans ces réservoirs la productivité nouvelle, c'est-à-dire la partie de la productivité primaire nette qui échappe au recyclage et donc à la reminéralisation dans la couche de surface comme source de carbone organique. En multipliant la fraction de matière organique non oxydée dans la colonne d'eau par f_{rao_i} , on obtient la fraction de carbone organique qui atteint la surface du sédiment, l'autre partie $(1 - f_{rao_i})$ rejoint le réservoir sous-jacent (s'il existe). $pres_i$ représente la proportion de matière organique ayant atteint le sédiment (sous-entendu, qui a échappé à l'oxydation dans la colonne d'eau) et qui sera préservée dans ce dernier. Ce facteur tient compte des nombreux processus de reminéralisation existant dans le sédiment ainsi que de la vitesse d'enfouissement qui tend à soustraire plus ou moins rapidement la matière organique à ces processus.

Pour les réservoirs profonds, le flux particulaire de carbone organique est pris en considération au profit de la productivité nouvelle, ce flux est noté $Corg_{in}^j$ et les dépôts de carbone organique dans les réservoirs profonds j sont calculés ainsi :

$$F_{orgd}^j = Corg_{in}^j \cdot (1 - R_{oxy}^j) \cdot f_{rao_j} \cdot pres_j \quad (2.37)$$

Dans la configuration basique du modèle, le flux particulaire en carbone organique entrant dans le réservoir thermocline $Corg_{in}^3$ (boîte N° 3) se calcule de la manière suivante :

$$Corg_{in}^3 = (1 - f_{rao_1}) \cdot bionc_1 \quad (2.38)$$

R_{oxy}^1 est la fraction de matière organique oxydable dans le réservoir de surface (boîte N° 1 avec R_{oxy}^1 égal à 0 pour les réservoirs de surface), $bionc_1$ est la productivité nouvelle en carbone disponible dans le réservoir de surface et f_{rao_1} est la fraction potentielle de dépôt.

La méthode de calcul est présentée sur la figure 2.6, les dépôts de carbone organique sont

représentés par les lettres capitales A, B, C et D et sont calculés de la façon suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} A = bionc_1 \times (1 - R_{oxy}^1) \times pres_1 \times frao_1 \\ B = bionc_2 \times (1 - R_{oxy}^2) \times pres_2 \times frao_2 \\ C = bionc_1 \times (1 - frao_1) \times (1 - R_{oxy}^3) \times pres_3 \times frao_3 \\ D = [bionc_1 \times (1 - (1 - R_{oxy}^1) \times pres_1 \times frao_1 - (1 - frao_1) \\ \quad \times (1 - R_{oxy}^3) \times pres_3 \times frao_3 + bionc_2 \times (1 - (1 - R_{oxy}^2) \\ \quad \times pres_2 \times frao_2)] \times (1 - R_{oxy}^4) \times pres_4 \times frao_4 \end{array} \right. \quad (2.39)$$

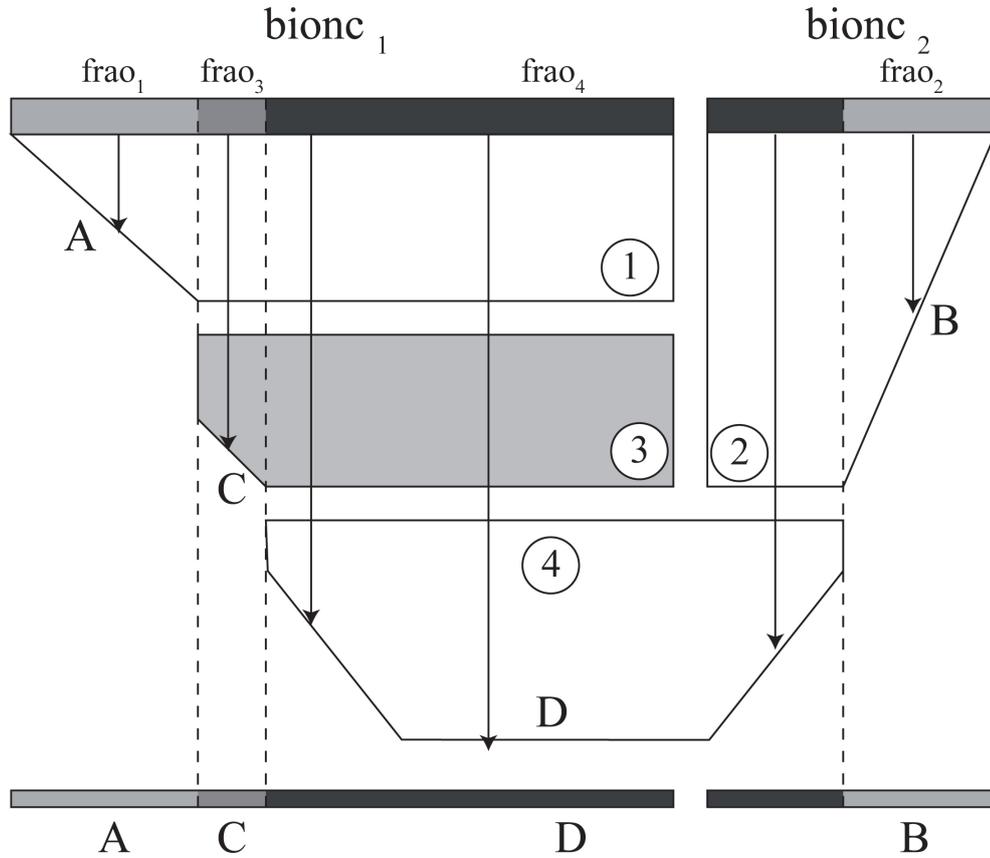


FIGURE 2.6 – Représentation schématique du flux particulaire de carbone organique dans les réservoirs océaniques. $bionc_x$ représente la productivité nouvelle en carbone, $frao_x$ représente la fraction de surface de dépôt par rapport à la surface totale. La thermocline (boîte N°3) grisée souligne le fait que ce réservoir est le moins concentré en oxygène dissous dans l'état standard.

R_{oxy}^i dépend donc de la concentration en oxygène dans la colonne d'eau. Le modèle tient compte d'un océan global à l'intérieur duquel il est difficile voire impossible de créer de l'anoxie, c'est pourquoi ce paramètre varie de manière linéaire entre 0 et 1 (cf. Figure 2.7). En théorie, il existe de la matière organique facilement dégradée et inversement de la matière organique difficile à reminéraliser, c'est pourquoi R_{oxy} est strictement inférieur à

1 et strictement supérieur à 0, comme le montre la figure 2.7. Dans le modèle, $R_{oxy} min$ est fixé à 0,02 et $R_{oxy} max$ à 0,99. La concentration en oxygène dissous à partir de laquelle R_{oxy}^i atteint son minimum correspond donc à une valeur arbitraire qui tient compte du fait qu'on considère un océan global. Elle est fixée à $0,05 mol.m^{-3}$. Il est évident que si la concentration moyenne en oxygène dissous dans les premiers mille mètres de l'Océan Pacifique atteignait cette valeur, les zones à minimum d'oxygène seraient très importantes et les dépôts de carbone organique seraient intensifiés. La limite supérieure à partir de laquelle l'océan global est considéré comme oxygéné est fixée à $0,2 mol.m^{-3}$. Au dessus de cette valeur, on considère que les zones à minimum d'oxygène sont rares voir inexistantes. Le choix de ces bornes sera discuté plus tard.

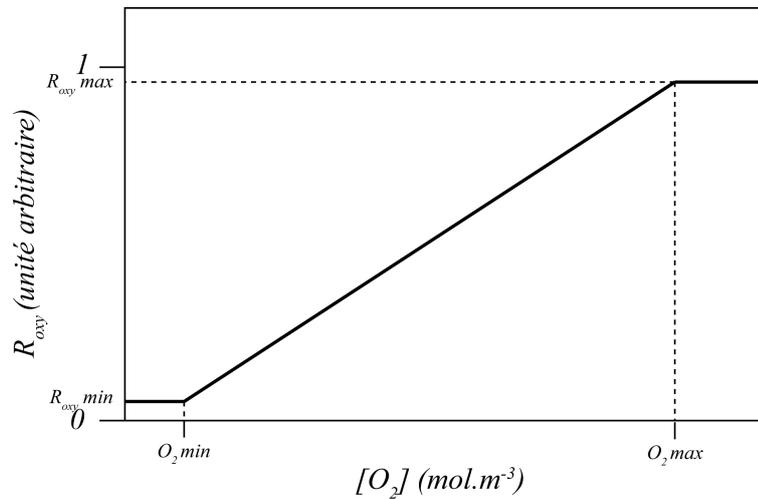


FIGURE 2.7 – Evolution du coefficient R_{oxy} en fonction de la concentration en oxygène dissous dans la colonne d'eau.

Le facteur de préservation dans le sédiment $pres_i$ est une constante fixée pour calibrer le flux de dépôt. Il est fixé à 0,079 et permet un stockage de $2.10^{12} mol C/an$ dans les conditions actuelles (notons que ce flux n'est pour le moment pas déterminé).

L'altération des carbonates continentaux, F_{carw}

L'altération des carbonates continentaux dépend principalement du ruissellement en admettant que les rivières drainant les surfaces sont saturées vis-à-vis de la calcite et en équilibre avec la pression partielle de CO_2 des sols. Elle est définie dans chaque bande de latitude i selon l'équation suivante :

$$f_{carw,i} = A_{car,i} \cdot C_{car} \cdot R_i \cdot Ca_i \quad (2.40)$$

Avec, dans chaque bande de latitude i , $f_{carw,i}$ le flux d'altération en moles de carbone des carbonates continentaux, $A_{car,i}$ la surface de carbonates disponibles pour l'altération, C_{car}

est une constante calibrée pour obtenir le flux d'altération actuel estimé par Gaillardet *et al.* (1999), R_i est le ruissellement, et Ca_i la concentration en HCO_3^- dans les eaux de ruissellement à saturation.

Le ruissellement est calculé à partir d'une équation déterminée par François et Walker (1992). Cette approximation dépend de la latitude, de la température et de la fraction de continent dans cette bande de latitude :

$$R_i = 20,87 \cdot (1 + 2,13e^{-11f_{c,i}}) \cdot [1,8788e^{-0,7|\Phi|} \cdot \cos^2(3\Phi) + 0,4579] \cdot e^{[(T_i - 283)/50,37]} \quad (2.41)$$

R_i est le ruissellement à la latitude i en cm/an, $f_{c,i}$ est la fraction de surface continentale à la latitude i , Φ est la latitude en radian et T_i la température moyenne à la latitude i .

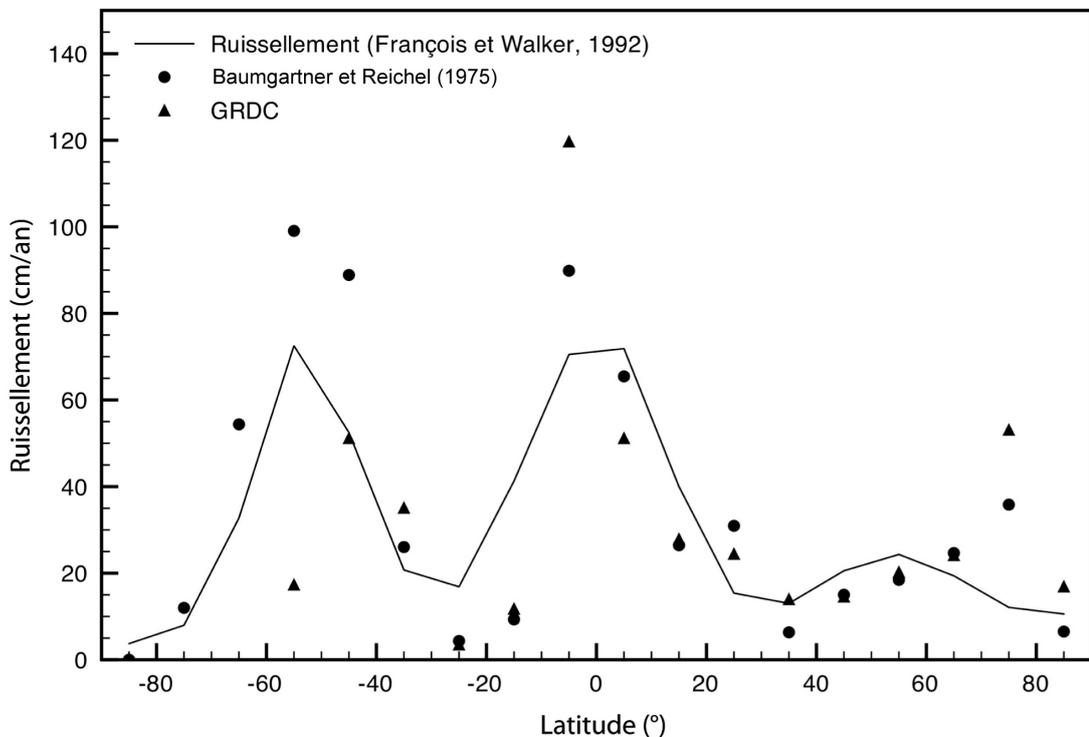


FIGURE 2.8 – Représentation graphique du ruissellement en fonction de la latitude calculé à partir de l'équation de François et Walker (1992). Les données obtenues par Baumgartner et Reichel (1975) (ronds noirs) et celles du GRDC (Global Runoff Data Center) sont représentées sur ce graphique. Les latitudes positives et négatives sont attribuées à l'hémisphère Nord et à l'hémisphère Sud respectivement.

La figure 2.8 présente les valeurs de ruissellement actuelles (en cm/an) obtenues dans des bandes de latitude de 10° à l'aide de l'équation 2.41, ainsi que les valeurs moyennes actuelles calculées par Baumgartner et Reichel (1975) et celles disponibles sur le site

du GRDC (Global Runoff Data Center, <http://grdc.bafg.de>). Mises à part quelques divagations, les valeurs de ruissellement moyennes obtenues à partir de l'équation 2.41 semblent en adéquation avec les données moyennes présentées. Le ruissellement calculé présente des valeurs fortes au niveau de l'équateur et au niveau de la latitude 50 ° S correspondant aux zones où les précipitations sont les plus importantes. Le ruissellement dans l'hémisphère Nord est moins important à cause de la présence d'une grande surface continentale.

Ce ruissellement estimé à partir de l'équation de François et Walker (1992) semble donc un bon compromis aux données calculées à partir d'un AGCM. Mais un tel calcul ne tient pas compte de certains paramètres qui influencent fortement le ruissellement tels que le relief et la répartition des continents dans la bande de latitude. En effet, les zones orographiques peuvent donner lieu, selon leur orientation, à une intensification des phénomènes de mousson responsables d'une forte pluviométrie et donc d'un ruissellement important. De plus, cette équation ne permet pas de distinguer si, dans une bande de latitude considérée, la fraction continentale est regroupée en un seul et même continent ou si, au contraire, la fraction continentale correspond à de nombreuses îles. Dans ce dernier cas, le ruissellement sera bien plus important que dans le cas d'un continent unique puisque les précipitations les plus intenses sont localisées dans les zones à proximité des océans.

L'altération des kérogènes, f_{orgw}

L'altération des kérogènes contenus dans les roches riches en matière organique (par exemple les schistes bitumineux) dépend principalement de la surface disponible à l'affleurement ainsi que du ruissellement selon une loi de ce type :

$$f_{orgw,i} = A_{org,i} \cdot R_i \cdot C_{orgw} \cdot \sigma_{mech}^p \quad (2.42)$$

$f_{orgw,i}$ est le flux d'altération des kérogènes en mol/an, A_{org} est la surface de roches riches en carbone organique soumises à l'altération dans la bande de latitude i , C_{orgw} est une constante considérant la proportion de kérogène moyenne dans les roches riches en matière organique, R_i est le ruissellement dans la bande de latitude i et σ_{mech}^p est le facteur d'érosion mécanique normalisé sur les conditions actuelles et élevé à la puissance p ; p est une variable arbitraire et traduit le fait que les zones où l'érosion mécanique est forte ont préférentiellement des lithologies granitiques plutôt que de type schistes bitumineux. Wallmann (2001) utilise une valeur de 0,30 pour cette variable p .

Le facteur d'érosion mécanique σ_{mech} est défini à partir du flux clastique de la manière suivante :

$$\sigma_{mech} = \left[\frac{\frac{F_{clast}}{F_{clast0}}}{\left(\frac{A_{cont}}{A_{cont0}} \times \frac{R}{R_0} \right)} \right]^{0,305} \quad (2.43)$$

F_{clast}/F_{clast0} est le rapport du flux clastique sur le flux clastique actuel, A_{cont}/A_{cont0} est le rapport surface continentale totale sur la surface continentale totale actuelle et R/R_0 est le ruissellement global sur le ruissellement global actuel. Les valeurs actuelles utilisées sont $R_0 = 4,15 \cdot 10^4 \text{ cm/an}$ (calculé à partir de l'équation 2.41) et $A_{cont0} = 148,9 \cdot 10^6 \text{ km}^2$. Dans la pratique, le flux clastique actuel n'est pas déterminé, le rapport ne peut donc pas être évalué de manière précise. L'évolution du flux sédimentaire estimé par Wold et Hay (1990) sur les 100 derniers millions d'années nous permet de penser que ce flux connaît actuellement une valeur maximale (cf. Figure 2.9).

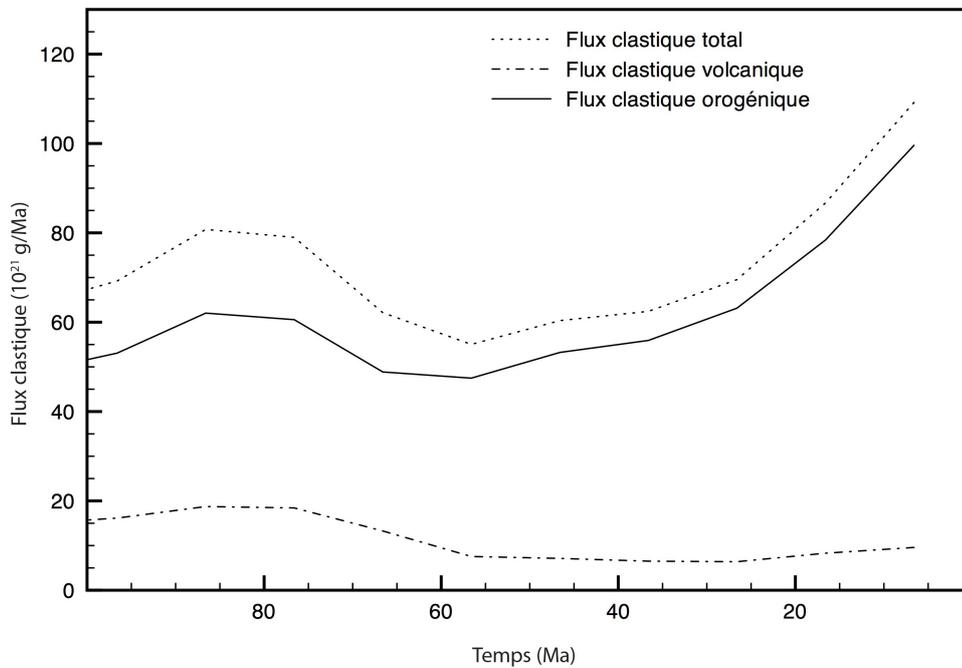


FIGURE 2.9 – Evolution du flux sédimentaire depuis 100 millions d'années. D'après Wold et Hay (1990)

Ce facteur σ_{mech} est obtenu à partir des travaux de Millot *et al.* (2002) qui montrent une corrélation entre les taux d'altération chimique et les taux d'érosion mécanique selon l'équation suivante :

$$\text{Altération chimique} = 0,39(\text{Erosion mécanique})^{0,66} \quad (2.44)$$

Cette équation est déterminée à partir des concentrations de matière en suspension (TSS, Total Suspended Solids) indicatrices de l'érosion mécanique et de matière en solution

(TDS, Total Dissolved Solids) témoin de l'altération chimique. Ces données sont représentées sur la figure 2.10 et concernent aussi bien des lithologies granitiques que des lithologies basaltiques.

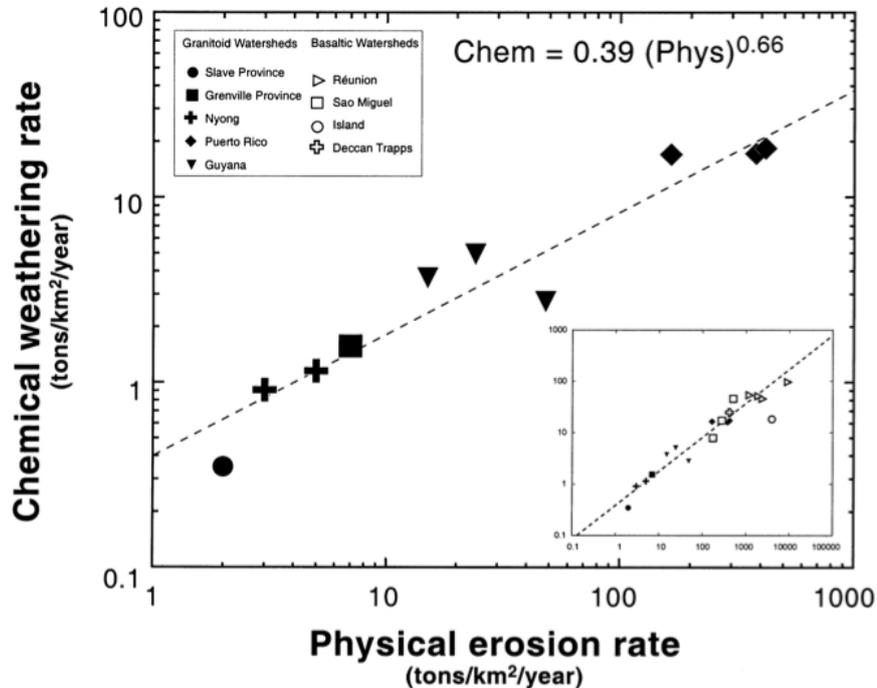


FIGURE 2.10 – Relation entre altération chimique et érosion physique relative à des bassins granitiques et basaltiques. Les données sont issues des travaux de Louvat et Allègre (1997) pour les rivières de l'île de la Réunion, de Louvat et Allègre (1998) pour l'île de Sao Miguel (Açores), de Louvat (1997) pour l'Islande et de Dessert *et al.* (2001) pour les rivières drainant le trapp du Deccan.

Cette relation tient compte indirectement de l'influence du ruissellement et de la température sur les taux d'érosion mécanique et d'altération chimique. Il est donc nécessaire de dégager de l'équation la contribution de ces derniers paramètres. Malheureusement, il est impossible d'effectuer une correction des taux pour tous les paramètres décrits précédemment. Il est tout de même possible, en divisant les taux par le ruissellement, d'obtenir une correction sur ce dernier facteur. Cette méthode permet d'obtenir les concentration en TSS ainsi qu'en TDS, ces nouvelles valeurs représentées sur un graphique nous donnent alors deux nouvelles relations. Pour les lithologies basaltiques, il n'existe plus de corrélation entre érosion mécanique et altération chimique, en revanche, une nouvelle relation apparaît pour les granites (cf. Figure 2.11) :

$$[TDS] = 0,01[TSS]^{0,305} \tag{2.45}$$

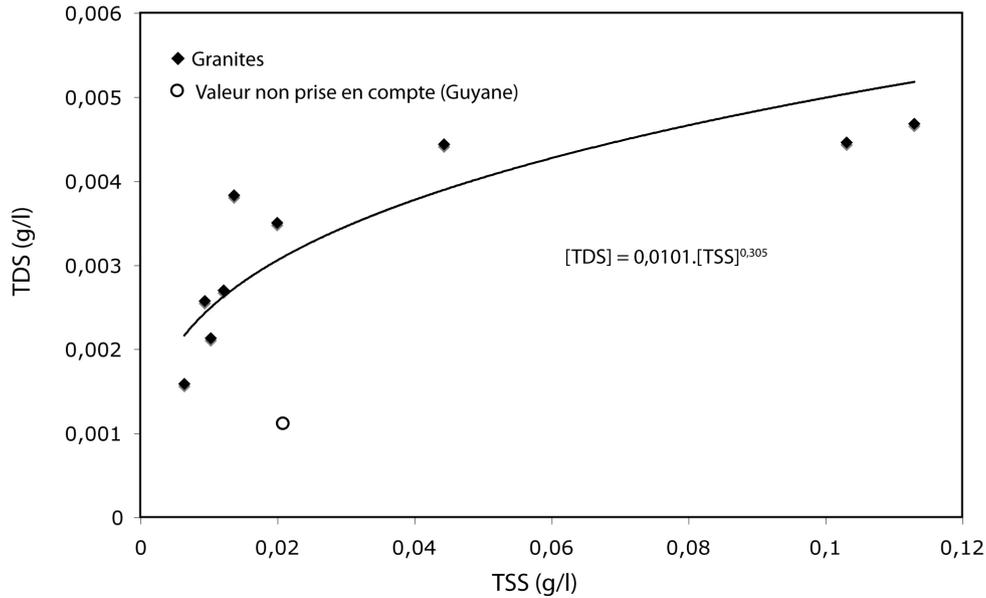


FIGURE 2.11 – Représentation graphique des concentrations en TDS en fonction des concentrations en TSS obtenues pour les rivières drainant des lithologies granitiques à partir des données publiées dans l'article de Millot *et al.* (2002). Les valeurs de TSS sont obtenues en divisant le taux d'érosion mécanique par le ruissellement, les valeurs de TDS sont obtenues en divisant le taux d'altération chimique par le ruissellement (Louis François, com. pers.)

Cette relation s'obtient en ne tenant pas compte d'une des trois valeurs obtenues pour la Guyane qui s'éloigne de la tendance générale.

2.3.2 Les flux d'alcalinité

De manière générale, les flux d'alcalinité sont équivalents au double des flux de carbone (dépôts et altération des carbonates). Le flux d'alcalinité lié à l'altération des silicates dépend principalement des paramètres climatiques (ruissellement et température), mais également de la lithologie, de l'érosion mécanique et de la présence ou non de végétaux supérieurs (cf. Chapitre 1, partie 1.4.3). Dans le modèle, c'est en fait le flux d'altération des silicates (en moles de silicates par an) qui est calculé dans chaque bande de latitude i et pour chaque lithologie (cf. Equations 2.46 et 2.47). Le flux d'alcalinité est obtenu en multipliant par deux ce flux d'altération, puisque le rapport molaire est de deux moles d'ion HCO_3^- pour une mole de silicate altéré.

Les flux d'altération des basaltes et des granites s'écrivent de la manière suivante :

$$f_{basw,i} = A_{bas,i} \times R_i \times C_{bas} \times \exp(\alpha.WT) \times r_{CO_2} \quad (2.46)$$

$$f_{graw,i} = A_{gra,i} \times R_i \times C_{gra} \times \exp(\beta.WT) \times r_{CO_2} \times \sigma_{mech} \quad (2.47)$$

Avec, dans chaque bande de latitude i , $f_{basw,i}$ et $f_{graw,i}$, les flux de consommation liés à l'altération des basaltes et des granites respectivement, $A_{bas,i}$ et $A_{gra,i}$, les surfaces de basalte et de granite soumises à l'altération et R_i le ruissellement. C_{bas} et C_{gra} sont des constantes propres aux basaltes et aux granites et sont calibrées de manière à obtenir la valeur actuelle du flux estimée par Gaillardet *et al.* (1999) lorsque le modèle est configuré dans un état pré-industriel. α et β sont des constantes qui représentent la dépendance de l'altération à la température pour les roches basaltiques et pour les roches granitiques. WT est la température moyenne de l'air durant la saison d'altération, elle est déterminée à partir de la température T_i calculée par le modèle climatique de balance énergétique dans chaque bande de latitude i , r_{CO_2} est un coefficient qui tient compte de la pression partielle de CO_2 dans les sols en fonction de la pression atmosphérique :

$$r_{CO_2} = \left[\frac{pCO_2^{soil}}{pCO_2^{soil,0}} \right]^{0,3} \quad (2.48)$$

Selon les travaux de Volk (1987), le rapport $pCO_2^{soil}/pCO_2^{soil,0}$ peut être estimé selon l'équation suivante :

$$\frac{pCO_2^{soil}}{pCO_2^{soil,0}} = \frac{\Pi}{\Pi_0} \times \left(1 - \frac{pCO_2^{atm,0}}{pCO_2^{soil,0}} \right) + \frac{pCO_2^{atm}}{pCO_2^{soil,0}} \quad (2.49)$$

Π/Π_0 est la productivité primaire normalisée à sa valeur actuelle, pCO_2^{soil} et $pCO_2^{soil,0}$ sont les valeurs de pression partielle de CO_2 de la période considérée et actuelle (fixée à 28000 ppmv) respectivement, pCO_2^{atm} et $pCO_2^{atm,0}$ sont les valeurs de pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère pour la période considérée et pour l'actuel (fixée à 280 ppmv) respectivement.

Pour prendre en compte les rétroactions possibles entre la pression partielle de CO_2 atmosphérique et la productivité, Volk (1987) proposa les équations suivantes :

$$\Pi = \Pi_{max} \times \frac{pCO_2^{atm} - pCO_2^{min}}{pCO_2^{1/2} + (pCO_2^{atm} - pCO_2^{min})} \quad (2.50)$$

$$pCO_2^{1/2} = \left(\frac{\Pi_{max}}{\Pi_0} - 1 \right) \times (pCO_2^{atm,0} - pCO_2^{min}) \quad (2.51)$$

où Π_{max} est la productivité maximale, $pCO_2^{1/2}$ est la valeur de pression partielle de CO_2 à laquelle $\Pi = 0,5 \times \Pi_{max}$ (déterminée par l'équation 2.51) et pCO_2^{min} est la pression partielle de CO_2 où le taux de fixation de carbone est en équilibre avec la photorespiration.

Le flux total d'altération est obtenu en additionnant les équations 2.46 et 2.47 :

$$f_{silw,i} = f_{basw,i} + f_{graw,i} \quad (2.52)$$

2.3.3 Les flux de phosphore

Les dépôts de phosphore, f_{pdep}

Le phosphore est un élément constitutif de la matière vivante et va donc entrer dans la constitution des parties minérales et organiques des organismes. Dans le modèle numérique, la productivité primaire est calculée et déterminée en terme de phosphore. Le rapport P/C (r_{ccp}) dans les carbonates est de 1/1000 (Froelich *et al.*, 1982), le puits de phosphore lié au dépôt des carbonates (f_{pdep}^{car}) est donc égal au flux de dépôt des carbonates multiplié par ce rapport r_{ccp} , soit :

$$f_{pdep}^{car} = f_{card} \cdot r_{ccp} \quad (2.53)$$

Le phosphore va également être piégé dans la matière organique enfouie dans les sédiments. Le rapport P/C dans la matière organique sédimentaire va dépendre principalement des conditions d'oxygénation proche de l'interface eau-sédiment. En effet, si le milieu est anoxique, le phosphore va diffuser vers la colonne d'eau, et inversement si le milieu est oxygéné, le phosphore libéré lors de la reminéralisation de la matière organique va rester dans le sédiment par l'intermédiaire de réactions de complexation et d'adsorption (cf. Chapitre 1, partie 1.3.1) (Algeo et Ingall, 2007). Dans le modèle numérique, ce rapport P/C dans la matière organique enfouie dans le sédiment est donc calculé en fonction de l'oxygénation du milieu, en l'occurrence du réservoir océanique où a lieu le dépôt. Ce rapport est estimé à 1/200 en milieu oxygéné, et à 1/4000 en environnement anoxique (Van Cappellen et Ingall, 1996). Entre ces deux valeurs extrêmes, son évolution est supposée linéaire (cf. Figure 2.12).

Le flux de dépôt de phosphore lié au stockage de carbone organique est donc dépendant de l'oxygénation des eaux et peut s'écrire de la manière suivante :

$$f_{pdep}^{org} = f_{orgd} \times r_{ocp} \quad (2.54)$$

Les sources de phosphore, f_{phosw}

La principale source de phosphore est l'altération des silicates. Le flux de phosphore réactif atteignant les océans est donc, dans le modèle numérique, uniquement dépendant du flux d'altération des silicates. Cette relation n'est pas encore bien contrainte car le phosphore entre dans beaucoup de réactions de complexation et d'adsorption et dépend beaucoup de la productivité continentale. En revanche il est logique de penser que plus l'altération chimique continentale sera importante, plus l'apport de phosphore réactif dans l'océan sera important. De manière à traduire cette tendance, le flux de phosphore est une fonction linéaire de l'altération chimique des silicates continentaux (basaltes et granites)

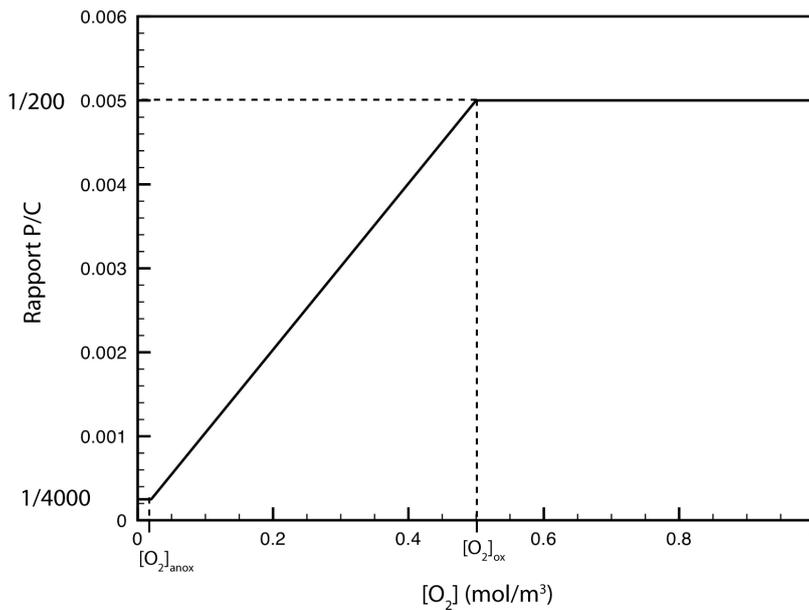


FIGURE 2.12 – Evolution du rapport P/C en fonction de la concentration en oxygène dissous dans le milieu.

déterminée de la manière suivante :

$$f_{phosw} = C_{phosw} \cdot f_{silw} \quad (2.55)$$

Avec C_{phosw} , une constante fixée de manière à équilibrer le cycle du phosphore dans les conditions actuelles.

2.3.4 Les flux d’oxygène

La production d’oxygène

La production de dioxygène est assurée par les organismes autotrophes photosynthétiques c’est-à-dire principalement par le phytoplancton et par les végétaux supérieur selon l’équation simplifiée suivante :



Dans ce cas, la production d’une mole de carbone organique (CH_2O) d’organisme autotrophe libère une mole de dioxygène.

Lorsque ces organismes meurent, la matière organique qui les constitue peut être totalement ou partiellement reminéralisée selon l’équation inverse de la photosynthèse, en consommant une mole de dioxygène par mole de carbone organique oxydée. Dans le cas où toute la productivité primaire est reminéralisée, il ne peut y avoir de production de di-

oxygène car tout l'oxygène produit par cette biomasse sera entièrement consommé lorsque celle-ci sera reminéralisée.

Par conséquent, il n'y aura production d'oxygène que lorsqu'une partie de la productivité primaire sera stockée dans les sédiments. Dans ce cas, les dépôts de carbone organique constituent une source d'oxygène, puisque la matière organique qui les constitue aura échappé à la reminéralisation et n'aura donc pas consommé d'oxygène. De cette façon, nous pouvons écrire l'égalité suivante valable pour des échelles de temps de l'ordre du millier d'années :

$$f_{O_2}^{source} = f_{orgd} \quad (2.57)$$

Les puits d'oxygène

A long terme, le puits principal d'oxygène est l'altération des kérogènes continentaux. Une mole de dioxygène sera consommée lorsqu'une mole de carbone organique est reminéralisée.

$$f_{O_2}^{puits} = f_{orgw} \quad (2.58)$$

2.4 Calcul du rapport $\delta^{13}C$ dans le système exosphérique

L'évolution du rapport $\delta^{13}C$ est calculée dans chaque réservoir de l'océan et de l'atmosphère selon l'équation suivante :

$$\frac{d\delta_r}{dt} = \frac{\sum F_{in} \times (\delta_{in} - \delta_r) - \sum F_{out} \times (\delta_{out} - \delta_r)}{Q_r} \quad (2.59)$$

δ_r est la valeur du $\delta^{13}C$ du réservoir r , Q_r est la quantité de carbone dans le réservoir r , δ_{in} est la valeur du $\delta^{13}C$ du flux entrant, δ_{out} est la valeur du $\delta^{13}C$ du flux sortant et δ_r est la valeur du $\delta^{13}C$ du carbone inorganique dissous du réservoir r . Selon cette équation, les variations du $\delta^{13}C$ dans l'atmosphère (atm), dans l'océan de surface (surf) et dans les réservoirs profonds (deep) sont calculés de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \frac{d\delta_{atm}}{dt} = & [F_{vol} \cdot (\delta_{vol} - \delta_{atm}) - F_{orgd}^{cont.} \cdot (\delta_{org}^{cont.} - \delta_{atm}) \\ & + F_c^{o \rightarrow a} \cdot (\delta_g - \delta_{atm})] / Q_{atm} \end{aligned} \quad (2.60)$$

Variable	Description
δ_{atm}	$\delta^{13}C$ de l'atmosphère
δ_{vol}	$\delta^{13}C$ du manteau
$\delta_{org}^{cont.}$	$\delta^{13}C$ de la matière organique continentale (végétaux)
δ_g	$\delta^{13}C$ du CO_2 dégazé de l'océan de surface
δ_{surf}	$\delta^{13}C$ du carbone inorganique dissous de l'océan de surface
δ_{deep}	$\delta^{13}C$ du carbone inorganique dissous de l'océan profond (ou thermocline)
$\delta_{CO_3^{2-}}$	$\delta^{13}C$ des ions carbonates (CO_3^{2-})
δ_{org}	$\delta^{13}C$ de la matière organique
δ_{orgw}	$\delta^{13}C$ du carbone organique continental (kérogènes)
δ_{carw}	$\delta^{13}C$ des carbonates continentaux
δ_{mix}	$\delta^{13}C$ moyen du carbone inorganique dissous apporté par les flux d'eau
F_{mix}	Flux de carbone apporté dans le réservoir considéré par le biais des flux d'eau
F_{car}^{diss}	Flux de carbone inorganique apporté par la dissolution des carbonates sous la CCD
F_{org}^{oxy}	Flux de carbone inorganique apporté par oxydation de la matière organique dans la colonne d'eau
F_{orgd}^{cont}	Dépôt de carbone organique d'origine continentale (végétaux)
$F_c^{o \rightarrow a}$	Flux de carbone dégazé de l'océan de surface vers l'atmosphère
$F_c^{a \rightarrow o}$	Flux de carbone dissous dans l'océan de surface
bio_{carb}	Carbone inorganique lié à la productivité nouvelle ($CaCO_3$)
bio_{org}	Carbone organique lié à la productivité nouvelle (CH_2O)
Q_{atm}	Quantité de carbone dans l'atmosphère
Q_{surf}	Quantité de carbone dans l'océan de surface
Q_{deep}	Quantité de carbone dans l'océan profond (ou thermocline)

TABLE 2.2 – Description des variables utilisées dans les calcul d'évolution du $\delta^{13}C$ dans l'atmosphère, l'océan de surface et l'océan profond.

$$\begin{aligned}
 \frac{d\delta_{surf}}{dt} = & [F_c^{o \rightarrow a} \cdot (\delta_{atm} - \delta_{surf}) - F_c^{a \rightarrow o} \cdot (\delta_g - \delta_{surf}) + F_{car}^{diss} \cdot (\delta_c - \delta_{surf}) \\
 & - bio_{carb} \cdot (\delta_c - \delta_{surf}) - bio_{org} \cdot (\delta_{org} - \delta_{surf}) \\
 & + F_{org}^{oxy} \cdot (\delta_{org} - \delta_{surf}) + (2 \cdot F_{silw} + F_{carw}) \cdot (\delta_{atm} - \delta_{surf}) \\
 & + F_{carw} \cdot (\delta_{carw} - \delta_{surf}) + F_{orgw} \cdot (\delta_{orgw} - \delta_{surf}) \\
 & + F_{mix} \cdot (\delta_{mix} - \delta_{surf})] / Q_{surf}
 \end{aligned} \tag{2.61}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\delta_{deep}}{dt} = & [F_{car}^{diss} \cdot (\delta_c - \delta_{deep}) + F_{org}^{oxy} \cdot (\delta_{org} - \delta_{deep}) \\ & + F_{mix} \cdot (\delta_{mix} - \delta_{deep})] / Q_{deep} \end{aligned} \quad (2.62)$$

Dans l'océan de surface, le calcul du $\delta^{13}C$ est exprimé en fonction de la concentration de chaque espèce carbonatée et de leur $\delta^{13}C$:

$$\delta_{surf} = \frac{[H_2CO_3^*] \cdot \delta_{H_2CO_3^*} + [HCO_3^-] \cdot \delta_{HCO_3^-} + [CO_3^{2-}] \cdot \delta_{CO_3^{2-}}}{[DIC]} \quad (2.63)$$

En introduisant les fractionnements dans cette équation, on obtient la relation suivante :

$$\begin{aligned} [DIC] \cdot \delta_{surf} = & [H_2CO_3^*] \cdot \delta_{H_2CO_3^*} + [HCO_3^-] \cdot (\delta_{H_2CO_3^*} - \varepsilon_{db}) \\ & + [CO_3^{2-}] \cdot (\delta_{H_2CO_3^*} - \varepsilon_{bc} - \varepsilon_{bd}) \end{aligned} \quad (2.64)$$

Cette équation permet de calculer, en fonction des fractionnements ε_{bc} entre HCO_3^- et CO_3^{2-} et ε_{bd} entre $H_2CO_3^*$ et HCO_3^- , la valeur de $\delta_{H_2CO_3^*}$:

$$\delta_{H_2CO_3^*} = \delta_{surf} - \varepsilon_{db} \cdot \frac{[H_2CO_3^*]}{[DIC]} + \varepsilon_{bc} \cdot \frac{[CO_3^{2-}]}{[DIC]} + \varepsilon_{bd} \quad (2.65)$$

Le fractionnement ε_{db} est estimé à partir de la relation proposée par Mook *et al.* (1974) :

$$\varepsilon_{db} = \delta_{H_2CO_3^*} - \delta_{HCO_3^-} = 24,12 - \frac{9866}{T} \quad (2.66)$$

T est la température en Kelvin. Le fractionnement ε_{bc} a été estimé par Freeman et Hayes (1992) en fonction de la température de la manière suivante :

$$\varepsilon_{bc} = \delta_{HCO_3^-} - \delta_{CO_3^{2-}} = 0,22 + \frac{653,627}{(T - 233,45)^2} \quad (2.67)$$

La valeur du $\delta^{13}C$ des ions CO_3^{2-} (δ_c) est déterminée à partir de la relation suivante :

$$\delta_{CO_3^{2-}} = \delta_{H_2CO_3^*} - \varepsilon_{bc} - \varepsilon_{db} \quad (2.68)$$

Le fractionnement entre le CO_2 dissous et le CO_2 gazeux est déterminé selon l'équation suivante (Mook *et al.*, 1974) :

$$\varepsilon_{dg} = \delta_{H_2CO_3^*} - \delta_g = \frac{-3730}{T + 0,19} \quad (2.69)$$

La valeur du $\delta^{13}C$ de la matière organique marine issue de la photosynthèse (δ_{org}) est estimée grâce au fractionnement isotopique de la photosynthèse marine ε_p et se calcule

selon l'équation suivante :

$$\delta_{org} = \delta_{H_2CO_3^*} - \varepsilon_p \quad (2.70)$$

Le fractionnement de la photosynthèse marine a été estimé par Freeman et Hayes (1992) et dépend de la pression partielle en CO_2 atmosphérique :

$$\varepsilon_p = 18,15 \log[H_2CO_3^*] - 5,535 \quad (2.71)$$

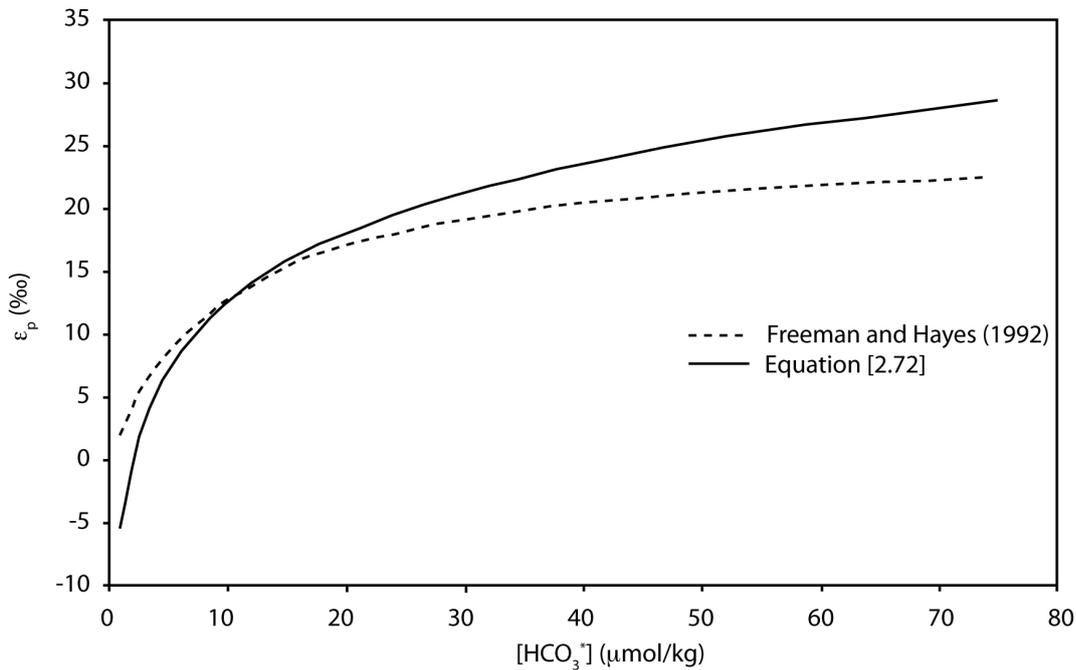


FIGURE 2.13 – Evolution du fractionnement isotopique de la photosynthèse ε_p en fonction de la concentration en ions $H_2CO_3^*$. La courbe en tiretés est tracée à partir de l'équation [2.71] et la courbe en trait plein, à partir de l'équation [2.72].

Dans le modèle, une autre équation déterminée à partir des données de Freeman et Hayes (1992) est utilisée :

$$\varepsilon_p = 25,5 \cdot \frac{[H_2CO_3^*]}{[H_2CO_3^*] + 1,0096 \cdot 10^{-5}} \quad (2.72)$$

La figure 2.13 présente l'évolution du fractionnement isotopique de la photosynthèse marine en fonction de la concentration en $H_2CO_3^*$. Dans le modèle, les deux lois peuvent-être utilisées sachant que la contrainte par rapport aux données présentées par Freeman et Hayes (1992) n'est pas forte (coefficient de corrélation égal à 0,66 pour l'équation 2.71).

	Surface Equatorial	Surface polaire	Thermocline	Profond
Phosphore (mol/m^3)	$2,72 \cdot 10^{-4}$	$1,48 \cdot 10^{-3}$	$2,13 \cdot 10^{-3}$	$2,31 \cdot 10^{-3}$
Oxygène (mol/m^3)	0,242	0,399	0,234	0,296
Alcalinité ($Eq./m^3$)	2,354	2,413	2,418	2,464
Carbone (mol/m^3)	2,016	2,231	2,284	2,344
pH	8,16	8,21	7,86	7,82
$\delta^{13}C$ (‰)	2,18	1,32	0,42	0,251
Dépôts de carbonates (Pélagique)	$3,08 \cdot 10^{12}$	$9,58 \cdot 10^{11}$	$1,82 \cdot 10^{12}$	$10,8 \cdot 10^{12}$
Productivité exportée ($mol P/an$)	$1,44 \cdot 10^{12}$	$1,08 \cdot 10^{12}$	-	-

$\delta^{13}C$ atmosphère (‰)	-6,47
Dépôt total de carbonates pélagiques	$1,66 \cdot 10^{13}$
Dépôts de carbonates récifaux	$1,53 \cdot 10^{12}$
Dépôt total de carbonates (pélagique + récifal)	$1,82 \cdot 10^{13}$
Profondeur de lysocline (calcite)	3630 m
Profondeur de lysocline (aragonite)	1700 m
Profondeur de la CCD	4150 m
Profondeur de la ACD	1800 m
pCO₂ (ppmv)	280
pO₂ (‰)	21
Ruissellement global (cm/an)	4153,7

TABLE 2.3 – Valeurs de différents paramètres définissant l'état stationnaire du modèle calibré sur l'actuel. Les flux de dépôt des carbonates sont exprimés en molC/an.

2.5 Calibration du modèle sur les conditions actuelles

Le modèle est calibré sur un état d'équilibre représentatif des conditions actuelles (pré-industrielles). Les flux sont calibrés de telle sorte que :

1. Le cycle organique du carbone soit à l'équilibre, c'est-à-dire que le flux de dépôt de carbone organique est égal au flux de carbone apporté aux océans via l'oxydation des kérogènes sur le continent
2. Le flux de consommation de CO_2 lié à l'altération des silicates continentaux soit compensé par le flux de carbone lié au volcanisme

Les flux d'altération des silicates et les flux d'altération des carbonates sont calibrés de manière à égaler les estimations de Gaillardet *et al.* (1999), c'est-à-dire, $5,85 \cdot 10^{12}$ molC/an et $12,3 \cdot 10^{12}$ molC/an respectivement. Le flux de dépôt de carbone organique est calibré à

une valeur de $4,5 \cdot 10^{12}$ molC/an. Le tableau 2.3 récapitule les différents paramètres propres à l'état de calibration.

Les constantes utilisées dans le calcul des flux sont décrites ci-dessous :

- Les flux d'altération des silicates

$$f_{basw,i} = A_{bas,i} \times R_i \times C_{bas} \times \exp(\alpha \cdot WT) \times r_{CO_2}$$

$$f_{graw,i} = A_{gra,i} \times R_i \times C_{gra} \times \exp(\beta \cdot WT) \times r_{CO_2} \times \sigma_{mech}$$

- $\alpha = 0,0804$
- $\beta = 4,608 \cdot 10^{-2}$
- $C_{bas} = 159,92$
- $C_{gra} = 55,08$

- Le flux d'altération des carbonates

$$f_{carw,i} = A_{car,i} \cdot C_{car} \cdot R_i \cdot Ca_i$$

- $C_{car} = 2,421$

- Le flux d'altération des kérogènes

$$f_{orgw,i} = A_{org,i} \cdot R_i \cdot C_{orgw} \cdot \sigma_{mech}^p$$

- $C_{orgw} = 469,97$

- Autres constantes

- $\alpha_{prod} = 0,942$ pour les réservoirs équatoriaux et 0,3 pour les réservoirs polaires
- $r_{C/P} = 106$ (rapport de Redfield)
- $r_{carb} = 0,07$ pour les réservoirs polaires et 0,25 pour les réservoirs équatoriaux (rapport molaire carbonate sur carbone organique)
- $r_{arag} = 0,355$ (rapport molaire aragonite sur calcite)
- $pres_i = 0,0794$ (coefficient de préservation de la matière organique dans les sédiments)

2.6 Synthèse

Le modèle numérique du cycle du carbone construit au cours de la thèse est une amélioration et une complexification du modèle publié par Grard *et al.* (2005). Il reste dans

l'esprit un modèle de boîtes assez simple dans sa conception puisque les cycles du soufre et du fer sont négligés. En revanche certaines modifications indispensables ont été apportées de manière à obtenir un modèle numérique du cycle du carbone applicable à toutes les périodes du Phanérozoïque et permettant de tester l'impact de différents processus tels qu'une orogénèse ou le stockage de carbone organique en réponse à des modifications des conditions d'oxydation de la colonne d'eau.

Les principales améliorations peuvent être récapitulées de la manière suivante :

- *Configuration du modèle*

- La modification du nombre de réservoirs océaniques et/ou atmosphériques est rendue possible et ne demande pas de changement dans la conception du code numérique. Nous verrons dans la suite de ce manuscrit que le modèle a été appliqué avec une configuration océanique plus complexe représentative de la paléogéographie du Dévonien terminal.
- L'ajout d'un nouveau constituant (e.g. le soufre) est également possible, mais demande tout de même des modifications du code (calcul des flux).

- *Conception du modèle*

- Le modèle considère un système exosphérique plus complexe avec une atmosphère et un océan de surface différenciés. Il tient également compte d'une configuration océanique à l'image des océans modernes (surface, thermocline et profond). Ceci n'est pas une nouveauté par rapport aux autres modèles existants.
- Les flux d'altération des silicates sont dépendants d'un facteur d'érosion mécanique régionalisé (pour les lithologies granitiques) et d'un facteur de pression partielle de CO_2 dans les sols.
- Le cycle de l'oxygène a été ajouté au modèle. D'une conception simple, il permet de tester l'impact des variations des conditions d'oxydation sur le cycle du carbone, et notamment de modéliser des épisodes de stockage de carbone organique.

- *Aspects pratiques*

→ Le modèle est d'une conception relativement simple en regard des modèles numériques existants ou en cours de construction. L'objectif au début de la thèse était d'appliquer un modèle numérique du cycle du carbone à certaines périodes géologiques marquées par des perturbations environnementales majeures (glaciation ordovicienne, événements anoxiques du Frasnien). C'est pourquoi, le choix s'est porté sur un modèle simple couplé à un modèle climatique (EBM) de conception également simple, de manière à gagner du temps dans la phase de conception mais aussi à gagner du temps de simulation puisque seulement 6 heures (au maximum) sont nécessaires pour réaliser une simulation de plusieurs dizaines de millions d'années.

Deuxième partie

Modélisation des perturbations du cycle du carbone : *Applications*

Chapitre 3

Modélisation numérique au Miocène Moyen : processus océaniques vs. processus continentaux

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous traiterons des travaux de modélisation qui ont été effectués dans le cadre d'une collaboration scientifique pluridisciplinaire sur le thème de la paléoprodactivité au Miocène moyen et de son implication sur le cycle du carbone. Cette période est marquée par une excursion positive du $\delta^{13}C$ d'environ 1‰ en 3 millions d'années, attribuée à une augmentation de la productivité dans l'océan et à la séquestration de carbone organique dans les sédiments marins (Vincent et Berger, 1985). Cependant une autre hypothèse faisant appel à une augmentation du stockage de carbone organique continental provenant des végétaux supérieurs peut être envisagée. Ces travaux de modélisation présentés dans ce chapitre ont été publiés dans l'article de Diester-Haass *et al.* (2009) (reproduit à la fin de ce chapitre, page 97). Les données de paléoprodactivité océanique et de géochimie inorganique présentées dans cet article et issues de l'étude des sondages ODP (Ocean Drilling Project) 925 et 1265 ainsi que du sondage DSDP (Deep Sea Drilling Program) 608 situés en océan Atlantique ont été déterminées et décrites par l'équipe de l'université de Saarbrücken.

3.2 Contexte climatique et géologique au Miocène

Le Miocène est une époque du Cénozoïque, et plus précisément du Néogène, qui s'étend de 23 Ma à 5,3 Ma, marquée par la surrection de l'Himalaya et la formation de la Méditerranée consécutive à la fermeture de la Téthys au début de cette époque. La fin du Miocène est marquée par la fermeture du détroit de Gibraltar entraînant un assèchement

de la Méditerranée de par son isolation vis-à-vis de l'Océan Atlantique. Cet épisode est connu sous le nom de crise messinienne.

Dans ce chapitre nous nous intéresserons particulièrement au Miocène moyen qui est une des dernières périodes chaudes du Néogène alors que la tendance est au refroidissement global avec la mise en place d'une calotte de glace permanente en Antarctique. Cette période plus chaude est appelée 'Miocene Climatic Optimum' ou MCO (Optimum Climatique du Miocène) et est repérable sur la courbe de $\delta^{18}O$ publiée par Zachos *et al.* (2001) visible sur la figure 3.1.

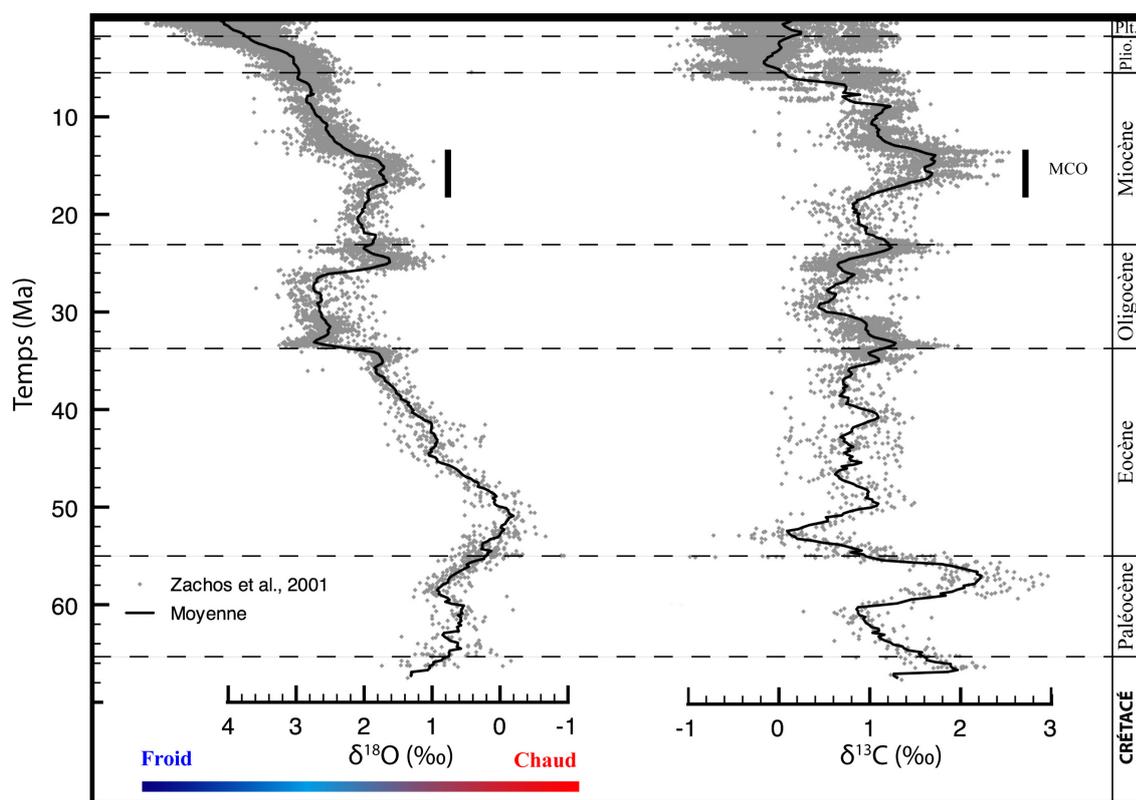


FIGURE 3.1 – Evolution du $\delta^{18}O$ et du $\delta^{13}C$ au cours du Cénozoïque d'après Zachos *et al.* (2001). MCO : Miocene Climatic Optimum.

3.2.1 Perturbation du cycle du carbone au Miocène moyen

L'évolution du rapport isotopique $\delta^{13}C$ met en évidence une perturbation du cycle du carbone au Miocène. En effet le Miocène Moyen connaît une excursion isotopique positive du carbone d'environ 1‰ d'après les données de Zachos *et al.* (2001). La cause de cette excursion n'est pas encore établie mais deux hypothèses ont été proposées. La première hypothèse propose une intensification de l'enfouissement de carbone organique dans l'océan consécutif à une augmentation de la productivité. Vincent et Berger (1985)

proposèrent cette hypothèse comme cause du refroidissement aux pôles et de l'installation d'une calotte de glace persistante sur l'Antarctique. Selon ces auteurs une intensification des "upwelling" (montées d'eaux profondes) le long de la ceinture pacifique aurait entraîné une intensification des dépôts de carbone organique et aurait de ce fait conduit à une baisse de la pression partielle atmosphérique en CO_2 . Ces dépôts de carbone organique sont repérables à de nombreux endroits et sont localisés dans la formation Monterey. Mais il est clair que l'excursion de $\delta^{13}C$ qui débute à 18 Ma ne concorde pas avec le début de ce stockage de carbone organique daté à environ 14 Ma. De plus lorsqu'on observe les courbes des isotopes stables de l'oxygène et du carbone (cf. Figure 3.1), l'excursion du $\delta^{13}C$ correspond avec le début du MCO, c'est-à-dire avec un réchauffement. Par conséquent, l'excursion de $\delta^{13}C$ ne semble pas être la conséquence de l'intensification des dépôts de carbone organique repérée dans la formation Monterey.

Une autre hypothèse est celle d'un dépôt de carbone organique d'origine continentale. Dans les deux cas la séquestration de carbone organique entraîne une diminution de la concentration en CO_2 dans l'atmosphère, en accord avec les données de paléo-teneurs en CO_2 atmosphérique qui révèlent des valeurs basses au niveau du Miocène moyen (Demicco *et al.*, 2003; Pagani *et al.*, 2005; Kürschner *et al.*, 2008).

Les végétaux supérieurs fractionnent en moyenne (et pour cette période de temps) plus fortement le carbone que le phytoplancton, c'est-à-dire qu'à même concentration atmosphérique en CO_2 , les végétaux supérieurs vont assimiler plus de carbone léger ^{12}C que le phytoplancton. Par conséquent, pour une même quantité de carbone organique stockée, l'excursion de $\delta^{13}C$ sera plus importante si ce carbone organique est d'origine continentale.

Pour avoir une idée de l'impact d'un processus marin ou d'un processus continental, ces deux hypothèses ont été testées avec le modèle numérique du cycle du carbone décrit dans le chapitre 2.

3.2.2 Contradiction entre la courbe de température et l'hypothèse stockage de carbone organique

Comme cela a été présenté dans le début de ce chapitre, le Miocène moyen est marqué par une hausse de la température de l'océan décrite comme l'optimum climatique Miocène. Ce réchauffement est synchrone avec l'excursion isotopique du $\delta^{13}C$ (cf. Figure 3.1). Les excursions positives du $\delta^{13}C$ sont généralement interprétées comme une augmentation des dépôts de carbone organique dans l'océan ou sur les continents, d'origine marine ou continentale entraînant une diminution de la concentration en CO_2 dans l'atmosphère. Or, si l'on considère le CO_2 atmosphérique comme principal régulateur du climat, la diminution de sa teneur dans l'atmosphère devrait entraîner un refroidissement. Il y a donc

une contradiction entre la courbe de la température de l'océan obtenue à partir des valeurs de $\delta^{18}O$ et la courbe de $\delta^{13}C$, hypothétique indicateur de la concentration en CO_2 dans l'atmosphère. Plusieurs hypothèses peuvent alors être formulées.

3.3 Calibration du modèle sur un état Miocène

La version du modèle utilisée pour tester ces hypothèses n'inclut pas le cycle de l'oxygène. Seuls les cycles du carbone, de l'alcalinité et du phosphore sont activés. L'état pré-perturbation Miocène est défini en partant de l'état actuel et en modifiant divers paramètres tels que la paléogéographie, l'érosion mécanique et le dégazage ainsi qu'en calibrant les flux de dépôt de carbone organique de manière à obtenir une concentration en CO_2 atmosphérique ainsi qu'un $\delta^{13}C$ océanique en accord avec les observations de Royer (2006) et de Zachos *et al.* (2001) respectivement.

3.3.1 La paléogéographie

Au Miocène moyen, la répartition des océans et des continents est proche de celle observée actuellement. Cette répartition est représentée sur la figure 3.2, quelques différences apparaissant tout de même au niveau de l'équateur et des tropiques. En effet, au Miocène, la surface de continents situés à l'équateur est plus importante alors que la surface de continents situés aux tropiques (surtout à $30^\circ N$) est plus faible en regard de la configuration actuelle des masses continentales.

L'impact de la paléogéographie du Miocène aura donc une incidence relativement importante sur le flux d'altération global qui sera plus important qu'à l'actuel.

3.3.2 L'érosion mécanique

L'un des principaux marqueurs de l'érosion mécanique est le flux clastique. Wold et Hay (1990) ont proposé une estimation de ce flux au cours du Phanérozoïque qu'il est alors possible d'interpréter comme un marqueur indirect d'érosion mécanique. Il faut noter que le flux clastique actuel n'est pas connu et est difficilement déterminable mais devrait être l'un des plus importants de tout le Phanérozoïque. Les estimations les plus récentes de ce flux clastique lié à l'érosion mécanique et donc à la mise en place des chaînes de montagne obtenues d'après les travaux de Wold et Hay (1990) sont représentées sur la figure 3.3.

Les valeurs de ce flux à 19 Ma (état stationnaire anté-perturbation) se situent aux alentours de 70.10^{21} g.Ma⁻¹ et l'estimation la plus récente à environ 100.10^{21} g.Ma⁻¹. Le flux clastique lié à l'érosion mécanique au Miocène devait être donc, selon les estimations de Wold et Hay (1990), au moins 30% plus faible qu'actuellement. Cette estimation difficile à vérifier est en accord avec celles utilisées dans d'autres travaux de modélisation (Goddéris et François, 1995; Berner et Kothavala, 2001; Wallmann, 2001). L'impact sera

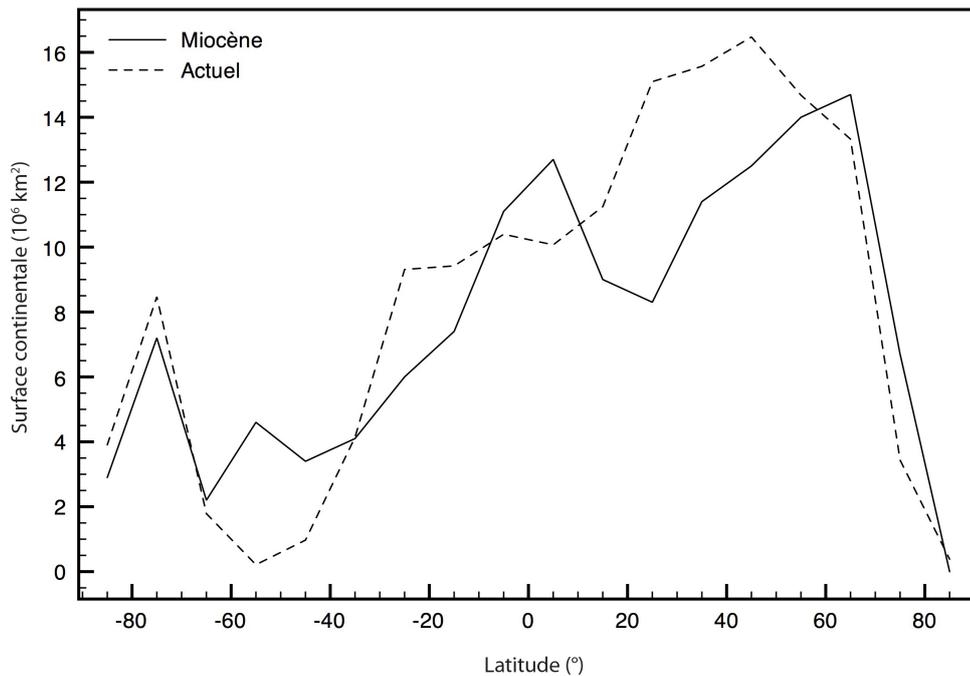


FIGURE 3.2 – Représentation graphique de l’aire continentale en fonction de la latitude. Cette superficie est déterminée dans 18 bandes de latitude.

de diminuer le flux global d’altération chimique et donc de diminuer la consommation de CO_2 atmosphérique. Cette deuxième modification contrebalance le premier effet lié à la distribution des continents autour du globe.

3.3.3 Le dégazage mantellique

Le dégazage du manteau est supposé être intimement lié au taux de production de croûte océanique. Si on peut estimer l’évolution de ce taux au cours du temps, il devient possible de contraindre le flux de CO_2 issu de l’activité volcanique. Cogné et Humler (2006) ont proposé une évolution de ce taux d’accrétion pour les derniers 180 Ma basée sur l’analyse de 8 unités océaniques (en Atlantique Nord, ride indienne, bassin somalien et plaque pacifique). La figure 3.4 présente l’évolution de cette production sur les derniers 40 Ma. Le taux d’accrétion océanique est globalement plus faible au Miocène qu’à l’actuel d’environ 19%. Si l’on considère un flux actuel de $5,85 \cdot 10^{12}$ mol.an⁻¹, le flux de carbone dégazé du manteau au Miocène serait alors de $4,73 \cdot 10^{12}$ mol.an⁻¹.

3.3.4 Les dépôts de carbone organique

Pour terminer de calibrer le modèle sur un état Miocène pré-perturbation, il est nécessaire d’affiner les valeurs de certains flux tels que les dépôts de carbone organique pour obtenir un état stationnaire pré-perturbation dont la concentration atmosphérique en CO_2 soit

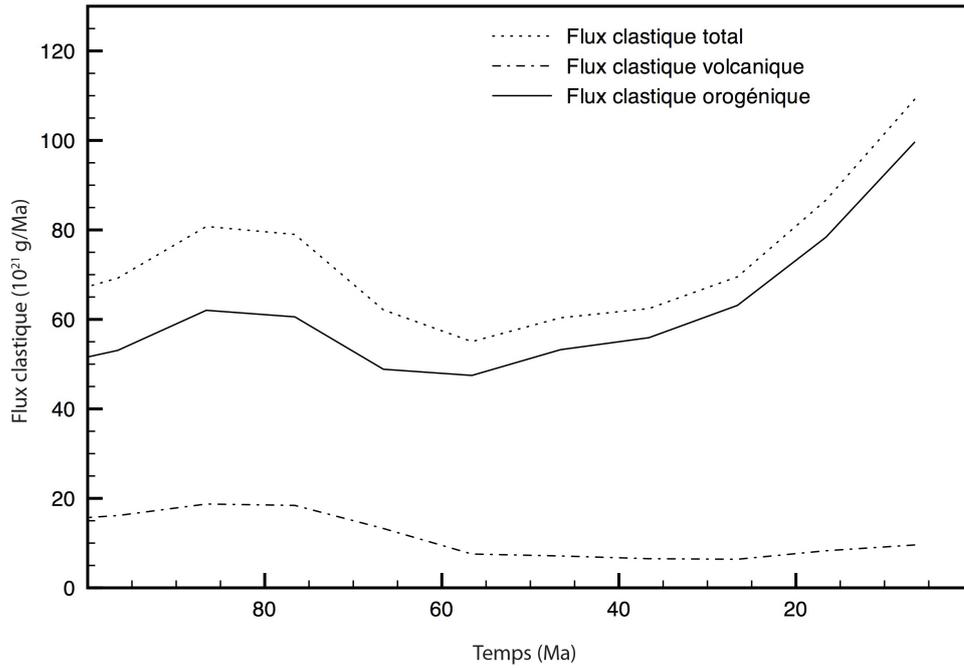


FIGURE 3.3 – Evolution du flux sédimentaire total (pointillets), du flux sédimentaire lié au volcanisme (tiret pointillet) et du flux clastique lié aux orogénèses (trait plein) obtenu en soustrayant les deux premiers. D’après Wold et Hay (1990).

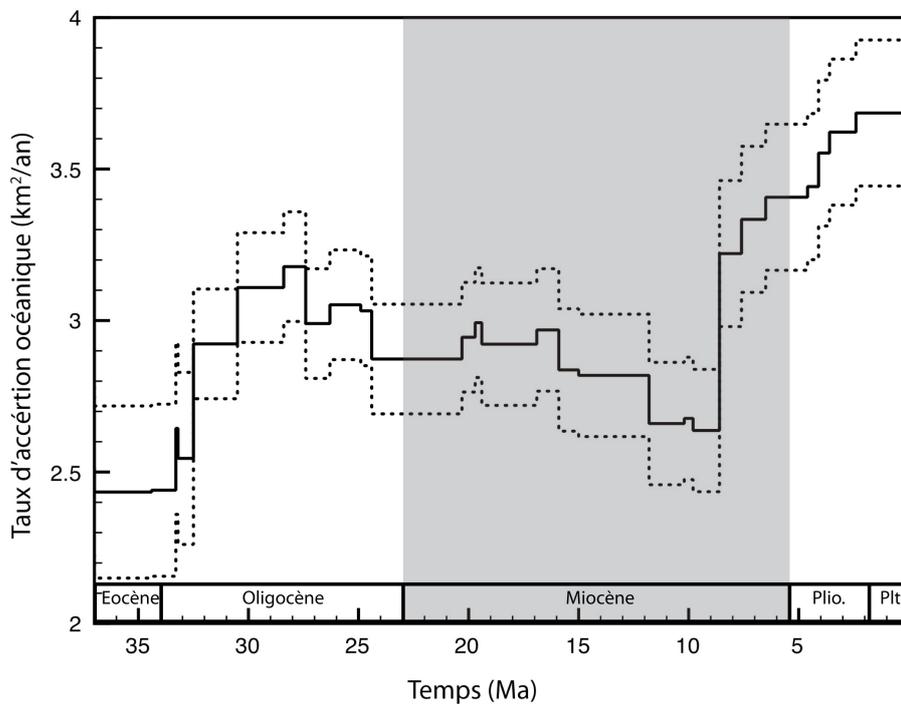


FIGURE 3.4 – Evolution du taux d’accrétion océanique au cours des 40 derniers millions d’années (en trait plein), la marge d’erreur est représentée par les courbes en pointillés. D’après Cogné et Humler (2006)

en accord avec les données compilées par Royer (2006), c'est-à-dire légèrement inférieure à la valeur pré-industrielle choisie à 260 ppmv. Pour ce faire, le flux total de dépôt de carbone organique a été calibré à $4,3 \cdot 10^{12}$ mol.an⁻¹ incluant une partie continentale et une partie océanique.

3.3.5 L'état Miocène pré-perturbation

Les concentrations en phosphore, CID, alcalinité ainsi que les divers paramètres et flux liés au cycle du carbone sont récapitulés dans le tableau ci-dessous :

Paramètres	Surface équatorial	Surface polaire	Thermocline	Profond
Phosphore (mol/m ³)	$1,199 \cdot 10^{-4}$	$1,401 \cdot 10^{-3}$	$2,121 \cdot 10^{-3}$	$2,348 \cdot 10^{-3}$
Alcalinité (Eq./m ³)	2,249	2,306	2,312	2,357
CID (mol/m ³)	1,923	2,129	2,194	2,253
pH	8,16	8,21	7,85	7,95
$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	2,98	2,02	1,02	0,80
F_{card} (dépôt de carbonates) (mol/an)	$2,805 \cdot 10^{12}$	$0,952 \cdot 10^{12}$	$1,655 \cdot 10^{12}$	$8,135 \cdot 10^{12}$
Productivité (mol C/an ⁻¹)	$1,497 \cdot 10^{15}$	$1,142 \cdot 10^{15}$	-	-
$\delta^{13}\text{C}$ Atmosphère (‰)	-5,69			

TABLE 3.1 – Valeurs des différents paramètres (concentrations, flux de carbone, surfaces) obtenue à partir du modèle numérique du cycle du carbone pour l'état standard pré-perturbation au Miocène moyen.

3.4 Résultats

3.4.1 Stockage de carbone organique continental

Dépôts de carbone organique sur les continents

Plusieurs simulations ont été réalisées, le but étant de reproduire l'excursion isotopique du $\delta^{13}\text{C}$ de l'océan profond observée entre 19 et 16 Ma (cf. Figure 3.1). La première simulation (*run 1*) consiste à reproduire cette excursion en augmentant les dépôts de carbone organique d'origine continentale et en maintenant constants la productivité océanique ainsi que la préservation du carbone organique dans les sédiments en milieu océanique. Nous avons mis en évidence qu'une augmentation du flux de dépôt de sa valeur initiale ($2,3 \cdot 10^{12}$ mol.an⁻¹) à une valeur de $3,3 \cdot 10^{12}$ mol.an⁻¹ sur une période de 3 Ma correspondant à une accumulation de $1,5 \cdot 10^{18}$ mol.an⁻¹ entraîne une excursion positive du $\delta^{13}\text{C}$ de 0,799 ‰ à 1,7‰ (cf. Figure 3.5, *run 1*) en accord avec les données de Zachos *et al.* (2001).

Ce stockage de carbone entraîne une diminution de la pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère qui passe de 264 ppmv à 135 ppmv. Cette dernière concentration peut être

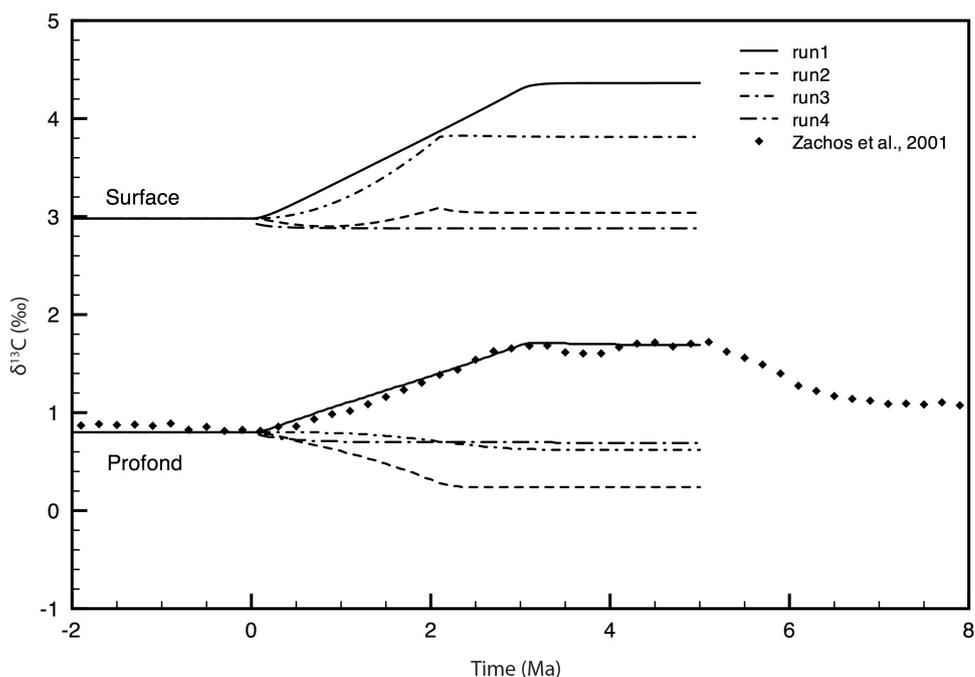


FIGURE 3.5 – Evolution du $\delta^{13}C$ de l'océan profond et de l'océan de surface (équatorial) en fonction du temps pour les 4 simulations (run 1, 2, 3 et 4). $t=0$ marque le début de la perturbation. Les résultats de ces simulations sont comparés aux données de Zachos *et al.* (2001).

considérée comme la plus basse qu'aient connu le Miocène comme le Cénozoïque. En effet, les indicateurs de paléoconcentration de CO_2 nous indiquent un minimum de 176 ppmv à 16,2 Ma en ce qui concerne les données de fractionnement isotopique du ^{13}C par le phytoplancton (Pagani *et al.*, 2005) ainsi qu'un minimum de 126 ppmv à 15 Ma et 101 ppmv à 14,7 Ma obtenus à partir des données de $\delta^{11}B$ de Demicco *et al.* (2003) (cf. Figure 3.6). Les valeurs obtenues à partir du fractionnement du carbone par le phytoplancton (Pavlov et Gallet, 2005) peuvent être discutées puisque la taille des cellules constituant le phytoplancton influencerait sur le fractionnement (Bidigare *et al.*, 1997). Cependant, Henderiks et Pagani (2008) ont démontré que les variations dans la taille des cellules phytoplantoniques au cours du Miocène Moyen ne conduisent pas à une modification importante des estimations de pCO_2 . Toutefois ces valeurs sont discutées puisque Kürschner *et al.* (2008) proposent des concentrations beaucoup plus fortes au cours du Miocène (plus de 500 ppmv au Miocène Moyen) à partir de considérations sur la densité stomatale.

Ce changement est accompagné par une remontée de la CCD de 360 m en accord avec les données de van Andel (1975). Cette valeur de dépôt est une valeur maximale estimée. En effet, une augmentation de la productivité océanique comme une variation de la température de l'océan de surface peuvent influencer la valeur isotopique de ce réservoir.

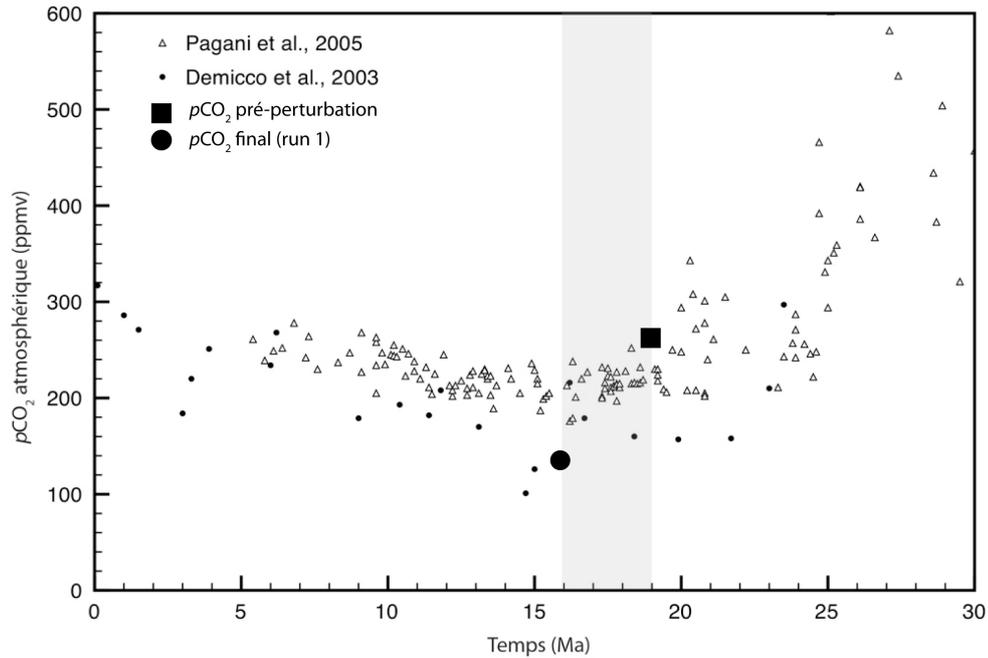


FIGURE 3.6 – Concentration atmosphérique en CO_2 au cours des derniers 30 Ma. Une partie de ces données proviennent des travaux de Pagani *et al.* (2005) sur le fractionnement du phytoplancton, l’autre partie provient des travaux de Demicco *et al.* (2003) sur les isotopes du bore. Le carré noir donne la pression partielle pour l’état stationnaire pré-perturbation, le rond noir donne la pression partielle obtenue après enfouissement de $1,5 \cdot 10^{18}$ mol.an $^{-1}$ de carbone organique d’origine continentale.

Influence de la productivité et de la température de l’océan

La productivité océanique au cours du Miocène moyen semble stable dans l’océan Atlantique mais il est difficile d’obtenir une tendance pour l’océan global. Nous avons donc testé l’influence de ce flux sur la signature isotopique de l’océan de surface en laissant, dans un premier temps en maintenant constants les dépôts de carbone organique (*run 2*), puis dans un deuxième temps, en laissant ces dépôts dépendant de la productivité uniquement (*run 3*). Pour ces deux simulations, la productivité a été augmentée artificiellement de 50% en injectant une quantité de phosphore dans l’océan de surface et en maintenant constant le stockage de carbone organique sur les continents. L’équation 2.36 décrite dans le chapitre 2 et rappelée ci-dessous permet de calculer ce flux.

$$F_{orgd}^i = bionc_i \cdot (1 - R_{oxy}^i) \cdot frao_i \cdot pres_i$$

Dans les simulation réalisées ici, le coefficient R_{oxy} reste constant. Par conséquent, le stockage de carbone organique dans l’océan va dépendre de la productivité océanique en surface, de la surface de dépôt disponible mais également du facteur de préservation $pres_i$.

Dans la seconde simulation (*run 2*), le coefficient $pres_i$ est diminué durant la phase d'intensification de la productivité pour que le flux de dépôt de carbone organique reste constant. L'augmentation de la productivité engendre une excursion négative du $\delta^{13}C$ de l'océan profond de 0,771‰. En revanche, la valeur du $\delta^{13}C$ de l'océan superficiel reste constante (cf. Figure 3.5). En effet dans cette simulation, comme les dépôts organiques sont maintenus constants, la productivité nouvelle est transférée dans la thermocline où elle se reminéralise. Ceci a comme conséquence d'augmenter la quantité de ^{12}C dans les réservoirs profonds. Le gradient est dans ce cas également intensifié mais sans changement de la composition isotopique en $\delta^{13}C$ de l'océan de surface.

Dans la troisième simulation (*run 3*, $pres_i$ constant), l'augmentation de la productivité primaire de surface engendre une excursion isotopique négative du $\delta^{13}C$ de l'océan profond de 0,257‰ ainsi qu'une excursion positive du $\delta^{13}C$ de l'océan de surface de 1,175‰ (cf. Figure 3.5). L'excursion positive observée en surface a pour cause l'augmentation des dépôts de carbone organique (en réponse à l'augmentation de la productivité en surface) dans ce même réservoir appauvrissant ainsi le milieu en ^{12}C . La version du code utilisée lors de ces simulations ne prend pas en compte le cycle de l'oxygène et la reminéralisation de la matière organique est supposée totale dans la thermocline. Ceci a pour conséquence, lorsque la productivité augmente, d'apporter une plus grande quantité de matière organique dépourvue en ^{13}C à ce réservoir et donc au réservoir profond sous-jacent. L'augmentation de la productivité en surface dans cette simulation, a ainsi pour conséquence d'augmenter le gradient de $\delta^{13}C$ dans l'océan entre la surface et la thermocline mais aussi, bien que cela ne soit pas implicite, entre la surface et l'océan profond (cf. Figure 3.5).

Dans les deux cas présentés ci-dessus, une augmentation de la productivité marine à elle seule ne semble pas pouvoir expliquer l'excursion isotopique du $\delta^{13}C$ de 1‰ observée au cours du Miocène moyen.

Ces observations soulèvent une question fondamentale, à savoir, est-il possible alors de provoquer une excursion positive du $\delta^{13}C$ de l'océan profond en faisant intervenir des processus marins ? Pour répondre à cette interrogation, d'autres simulations ont été effectuées faisant intervenir indépendamment productivité et dépôt de carbone organique dans l'océan.

D'autre part, la courbe du $\delta^{18}O$ (cf. Figure 3.1) montre un réchauffement au Miocène moyen d'environ 2 ° C. Or la température de l'océan influe sur le fractionnement isotopique du carbone par le phytoplancton (Freeman et Hayes, 1992) et donc sur la signature isotopique de l'océan de surface. Ce paramètre a donc été testé dans la simulation *run 4* dans

laquelle la température des océans de surface est augmentée de 2°C au temps $t=0$ (cf. Figure 3.5). Le $\delta^{13}\text{C}$ de l'océan superficiel et de l'océan profond sont légèrement diminués de $0,1\text{‰}$. L'impact de la modification du fractionnement isotopique lié à une augmentation de la température est donc négligeable dans ce cas. En revanche nous discuterons plus tard l'influence possible de cette augmentation de température sur le cycle du carbone.

3.4.2 Impact de la productivité marine et des dépôts de carbone organique océanique

Pour estimer la possibilité d'une excursion positive du $\delta^{13}\text{C}$ de l'océan profond au Miocène moyen, de nombreuses simulations (plus de 200) ont été réalisées en faisant varier les flux de productivité et les flux de dépôt de carbone organique de manière indépendante. Les résultats sont présentés sur la figure 3.7. Rappelons que pour ces simulations, le cycle de l'oxygène n'est pas pris en compte et n'interagit pas avec le cycle du carbone.

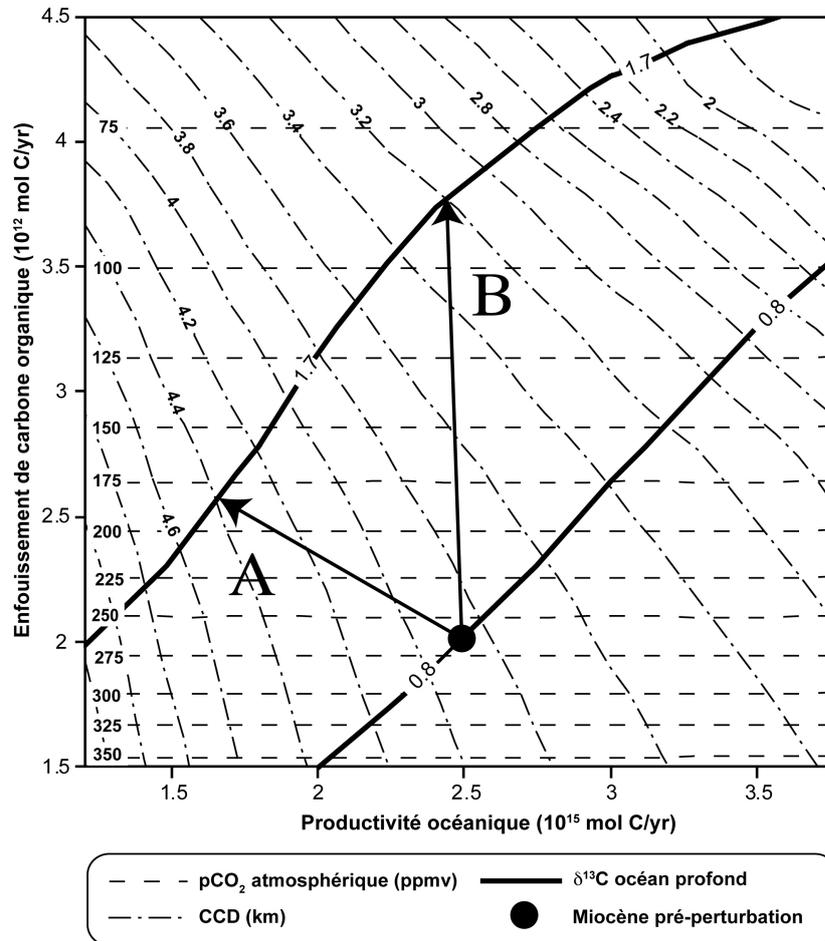


FIGURE 3.7 – Représentation des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ de l'océan profond ($\delta^{13}\text{C}_{prof}$), de la pression partielle de CO_2 atmosphérique et de la CCD pour différents couples de valeurs de productivité et d'enfouissement de carbone organique (f_{corgd}).

Ce graphique met en évidence deux possibilités pour expliquer une excursion isotopique de l'océan profond de 0,8‰ à 1,7‰ au cours du Miocène moyen.

La première, notée A sur le graphique, correspond à une diminution de la productivité océanique couplée à une augmentation des dépôts de carbone organique (c'est-à-dire une meilleure préservation de la matière organique océanique). Cette évolution mène à un nouvel état stationnaire où la CCD est aux environs de 4,4 km de profondeur (+/- 200 m) et la pression partielle de CO_2 aux environs de 200 ppmv (+/- 30 ppmv). Mais ce scénario semble improbable car, premièrement, il mène à un approfondissement de la CCD (cf. Figure 3.7) alors que les données suggèrent une remontée (van Andel, 1975; Opdyke et Wilkinson, 1988) et, deuxièmement, une augmentation des dépôts de carbone organique n'est pas en accord avec une diminution de la productivité. En effet ce dernier processus tend à diminuer la reminéralisation de la matière organique et donc à augmenter la disponibilité en oxygène dans la colonne d'eau et dans le sédiment.

La seconde possibilité expliquant l'excursion isotopique, notée B, serait une augmentation du stockage de carbone organique d'origine océanique dans les sédiments sans modification de la productivité. Ce scénario entraîne une remontée de la CCD en accord avec les travaux de van Andel (1975) et Opdyke et Wilkinson (1988) et une diminution de la pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère vers des valeurs comprises entre 100 et 75 ppmv. Or les données de paléo-concentration de CO_2 proposées par Demicco *et al.* (2003), Pagani *et al.* (2005), Henderiks et Pagani (2008) et Kürschner *et al.* (2008) ne descendent pas sous les 100 ppmv (cf. Figure 3.6). De plus, la photosynthèse devient très réduite à de telles pressions partielles de CO_2 , ce qui est incompatible avec l'existence de forêts très développées au Miocène Moyen.

Pour conclure, ni le chemin A, ni le chemin B, ne semblent compatibles avec les observations. En revanche une solution intermédiaire entre A et B correspondrait mieux aux données que ce soit du point de vue de la CCD ou de pCO_2 . Toutefois cette hypothèse mène à des concentrations atmosphériques en CO_2 bien trop faibles en regard des données de Demicco *et al.* (2003) et de Pagani *et al.* (2005).

Ainsi il ne reste plus que l'hypothèse d'un stockage de carbone organique d'origine continentale qui permet, grâce à un fractionnement plus important, de stocker une quantité moindre de carbone organique pour obtenir une excursion positive du $\delta^{13}C$ de l'océan profond de 1‰. Dans ce cas, la diminution de la concentration en CO_2 dans l'atmosphère est plus faible et atteint des valeurs plus en adéquation avec les données de Demicco *et al.* (2003) et Pagani *et al.* (2005).

3.4.3 Synthèse

Au vu de ces résultats, l'excursion positive de 1‰ du $\delta^{13}C$ de l'océan profond observée au Miocène moyen semble être préférentiellement liée à un stockage de carbone organique continental. Bien qu'un stockage de carbone organique puisse mener à une telle excursion, le flux d'enfouissement de carbone nécessaire entraîne une trop forte baisse de la pression partielle en CO_2 dans l'atmosphère, ceci est donc contradictoire par rapport aux données de Demicco *et al.* (2003) et de Pagani *et al.* (2005). De plus, le Miocène moyen n'est plus reconnu au niveau global comme une période d'intensification de la productivité océanique.

3.5 Discussions : un découplage CO_2 - Climat

Les précédents résultats montrent que le processus de stockage de carbone organique entraîne une diminution de la pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère et donc un refroidissement. Or la courbe de $\delta^{18}O$ publiée par Zachos *et al.* (2001) présente une diminution de ce rapport au cours du Miocène moyen synchrone avec l'excursion du $\delta^{13}C$ (cf. Figure 3.1) interprétée comme un réchauffement des eaux d'environ 2 ° C. Mosbrugger *et al.* (2005) mettent également en évidence un réchauffement de plusieurs degrés (5 à 7 ° C entre 20 et 15 Ma) en étudiant le contenu paléobotanique (mégaflora) de sédiments d'Europe Centrale (cf. Figure 3.8). Si l'hypothèse selon laquelle l'excursion positive du $\delta^{13}C$ est la conséquence d'un stockage de carbone organique (qu'il soit continental ou océanique), alors l'augmentation de la température des eaux et donc le réchauffement climatique doit répondre à un autre processus non pris en compte par le modèle.

En effet, la plupart des modèles numériques du cycle du carbone ainsi que les modèles climatiques associés ne considèrent que le CO_2 atmosphérique comme forçage principal du climat, ce qui n'est pas une aberration puisque les autres gaz à effet de serre ont des temps de résidence très courts dans le système exosphérique (comme le méthane par exemple), soit sont des réponses du climat (ce qui est le cas de la vapeur d'eau). Les autres paramètres pouvant modifier le bilan radiatif de la Terre (forçage solaire, albédo, variation du flux ultraviolet) pourraient-ils expliquer ce réchauffement mis en évidence par la courbe de $\delta^{18}O$?

Le Miocène moyen semble donc être une période de "découplage" de CO_2 et du climat. Mais alors quel paramètre (en considérant qu'il n'y en a qu'un) serait susceptible d'entraîner un réchauffement en contrebalançant la diminution de la pression partielle de CO_2 ? Actuellement, le modèle construit et utilisé au cours de la thèse ne permet pas d'apporter une réponse mais plusieurs questions peuvent être posées :

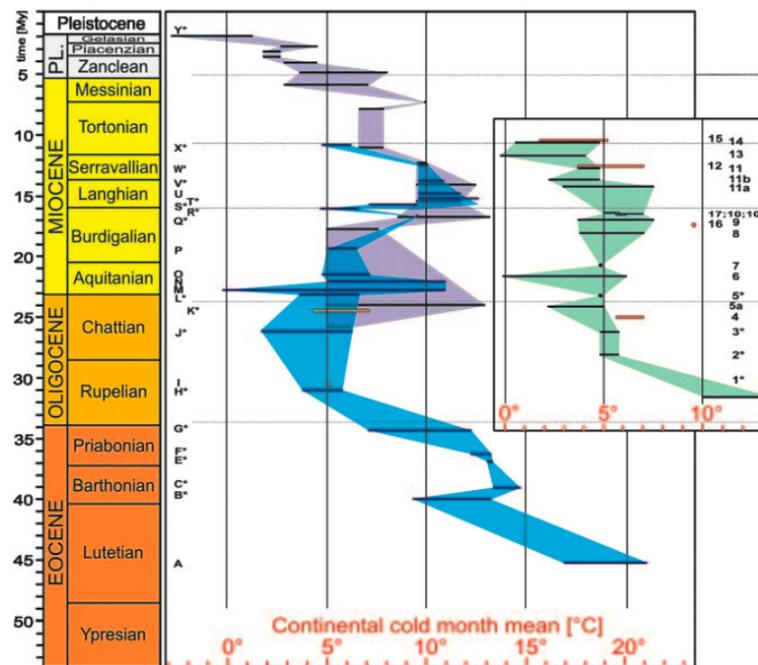


FIGURE 3.8 – Evolution de la température continentale en Europe centrale au cours de 45 derniers millions d'années construite à partir de l'analyse des mégaflores. D'après Mosbrugger *et al.* (2005).

- Est-ce qu'une modification de l'albédo de la Terre pourrait être à l'origine de ce découplage ?
- Est-ce qu'un autre gaz à effet de serre comme le méthane pourrait expliquer ce réchauffement ?
- La modification de la paléogéographie et/ou de la circulation océanique ont-ils un impact majeur sur le climat du Miocène Moyen ?

3.6 Conclusions partielles

Les travaux de modélisation numérique réalisés ici permettent de mettre en avant deux résultats importants en ce qui concerne l'excursion isotopique du $\delta^{13}C$ de l'océan profond observée au début de l'optimum climatique du Miocène :

- Un processus océanique faisant intervenir productivité en surface et stockage de carbone organique phytoplanctonique peut provoquer une excursion positive du $\delta^{13}C$ de l'océan profond mais mène à un nouvel état d'équilibre en contradiction avec les diverses données existantes sur cette période (CCD, pCO_2)
- Un processus faisant intervenir un stockage de $1,5 \cdot 10^{18} molC$ de carbone organique continental est un scénario plausible qui mène à une perturbation en accord avec

les données (CCD, pCO_2). C'est à mon avis le mécanisme à retenir pour expliquer l'excursion isotopique du $\delta^{13}C$ de l'océan profond observée au début de l'optimum climatique du Miocène.

Mes travaux permettent également de mettre en évidence un découplage du CO_2 et du climat. L'excursion positive du $\delta^{13}C$ de l'océan profond est une conséquence de l'enfouissement de carbone organique entraînant une diminution de la pression partielle en CO_2 dans l'atmosphère, diminution censée provoquer un refroidissement du climat. Or les données de $\delta^{18}O$ de Zachos *et al.* (2001) montrent un réchauffement du climat synchrone à l'excursion du $\delta^{13}C$ de l'océan profond. Ce réchauffement est également mis en évidence par les travaux de Mosbrugger *et al.* (2005) qui se basent sur une étude paléobotanique de 45 megaflores datées.



Mid-Miocene paleoproductivity in the Atlantic Ocean and implications for the global carbon cycle

Liselotte Diester-Haass,¹ Katharina Billups,² Darren R. Gröcke,³ Louis François,⁴ Vincent Lefebvre,⁵ and Kay C. Emeis⁶

Received 5 February 2008; revised 6 August 2008; accepted 20 November 2008; published 18 February 2009.

[1] A prominent, middle Miocene (17.5–13.5 Ma) carbon isotope excursion ubiquitously recorded in carbonate sediments has been attributed to enhanced marine productivity and sequestration of ^{13}C depleted organic carbon in marine sediments or enhanced carbon burial in peat/lignite deposits on land. Here we test the hypothesis that the marine $\delta^{13}\text{C}$ record reflects a change in productivity with proxy records from three Atlantic Ocean sites (Deep Sea Drilling Program Site 608 and Ocean Drilling Program Sites 925 and 1265). Our multiproxy approach is based on benthic foraminiferal accumulation rates, elemental ratios (Ba/Al and P/Al), the $\delta^{13}\text{C}$ of bulk sedimentary organic matter, and dissolution indices. We compare these proxies to benthic foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ values measured on the same samples. Our results indicate that marine paleoproductivity in the Atlantic Ocean is not related to the benthic foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ excursion. A numerical box model confirms that marine productivity cannot account for the $\delta^{13}\text{C}$ maximum. The model shows that sequestration of 1.5×10^{18} mol C in the terrestrial realm over a period of 3 Ma leads to a 0.9‰ $\delta^{13}\text{C}$ increase in the deep ocean, which is near the observed records. Therefore, an increase in continental organic carbon sequestration is the most plausible way to enrich the ocean's carbon pool with ^{13}C , which is consistent with coeval lignite deposits worldwide. The $\delta^{13}\text{C}$ values of bulk sedimentary organic matter parallel the $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon as reflected by benthic foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ values suggesting no significant change in atmospheric $p\text{CO}_2$ levels over the investigated period.

Citation: Diester-Haass, L., K. Billups, D. R. Gröcke, L. François, V. Lefebvre, and K. C. Emeis (2009), Mid-Miocene paleoproductivity in the Atlantic Ocean and implications for the global carbon cycle, *Paleoceanography*, 24, PA1209, doi:10.1029/2008PA001605.

1. Introduction

[2] The late early through middle Miocene saw important changes in the climate system both in the marine and terrestrial realm. The warmest interval of the Neogene, the so-called “middle Miocene climatic optimum” [Savin *et al.*, 1985; Woodruff and Savin, 1985] occurred at 17 Ma. Vegetation is thought to have extended to high latitudes with evergreen forests proliferating to 45°N in North America and 52°N in Europe [Utescher *et al.*, 2000]. Major deposits of brown coal are found worldwide [Utescher *et al.*, 2000; Föllmi *et al.*, 2005; Holdgate *et al.*, 2007]. This interval of time is accompanied by an increase in $\delta^{13}\text{C}$ values of foraminifera, which, appropriately, has been

termed the “middle Miocene $\delta^{13}\text{C}$ shift” [Savin *et al.*, 1985; Woodruff and Savin, 1985].

[3] The warmest interval of the Neogene at 17 Ma was followed by rapid cooling and growth of Antarctic ice sheets at ~14 Ma [e.g., Flower and Kennett, 1993; Zachos *et al.*, 2001; Holbourn *et al.*, 2004]. The degree of global cooling is evidenced by benthic oxygen isotope and Mg/Ca records [Savin *et al.*, 1985; Woodruff and Savin, 1985; Billups and Schrag, 2002; Shevenell *et al.*, 2004], which point to a dramatic (~5–8°C) temperature drop at ~14 Ma, ice volume increase, and rapid sea level changes [Flower and Kennett, 1994; Miller *et al.*, 1991; Browning *et al.*, 2006]. Global cooling at ~14 Ma has been cited as the driver of increased continental aridity and expansion of C_4 grasslands [Retallack, 2001; Jia *et al.*, 2003], which replaced the dense, warm-adapted flora dominating the earlier Miocene. Furthermore, brown coal deposition ceased during this interval of time [Utescher *et al.*, 2000]. Deep-sea $\delta^{13}\text{C}$ values decreased and returned to preexcursion values about 1 million years later by ~13 Ma.

[4] Superimposed on the positive $\delta^{13}\text{C}$ excursion are six distinct carbon isotope maxima termed “CM events” by Woodruff and Savin [1989, 1991]. Because CM events are recorded in benthic and planktic foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ records from all ocean basins, they are deemed global features that are important for mid-Miocene isotope stratigraphy [e.g., Loutit, 1981; Keigwin and Shackleton, 1980; Vincent *et al.*,

¹Zentrum für Umweltwissenschaften, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Germany.

²College of Marine and Earth Studies, University of Delaware, Lewes, Delaware, USA.

³Department of Earth Sciences, Durham University, Durham, UK.

⁴Institut d'Astrophysique et de Géophysique, Université de Liège, Liège, Belgium.

⁵UMR Géosystèmes, UFR des Sciences de la Terre, Université des Sciences et Technologies de Lille, Villeneuve d'Ascq, France.

⁶Institut für Biogeochemie und Meereschemie, Universität Hamburg, Hamburg, Germany.

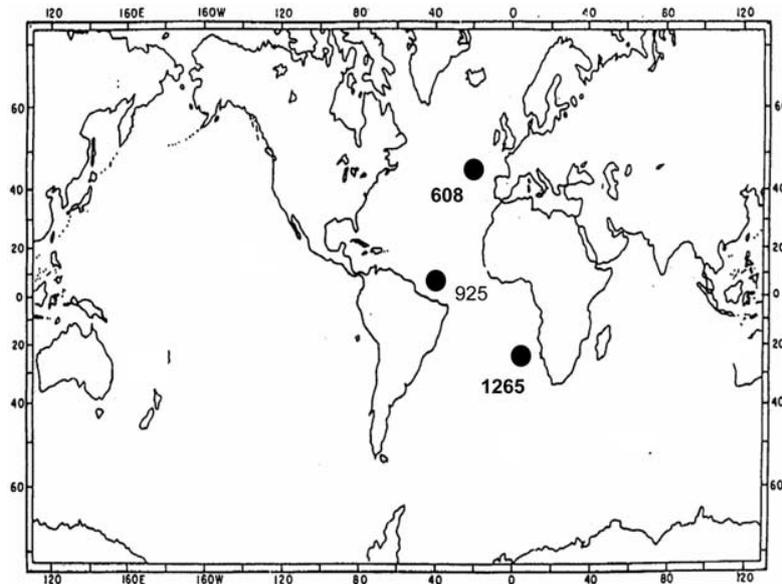


Figure 1. Location of investigated ODP sites in the Atlantic Ocean. Table 1 contains information on water depth and present-day productivity.

1980; Keigwin, 1987; Woodruff and Savin, 1991; Flower and Kennett, 1993].

[5] Vincent and Berger [1985] proposed that high $\delta^{13}\text{C}$ values during the mid-Miocene reflect enhanced carbon sequestration in organic-rich sediments along the circum-Pacific margins, an idea termed the “Monterey Hypothesis.” According to this hypothesis, the burial of organic carbon in nascent upwelling environments resulted in the drawdown of atmospheric CO_2 levels that caused subsequent global cooling and the expansion of ice on Antarctica at ~ 14 Ma. Proxy-based reconstructions and modeling suggest an increase in net organic carbon flux from the oceanic to the sedimentary reservoir during the mid-Miocene until ~ 14 Ma [Southam and Hay, 1981; Derry and France-Lanord, 1996]. Sediments from the Caribbean (e.g., increase in mass accumulation rates of pelagic carbonate; phosphogenesis [Mutti et al., 2005]), Florida continental margin (phosphogenesis [Compton et al., 1990]), Mediterranean Sea (phosphogenesis [Jacobs et al., 1996; Föllmi et al., 2008]) and circum-Pacific margin (diatomaceous shales with very high organic matter content [Vincent and Berger, 1985]) also point to enhanced primary productivity. Woodruff and Savin [1985] were the first to propose that relatively high foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ values in the Miocene are, at least in part, associated with higher open ocean productivity and carbon burial in the Pacific Ocean.

[6] However, the “Monterey Hypothesis” cannot explain the time lag between the onset of the positive carbon isotope excursion at ~ 17.5 Ma, and global cooling at ~ 14 Ma, even if individual organic rich deposits within the Monterey Formation correlate with times of increased deep sea cooling and positive $\delta^{13}\text{C}$ values [e.g., Flower and Kennett, 1993]. Also, recent calculations suggest that the amount of organic carbon embedded in the Monterey Formation may not be sufficient to impact global climate [Isaacs, 2001; John et al., 2002; Föllmi et al., 2005]. Furthermore,

atmospheric CO_2 levels remain relatively constant and low throughout the Miocene [Spivack et al., 1993; Pagani et al., 1999, 2000; Demicco et al., 2003]. Therefore Antarctic ice sheet expansion at ~ 14 Ma may not be related to atmospheric CO_2 drawdown, but rather to changes in surface ocean circulation [e.g., Shevenell et al., 2004] and/or intervals of prolonged low Southern Hemisphere insolation [Holbourn et al., 2005].

[7] Here we investigate whether or not, or the extent to which, mid-Miocene $\delta^{13}\text{C}$ records can be related to changes in primary marine productivity. To address this issue we have constructed productivity records based on benthic foraminiferal accumulation rates from three sites in the Atlantic Ocean (Figure 1). The records span the late-early Miocene through late mid-Miocene (~ 19 – 11 Ma). The sites are from regions outside of upwelling areas dominated by carbonate sedimentation. In support of the foraminifer-derived paleoproductivity reconstructions we assess barium and phosphorus content, as well as calcium carbonate accumulation rates in order to monitor surface water carbonate productivity [e.g., Murray and Peterson, 1997; Ravelo et al., 1997; Grant and Dickens, 2002]. We use dissolution proxy records (percent sand size fraction, percent test fragmentation of planktonic foraminifera, and benthic/planktonic foraminiferal test ratios) to constrain the effects of corrosive bottom waters on the sedimentary record. We also constructed benthic foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ records at each site in order to be able to directly compare the productivity records to $\delta^{13}\text{C}$ variations measured in the same samples. We have measured the $\delta^{13}\text{C}$ values of bulk sedimentary organic matter at all three sites in order to investigate possible relationships between productivity, carbonate $\delta^{13}\text{C}$, relative changes in atmospheric CO_2 levels and terrestrial input. Last, we use a box model to test which

Table 1. Summary of Site Locations

Site	Water Depth (m)	Latitude	Longitude	Modern Productivity (gC cm ⁻² ka ⁻¹)
608	3526 ^a	42°50.205'N	23°05.252'W	15 ^b
925	3042	4°12.249'N	43°29.3'E	15 ^b
1265	3060	28°50.10'S	02°38.35'E	10 ^b

^aPaleodepth 3100–3400 m [Wright et al., 1992].

^bAntoine et al. [1996].

aspect of the carbon cycle can best explain the proxy based observations.

2. Approach

2.1. Site Locations

[8] We chose Deep Sea Drilling Project Site 608 in the North Atlantic and two Ocean Drilling Program sites (Sites 925 and 1265) located in the northwestern tropical and southeastern subtropical Atlantic, respectively (Figure 1 and Table 1). Site 608 is situated on the southern flank of King's Trough and lies within the northern part of the modern subtropical gyre [Ruddiman et al., 1987]. Site 925 is located on Ceara Rise in the western equatorial Atlantic Ocean [Curry et al., 1995]. Modern day surface hydrography here is characterized by a seasonally deep mixed layer, convergence and downwelling [Peterson and Stramma, 1991]. Site 1265 is positioned on the northern flank of Walvis Ridge in the subtropical South Atlantic toward the western reaches of the northward flowing Benguela Current [Shipboard Scientific Party, 2004]. At all three sites, modern day primary productivity is relatively low with values of between 10 and 15 g C cm⁻² ka⁻¹ [Antoine et al., 1996] (Table 1).

2.2. Stratigraphy and Mass Accumulation Rates

[9] Mid-Miocene sedimentary sequences typically contain unconformities and dissolution events [Keller and Barron, 1983; Woodruff and Savin, 1991] that compromise continuity of proxy records. Accordingly, at Site 608, there is a hiatus causing a gap between ~14.2 Ma and 13.8 Ma. At Site 925, this period of time is marked by a minimum in linear sedimentation rates. Additionally, while Site 925 has an otherwise complete and multiple cored Miocene sedimentary record, proxy records from Sites 608 and 1265 contain gaps at core breaks.

[10] Among the three sites, Site 925 has the most precise age control because it is based on tuning physical parameters to astrochronology (H. Pälike, personal communication, 2006). For Site 608 and 1265 we rely on shipboard biostratigraphic datums (Ruddiman et al. [1987] and Shipboard Scientific Party [2004], respectively) and revisions to these provided in recent studies involving these sites [Wright et al., 1992; Pagani et al., 1999]. Finally, we have updated the ages to the recent time scale of Gradstein et al. [2004], which is based on orbitally tuned control points. Thus, the age models at the three sites are comparable, at least at the level of the temporal resolution of our study (20–50 ka).

[11] Mass accumulation rates (MAR) are commonly used to assess temporal changes in the individual sediment components such as CaCO₃, or benthic foraminifera.

MARs, however, are not truly independent measures of sediment accumulation because of their dependence on linear sedimentation rates (LSR). Therefore, the validity of MARs and thus the derived productivity proxies depends on age control. To calculate MARs, we linearly interpolated between age control points to derive LSR (cm ka⁻¹) and multiplied them with the dry bulk density (g cm⁻³). MAR is expressed as gram dry sediment accumulating per cm⁻² per ka (g cm⁻² ka⁻¹).

2.3. Paleoproductivity From Benthic Foraminifera

[12] Benthic foraminiferal accumulation rates (BFAR) have been used extensively as a proxy for paleoproductivity [Herguera and Berger, 1991; Nees, 1997; Schmiedl and Mackensen, 1997; Yasuda, 1997; van der Zwaan et al., 1999; Diester-Haass et al., 2004, 2005, 2006; Diester-Haass and Nees, 2004, Holbourn et al., 2005]. Diester-Haass et al. [2005] review the derivation of paleoproductivity estimates in g C cm⁻² ka⁻¹ from foraminiferal accumulation rates based on the work of Herguera [2000]

$$PP = 0.4Z * BFAR^{0.5} \quad (1)$$

where PP stands for paleoproductivity and is related to the flux of organic carbon to the seafloor (g C cm⁻² ka⁻¹), Z is the water depth, and BFAR is the benthic foraminiferal accumulation rate (tests cm⁻² ka⁻¹) derived by multiplying the test counts per gram sediment with the MAR.

[13] As discussed by Diester-Haass et al. [2005], this approach assumes a constant relationship between surface water organic matter production and export production on the one hand, and export production and the amount of organic carbon reaching the sediments on the other hand [e.g., Herguera, 2000]. Furthermore, MAR-based studies, such as the BFAR approach, are dependent on the age model. Hence, it is important to apply a multiproxy approach that also involves other records of surface water productivity that are independent of sediment accumulation rates such as elemental ratios.

2.4. Carbonate Accumulation and Preservation

[14] Changes in CaCO₃ MAR (obtained by multiplying the MAR by the fraction of CaCO₃) can be used to assess changes in surface water productivity if carbonate dissolution is negligible. Because coccoliths constitute the bulk of inorganic carbon at our sites CaCO₃-MARs provide a measure primarily of coccolithophorid productivity [e.g., Berger et al., 1993; Siesser, 1995; Grant and Dickens, 2002; Diester-Haass et al., 2005, 2006].

[15] Dissolution limits the extent to which CaCO₃ accumulation can be used as a proxy for surface water productivity, and it also limits the extent to which the accumulation of geochemical sediment components reflects surface water productivity [e.g., Anderson and Winckler, 2005]. Benthic to planktonic foraminiferal test ratios (B/P) or the percent sand-sized fraction of the sediments can be used as dissolution proxies as well as a fragmentation index based on the ratio between fragmented planktonic foraminiferal tests and the total amount of planktonic foraminiferal tests (whole

and fragments) in a sample [e.g., Keigwin, 1976; Dittert et al., 1999; Diester-Haass et al., 2005, 2006].

2.5. The $\delta^{13}\text{C}$ Values of Bulk Sedimentary Organic Matter

[16] We have measured the $\delta^{13}\text{C}$ values of bulk sedimentary organic matter ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) at all three sites in order to investigate possible relationships between productivity, carbonate $\delta^{13}\text{C}$, relative changes in atmospheric CO_2 levels and terrestrial input. Comparisons between $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ can be used as a qualitative measure of the CO_2 in surface waters [e.g., Hayes et al., 1989; Rau et al., 1989, 1997; Jasper and Hayes, 1994; Francois et al., 1993]. Although this proxy does not provide absolute estimates, it offers a relative measure of $p\text{CO}_2$ (increase or decrease) that can be directly compared against more precise paleoestimates, such as alkenones [Pagani et al., 1999, 2000]. We then use the difference between the $\delta^{13}\text{C}$ values of the benthic foraminifera, which we take to reflect the $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon, and the bulk $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ value of sedimentary organic matter as an indicator of carbon isotope fractionation and thus atmospheric $p\text{CO}_2$ [Rau et al., 1997].

2.6. Elemental Ratios as Paleoproductivity Proxies

[17] Independent evidence for changes in productivity comes from ratios of barium and phosphorus as “biogenic” to aluminum or titanium as “detrital” elements. Numerous studies have used this approach to assess changes in paleoproductivity in the Pleistocene [Averyt and Paytan, 2004], and Miocene [e.g., Weedon and Shackleton, 1997; Grant and Dickens, 2002]. Ba/Al ratios in excess of those in regional detrital inputs are often used for qualitative [Schmitz, 1987] or quantitative reconstructions of the organic carbon export of the seafloor [e.g., Francois et al., 1995; Dymond et al., 1992; Eagle et al., 2003; Reitz et al., 2004]. The approach hinges on assumptions related to the source of excess Ba being marine biogenic barite and the regional detrital Ba/Al (or Ba/Ti) background ratio being known and relatively constant through time [Averyt and Paytan, 2004; Anderson and Winckler, 2005].

[18] Another commonly used productivity indicator is the ratio of P/Al. It provides information on the availability of P from continental weathering, or the decoupling of P availability from weathering fluxes because of changes in ocean circulation and chemistry [e.g., Delaney and Boyle, 1987; Filippelli and Delaney, 1995; Filippelli, 1997]. Again, this approach assumes that the flux of Al (or Ti) remained constant through time.

2.7. Numerical Box Modeling

[19] To explore the magnitudes of changes in marine and terrestrial carbon pools and their isotope ratios in the global carbon cycle to be expected from the middle Miocene isotope shift, we adapted a numerical box model to permit sensitivity studies. Isaacs [2001] and Föllmi et al. [2005] have shown that the $\sim 1\%$ $\delta^{13}\text{C}$ excursion cannot be explained entirely by an increase in marine organic carbon burial from circum-Pacific Monterey type sediments. Here we use a box model of the global carbon cycle to evaluate the effect of terrestrial carbon burial on the global carbon cycle and the oceanic $\delta^{13}\text{C}$ signature. These sensitivity tests

were conducted with a model updated from the version of Grard et al. [2005]; details are provided in Appendix A.

3. Analytical Methods

[20] Samples (20 cm^3) were split for geochemical and micropaleontological analyses. For sedimentological-micropaleontological studies 10 cm^3 were oven-dried at 60°C , weighed, washed through 40 and $63\ \mu\text{m}$ sieves, dried and dry sieved into subfractions (63–125, 125–250, 250–500, $>500\ \mu\text{m}$). In each fraction 800 grains (if present) were counted and various biogenic, clastic and authigenic components differentiated to yield percentage composition of the sand fraction. The numbers of benthic foraminifera in the three fractions were summed up and divided by the weight of the total analyzed sample to give the number of benthic foraminifera per gram of total sediment.

[21] Carbon isotope analyses were conducted on 1–5 *Cibicidoides wuellerstorfi* and *C. mundulus* picked from the $> 255\ \mu\text{m}$ fraction. At Sites 608 and 1265 we note a small (0.2‰) difference between the $\delta^{13}\text{C}$ values of *C. wuellerstorfi* and *C. mundulus*. We subtract 0.2‰ from the *C. wuellerstorfi* $\delta^{13}\text{C}$ values to bring them in line with *C. mundulus*, which dominate the downcore records. All samples were sonicated in deionized water to remove adhering sediment and oven-dried for at least 24 h prior to isotopic analysis. Analyses were performed at the University of Delaware using a GVI IsoPrime equipped with a Multiprep peripheral for the automated reaction of individual samples with phosphoric acid (at 90°C). Using NBS-19 and an in-house standard (Carrara Marble) the precision for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values is better than 0.05‰ and 0.08‰, respectively, in the size range of the samples (20–200 μg).

[22] Stable isotope analysis of bulk sedimentary organic matter was performed on decarbonated samples. One cm^3 of the sample was placed in a 50 ml centrifuge tube and reacted with 3 mol L^{-1} HCl overnight. Because of the relatively high amount of carbonate in these sediments, fresh HCl was added the following day and if no effervescence occurred the samples were rinsed until neutrality was obtained. No samples reacted after the overnight treatment. Samples were then oven-dried at 60°C for at least 24 h prior to isotopic analysis. Analyses were performed at McMaster University using a Thermo-Finnigan DeltaPlus XP equipped with a Costech elemental analyzer for combustion of the sediment samples. Up to 8 international and internal standards were analyzed during the generation of these isotopic data and precision of $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ was 0.1‰. Because of the low concentration of organic matter within these sediments, isotopic analysis was performed without dilution and sample sizes ranged between 1.2 to 1.5 mg in order to produce an intensity $>1000\text{ mV}$. Analytical reproducibility of replicate samples was on average 0.2‰.

[23] Total inorganic carbon (TIC) and major element composition were determined on the other half of the bulk sediments after freeze drying and grinding in an agate mortar. Total carbon was determined on all samples by combustion at 1200°C and detection with a thermal conductivity detector (NA 1500 Carlo Erba). TIC was determined coulometrically after acidification of weighed sample

splits with 1N HCl in a Juve Coulomat 702 instrument. Concentrations of aluminum, phosphorus and barium were analyzed on fused (600 mg of sample diluted with 3600 mg of lithium tetraborate) discs in an automated X-ray fluorescence spectrometer MagixPRO (Panalytical) that is equipped with a Rh anode. Loss on ignition was determined at 110°C and at 1000°C. Concentrations of major and trace elements were calculated on the basis of a calibration against international standards. Ratios of Ba/Al and P/Al were calculated as weight ratios of the elements barium, aluminum, and phosphorus in the samples.

4. Results

4.1. Site 608

[24] The mid-Miocene $\delta^{13}\text{C}$ shift is well expressed in the North Atlantic benthic foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ values, which begin to increase at ~ 17.5 Ma, remain high until 13.5 Ma, and decrease thereafter (Figure 2a). We recognize several well-defined smaller $\delta^{13}\text{C}$ maxima superimposed on the long-term trend (Figure 2a). These individual $\delta^{13}\text{C}$ maxima (~ 15.7 Ma, 15.2 Ma, 14.7 Ma, and 13.5 Ma) correspond to CM 3, CM 4, CM 5, and CM 6, which are generally recognized in Miocene marine sections [Woodruff and Savin, 1991] providing a check on the comparability of the age models among the sites.

[25] Benthic foraminiferal $\delta^{18}\text{O}$ values are relatively low until ~ 14.4 Ma, increase between 14.4 Ma and 13.4 Ma, and remain high thereafter (Figure 2b). A hiatus leaves a ~ 0.4 Ma gap in the record (14.2–13.8 Ma) so that the $\delta^{18}\text{O}$ maximum outlining the major step in ice volume increase as Antarctic ice sheets expand during the mid-Miocene is not present (Figure 2b). The beginning of increasing $\delta^{18}\text{O}$ values at 14.4 Ma predates the timing of the increase seen in orbitally tuned records where it occurs at ~ 14.0 – 13.9 Ma [Holbourn *et al.*, 2005]. At this scale, the discrepancy likely reflects uncertainties associated with relatively coarsely spaced biostratigraphic age control points.

[26] There is little agreement in the long-term trends among the proxy records that would suggest a relationship between productivity and the foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ records. There is no apparent association between the mid-Miocene $\delta^{13}\text{C}$ maximum and productivity. BFAR derived paleoproductivity increases gradually from 18 Ma to 12 Ma (Figure 2c), a trend is also seen in the CaCO_3 MAR (Figure 2i) and that may be linked to an overall increase in LSR (Figure 2k). The $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ record (Figure 2d) displays a trend toward increasing values beginning at ~ 17.5 Ma, remains relatively high until ~ 13.8 Ma, after which point it decreases toward a minimum at ~ 13.3 Ma. Thus, the overall character of this trend is similar to the benthic foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ record (Figure 2a). The similarity of these carbon isotope records is highlighted by their difference ($\Delta^{13}\text{C}$, Figure 2e), which remains relatively constant over the long term.

[27] Linear sedimentation rates (Figure 2k), as well as CaCO_3 accumulation (Figure 2i) increase gradually from 18 to 12 Ma and the long-term trend in the paleoproductivity record may at least in part reflect the overall increase in MARs. The percent CaCO_3 (Figure 2j), a measure that is independent of age control, shows a parallel increase sug-

gesting that the overall increase in sediment accumulation may have been brought about by relatively enhanced carbonate deposition/preservation. There are no marked changes in the long-term trend of the dissolution indices (B/P ratio and % fragmentation), but the timing of smaller-scale variations agrees well (Figures 2f and 2g, respectively).

4.2. Site 925

[28] In the tropical Atlantic, benthic foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ values also display the well-defined mid-Miocene $\delta^{13}\text{C}$ maximum (Figure 3a). Two individual $\delta^{13}\text{C}$ maxima clearly stand out above the background, and the timing agrees with the timing of CM 5 at 14.7 Ma and CM 6 at 13.5 Ma as observed at Site 608 (Figure 2a). The interval corresponding to CM 3 (15.8 Ma) is characterized by generally high $\delta^{13}\text{C}$ values and the excursion is not well defined, possibly because of a gap in the $\delta^{13}\text{C}$ record just preceding the event. CM 4 is absent and $\delta^{13}\text{C}$ values remain constant until decreasing just prior to CM 5.

[29] Benthic foraminiferal $\delta^{18}\text{O}$ values follow the global middle Miocene pattern with relatively low values until ~ 14 Ma, a rapid increase between 14.0 Ma and 13.8 Ma, and relatively high values thereafter (Figure 3b). The rapid $\delta^{18}\text{O}$ increase between 14.0 and 13.8 Ma is entirely consistent with other orbitally tuned $\delta^{18}\text{O}$ records [Holbourn *et al.*, 2005].

[30] As shown at Site 608, the paleoproductivity and benthic foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ records do not show any similarity over the long term (Figure 3c). Paleoproductivity fluctuated about a constant mean until 14.4 Ma, where it displays a pronounced minimum between 14.4 Ma and 13.8 Ma and increases thereafter, a pattern tracking the LSR (Figure 3k).

[31] The long-term component of the $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ values does not follow the benthic foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ values as observed at Site 608 (Figure 3d). Instead, the $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ curve fluctuates widely about a long-term mean of approximately -24‰ before ~ 15 Ma, and at approximately -22‰ after 13.5 Ma. Because foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ values decrease after 13.5 Ma, while the $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ values increase, the $\Delta^{13}\text{C}$ curve shows a pronounced (4‰) increase between 13.5 and 12.5 Ma (Figure 3e). This would be consistent with a change in $p\text{CO}_2$, but is, perhaps more likely, due to the vicinity of the Amazon River [Hoorn *et al.*, 1995] and the type of organic matter preserved.

[32] Linear sedimentation rates decrease slightly between 18 and 11 Ma, but there are relatively large variations. For example, a prolonged maximum is centered at 15 Ma and an extreme minimum occurs between 14.4 and 13.8 Ma (Figure 3k). These maxima and minima transmit into the MAR derived records (CaCO_3 accumulation, Figure 3i and paleoproductivity, Figure 3c). CaCO_3 decreases by about 30% between 14.8 and 13.8 Ma (Figure 3j). Dissolution indices (Figures 3f and 3g) do not show any change during this portion of the record suggesting increasingly less carbonate production across the interval of major Antarctic ice expansion.

4.3. Site 1265

[33] In the southeastern subtropical Atlantic, benthic foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ values display the overall middle Miocene $\delta^{13}\text{C}$ maximum, but individual CM events are not readily apparent (Figure 4a). Although there is a core

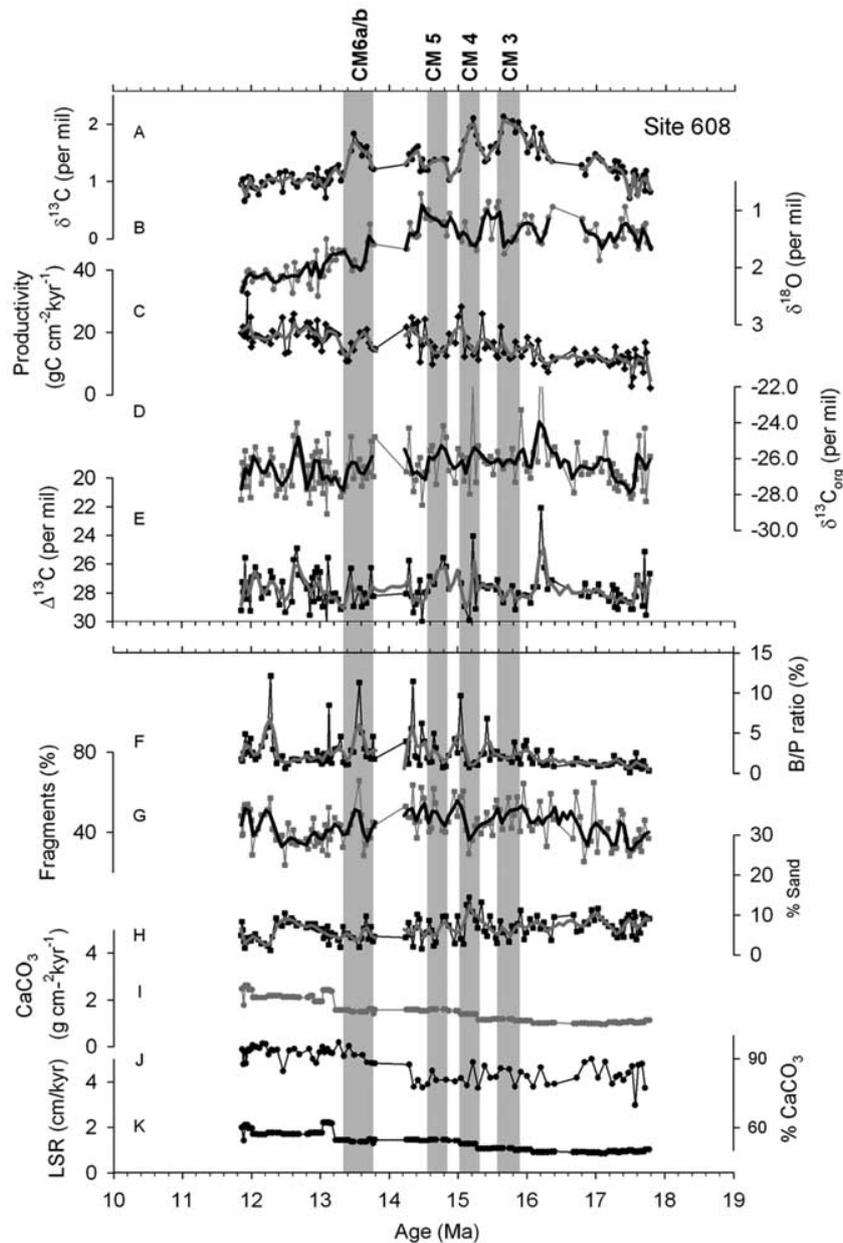


Figure 2. Results from North Atlantic Site 608. (a) Benthic foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ values, (b) benthic foraminiferal $\delta^{18}\text{O}$ values, (c) benthic foraminiferal mass accumulation rate derived paleoproductivity, (d) $\delta^{13}\text{C}$ of bulk sedimentary organic matter ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$), (e) the difference between foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ values and $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, (f) percent benthic to planktonic (B/P) foraminiferal test ratio, (g) percent fragments, (h) percent sand (>63 μm) fraction of the sediments, (i) CaCO_3 mass accumulation, (j) percent CaCO_3 , and (k) linear sedimentation rates (LSR). Vertical gray bars highlight the position of Miocene carbon isotope (CM) events [Woodruff and Savin, 1991]. Heavy lines in Figures 2a–2h reflect a Gaussian smoothing function with a 3% sampling portion.

break spanning the interval that would contain CM 3, the $\delta^{13}\text{C}$ values are constant between 15.4 (~CM 4) and 14.6 Ma (~CM 5), decrease rapidly until 14.0 Ma, and display a minor maximum at 13.2 Ma, and again at 12.6 Ma.

[34] The long-term trend in the $\delta^{18}\text{O}$ record mirrors the $\delta^{13}\text{C}$ record with a long minimum between 17 Ma and 14 Ma when $\delta^{13}\text{C}$ values are high. The $\delta^{18}\text{O}$ values decrease rapidly between 14.2 Ma and 14.0 Ma, suggesting that the ages may be ~0.2 Ma too old. For example, shifting

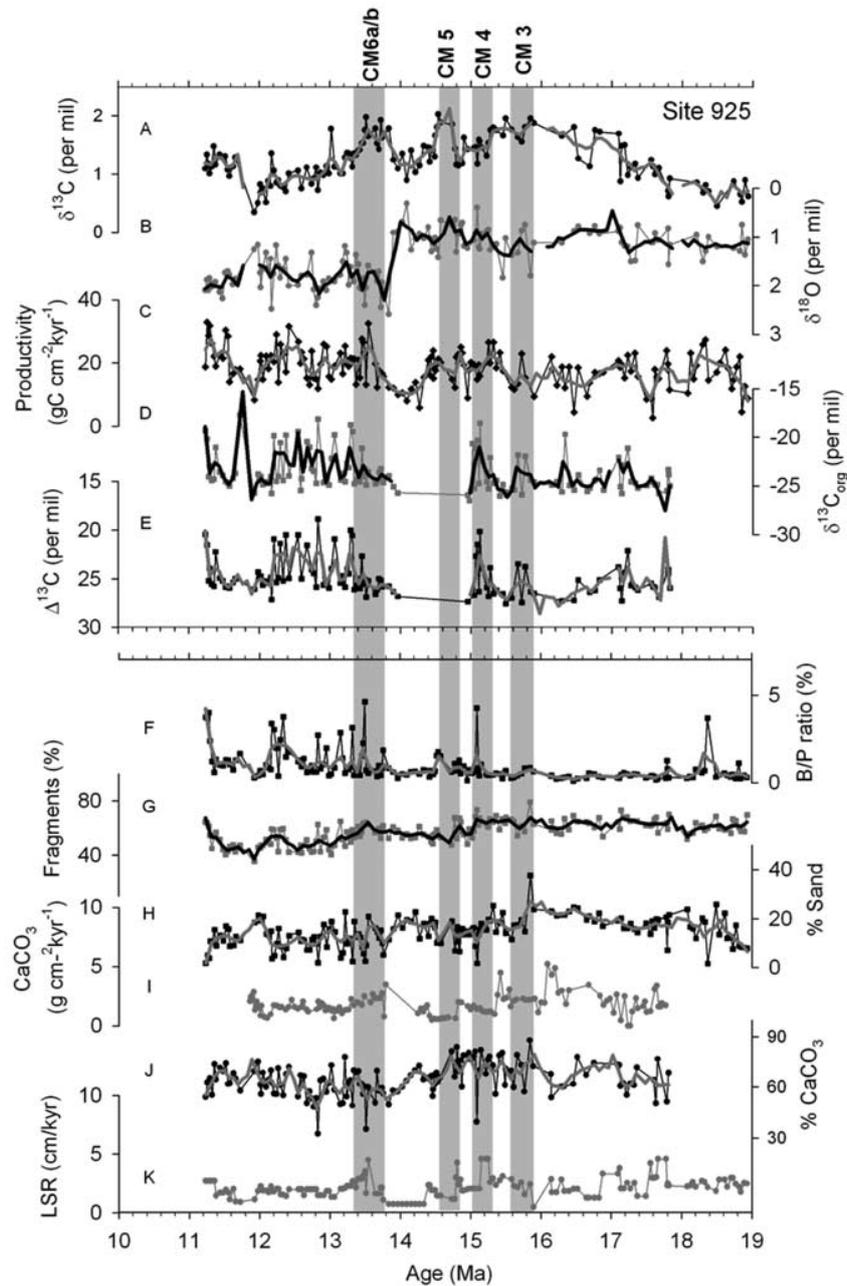


Figure 3. Results from tropical Atlantic Site 925. (a) Benthic foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ values, (b) benthic foraminiferal $\delta^{18}\text{O}$ values, (c) benthic foraminiferal mass accumulation rate derived paleoproductivity, (d) $\delta^{13}\text{C}$ of bulk sedimentary organic matter ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$), (e) the difference between foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ values and $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, (f) percent benthic to planktonic (B/P) foraminiferal test ratio, (g) percent fragments, (h) percent sand ($>63\ \mu\text{m}$) fraction of the sediments, (i) CaCO₃ mass accumulation, (j) percent CaCO₃, and (k) linear sedimentation rates (LSR). Vertical gray bars highlight the position of Miocene carbon isotope (CM) events [Woodruff and Savin, 1991]. Heavy lines in Figures 3a–3h reflect a Gaussian smoothing function with a 3% sampling portion.

the age model by 0.2 Ma toward younger ages (as can be supported by the $\delta^{18}\text{O}$ maximum at 14.2 Ma rather than 14.0 Ma, (Figure 3b) would align $\delta^{13}\text{C}$ maxima, albeit minor ones, with CM 3 and CM 4. CM 5 and CM 6 would

be missing still as there are no variations in the $\delta^{13}\text{C}$ record near these events.

[35] Similarly to the other two sites, the paleoproductivity record does not show an overall trend during the middle

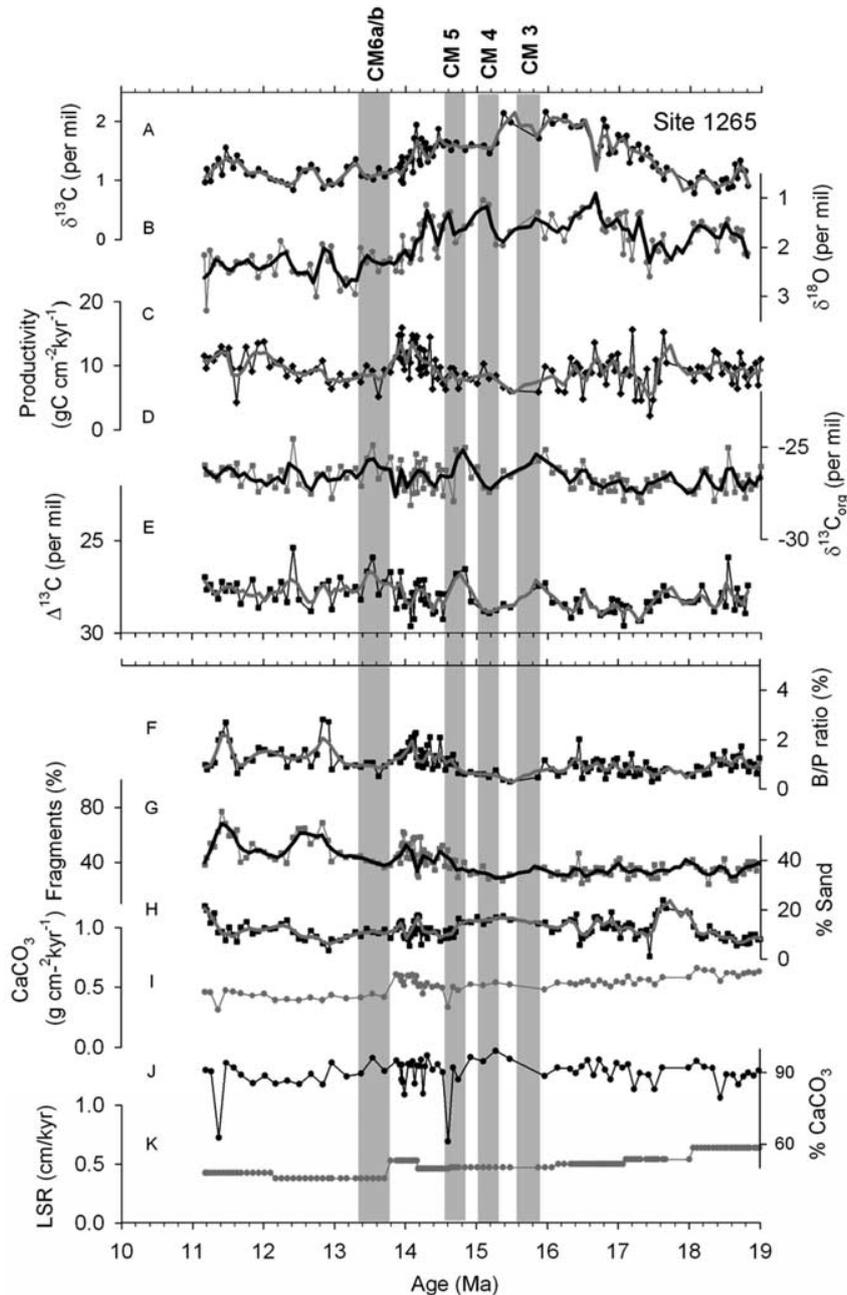


Figure 4. Results from South Atlantic Site 1265. (a) Benthic foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ values, (b) benthic foraminiferal $\delta^{18}\text{O}$ values, (c) benthic foraminiferal mass accumulation rate derived paleoproductivity, (d) $\delta^{13}\text{C}$ of bulk sedimentary organic matter ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$), (e) the difference between foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ values and $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, (f) percent benthic to planktonic (B/P) foraminiferal test ratio, (g) percent fragments, (h) percent sand (>63 μm) fraction of the sediments, (i) CaCO_3 mass accumulation, (j) percent CaCO_3 , and (k) linear sedimentation rates (LSR). Vertical gray bars highlight the position of Miocene carbon isotope (CM) events [Woodruff and Savin, 1991]. Heavy lines in Figures 4a–4h reflect a Gaussian smoothing function with a 3% sampling portion.

Miocene $\delta^{13}\text{C}$ maximum. The most notable feature in the paleoproductivity record at this site is a distinct maximum between ~ 14.5 and 14 Ma concurrent with increasing benthic foraminiferal $\delta^{18}\text{O}$ values and decreasing $\delta^{13}\text{C}$ values.

[36] Long-term trends in $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ are similar to the benthic foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ record with increasing values between ~ 17 and 16 Ma (Figure 4d). After 15.5 Ma when benthic foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ values decrease, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ remains constant. As a result, the $\Delta\delta^{13}\text{C}$ curve is relatively invariant

until 15 Ma, and increases thereafter because of convergence of the two proxy records (Figure 4e). There is an interval of relatively high variability in the $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ record between ~ 14.5 – 14 Ma that corresponds to increased productivity, decreasing benthic foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ values, increasing $\delta^{18}\text{O}$ values, and hence to the major step in mid-Miocene Antarctic ice sheet growth.

[37] Linear sedimentation rates are very low (<1 cm ka^{-1}), and decrease further throughout the interval investigated (Figure 4k). There is a brief increase in LSR at ~ 14 Ma concurrent with the $\delta^{18}\text{O}$ maximum (Figure 4b). The material that does accumulate is almost exclusively CaCO_3 (Figure 4j). The percent fragments (Figure 4g) as well as the B/P ratio (Figure 4f) increase after 15 Ma when the percent sand fraction decreases (Figure 4h) suggesting increasingly more corrosive bottom waters. The effect of dissolution can also be seen in a slight decrease of the % CaCO_3 after 14 Ma (Figure 4j).

4.4. Elemental Ratios

[38] None of the three locations experienced an obvious enrichment of Ba or P_2O_5 over the detrital background (Figure 5). Ba concentrations are very low at Site 1265, but considerably higher at 608 and 925 (Figure 5a). This difference agrees with the generally low modern day productivity (Table 1) and apparently low Miocene paleoproductivity at Site 1265 (Figure 4c). Downcore, the Ba/ Al_2O_3 ratios are inversely correlated to Al_2O_3 mass accumulation rates (not shown), a fact that excludes more detailed interpretation of Ba as a productivity proxy. Concentration of P_2O_5 is very low at all sites and there is no obvious enrichment over Al_2O_3 (Figure 5b). Consistent with Ba, lowest P_2O_5 concentrations are recorded at Site 1265 and agree with the comparatively nutrient poor environment in the modern and paleo-ocean. At all sites, the TiO_2 and Al_2O_3 weight percentages are linearly correlated (Figure 5c), reflecting a relatively constant sediment source at all sites; higher TiO_2 and Al_2O_3 concentrations at Site 925 as compared to the other sites underline the proximity of the Amazon River. The apparent lack of changes in nutrient or geochemical productivity proxies is consistent with the lack of long-term changes in paleoproductivity apparent in the other proxies.

[39] Auxiliary material is available electronically at World Data Center for Paleoclimatology, National Geophysical Data Center, NOAA, Boulder, Colorado, USA.¹

5. Discussion

5.1. Benthic Foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ Records and Productivity

[40] In summary, the Atlantic sites do not show a change in benthic foraminifer-derived and geochemically derived paleoproductivity that would correspond to the overall, long-term maximum in the mid-Miocene benthic foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ records (Figure 6). The increase in productivity at Site 608 may be related to an age model-dependent increase in linear sedimentation rates, and it is thus

ambiguous to what extent the pattern reflects the environmental signal. At Sites 608 and 925, individual $\delta^{13}\text{C}$ maxima superimposed on the long-term trend occur at the same time, reflect Miocene CM events, and suggest that the records have a consistent chronology. Decreasing the ages at Site 1265 by 0.2 Ma, as justified on the basis of the $\delta^{18}\text{O}$ record, would align individual $\delta^{13}\text{C}$ with CM 3 and CM 4, however the $\delta^{13}\text{C}$ maxima associated with CM 5 and CM 6 are missing. At this site, we observe a marked increase in productivity at 14 Ma, coincident with the decrease in $\delta^{13}\text{C}$ and increase in benthic foraminiferal $\delta^{18}\text{O}$ values reflecting Antarctic ice sheet expansion. We suggest that at Site 1265 the data may reflect the importance of regional processes on the $\delta^{13}\text{C}$ record and paleoproductivity.

[41] These data do not provide evidence for a link between the mid-Miocene $\delta^{13}\text{C}$ maximum and changes in marine primary productivity in the Atlantic Ocean. It may be that the long-term $\delta^{13}\text{C}$ trend of bottom waters is primarily controlled by processes operating on the global scale, while the individual productivity records reflect regional conditions that have little effect on bottom water $\delta^{13}\text{C}$ values. Our mid-Miocene time interval predates the evolution of Atlantic-Pacific $\delta^{13}\text{C}$ gradients associated with the formation of deep waters in the North Atlantic [Wright *et al.*, 1992; Poore *et al.*, 2006]. Thus, deep water circulation changes and associated variations in the $\delta^{13}\text{C}$ of benthic foraminifera cannot explain the observed relationship (or rather lack thereof).

[42] Our data also highlight that the beginning of the $\delta^{13}\text{C}$ excursion at about 17 Ma is not related to climatic changes, at least as recorded by the $\delta^{18}\text{O}$ values of benthic foraminifera, which do not indicate either a warming or a cooling at this time. This does not rule out that the end of the $\delta^{13}\text{C}$ shift is not linked in some way to the expansion of Antarctic ice at ~ 14 Ma. The $\delta^{13}\text{C}$ records return to preexcursion values at the end of the final of the CM events (CM 6) by about 13 Ma after cooling (i. e., the increase in $\delta^{18}\text{O}$ of benthic foraminifera) has reached a maximum. These observations attest to the complexity of the factors that can determine oceanic $\delta^{13}\text{C}$ values, which we further explore using a numerical model.

5.2. Bulk Sediment $\delta^{13}\text{C}$ Records and $p\text{CO}_2$

[43] In this study we have attempted to address the question whether atmospheric $p\text{CO}_2$ showed changes over this climate transition using the foraminiferal and bulk sedimentary organic matter $\delta^{13}\text{C}$ records. These paired records show broadly similar changes over the mid-Miocene, which implies that the positive $\delta^{13}\text{C}$ excursions during the mid-Miocene affected the entire oceanic carbon reservoir. This is particularly evident in the delta-delta ($\Delta^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) curves (Figures 2e, 3e, and 4e), which are largely parallel and do not show any major shift in the isotopic fractionation between the carbonate and organic carbon reservoirs. Our data agree with Miocene $p\text{CO}_2$ reconstructions from haptophyte alkenone records [Pagani *et al.*, 1999, 2000; Henderiks and Pagani, 2007], boron isotopes and carbonate mineralogy [Demicco *et al.*, 2003] supporting that atmospheric CO_2 levels did not change significantly over the investigated interval of time.

¹Auxiliary materials are available at <http://www.ngdc.noaa.gov/paleo/index.html>.

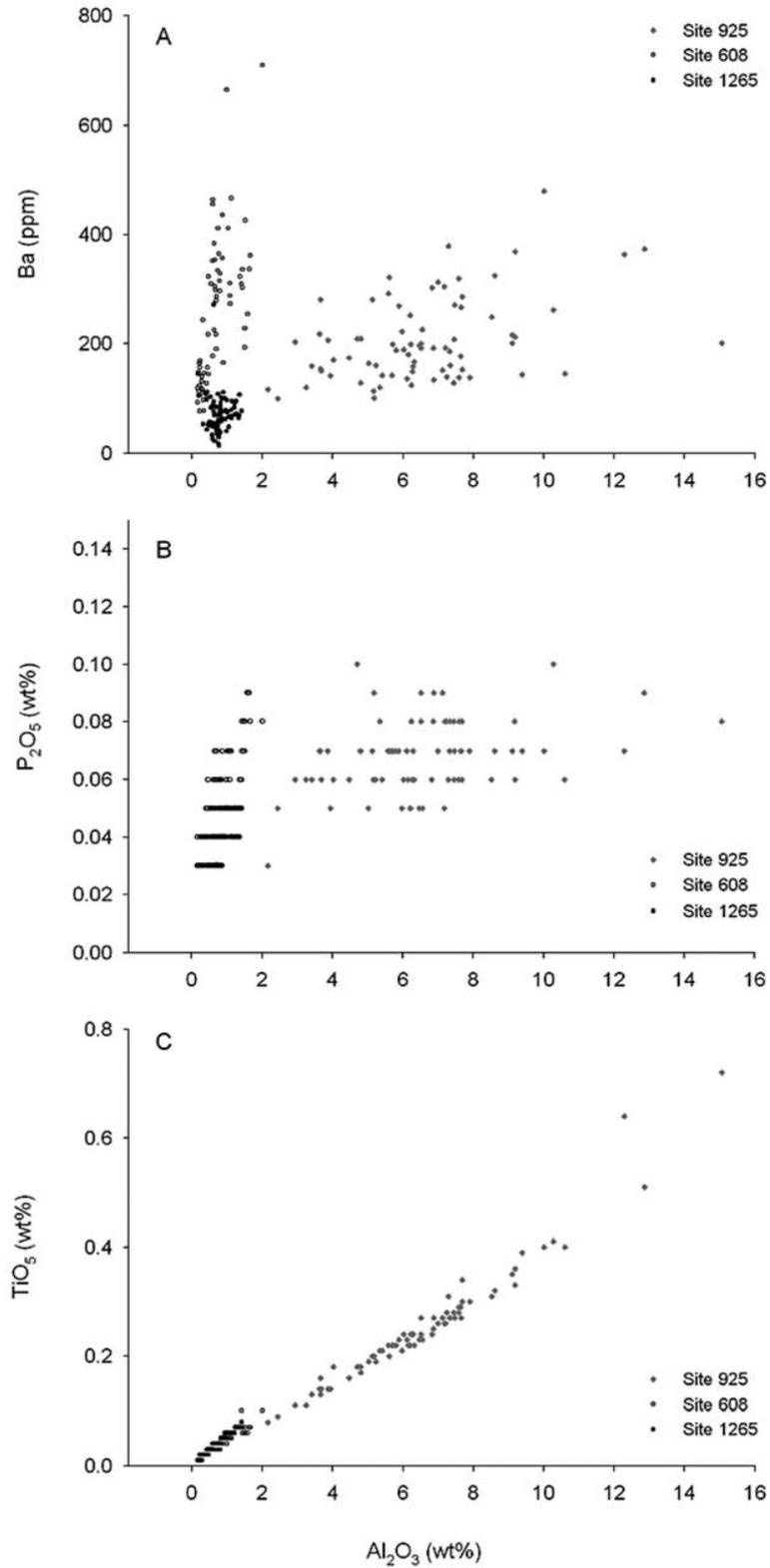


Figure 5. Scatterplots of (a) Ba (ppm), (b) P_2O_5 weight %, and (c) TiO_2 weight % as a function of Al_2O_3 weight % from Site 608 (open circles), Site 925 (gray diamonds), and Site 1265 (solid circles). All elemental ratios display linear trends that do not indicate any enrichment above terrigenous signals or changes in the terrestrial source regions.

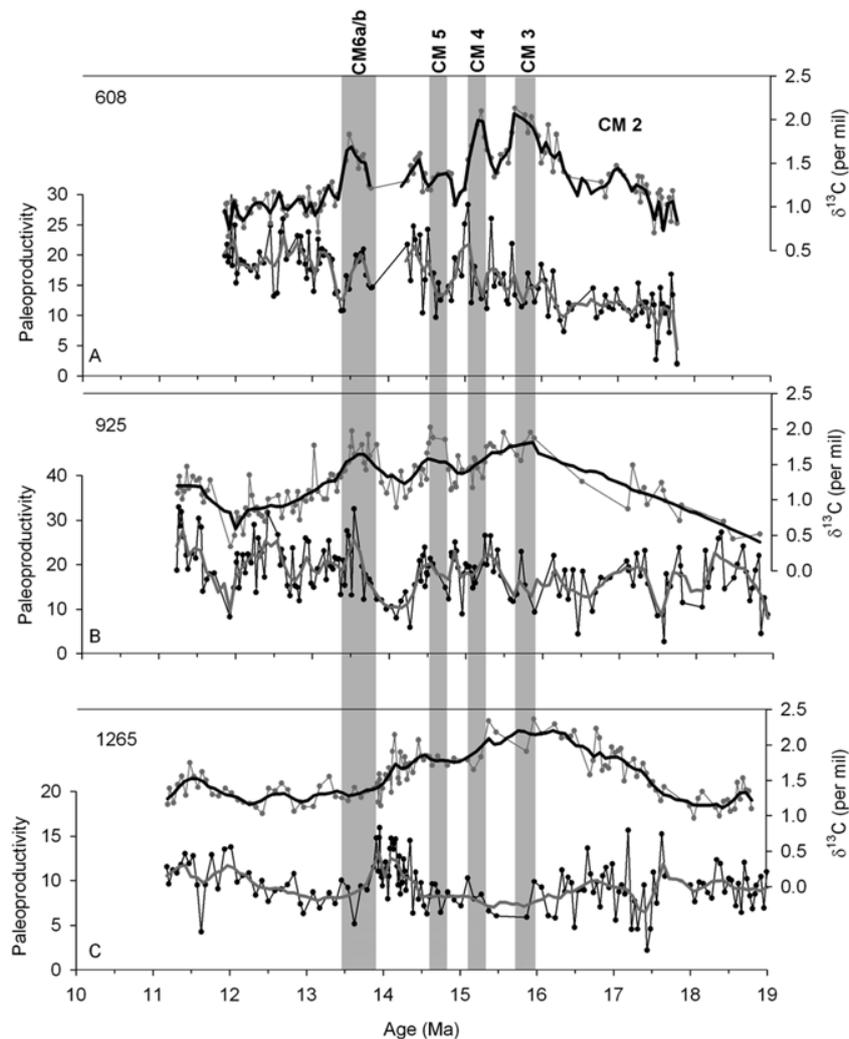


Figure 6. Synthesis of middle Miocene benthic foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ values and paleoproductivity records (units in $\text{gC cm}^{-2} \text{ka}^{-1}$). Vertical gray bars highlight the position of Miocene carbon isotope (CM) events [Woodruff and Savin, 1991]. Heavy lines reflect a Gaussian smoothing function with a 3% sampling portion.

The relatively high degree of background variability that is superimposed on the long-term average may reflect changing proportions of the type of organic matter being incorporated into the sediments, particularly at Site 925, where the decrease in $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ since 13.5 Ma may be related to increased supply of C_4 plant material from the early Amazon River [Hoorn *et al.*, 1995].

6. Numerical Sensitivity Tests

[44] We use a box-modeling approach to assess marine productivity, $\delta^{13}\text{C}$ records, and global carbon cycling. The aim of this modeling effort is to analyze the factors that may explain the positive $\delta^{13}\text{C}$ excursion of the deep ocean that occurred between 19 Ma and 13 Ma. Specifically, the isotopic effects of the following factors will be analyzed:

(1) a warming of the surface ocean pool associated with the mid-Miocene climatic optimum; (2) possible changes in ocean productivity and/or organic carbon preservation in the water column or sediment, that may induce an increase in the marine organic carbon burial flux; and (3) enhanced deposition of organic carbon from the continents.

6.1. Surface Ocean Warming

[45] The global $\delta^{18}\text{O}$ curve [Zachos *et al.*, 2001], as well as continental paleovegetation data [e.g., Mosbrugger *et al.*, 2005], clearly mark the middle Miocene as a “climatic optimum.” A potential rise of oceanic surface temperatures associated with generally warmer conditions may have altered the distribution of carbon isotopes among the carbonate species in the surface ocean [Freeman and Hayes, 1992] and hence the isotopic composition of the

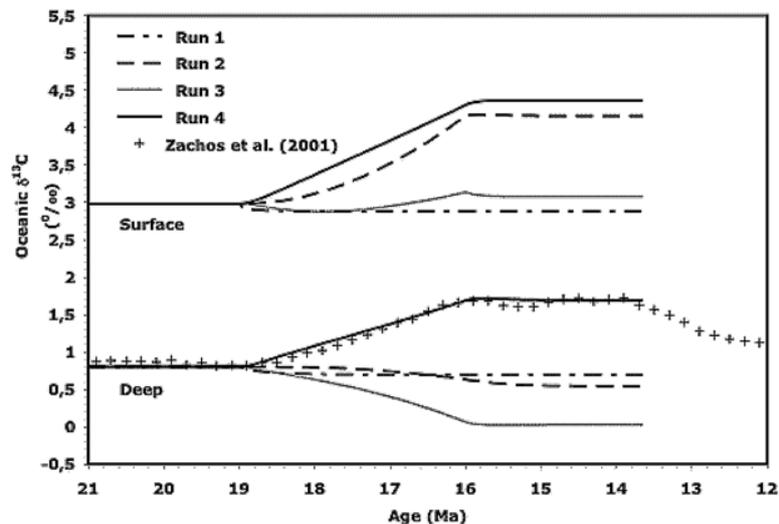


Figure 7. Variations of surface and deep ocean $\delta^{13}\text{C}$ in four different model scenarios starting from an early Miocene (19 Ma) pre-perturbation steady state. The deep ocean signal is compared to the data given by *Zachos et al.* [2001]. Run 1, step increase of ocean surface temperature by 2°C at 19 Ma; run 2, 50% (progressive) increase of ocean biological productivity between 19 and 16 Ma with constant organic carbon preservation in sediments; run 3, 50% (progressive) increase of ocean biological productivity between 19 and 16 Ma with reduced organic carbon preservation in sediments, so that organic carbon burial is kept constant; and run 4, continental organic matter deposition increases linearly from $2.3 \times 10^{12} \text{ mol C a}^{-1}$ to $3.3 \times 10^{12} \text{ mol C a}^{-1}$ between 19 and 16 Ma.

organic carbon and carbonate transferred to the deep sea or the sediment. Moreover, the warming can also be expected to affect the CO_2 solubility, which can modify the isotopic fractionation of marine organisms and, thus again, the isotopic composition of the transferred carbon. To test the influence of warmer surface temperature on the $\delta^{13}\text{C}$ of the deep ocean carbon reservoir, the surface ocean temperature in the model was increased abruptly by 2°C at 19 Ma. Note that this surface warming was not applied on the continents for the calculation of weathering rates, since continental temperatures are involved in the silicate weathering feedback and, thus, cannot be imposed externally in the model. Therefore, the change in continental temperatures may not be consistent with the change in ocean surface temperature in this sensitivity test, but the test should reveal the impact of the surface ocean warming on deep ocean $\delta^{13}\text{C}$ values. The results of this test are illustrated in Figure 7 (run 1) and show that surface ocean warming produces a decrease of the isotopic compositions of the surface and deep ocean carbon reservoirs by only 0.1‰ , which is much smaller and of the opposite direction than the observed amplitude of the deep $\delta^{13}\text{C}$ excursion during the mid-Miocene climatic optimum. We rule out that an increase in sea surface temperatures affected the mid-Miocene deep ocean carbon isotopic excursion.

6.2. Marine Productivity and Organic Matter Preservation

[46] Although our proxy data do not indicate that marine productivity played a significant role in increasing the mid-Miocene carbon isotope values, we use the box model to

numerically demonstrate that it is not possible to reproduce the isotope record by changing marine productivity (Figure 7, runs 2 and 3). We test the effect of a 50% progressive increase in global productivity over a 3 Ma long time interval. Primary productivity increase is artificially stimulated by increasing the input of phosphorus to the ocean. We conduct two simulations: In run 2 organic matter preservation is kept constant so that organic carbon burial increases in the ocean as productivity increases. In run 3, organic matter preservation is reduced in order to keep constant the oceanic organic carbon storage. In both runs, model productivity is increased from $2.5 \times 10^{12} \text{ mol C a}^{-1}$ to $3.77 \times 10^{12} \text{ mol C a}^{-1}$ (a 50% increase) keeping continental organic carbon deposition constant at its reference value of $2.3 \times 10^{12} \text{ mol C a}^{-1}$. The results of these two experiments indicate that none produces the observed $\sim 1\text{‰}$ $\delta^{13}\text{C}$ increase in the deep ocean (Figure 7). In run 2 (constant organic matter preservation), the effect of the productivity increase is to enhance the $\delta^{13}\text{C}$ gradient between the surface and deep ocean. The $\delta^{13}\text{C}$ value of deep ocean decreases by 0.26‰ , while the surface value increases by $\sim 1\text{‰}$. In run 3, (reduced organic matter preservation to keep organic carbon burial constant), we observe a large decrease (0.8‰) in the deep ocean, while surface isotopic $\delta^{13}\text{C}$ values remain constant (Figure 7).

[47] To assess the possible role of marine biology in the observed rise of the deep ocean $\delta^{13}\text{C}$ values, other combinations of ocean productivity and organic matter preservation (or organic carbon burial flux) than those illustrated in Figure 7 must be explored. As illustrated in Figure 8, several combinations of productivity and organic

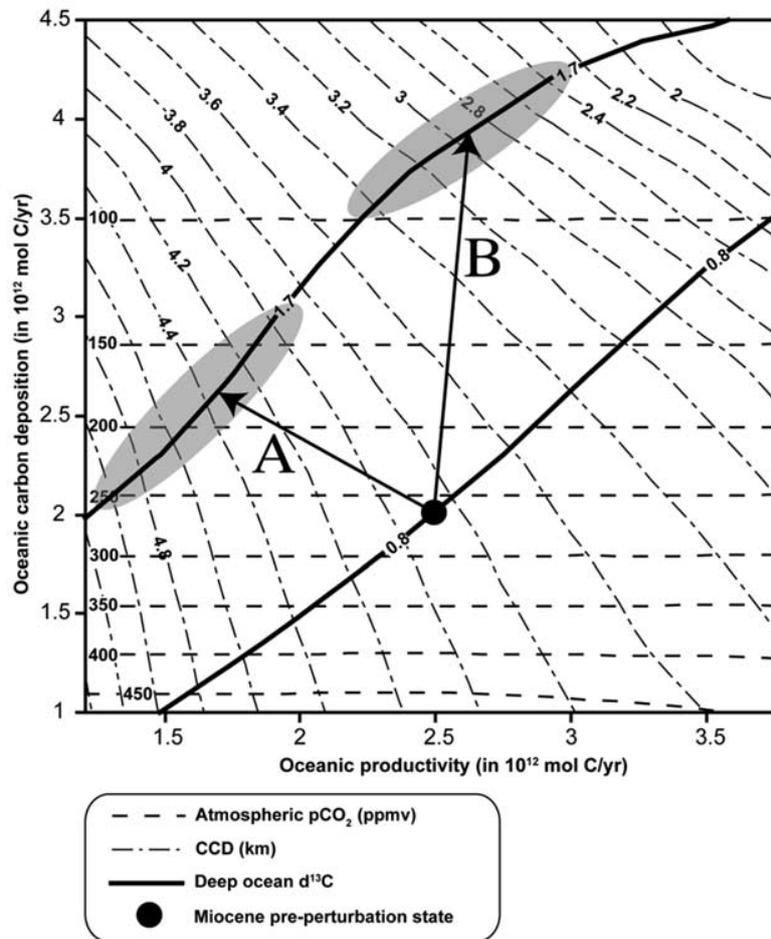


Figure 8. Model sensitivity to ocean productivity and/or ocean organic carbon deposition changes. The black circle represents the Miocene pre-perturbation state (19 Ma) from which the system evolves in response to a progressive change in productivity and/or organic carbon preservation over a 3 Ma time span (i.e., between 19 and 16 Ma). The isolines show the values of atmospheric CO_2 ($p\text{CO}_2$), calcite compensation depth (CCD), and deep ocean $\delta^{13}\text{C}$ in the steady state reached after the perturbation. The path followed by the model representative point must reach the 1.7‰ deep ocean $\delta^{13}\text{C}$ isoline (paths A and B) for the evolution to be consistent with the data given by *Zachos et al.* [2001].

carbon burial changes may lead to the observed change in $\delta^{13}\text{C}$ values. In Figure 8, the pre-perturbation state is represented by the black dot on the 0.8‰ deep ocean $\delta^{13}\text{C}$ isoline. This state corresponds to the 19 Ma pre-perturbation state in Figure 7. A perturbation in ocean productivity (x axis) and/or organic carbon burial (y axis) is applied over 3 million years to reach a new steady state at 16–14 Ma, similarly to the experiments shown in Figure 7. For the model to be consistent with *Zachos et al.*'s [2001] data, the model must reach the 1.7‰ deep ocean $\delta^{13}\text{C}$ isoline, following for instance arrows A or B. However, arrow A would result in a deepening of the model CCD, while data suggest a shallower CCD at 16 Ma by ~ 200 – 400 m [*van Andel, 1975; Opdyke and Wilkinson, 1988*] compared with the 19 Ma state. On the other hand, arrow B may be more consistent with the CCD change, but in this case atmospheric CO_2 reaches levels lower than 100 ppmv at 16 Ma,

which is lower than $p\text{CO}_2$ reconstructions based on alkenone ^{13}C isotopic fractionation [*Pagani et al., 2000; Henderiks and Pagani, 2007, 2008*], and boron isotopes [*Demico et al., 2003*]. Paths between arrows A and B are probably the most consistent with the data, although the decrease in atmospheric $p\text{CO}_2$ remains too large. However, possible reorganizations of surface to deep carbonate production/deposition (e.g., through an increase in coral reef formation or an increase of the aragonite:calcite ratio of carbonate productivity) between 19 and 16 Ma may result in a lowering of the CCD, so that path A may become more consistent with the data. Although such reorganizations are possible, we feel that path A (as well as intermediate A-B paths) remains unlikely, because our data indicate no change (at Sites 925, 1265) or possibly a slight regional increase in productivity (at Site 608). For these reasons we believe that any purely marine scenario is not a likely explanation for

the mid-Miocene positive excursion in deep ocean $\delta^{13}\text{C}$. Instead, the explanation for this excursion must be searched for on the continents.

6.3. Terrestrial Carbon Storage and $p\text{CO}_{2\text{atm}}$

[48] Enhanced organic carbon storage on land should result in an overall increase of the $\delta^{13}\text{C}$ of the Earth's surface system (including the ocean, the atmosphere and the terrestrial biosphere), and thus also the $\delta^{13}\text{C}$ values of the deep ocean. The importance of the response may depend on the magnitude of the atmospheric $p\text{CO}_2$ decrease, associated with the enhanced organic carbon sequestration, because ^{13}C fractionation of marine photosynthetic organisms is reduced at lower CO_2 levels. This fractionation effect is implemented in the model and results in a negative feedback, which tends to dampen the $\delta^{13}\text{C}$ fluctuation of the system.

[49] As illustrated in Figure 7 (run 4), the magnitude of the mid-Miocene positive excursion in deep ocean $\delta^{13}\text{C}$ records can be accounted for in our model by increasing linearly the organic C storage on land from the pre-perturbation value ($2.3 \times 10^{12} \text{ mol C a}^{-1}$) to $3.3 \times 10^{12} \text{ mol C a}^{-1}$ over a period of 3 Ma, which corresponds to an additional accumulation of $1.5 \times 10^{18} \text{ mol C}$. Oceanic organic carbon burial and productivity remain constant. This continental carbon sequestration leads to an increase of the deep ocean $\delta^{13}\text{C}$ from 0.8‰ to 1.7‰ (Figure 7, run 4), which agrees with the global $\delta^{13}\text{C}$ record [Zachos *et al.*, 2001]. This imposed additional sequestration leads to a decrease in atmospheric $p\text{CO}_2$ from 264 ppmv to 135 ppmv, which is lower by ~ 50 ppmv than the minimum suggested by proxy reconstructions [Henderiks and Pagani, 2007]. Proxy-based estimates more in line with the model results are the minimum of 176 ppmv at 16.2 Ma according to phytoplankton ^{13}C isotopic fractionation data of Pagani *et al.* [2000] (for this period, change in cell size does not alter significantly the $p\text{CO}_2$ estimates according to Henderiks and Pagani [2008]), and the minimum of 126 ppmv at 15 Ma and 101 ppmv at 14.7 Ma according to boron isotopic data of Demicco *et al.* [2003]. This modeled change is accompanied by a small upward shift (360 m) of the model calcite compensation depth (CCD), a trend which is fully consistent with van Andel's [1975] data. We note that neither the alkenone based proxy reconstructions nor the model output support the CO_2 estimates derived from stomatal frequency data of Kürschner *et al.* [2008], who indicate a $p\text{CO}_2$ of 500 ppmv during the mid-Miocene climate optimum.

[50] Our simulation thus supports the hypothesis of an increase in continental organic carbon sequestration. This terrestrial sink appears much more likely than any marine-based sink (see Figure 8), because the associated change in deep ocean $\delta^{13}\text{C}$ values and CCD are both consistent with the available data, while the modeled $p\text{CO}_2$ drop is significantly reduced with respect to the marine-based scenarios. Indeed, compared to the sequestration of marine organic carbon, the burial of terrestrial organic carbon has the advantage to limit the decrease in the atmospheric $p\text{CO}_2$ associated with the enhanced carbon sequestration, because terrestrial C_3 plants have significantly lower $\delta^{13}\text{C}$ signatures than marine organisms. The continental $\delta^{13}\text{C}$ signature may

have even become more negative if, as can be expected, the continents became wetter during the mid-Miocene warming. In such a case, the amount of sequestered continental organic carbon required to explain the deep ocean isotopic shift would have been lower and so the decrease in atmospheric $p\text{CO}_2$ would also need to be smaller.

[51] It must be stressed that the CO_2 drop in the model is the direct consequence of the increased organic carbon deposition, which results from the constraint to follow the deep ocean $\delta^{13}\text{C}$ rise in the model. Hence, the rise of $p\text{CO}_2$ from ~ 300 ppmv at 20 Ma to almost 500 ppmv at 16 Ma suggested by the stomatal frequency data of Kürschner *et al.* [2008] is difficult to reconcile with the observed $\sim 0.9\%$ positive excursion during the same time interval of the deep ocean $\delta^{13}\text{C}$, which is a well-established variation of a carbon cycle proxy. Such an inconsistency of $p\text{CO}_2$ with a carbon cycle proxy is probably more difficult to resolve than the apparently small effect of $p\text{CO}_2$ on climate, which was invoked by earlier studies [Pagani *et al.*, 1999, 2000], as climate is affected by other forcing factors than CO_2 (other greenhouse gases, paleogeography and associated impacts of ocean circulation).

[52] It might be possible, however, to limit the model CO_2 drop associated with the deposition of organic carbon by two mechanisms. First, the calculated CO_2 change depends on the dependence on $p\text{CO}_2$ of the ^{13}C fractionation of marine (and terrestrial) photosynthesis adopted in the model. The slope of this relationship is not well known, while it may significantly affect the magnitude of the CO_2 drop. Second, our model assumes that CO_2 emission from volcanism remained constant between 19 and 16 Ma. This is based on Cogné and Humler's [2006] reconstruction of seafloor spreading rates, which show very small variations during this period. However, the volcanism associated with Columbia River Basalts (CRB) is not taken into account in this reconstruction, while Kürschner *et al.* [2008] invoke it as a possible explanation for the mid-Miocene rise in CO_2 reconstructed from their stomatal frequency data. Might such an additional release of CO_2 by volcanism counter-balance for the sink associated with organic deposition?

[53] As a final thought, we have tested the impact of CRB in our model (see Appendix A for model details). The results show an atmospheric CO_2 level raised by only 9 ppmv during the eruption phase compared to the reference simulation (run 4) without CRB. After the eruption, when the emission of CRB CO_2 has ceased, atmospheric CO_2 stabilizes at 134 ppmv, i.e., 1 ppmv below the reference simulation. Consequently, the overall impact of CRB appears to be quite small.

[54] In summary, our model indicates that the increase of deep ocean $\delta^{13}\text{C}$ between 19 and 16 Ma implies that some 1.5×10^{18} moles of organic carbon must have been sequestered from the ocean-atmosphere system during this time interval. The consequence is a drop in atmospheric $p\text{CO}_2$, which appears exaggerated with respect to the most recent CO_2 reconstructions from geochemical data that suggest little change. An additional source of CO_2 with a ^{13}C isotopic signature close to (or above) that of the ocean, as for instance volcanism, is needed to reduce this atmospheric CO_2 drop and make the model more consistent

with the proxies. The amount of CO₂ emitted from CRB is too low to significantly reduce the $p\text{CO}_2$ drop, because of the small volume of basalts involved and to the fact that basalt weathering consumes at least part of the emitted CO₂. Therefore, it is continental organic carbon sequestration that can best explain the observed benthic foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ maximum, because (1) this is more consistent with the absence of any marked long-term trend in marine productivity evidenced by our data; (2) the ^{13}C fractionation of photosynthesis is larger in the terrestrial than in the marine realm, implying that the modeled atmospheric $p\text{CO}_2$ drop is lower and thus easier to reconcile with the CO₂ proxies; and (3) continental sequestration is consistent with the upward CCD shift observed in the ocean. We highlight that relatively large uncertainties surround the magnitude of the $p\text{CO}_2$ drop and the CCD shift, which depend on the kinetic rate constants (temperature and $p\text{CO}_2$ dependence) used for weathering, and the slope of the relationship between photosynthetic ^{13}C fractionation and $p\text{CO}_2$ used for the model inversion of the observed benthic foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ curve.

7. Summary and Conclusion

[55] We test if globally high benthic foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ values reflect enhanced sequestration of ^{12}C in pelagic sediments of the Atlantic Ocean during the period 17–14 Ma via an increase in marine productivity. Our results indicate that at all three sites examined, the long-term trend in geochemical- and foraminiferal-derived paleoproductivity does not follow the $\delta^{13}\text{C}$ record. Although the data from marine sediments do not indicate enhanced oceanic carbon sequestration in the mid-Miocene $\delta^{13}\text{C}$ maximum, we examine the amount of extra carbon stored and explore possible reasons for the shift with a numerical model. Sequestration of 1.5×10^{18} mol C over the period of 3 Ma leads to a 0.9‰ $\delta^{13}\text{C}$ positive excursion in the deep ocean, which is the observed magnitude in records. Global temperature changes (both positive and negative) have negligible impact on the isotopic composition of the deep ocean carbon reservoir. A rise in global marine productivity has the potential to cause the enrichment, but our empirical data suggest that deep-sea sediments in the Atlantic Ocean registered no such rise in productivity. An increase in continental organic carbon sequestration appears to be the most feasible way to enrich the ocean's carbon pool with ^{13}C , and is consistent with coeval lignite deposits worldwide.

Appendix A

A1. Model Description

[56] The model used here is a global geochemical box model including carbon, alkalinity and phosphorous cycle coupled with a one-dimension climate model. This later module is an energy balance model (EBM) that calculates the annual mean temperature in 18 latitudinal bands as a function of atmospheric $p\text{CO}_2$ [François and Walker, 1992]. The geochemical model is an updated version of the one used by Grard *et al.* [2005]. It contains an atmospheric box and 4 oceanic reservoirs: equatorial surface, polar surface,

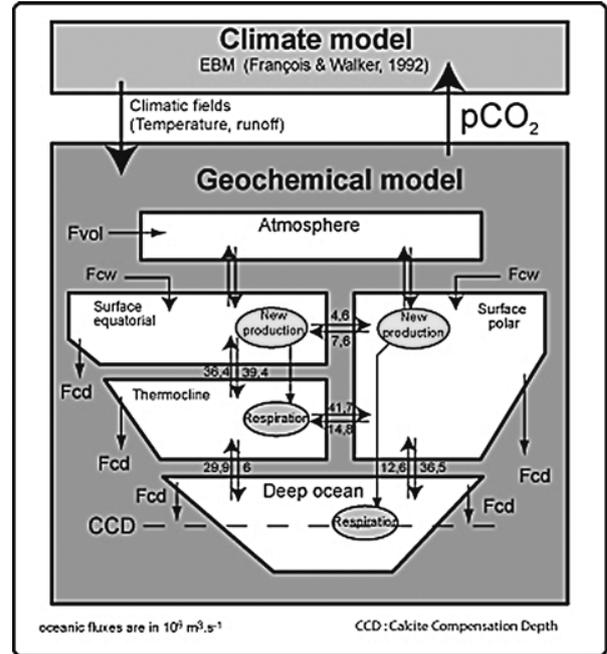


Figure A1. Structure of the box geochemical model used in this study.

thermocline and deep layer (see Figure A1). Other modifications were performed, notably for the weathering laws that include a dependence on soil CO₂ and physical erosion (equations (A1)–(A3)).

$$f_{silw,i} = A_{sil,i} \cdot R_i \cdot \alpha \cdot \exp(C_{sil} \cdot WT) \cdot r_{co2} \cdot \sigma_{mech} \quad (\text{A1})$$

$$f_{carw,i} = A_{car,i} \cdot \beta \cdot C_{car} \cdot Ca_i \quad (\text{A2})$$

$$f_{orgw,i} = A_{org} \cdot R_i \cdot \gamma \cdot \sigma_{mech}^p \quad (\text{A3})$$

$A_{sil,i}$ represent the continental area of exposed granitic or basaltic surfaces in latitude band i , R_i the continental runoff in latitude band i , α is constant for granite or basalt and calibrated for the present-day state in order to have the actual values for the weathering fluxes calculated by Gaillardet *et al.* [1999], C_{sil} is a constant representing the temperature dependence of the weathering rate for basalt and granite. WT is the average air temperature in °C during the weathering season, and is parameterized as a function of the annual mean temperature calculated by the EBM in each latitude bands [Grard *et al.*, 2005]:

$$\begin{aligned} &\text{if } T_i \leq 252.16\text{K} \\ &\quad WT = 0 \\ &\text{if } 252.16\text{K} < T_i < 294.88\text{K} \\ &\quad WT = 10.6783 + 0.508691 \cdot (T_i - 273.15) \\ &\text{if } T_i > 294.88\text{K} \\ &\quad WT = T_i - 273.15 \end{aligned}$$

Table A1. Present-Day and Miocene Preperturbation (19 Ma) States of Some Model Fluxes and Parameters

Parameter	Present Day	Present-Day Flux $\delta^{13}\text{C}$	Miocene Preperturbation	Miocene Preperturbation Flux $\delta^{13}\text{C}$
f_{silw}	$5.85 \times 10^{12} \text{ mol a}^{-1}$	–	$4.35 \times 10^{12} \text{ mol a}^{-1}$	–
f_{carw}	$12.3 \times 10^{12} \text{ mol a}^{-1}$	3‰	$12.13 \times 10^{12} \text{ mol a}^{-1}$	3‰
f_{orgw}	$4.5 \times 10^{12} \text{ mol a}^{-1}$	–24.5‰	$3.92 \times 10^{12} \text{ mol a}^{-1}$	–24.5‰
f_{card}	$18.15 \times 10^{12} \text{ mol a}^{-1}$	1.68‰	$16.43 \times 10^{12} \text{ mol a}^{-1}$	2.45‰
f_{orgd}	$2.0 \times 10^{12} \text{ mol a}^{-1}$	–23.58‰	$2.0 \times 10^{12} \text{ mol a}^{-1}$	–22.52‰
$f_{\text{orgd_tb}}$	$2.5 \times 10^{12} \text{ mol a}^{-1}$	–25.18‰	$2.3 \times 10^{12} \text{ mol a}^{-1}$	–26.2‰
Atmospheric $p\text{CO}_2$	280.239 ppmv	–6.45‰	264.329 ppmv	–5.7‰
Deep ocean $\delta^{13}\text{C}$	0.15‰	–	0.799‰	–
Surface ocean $\delta^{13}\text{C}$	2.19‰	–	2.98‰	–

r_{co_2} represents the concentration of soil $p\text{CO}_2$ relative to the present-day value, σ_{mech} is a global mechanical weathering factor normalized to 1 at present. The carbonate weathering law is a function of continental carbonate area (A_{car}), continental runoff (R_i) and calcium ion concentration in equilibrium with calcite and atmospheric CO_2 (Ca_i) in each latitude band.

[57] The kerogen weathering law is similar to the silicate weathering law, but no dependence on temperature is assumed and a power p is used for σ_{mech} ($p = 0.3$) [Wallmann, 2001].

[58] In the box model, a conservative equation is written for carbon (C_i), alkalinity (Alk_i), phosphorous (P_i) and carbon isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}_i$) of each oceanic reservoir. The fluxes taken into account in these budgets involve both internal fluxes within the ocean atmosphere system (short-term fluxes) and external fluxes between this system and crustal reservoirs (long-term fluxes), (see Figure A1). The long-term fluxes are global mantle degassing (f_{vo}), carbonate deposition (f_{card}), organic carbon sequestration (f_{orgd}), continental carbonate weathering (f_{carw}) and continent organic-rich sediment weathering (F_{orgw} , kerogen weathering). The short-term fluxes are: mixing between ocean boxes (wmix), biological new production (Prod) and ocean-atmosphere CO_2 exchange.

A2. Model Calibration

[59] The model is calibrated on the present-day conditions in equilibrium with 280 ppmv. Carbonate and silicate weathering fluxes are calibrated to fit the present-day values proposed by Gaillardet et al. [1999]. The resulting, present-day values of all long-term carbon fluxes and $\delta^{13}\text{C}$ are presented in Table A1.

[60] The Miocene preperurbation state (19 Ma) is defined by applying Miocene paleogeography, by setting physical erosion to a value 35% lower than today [Wold and Hay, 1990] and by fixing global degassing to $4.73 \times 10^{12} \text{ mol a}^{-1}$, a value derived from the change in seafloor accretion rate reported by Cogné and Humler [2006]. Oceanic organic carbon deposition is calibrated to a value of $2 \times 10^{12} \text{ mol a}^{-1}$ and continental organic carbon sequestration is fixed to $2.3 \times 10^{12} \text{ mol a}^{-1}$. The model reaches a Miocene steady

state with atmospheric $p\text{CO}_2$ at 264 ppmv, the calcite compensation depth (CCD) at 3875 m and the $\delta^{13}\text{C}$ of deep ocean at 0.799‰. These values for the Miocene (near 19 Ma) are in agreement with proxy data compiled by Royer [2006] for atmospheric $p\text{CO}_2$, with data from van Andel [1975] and Opdyke and Wilkinson [1988, 1993] for the CCD and with the data from Zachos et al. [2001], and this study, for the $\delta^{13}\text{C}$ of the deep ocean. The value of all long-term carbon fluxes and $\delta^{13}\text{C}$ for this preperurbation state are also listed in Table A1.

A3. Model Details Pertaining to the Columbia River Flood Basalts

[61] CRB and associated flood basalts of mid-Miocene age in North America have an estimated total volume of 234000 km^3 [Hales et al., 2005], which corresponds to an emission of $1.24 \times 10^{17} \text{ mol of CO}_2$, if the same ratio is assumed as for Deccan basalts [Dessert et al., 2001]. Their eruption was initiated near 17 Ma and its main phase lasted approximately 1.3 Ma [Hales et al., 2005; Camp et al., 2003]. Total area of the CRB is 163700 km^2 [Chesley and Ruiz, 1998]. In the model, following the methodology used by Dessert et al. [2001] for the Deccan traps, we assumed that the CRB were emplaced between 17 Ma and 15.7 Ma, with a constant CO_2 emission flux of $9.54 \times 10^{10} \text{ mol a}^{-1}$ and a progressive linear increase of the basalt area over this time interval. This emplacement of CRB was implemented as a sensitivity test on run 4; that is, basalt emplacement occurs together with organic deposition on land.

[62] **Acknowledgments.** We are grateful to K. Föllmi, whose careful reading and constructive review have greatly improved this manuscript. We also thank an anonymous reviewer for suggestions and Eelco Rohling for handling the manuscript. Discussions with Ann Holbourn on the mid-Miocene are gratefully acknowledged. This research used samples provided by the Ocean Drilling Program (ODP). ODP is sponsored by the U.S. National Science Foundation (NSF) and participating countries under the management of the Joint Oceanographic Institutions (JOI) Inc. Funding for the organic carbon isotope analyses was provided by a Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) discovery grant to D.R.G. (288321). We thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft for financial support, as well as the Belgian National Foundation for Scientific Research (F.R.S.-FNRS; research grant 1.5.179.07, 2006–2007). L.D.H. thanks Jörn. Slotta and Johannes Schmidt at the University of the Saarland for preparing the bulk samples.

References

- Anderson, R. F., and G. Winckler (2005), Problems with paleoproductivity proxies, *Paleoceanography*, 20, PA3012, doi:10.1029/2004PA001107.
- Antoine, D., J.-M. Andre, and A. Morel (1996), Oceanic primary production: 2. Estimation at global scale from satellite (coastal zone color scanner) chlorophyll, *Global Biogeochem. Cycles*, 10, 57–69, doi:10.1029/95GB02832.
- Averyt, K. B., and A. Paytan (2004), A comparison of multiple proxies for export production in the equatorial Pacific, *Paleoceanography*, 19, PA4003, doi:10.1029/2004PA001005.
- Berger, W. H., R. M. Leckie, T. R. Jancecek, R. Stax, and T. Takayama (1993), Neogene carbonate sedimentation on Ontong Java Plateau: Highlights and open questions, *Proc. Ocean Drill. Program Sci. Results*, 130, 711–744.
- Billups, K., and D. P. Schrag (2002), Paleotemperatures and ice volume of the past 27 Myr revisited with paired Mg/Ca and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ measurements on benthic foraminifera, *Paleoceanography*, 17(1), 1003, doi:10.1029/2000PA000567.
- Browning, J. V., K. G. Miller, P. P. McLaughlin, M. A. Kominz, P. J. Sagarman, D. Monteverde, M. D. Feigenson, and J. C. Hernandez (2006), Quantification of the effects of eustasy, subsidence, and sediment supply on Miocene sequences, mid-Atlantic margin of the United States, *Geol. Soc. Am. Bull.*, 118, 567–588, doi:10.1130/B25551.1.
- Camp, V. E., M. E. Ross, and W. E. Hanson (2003), Genesis of flood basalts and basin and range volcanic rocks from Steens Mountain to the Malheur River Gorge, Oregon, *Geol. Soc. Am. Bull.*, 115, 105–128, doi:10.1130/0016-7606(2003)115<0105:GOFBAB>2.0.CO;2.
- Chesley, J. T., and J. Ruiz (1998), Crust-mantle interaction in large igneous provinces: Implications from the Re-Os isotope systematics of the Columbia River flood basalts, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 154, 1–11, doi:10.1016/S0012-821X(97)00176-3.
- Cogné, J.-P., and E. Humler (2006), Trends and rhythms in global seafloor generation rate, *Geochim. Geophys. Geosyst.*, 7, Q03011, doi:10.1029/2005GC001148.
- Compton, J. S., S. W. Snyder, and D. A. Hodell (1990), Phosphogenesis and weathering of shelf sediments from the southeastern United States: Implications for Miocene $\delta^{13}\text{C}$ excursions and global cooling, *Geology*, 18, 1227–1230, doi:10.1130/0091-7613(1990)018<1227:PAWOSS>2.3.CO;2.
- Curry, W. B., et al. (1995), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Results*, vol. 154, 1111 pp., Ocean Drill. Program, College Station, Tex.
- Delaney, M. L., and E. A. Boyle (1987), Cd/Ca in late Miocene benthic foraminifera and changes in the global organic carbon budget, *Nature*, 330, 156–159, doi:10.1038/330156a0.
- Demicco, R. V., T. K. Lowenstein, and L. A. Hardie (2003), Atmospheric $p\text{CO}_2$ since 60Ma from records of seawater pH, calcium, and primary carbonate mineralogy, *Geology*, 31, 793–796, doi:10.1130/G19727.1.
- Derry, L. A., and C. France-Lanord (1996), Neogene growth of the sedimentary organic carbon reservoir, *Paleoceanography*, 11, 267–275, doi:10.1029/95PA03839.
- Dessert, C., B. Dupré, L. M. François, J. Schott, J. Gaillardet, G. J. Chakrapani, and S. Bajpai (2001), Erosion of deccan traps determined by river geochemistry: Impact on the global climate and the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of seawater, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 188, 459–474, doi:10.1016/S0012-821X(01)00317-X.
- Diester-Haass, L., and S. Nees (2004), Late Neogene history of paleoproductivity and ice rafting South of Tasmania, in *The Cenozoic Southern Ocean: Tectonics, Sedimentation, and Climate Change Between Australia and Antarctica*, *Geophys. Monogr. Ser.*, vol. 148, edited by N. F. Exon, J. P. Kennett, and M. J. Malone, pp. 253–272, doi:10.1029/148GM18, AGU, Washington, D. C.
- Diester-Haass, L., P. A. Meyers, and T. Bickert (2004), Carbonate crash and biogenic bloom in the Late Miocene: Evidence from ODP Sites 1085, 1086 and 1087 in the Cape Basin, southeast Atlantic Ocean, *Paleoceanography*, 19, PA1007, doi:10.1029/2003PA000933.
- Diester-Haass, L., K. Billups, and K.-C. Emeis (2005), In search of the late Miocene–early Pliocene “biogenic bloom” in the Atlantic Ocean (Ocean Drilling Program Sites 982, 925, and 1088), *Paleoceanography*, 20, PA4001, doi:10.1029/2005PA001139.
- Diester-Haass, L., K. Billups, and K.-C. Emeis (2006), Late Miocene carbon isotope records and marine biogenic productivity: Was there a (dusty) link?, *Paleoceanography*, 21, PA4216, doi:10.1029/2006PA001267.
- Dittler, N., K.-H. Baumann, T. Bickert, R. Henrich, R. Huber, H. Kinkel, and H. Meggers (1999), Carbonate dissolution in the deep-sea: Methods, quantification and paleoceanographic application, in *Use of Proxies in Paleoceanography*, edited by G. Fischer and G. Wefer, pp. 255–284, Springer, New York.
- Dymond, J., E. Suess, and M. Lyle (1992), Barium in deep sea sediment: A geochemical proxy for paleoproductivity, *Paleoceanography*, 7, 163–181, doi:10.1029/92PA00181.
- Eagle, M., A. Paytan, K. R. Arrigo, G. van Dijken, and R. Murray (2003), A comparison between excess barium and barite as indicators of carbon export, *Paleoceanography*, 18(1), 1021, doi:10.1029/2002PA000793.
- Filippelli, G. M. (1997), Intensification of the Asian monsoon and a chemical weathering event in the late Miocene–early Pliocene: Implications for late Neogene climate change, *Geology*, 25, 27–30, doi:10.1130/0091-7613(1997)025<0027:IOTAMA>2.3.CO;2.
- Filippelli, G. M., and M. L. Delaney (1995), Phosphorous geochemistry and accumulation rates in the eastern equatorial Pacific Ocean: Results from Leg 138, *Proc. Ocean Drill. Program Sci. Results*, 138, 757–767.
- Flower, B. P., and J. P. Kennett (1993), Middle Miocene ocean-climate transition: High resolution oxygen and carbon isotopic records from Deep Sea Drilling Project Site 588A, southwest Pacific, *Paleoceanography*, 8, 811–843, doi:10.1029/93PA02196.
- Flower, B. P., and J. P. Kennett (1994), The middle Miocene climatic transition: East Antarctic ice sheet development, deep ocean circulation and global carbon cycling, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 108, 537–555, doi:10.1016/0031-0182(94)90251-8.
- Föllmi, K. B., C. Badertscher, E. de Kaenel, P. Stille, C. M. John, T. Adatte, and P. Steinmann (2005), Phosphogenesis and organic-carbon preservation in the Miocene Monterey Formation at Naples Beach, California: The Monterey hypothesis revisited, *Geol. Soc. Am. Bull.*, 117, 589–619, doi:10.1130/B25524.1.
- Föllmi, K. B., B. Gertsch, J.-P. Renevey, E. De Kaenel, and P. Stille (2008), Stratigraphy and sedimentology of phosphate rich sediments in Malta and southeastern Sicily (latest Oligocene to early Miocene), *Sedimentology*, 55, 1029–1051, doi:10.1111/j.1365-3091.2007.00935.x.
- François, L. M., and J. C. G. Walker (1992), Modelling the Phanerozoic carbon cycle and climate: Constraints from the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio of seawater, *Am. J. Sci.*, 292, 81–135.
- François, R., M. A. Altabet, R. Goericke, D. C. McCorkle, C. Brunet, and A. Poisson (1993), Changes in the $\delta^{13}\text{C}$ of surface water particulate organic matter across the subtropical convergence in the SW Indian Ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 7, 627–644, doi:10.1029/93GB01277.
- François, R. S., S. Honjo, S. J. Manganini, and G. E. Ravizza (1995), Biogenic Ba fluxes to the deep sea: Implications for paleoproductivity reconstructions, *Global Biogeochem. Cycles*, 9, 289–303, doi:10.1029/95GB00021.
- Freeman, K. H., and J. M. Hayes (1992), Fractionation of carbon isotopes by phytoplankton and estimates of ancient CO_2 levels, *Global Biogeochem. Cycles*, 6, 185–198, doi:10.1029/92GB00190.
- Gaillardet, J., B. Dupré, P. Louvat, and C. J. Allègre (1999), Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers, *Chem. Geol.*, 159, 3–30, doi:10.1016/S0009-2541(99)00031-5.
- Gradstein, F., J. Ogg, and A. Smith (2004), *A Geologic Time Scale 2004*, 589 pp., Cambridge Univ. Press, Cambridge, U. K.
- Grant, K. M., and G. R. Dickens (2002), Coupled productivity and carbon isotope records in the southwest Pacific Ocean during the late Miocene–early Pliocene biogenic bloom, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 187, 61–82, doi:10.1016/S0031-0182(02)00508-4.
- Grard, A., L. M. François, C. Dessert, B. Dupré, and Y. Goddérès (2005), Basaltic volcanism and mass extinction at the Permo-Triassic boundary: Environmental impact and modeling of the global carbon cycle, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 234, 207–221, doi:10.1016/j.epsl.2005.02.027.
- Hales, T. C., D. L. Abt, E. D. Humphreys, and J. J. Roering (2005), A lithospheric instability origin for Columbia River flood basalts and Willowa Mountains uplift in northeast Oregon, *Nature*, 438, 842–845, doi:10.1038/nature04313.
- Hayes, J. M., B. N. Popp, R. Takagiku, and M. W. Johnson (1989), An isotopic study of biochemical relationships between carbonates and organic carbon in the Greenhorn Formation, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 2961–2972, doi:10.1016/0016-7037(89)90172-5.
- Henderiks, J., and M. Pagani (2007), Refining ancient carbon dioxide estimates: Significance of coccolithophore cell size for alkenone-based $p\text{CO}_2$ records, *Paleoceanography*, 22, PA3202, doi:10.1029/2006PA001399.
- Henderiks, J., and M. Pagani (2008), Coccolithophore cell size and the Paleogene decline in atmospheric CO_2 , *Earth Planet. Sci. Lett.*, 269, 576–583, doi:10.1016/j.epsl.2008.03.016.
- Herguera, J. C. (2000), Last glacial paleoproductivity patterns in the eastern equatorial Pacific: Benthic foraminifera records, *Mar. Micropaleontol.*, 40, 259–275, doi:10.1016/S0377-8398(00)00041-4.
- Herguera, J. C., and W. A. Berger (1991), Paleoproductivity from benthic foraminifera abundance: Glacial to postglacial change in the west-equatorial Pacific, *Geology*, 19, 1173–1176, doi:10.1130/0091-7613(1991)019<1173:PFBFAG>2.3.CO;2.

- Holbourn, A., W. Kuhnt, J. A. Simo, and Q. Li (2004), Middle Miocene isotope stratigraphy and paleoceanographic evolution of the northwest and southwest Australian margins (Wombat Plateau and Great Australian Bight), *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, **208**, 1–22, doi:10.1016/j.palaeo.2004.02.003.
- Holbourn, A., W. Kuhnt, M. Schulz, and H. Erlenkeuser (2005), Impacts of orbital forcing and atmospheric carbon dioxide on Miocene ice-sheet expansion, *Nature*, **438**, 483–487, doi:10.1038/nature04123.
- Holdgate, G. R., I. Cartwright, D. T. Blackburn, M. W. Wallace, S. J. Gallagher, B. E. Wagstaff, and L. Chung (2007), The Middle Miocene Yalourm coal seam—The last coal in Australia, *Int. J. Coal Geol.*, **70**, 95–115, doi:10.1016/j.coal.2006.01.007.
- Hoorn, C., I. Guerrero, G. A. Sarmiento, and M. A. Lorente (1995), Andean tectonics as a cause for changes in drainage patterns in Miocene northern South America, *Geology*, **23**, 237–240, doi:10.1130/0091-7613(1995)023<0237:ATAACF>2.3.CO;2.
- Isaacs, C. M. (2001), Depositional framework of the Monterey formation, California, in *The Monterey Formation: From Rocks to Molecules*, edited by C. M. Isaacs and K. Rullkötter, pp. 1–30, Columbia Univ. Press, New York.
- Jacobs, E., H. Weissert, and G. Shields (1996), The Monterey event in the Mediterranean: A record from shelf sediments of Malta, *Paleoceanography*, **11**, 717–728, doi:10.1029/96PA02230.
- Jasper, J. P., and J. M. Hayes (1994), Reconstruction of paleoceanic pCO₂ levels from carbon isotopic compositions of sedimentary biogenic components, in *Carbon Cycling in the Glacial Ocean: Constraints on the Ocean's Role in Global Climate Change*, NATO ASI Ser. I, vol. 17, edited by R. Zahn et al., pp. 323–341, Springer, Berlin.
- Jia, G., P. Peng, Q. Zhao, and Z. Jia (2003), Changes in terrestrial ecosystem since 30 Ma in east Asia: Stable isotope evidence from black carbon in the South China Sea, *Geology*, **31**, 1093–1096, doi:10.1130/G19992.1.
- John, C. M., K. B. Follmi, M. Mutti, E. Kaenel, T. Adatte, P. Steinmann, and C. Badertscher (2002), Carbonaceous and phosphate-rich sediments of the Miocene Monterey Formation at El Capitan State Beach (California), *J. Sediment. Res.*, **72**, 252–267, doi:10.1306/080701720252.
- Keigwin, L. D. (1976), Late Cenozoic planktonic foraminiferal biostratigraphy and paleoceanography of the Panama Basin, *Micropaleontology*, **22**, 419–422, doi:10.2307/1485173.
- Keigwin, L. D. (1987), Toward a high resolution chronology for the latest Miocene paleoceanographic events, *Paleoceanography*, **2**, 639–660, doi:10.1029/PA002i006p00639.
- Keigwin, L. D., and N. J. Shackleton (1980), Uppermost Miocene carbon isotope stratigraphy of a piston core in the equatorial Pacific, *Nature*, **284**, 613–614, doi:10.1038/284613a0.
- Keller, G., and T. A. Barron (1983), Paleoclimatic implications of Miocene deep sea hiatuses, *Geol. Soc. Am. Bull.*, **94**, 590–613, doi:10.1130/0016-7606(1983)94<590:PIOMDH>2.0.CO;2.
- Kürschner, W. M., Z. Kvacek, and D. L. Dilcher (2008), The impact of Miocene atmospheric carbon dioxide fluctuations on climate and the evolution of terrestrial ecosystems, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **105**, 449–453, doi:10.1073/pnas.0708588105.
- Loutit, T. S. (1981), Late Miocene paleoclimatology: Subantarctic water mass, southwest Pacific, *Mar. Micropaleontol.*, **6**, 1–27, doi:10.1016/0377-8398(81)90010-4.
- Miller, K. G., J. D. Wright, and R. G. Fairbanks (1991), Unlocking the ice house: Oligocene-Miocene oxygen isotopes, eustasy, and margin erosion, *J. Geophys. Res.*, **96**, 6829–6848, doi:10.1029/90JB02015.
- Mosbrugger, V., T. Utescher, and D. L. Dilcher (2005), Cenozoic continental climatic evolution of central Europe, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **102**, 14,964–14,969, doi:10.1073/pnas.0505267102.
- Murray, D. W., and L. C. Peterson (1997), Biogenic carbonate production and preservation changes between 5 and 10 Ma from the Ceara Rise, western equatorial Atlantic, *Proc. Ocean Drill. Program Sci. Results*, **154**, 375–388.
- Mutti, M., A. W. Droxler, and A. D. Cunningham (2005), Evolution of the northern Nicaragua Rise during the Oligocene-Miocene: Drowning by environmental factors, *Sediment. Geol.*, **175**, 237–258, doi:10.1016/j.sedgeo.2004.12.028.
- Nees, S. (1997), Late Quaternary paleoceanography of the Tasman Sea: The benthic foraminiferal view, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, **131**, 365–389, doi:10.1016/S0031-0182(97)00012-6.
- Opdyke, B. N., and B. H. Wilkinson (1988), Surface area control of shallow cratonic to deep marine carbonate accumulation, *Paleoceanography*, **3**, 685–703, doi:10.1029/PA003i006p00685.
- Opdyke, B. N., and B. H. Wilkinson (1993), Carbonate mineral saturation state and cratonic limestone accumulation, *Am. J. Sci.*, **293**, 217–234.
- Pagani, M., M. A. Arthur, and K. H. Freeman (1999), Miocene evolution of atmospheric carbon dioxide, *Paleoceanography*, **14**, 273–292, doi:10.1029/1999PA900006.
- Pagani, M., M. A. Arthur, and K. H. Freeman (2000), Variations in Miocene phytoplankton growth rates in the southwest Atlantic: Evidence for changes in ocean circulation, *Paleoceanography*, **15**(5), 486–496, doi:10.1029/1999PA000484.
- Peterson, L. C., and L. Stramma (1991), Upper level circulation in the South Atlantic Ocean, *Prog. Oceanogr.*, **26**, 1–73, doi:10.1016/0079-6611(91)90006-8.
- Poore, H. R., R. Samworth, N. J. White, S. M. Jones, and I. N. McCave (2006), Neogene overflow of Northern Component Water at the Greenland-Scotland Ridge, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **7**, Q06010, doi:10.1029/2005GC001085.
- Rau, G. H., T. Takahashi, and D. J. Des Marais (1989), Latitudinal variations in plankton $\delta^{13}\text{C}$: Implications for CO₂ and productivity in past oceans, *Nature*, **341**, 516–518, doi:10.1038/341516a0.
- Rau, G. H., U. Riebesell, and D. Wolf-Gladrow (1997), [CO₂]_{aq}-dependent photosynthetic $\delta^{13}\text{C}$ fractionation in the ocean: A model versus measurements, *Global Biogeochem. Cycles*, **11**, 267–278, doi:10.1029/97GB00328.
- Ravelo, A. C., et al. (1997), Pliocene carbonate accumulation along the California margin, *Paleoceanography*, **12**, 729–741, doi:10.1029/97PA02525.
- Reitz, A., K. Pfeifer, G. de Lange, and J. Klump (2004), Biogenic barium and the detrital Ba/Al ratio: A comparison of their direct and indirect determination, *Mar. Geol.*, **204**, 289–300, doi:10.1016/S0025-3227(04)00004-0.
- Retallack, G. J. (2001), Cenozoic expansion of grasslands and climate cooling, *J. Geol.*, **109**, 407–426, doi:10.1086/320791.
- Royer, D. L. (2006), CO₂ forced climate thresholds during the Phanerozoic, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**, 5665–5675, doi:10.1016/j.gca.2005.11.031.
- Ruddiman, W. F., et al. (1987), *Initial Reports, Deep Sea Drilling Project, Leg 94*, vol. 1, 613 pp., U.S. Govt. Print. Off., Washington, D. C.
- Savin, S., L. Abel, E. Barrera, D. Hodell, G. Keller, J. P. Kennett, J. Killingley, M. Murphy, and E. Vincent (1985), The evolution of Miocene surface and near surface marine temperatures: Oxygen isotope evidence, in *The Miocene Ocean: Paleoceanography and Biogeography*, edited by J. P. Kennett, *Mem. Geol. Soc. Am.*, **163**, 49–82.
- Schmiedl, G., and A. Mackensen (1997), Late Quaternary paleoproductivity and deep water circulation in the eastern South Atlantic Ocean: Evidence from benthic foraminifera, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, **130**, 43–80, doi:10.1016/S0031-0182(96)00137-X.
- Schmitz, B. (1987), Barium, equatorial high productivity and the northward wandering of the Indian continent, *Paleoceanography*, **2**, 63–77, doi:10.1029/PA002i001p00063.
- Shevenell, A. E., J. P. Kennett, and D. W. Lea (2004), Middle Miocene Southern Ocean cooling and Antarctic cryosphere expansion, *Science*, **305**, 1766–1770, doi:10.1126/science.1100061.
- Shipboard Scientific Party (2004), Site 1265, *Proc. Ocean Drill. Program Initial Rep.*, **208**, 1–107.
- Siesser, W. G. (1995), Paleoproductivity of the Indian Ocean during the Tertiary Period, *Global Planet. Change*, **11**, 71–88, doi:10.1016/0921-8181(95)00003-A.
- Southam, J. R., and W. W. Hay (1981), Global sedimentary mass balance and sea level changes, in *The Sea*, edited by C. Emiliani, pp. 1617–1684, John Wiley, New York.
- Spivack, A. J., C.-F. You, and H. J. Smith (1993), Foraminiferal boron isotope ratios as a proxy for surface ocean pH over the past 21 Myr, *Nature*, **363**, 149–151, doi:10.1038/363149a0.
- Utescher, T., V. Mosbrugger, and A. Ashraff (2000), Terrestrial climate evolution in north-west Germany over the last 25 million years, *Palaio*, **15**, 430–449.
- van Andel, T. H. (1975), Mesozoic/Cenozoic calcite compensation depth and the global distribution of calcareous sediments, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **26**, 187–194, doi:10.1016/0012-821X(75)90086-2.
- van der Zwaan, G. J., I. A. P. Duijnste, M. den Bulk, S. R. Ernst, N. T. Jannink, and T. J. Kouwenhoven (1999), Benthic foraminifera: Proxies or problems? A review of paleoecological concepts, *Earth Sci. Rev.*, **46**, 213–236, doi:10.1016/S0012-8252(99)00011-2.
- Vincent, E., and W. H. Berger (1985), Carbon dioxide and polar cooling in the Miocene: The Monterey hypothesis, in *The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural Variations, Archean to Present*, *Geophys. Monogr. Ser.*, vol. 32, edited by E. T. Sundquist and W. S. Broecker, pp. 455–468, AGU, Washington, D. C.
- Vincent, E., J. J. Killingley, and W. H. Berger (1980), The Magnetic Epoch 6 carbon isotope shift, a change in the ocean's ¹³C/¹²C ratio: 6.2 million years ago, *Mar. Micropaleontol.*, **6**, 182–203.

- Wallmann, K. (2001), Controls on the Cretaceous and Cenozoic evolution of seawater composition, atmospheric CO₂ and climate, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *65*, 3005–3025, doi:10.1016/S0016-7037(01)00638-X.
- Weedon, G. P., and N. J. Shackleton (1997), Inorganic geochemical composition of Oligocene to Miocene sediments and productivity variations in the western equatorial Atlantic: Results from Sites 926 and 929, *Proc. Ocean Drill. Program Sci. Results*, *154*, 507–526.
- Wold, C. N., and W. W. Hay (1990), Reconstructing ancient sediment fluxes, *Am. J. Sci.*, *290*, 1069–1089.
- Woodruff, F., and S. M. Savin (1985), $\delta^{13}\text{C}$ values of Miocene Pacific benthic foraminifera: Correlation with sea-level and biological productivity, *Geology*, *13*, 119–122, doi:10.1130/0091-7613(1985)13<119:CVOMPB>2.0.CO;2.
- Woodruff, F., and S. M. Savin (1989), Miocene deepwater oceanography, *Paleoceanography*, *4*, 87–140, doi:10.1029/PA004i001p00087.
- Woodruff, F., and S. M. Savin (1991), Mid-Miocene isotope stratigraphy in the deep sea: High resolution correlations, paleoclimatic cycles, and sediment preservation, *Paleoceanography*, *6*, 755–806, doi:10.1029/91PA02561.
- Wright, J. G., K. G. Miller, and R. G. Fairbanks (1992), Early and middle Miocene stable isotopes: Implications for deepwater circulation and climate, *Paleoceanography*, *7*, 357–389, doi:10.1029/92PA00760.
- Yasuda, H. (1997), Late Miocene-Holocene paleoceanography of the western equatorial Atlantic: Evidence from deep-sea benthic foraminifera, *Proc. Ocean Drill. Program Sci. Results*, *154*, 395–432.
- Zachos, J., M. Pagani, L. Sloan, E. Thomas, and K. Billups (2001), Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present, *Science*, *292*, 686–693, doi:10.1126/science.1059412.
- L. Diester-Haass, Zentrum für Umweltwissenschaften, Universität des Saarlandes, D-66041 Saarbrücken, Germany. (lhaass@mx.uni-saarland.de)
- K. C. Emeis, Institut für Biogeochemie und Meereschemie, Universität Hamburg, Bundesstrasse 55, D-20146 Hamburg, Germany. (kay.emeis@zmaw.de)
- L. François, Institut d'Astrophysique et de Géophysique, Université de Liège, Bat. B5c, 17 Allée du Six Août, B-4000 Liège, Belgium. (francois@astro.ulg.ac.be)
- D. R. Gröcke, Department of Earth Sciences, Durham University, Science Laboratories, South Road, Durham DH1 3LE, UK. (d.r.grocke@durham.ac.uk)
- V. Lefebvre, UMR Géosystèmes, UFR des Sciences de la Terre, Université des Sciences et Technologies de Lille, Cité Scientifique, Bât SN5, F-59655 Villeneuve d'Ascq, France. (vincent.lefebvre@ed.univ-lille1.fr)
- K. Billups, College of Marine and Earth Studies, University of Delaware, 700 Pilottown Road, Lewes, DE 19958, USA. (kbillups@udel.edu)

Chapitre 4

Perturbation du cycle du carbone au cours de l'Ordovicien supérieur : l'hypothèse volcanique

4.1 Introduction

L'Ordovicien est une période marquée par des changements majeurs au niveau de la biodiversité et du climat. Au début de cette période, la biodiversité s'accroît considérablement et diminue drastiquement au début de l'Hirnantien (Ordovicien terminal) marquant ainsi la plus importante extinction massive après celle du Permo-Trias (Harper, 2006; Servais *et al.*, 2009). Cette crise biologique semble avoir été sélective en affectant plus durement les communautés d'eaux profondes que les espèces vivants dans les eaux de surface (Brenchley, 1989).

L'Ordovicien terminal est également marqué par une glaciation majeure dont la durée n'est pas encore bien définie. Selon Brenchley (1989), la chute du niveau marin et la diminution des niches écologiques qui en découle pourrait être à l'origine de l'extinction. Selon Brenchley *et al.* (1995), d'autres phénomènes liés aux variations de température de l'eau de mer ainsi qu'à la modification de la circulation océanique auraient pu également intervenir. A cette époque, le Gondwana (supercontinent regroupant l'Afrique, l'Australie, l'Antarctique, l'Amérique du sud ainsi qu'une partie de la Chine) était positionné au pôle Sud (cf. Figure 4.1).

Les mesures de $\delta^{13}C$ obtenues à partir des coupes de l'Ordovicien supérieur tendent à montrer que le cycle du carbone a été perturbé pendant cette période. De nombreux travaux ont permis de mettre en évidence une excursion isotopique majeure d'environ +6 ‰ durant l'Hirnantien (Brenchley *et al.*, 1994; Marshall *et al.*, 1997).

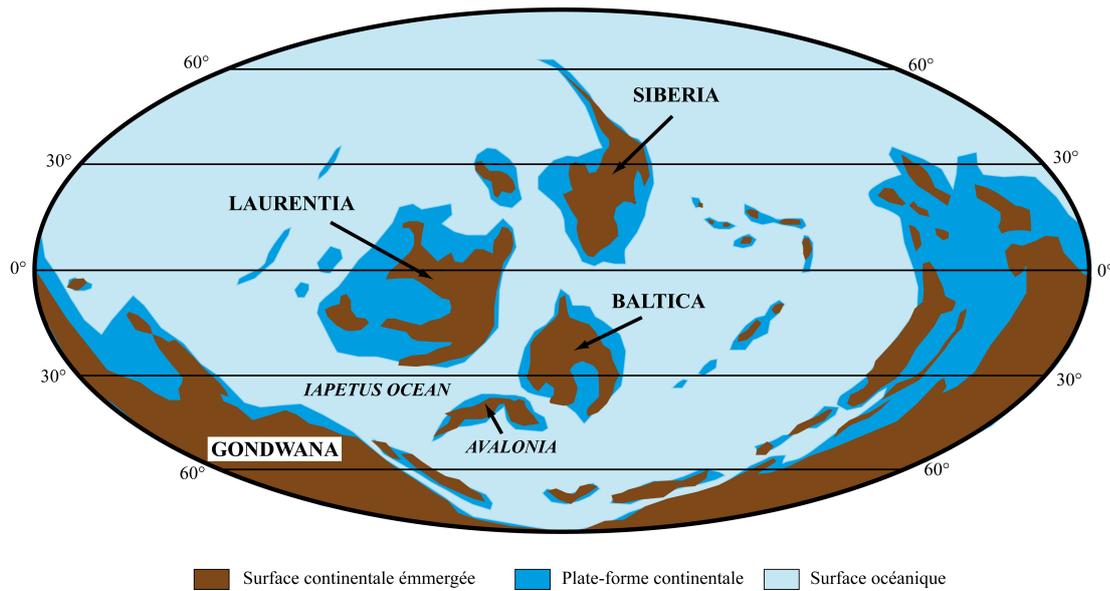


FIGURE 4.1 – Paléogéographie à l'Ordovicien Supérieur, 450 Ma. D'après les cartes de R. Blakey disponibles à l'adresse <http://jan.ucc.nau.edu/~rcb7/globaltext2.html>

Dans ce chapitre, nous allons proposer et tester un scénario de perturbation du cycle du carbone à l'aide du modèle numérique précédemment décrit selon lequel une épisode de forte activité du manteau aurait donné lieu à l'épanchement continental de basalte entraînant ainsi les perturbations climatiques observées. La possibilité de ce scénario sera également discutée car, au jour d'aujourd'hui, aucun trapp basaltique d'âge ordovicien n'a été découvert.

4.2 Contexte géologique et climatique de l'Ordovicien

4.2.1 La glaciation ordovicienne

Au Nord du Gondwana (cf. Figure 4.1), des dépôts glaciaires sont clairement visibles dans l'Hirnantien, suggérant une glaciation courte de l'ordre du million d'années. Les données paléontologiques tendent également à limiter ce refroidissement global à l'Hirnantien au niveau de la biozone à *Normalograptus extraordinarius* (graptolite). Cependant, des travaux récents suggèrent que cette glaciation ait été plus longue que ce qui fut proposé antérieurement puisqu'elle aurait débuté bien avant l'Hirnantien (Saltzman et Young, 2005; Trotter *et al.*, 2008).

Les traces de la glaciation

Les traces de la glaciation sont visibles en Amérique du Sud et en Afrique. Durant l'Hirnantien, une calotte de glace était présente sur le Gondwana situé au niveau du pôle Sud

(cf. Figure 4.1 et 4.2). L'extension de cette dernière n'est pas encore bien définie mais suit deux principaux scénarii. Le premier, minimaliste, propose une calotte occupant le Nord-Est de l'Afrique, le second, se basant sur une extension maximale, décrit une calotte centrée au pôle Sud s'étendant jusqu'à la latitude 60° N (cf. Figure 4.2).

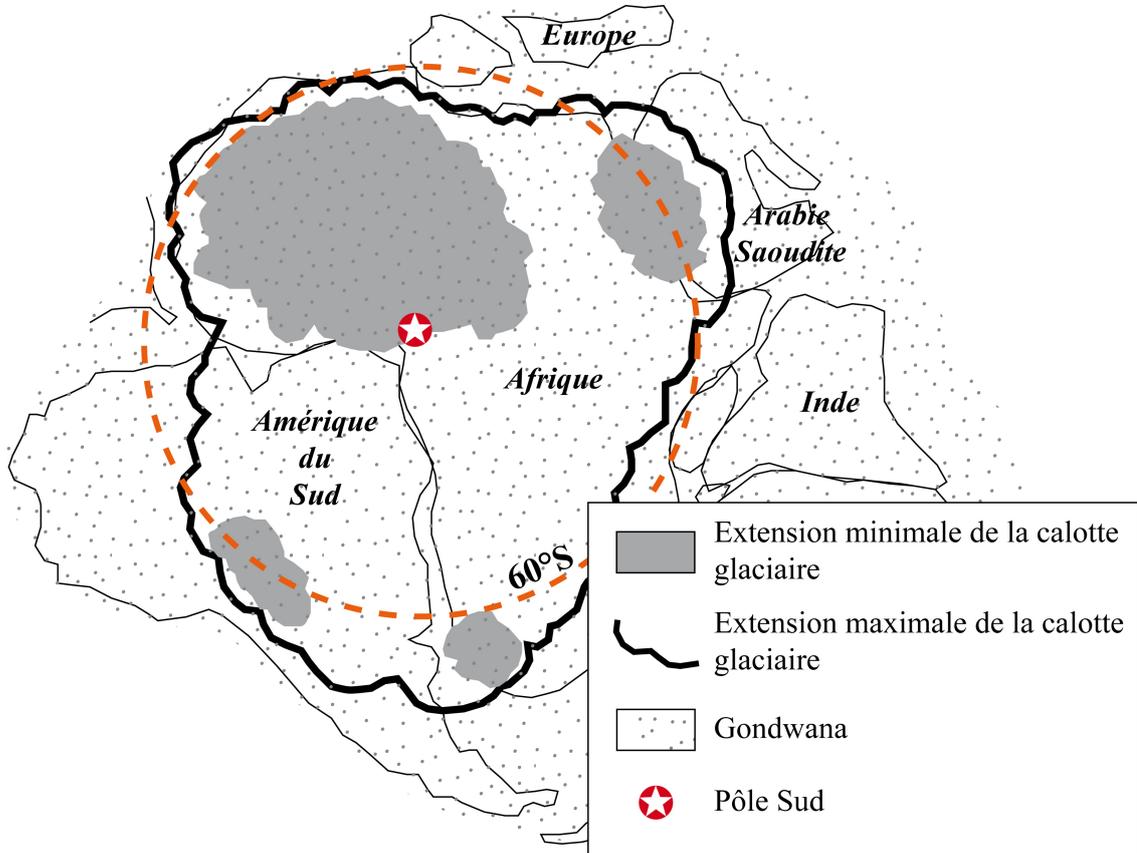


FIGURE 4.2 – Reconstruction paléogéographique montrant l'extension de la calotte de glace au cours de l'Ordovicien terminal. Modifiée d'après Ghienne (2003).

Les sédiments glaciaires de l'Ordovicien terminal se sont déposés sur une plate-forme cratonique à faible subsidence et sont principalement représentés par des faciès deltaïques glacio-fluviatiles à fluviatiles (Ghienne, 2003). Les enregistrements sédimentaires associés au fonctionnement de la calotte ont permis de mettre en évidence quatre cycles glaciaires d'avancée et de recul du front glaciaire durant la glaciation (Ghienne, 2003; Le Heron *et al.*, 2007). Ces résultats laissent à penser que la mise en place de la glaciation n'est probablement pas restreinte à l'Hirnantien.

Extension temporelle de la glaciation

Les données paléontologiques, les variations du niveau marin ainsi que les isotopes de carbone et de l'oxygène tendent à démontrer que la glaciation hirnantienne n'a persisté qu'au début de l'Hirnantien dans la biozone à *Normalograptus extraordinarius* et donc que

sa durée n'a pas dépassé 1 Ma (Harland *et al.*, 1990; Brenchley *et al.*, 1994; Qing et Veizer, 1994; Marshall *et al.*, 1997). Cette estimation concorde avec les dépôts glaciaires préservés sur la marge africaine du Gondwana (Afrique de l'Ouest) qui comprennent quatre cycles de probablement 100 kyr (Ghienne, 2003). Les récents travaux de Saltzman et Young (2005) sur l'isotopie du carbone sous-entendent une glaciation plus longue qui se met en place plus tôt dans l'Ordovicien terminal suite à une diminution étagée de la pression partielle de CO_2 atmosphérique. L'Hirnantien correspondrait alors au maximum glaciaire caractérisé par un englacement des plates-formes continentales, par une cyclicité marquée par l'avancée et le retrait du front glaciaire et par l'existence d'une banquise importante (Ghienne, 2003).

Les causes de la glaciation

Actuellement, la cause principale pouvant initier la glaciation n'est pas définie. Plusieurs scénarii peuvent expliquer le refroidissement, le premier étant la migration progressive du Gondwana vers le pôle Sud au cours de l'Ordovicien. Ce mécanisme ne peut aboutir qu'à une glaciation progressive s'expliquant par le fait que la surface enneigée du Gondwana augmente avec sa migration vers le pôle, modifiant ainsi l'albédo moyen de la Terre. Or, ce processus tectonique de grande ampleur n'aurait pas pu expliquer à lui seul la glaciation hirnantienne dont la durée est estimée entre 0,5 et 1 Ma (Gibbs *et al.*, 2000).

Une diminution brutale de la pression partielle de CO_2 , et donc une diminution de l'effet de serre, peut en revanche expliquer un refroidissement brutal à l'Ordovicien supérieur. C'est donc ce mécanisme qui a été retenu pour expliquer l'entrée en glaciation. Plusieurs hypothèses ont donc été proposées pour expliquer cette chute de pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère. La première, décrite par Brenchley *et al.* (1994, 1995), invoque une intensification de la productivité marine et des dépôts de carbone organique dans l'océan menant à une chute de la concentration atmosphérique en CO_2 . Kump *et al.* (1999) proposèrent une seconde hypothèse basée sur l'intensification de l'altération des silicates continentaux lors de l'orogénèse taconique comme principal puits de CO_2 .

Il est admis dans la communauté scientifique que la glaciation hirnantienne ou tardi-ordovicienne est due à une diminution de la quantité de carbone dans l'atmosphère. Bien entendu, le fait que le Gondwana se soit centré au pôle Sud a facilité la mise en place d'une calotte de glace. Les simulations numériques effectuées par Berner (2006) pour évaluer le taux de CO_2 dans l'atmosphère au cours du Phanérozoïque aboutissent à des valeurs allant de $12 \times$ PAL (Present Atmospheric Level) à $18 \times$ PAL pour l'Ordovicien moyen. Le climat à l'époque était de type "greenhouse" et de nombreux travaux de modélisation climatique ont permis d'estimer le seuil de pression partielle de CO_2 à partir duquel l'accumulation de glace sur le Gondwana était possible. Les travaux de Gibbs *et al.* (1997) mirent en évidence un seuil de pCO_2 de $10 \times$ PAL à partir duquel le climat bascule en

Simulations	f_{vol} ($10^{12} mol/an$)	pCO_2 (ppmv)	Température équatoriale (K)	Température polaire (K)	Température globale (K)	Fraction de glace de mer (à 65 ° S)
PO	5,85	3960,85	303,0	238,6	291,6	0
POV1	2,925	204,63	292,6	218,4	278,5	1
POV3	4,6	1505,46	298,9	232,0	287,4	0,89
POV4	5,0	2130,22	300,8	234,7	288,9	0,14
POV5	5,2	2499,80	301,3	235,9	289,6	0,10
POV6	5,4	2911,30	301,9	237,2	290,3	0,06

TABLE 4.1 – Valeurs de pCO_2 , de température moyenne (équatoriale, polaire et globale) et de fraction de glace de mer entre 70 ° S et 60 ° S pour différents flux de dégazage du manteau (f_{vol}).

glaciation marquée par une chute de la température globale et une couverture neigeuse permanente plus étendue. Ils montrèrent également que pour une pression partielle de CO_2 équivalente à $8 \times PAL$ le climat passait en type "icehouse" très marqué. Ce seuil étant probablement trop bas pour expliquer la glaciation. Les simulations plus récentes de Herrmann *et al.* (2004a,b) tendent à aboutir au même résultat en tenant compte cette fois de la variation du niveau marin sur des paléogéographies du Caradoc et de l'Ashgill. Ils arrivent à la conclusion que l'accumulation massive de précipitation neigeuses sur le Gondwana est possible à partir du seuil de 8 à $10 \times PAL$ pour une paléogéographie ashgillienne et un niveau marin bas.

Les premiers tests effectués avec le modèle numérique du cycle du carbone construit au cours de cette thèse et couplé à l'EBM de François et Walker (1992) concordent avec les précédents travaux estimant le seuil de concentration en CO_2 sous lequel la glaciation est possible. Le modèle est calibré sur l'actuel en équilibre avec une pression partielle atmosphérique de 280 ppmv. Les flux d'altération (F_{silw} et f_{carw}) sont calibrés sur les valeurs déterminées par Gaillardet *et al.* (1999) (cf. Chapitre 2). Une fois la paléogéographie ordovicienne appliquée et la constante solaire réduite, différentes valeurs de dégazage ont été testées et sont notées POVx (x allant de 1 à 6, selon la simulation). L'état standard Ordovicien est obtenu en appliquant une constante solaire diminuée de 3% et une paléogéographie identique à celle présentée sur la figure 4.1, cette simulation est notée PO dans le tableau 4.1. Les valeurs de pCO_2 , de température et de fraction de glace de mer dans la bande de latitude comprise entre 70 ° S et 60 ° S obtenues pour les différentes simulations POVx sont présentées dans le tableau 4.1.

Une diminution du flux f_{vol} correspond à une diminution de l'apport de carbone dans le système exosphérique et donc peut être également assimilé à une diminution de l'altération des kéroènes ou à une augmentation des dépôts de carbone organique.

L'évolution de la fraction de glace de mer dans la bande de latitude localisée entre 60 ° S et 70 ° S (représentative de l'extension maximale de la calotte de glace estimée par Ghienne, 2003) en fonction de la pression partielle atmosphérique de CO_2 (cf. Figure 4.3)

montre qu'entre 3000 (10,7 PAL) et 2300 ppmv (8,2 PAL), la fraction de glace de mer augmente plus fortement (1 à 14%, cf. Figure 4.3, zone 1), et que pour des concentrations inférieures à 2300 ppmv (8,2 PAL) la quantité de fraction de glace de mer dans cette bande de latitude devient importante (14 à 90%, cf. Figure 4.3, zone 2). La glace de mer est tout de même présente en faibles proportions entre 4000 et 3000 ppmv (inférieure à 1%). La fraction de glace de mer augmente donc de manière non négligeable sous un premier seuil d'environ 10 PAL, puis augmente drastiquement une fois le seuil de 8 PAL atteint.

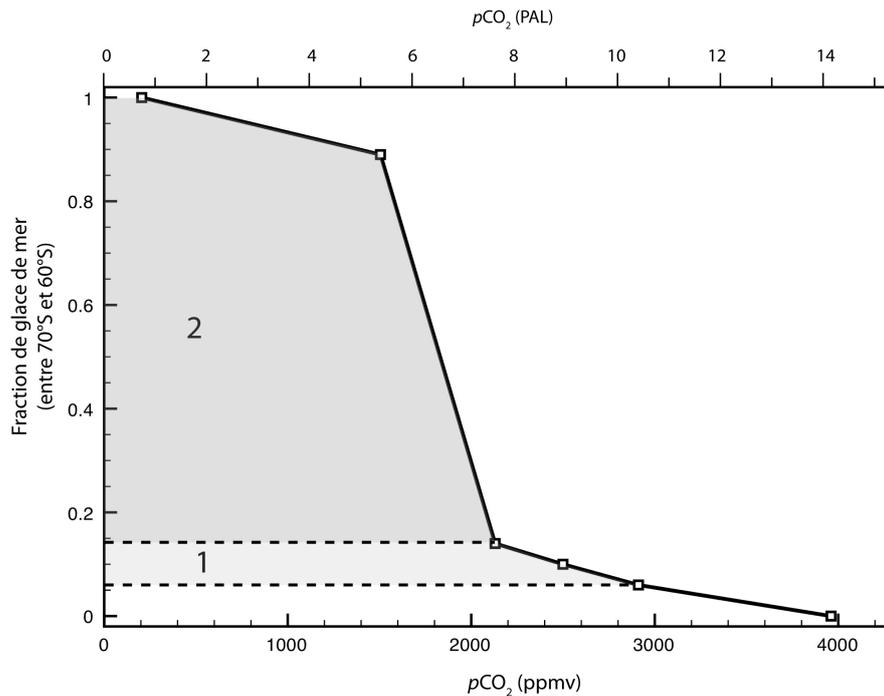


FIGURE 4.3 – Evolution de la fraction de glace de mer dans la bande de latitude localisée entre $70^\circ S$ et $60^\circ S$ en fonction de la pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère au cours de l'Ordovicien supérieur.

4.2.2 Evolution de la biodiversité au cours de l'Ordovicien

La radiation ordovicienne

La biodiversité augmente drastiquement pendant l'Ordovicien (cf. Figure 4.4). Cet événement est appelé "The Great Ordovician Biodiversification" (GOBE) et représente l'une des deux plus importantes radiations évolutives de tout le Phanérozoïque. Il concerne principalement les familles, les genres et les espèces et n'aboutit pas, contrairement à l'explosion cambrienne, à la génération importante de nouveaux phyla (Harper, 2006; Servais *et al.*, 2009).

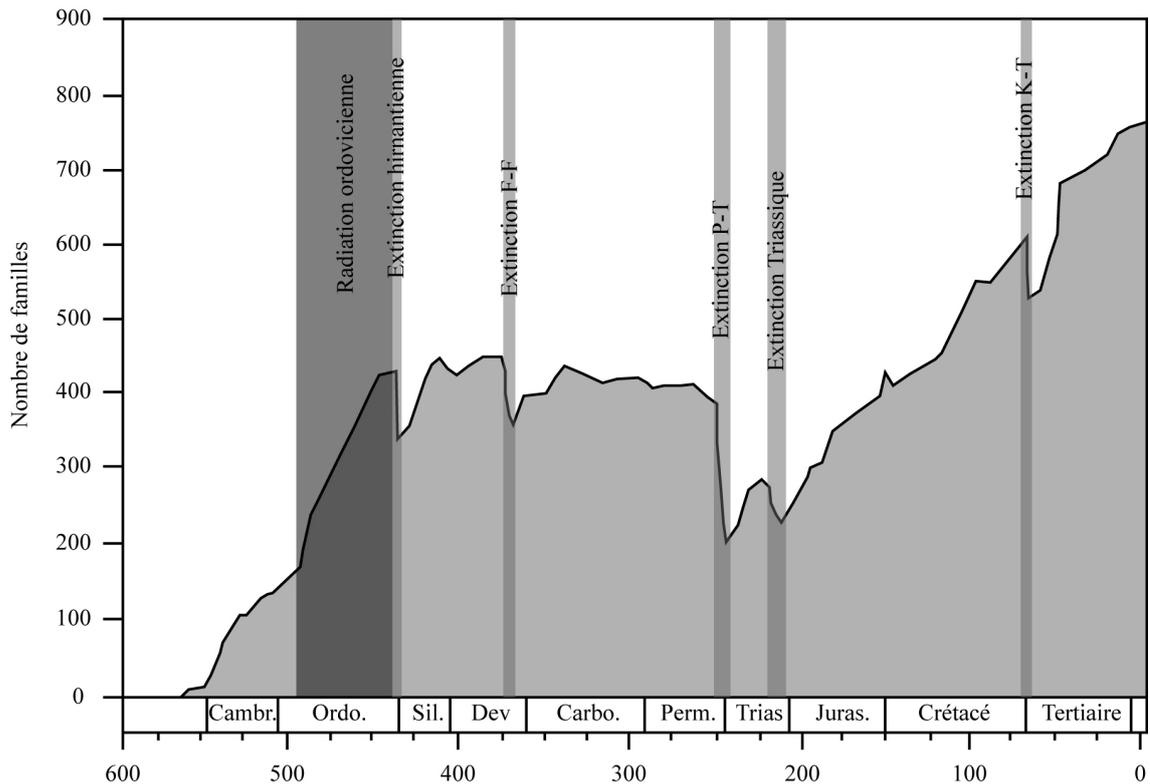


FIGURE 4.4 – Evolution du nombre de familles au cours du Phanérozoïque. Modifiée d'après Raup et Sepkoski (1982).

La cause de cette biodiversification n'est pas définie, mais cette période est très particulière, que ce soit d'un point de vue climatique, géodynamique ou géographique. En effet, l'Ordovicien, mises à part quelques exceptions, connaît un niveau marin très haut, entraînant l'existence d'un grand nombre de mers épicontinentales et une surface continentale relativement petite. L'activité volcanique ainsi que l'activité aux dorsales est également intense.

L'extinction hirnantienne

L'extinction tardi-ordovicienne fait partie des cinq plus importantes crises biologiques que la Terre ait connue et occupe la deuxième place après la crise Permo-Trias avec l'extinction de 12% des familles (cf. Figure 4.4). Cette extinction se déroule en deux phases, l'une au début de l'Hirnantien et l'autre au cours cette même période. La première phase atteint préférentiellement les trilobites et le benthos de basse latitude alors que la seconde s'attaque à la faune hirnantienne (mise en place entre les deux phases) et à une grande partie des taxons de plates-formes profondes (Hallam et Wignall, 1999).

Selon Hallam et Wignall (1999), la cause de cette extinction reste hypothétique. La première phase d'extinction, qui touche principalement les taxons de basse latitude semble

consécutives au refroidissement global. Le pic de régression marine n'est pas synchrone de l'extinction et arrive après celle-ci. Il ne serait donc pas la cause de la crise biologique, mais plutôt une conséquence de la glaciation. Selon ces mêmes auteurs, la deuxième phase d'extinction coïncide avec la phase transgressive tardi-hirnantienne et avec la mise en place d'eaux profondes pauvres en oxygène qui, bien que le niveau marin soit remonté, tendent à diminuer la disponibilité en niches écologiques.

4.2.3 Perturbation du cycle du carbone

La pression partielle de CO_2 durant l'Ordovicien

La glaciation ordovicienne serait donc la conséquence d'une diminution de la pression partielle de CO_2 passant d'un climat de type "greenhouse" à un climat de type "icehouse". L'unique estimation de la concentration atmosphérique en CO_2 issue de l'étude de paléosols donne une valeur aux alentours de 5500 ppmv (Royer, 2006) concordant avec les résultats de modélisations réalisées au cours de ces dernières années (Berner, 1991, 1994; Berner et Kothavala, 2001; Berner, 2006). Effectivement, la constante solaire étant plus faible à cette époque de 2,5 à 3% par rapport à sa valeur actuelle, l'effet de serre devait être très important pour préserver la Terre d'un englacement important, voire total, et permettre la persistance de condition climatique de type "greenhouse". On estime que le CO_2 atmosphérique était le principal gaz, avec la vapeur d'eau, permettant de contrebalancer la faible énergie solaire incidente.

François *et al.* (2005) ont réalisé des simulations numériques sur le Phanérozoïque et sont parvenus à des concentrations de CO_2 dans l'atmosphère plus basses que celles proposées par Berner (1991, 1994, 2006) et Berner et Kothavala (2001). Ils obtiennent des valeurs de $7 \times \text{PAL}$, c'est-à-dire 1960 ppmv. Il est pour l'instant impossible de déterminer avec exactitude la concentration atmosphérique en CO_2 à cette époque (et globalement aux époques antérieures). Il n'existe qu'une valeur issue de l'étude des paléosols de l'Ordovicien, dont la pertinence reste encore difficilement acceptée, tant cette méthode de détermination reste basée sur un grand nombre d'hypothèses (porosité du sol, taux de respiration...). Par conséquent, il est difficile de contraindre la pression partielle de CO_2 durant cette période. La seule contrainte probable est le seuil de pCO_2 au dessus duquel la glaciation ne peut avoir lieu, c'est-à-dire $8 \times \text{PAL}$, et sous lequel la glace s'installe sur le Gondwana de manière pérenne.

Evolution du rapport isotopique du carbone au cours de l'Ordovicien supérieur

L'étude de nombreuses coupes (Amérique du Sud ou au Nord de l'Europe) d'âge Ordovicien supérieur a permis de mettre en évidence une excursion isotopique globale au niveau de l'Hirnantien. Cette dernière peut avoir une amplitude allant jusqu'à 7‰ selon les localités et se retrouve aussi bien dans les carbonates que dans le kérogène (Marshall *et al.*,

1997). Les principaux travaux présentant cette excursion sont listés dans le tableau 4.2. La figure 4.5, présente (entre autre) les résultats de Kump *et al.* (1999) et Finney *et al.* (1999) sur les coupes du Névéda (USA).

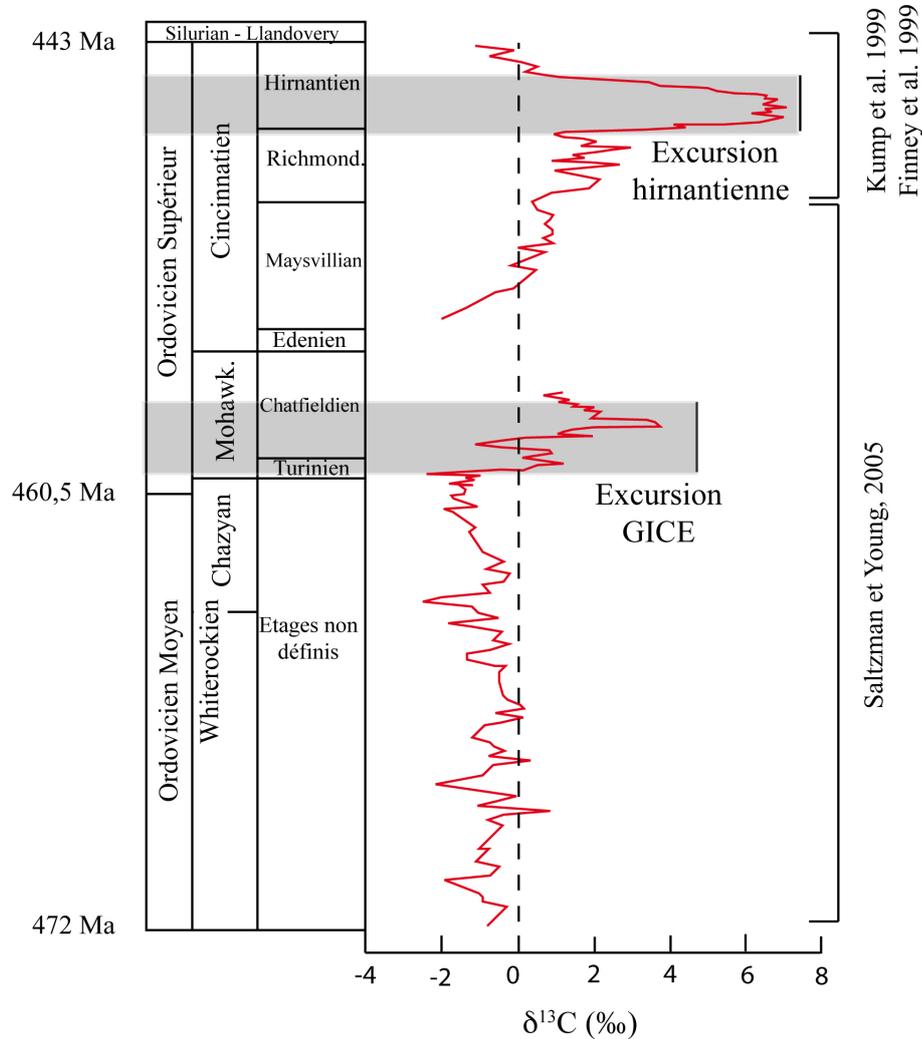


FIGURE 4.5 – Evolution du $\delta^{13}C$ au cours de l'Ordovicien Moyen et Supérieur. Modifiée d'après Saltzman et Young (2005).

Il existe deux mécanismes qui mènent à une excursion positive du $\delta^{13}C$:

- Retirer du système exosphérique du carbone "léger" (^{12}C) ce qui aura tendance à enrichir le système en carbone "lourd" (^{13}C).
- La libération dans le système exosphérique d'une plus grande quantité de ^{13}C par rapport au ^{12}C . Bien que peu de carbonates aient une signature isotopique en $\delta^{13}C$ plus haute, une excursion positive est possible lorsque le rapport F_{carw}/F_{orgw} augmente suite à une intensification de l'altération des carbonates et une diminution

Localisation	Age	Matériel d'étude	Excursion	Références
Nevada, USA	Hirnantien	Micrite	+ 7‰	Kump <i>et al.</i> (1999)
Nevada, USA	Hirnantien	C. Organique	-	Kump <i>et al.</i> (1999)
Nevada, USA	Hirnantien	Carbonate	+ 6-7 ‰	Finney <i>et al.</i> (1999)
Suède	Ashgill, Hirnantian	Brachiopodes	+ 6‰	(dans Brenchley <i>et al.</i> (2003)) Marshall et Middleton (1990)
Baltique	Hirnantian	Brachiopodes	+ 7‰	(dans Brenchley <i>et al.</i> (1994)) Kaljo <i>et al.</i> (1988) dans Brenchley <i>et al.</i> (1994)
Baltique	Ashgill, Hirnantian	Roche totale	+ 4‰ (moy.)	Kaljo <i>et al.</i> (2004)
Estonie & Lettonie	Ordovicien Terminal	Roche totale & bioclastes	+ 5-7‰	Brenchley <i>et al.</i> (2003)
Canada, Anticosti	Ordovicien terminal	Micrite	+ 2‰	Long (1993)
Canada arctique	Ashgill, Hirnantien	Roche totale	+ 2-4 ‰	(dans Brenchley <i>et al.</i> (1994))
Canada arctique	Ashgill, Hirnantien	C. Organique	+ 5,5-6,5 ‰	Melchin et Holmden (2006)
Chine (Sud)	Ordovicien Terminal	C. Organique	+ 4‰(moy.)	Melchin et Holmden (2006) Wang <i>et al.</i> (1997)
Argentine	Ordovicien Terminal	Brachiopodes	Mise en évidence	Marshall <i>et al.</i> (1997)
Argentine	Ordovicien Terminal	C. Organique	Mise en évidence	Marshall <i>et al.</i> (1997)

TABLE 4.2 – Tableau récapitulatif des différents travaux ayant abouti à la détermination, ou non, de l'excursion isotopique du carbone pendant l'Ordovicien terminal. (Liste non exhaustive).

du flux d'altération des kérogènes continentaux.

L'intensification du stockage de carbone organique dans les sédiments est donc un processus majeur permettant d'enrichir l'océan en carbone lourd et donc d'entraîner une excursion isotopique du $\delta^{13}C$. Brenchley *et al.* (1994, 1995) ont proposé ce phénomène comme facteur principal pour expliquer la variation du $\delta^{13}C$ au cours de l'Hirnantien. Ce stockage de carbone organique serait lié, selon ces auteurs, au renforcement de la circulation thermohaline entraînant un apport en nutriments plus important et donc une productivité stimulée aboutissant à un stockage de carbone organique plus important.

Kump *et al.* (1999) se sont basés sur le second mécanisme pour expliquer l'excursion isotopique hirnantiennne. Durant la glaciation hirnantiennne, le niveau marin chute considérablement soumettant à l'altération de grandes plates-formes carbonatées. Ce processus aurait eu pour conséquence d'augmenter le flux d'altération de carbonates continentaux et de réduire proportionnellement le flux d'altération des kérogènes continentaux. Le $\delta^{13}C$ des rivières serait alors modifié à des valeurs plus importantes car la signature isotopique des carbonates ($\approx 0\text{‰}$) est plus forte que celle des kérogènes ($\approx -25\text{‰}$).

Bien que ces deux hypothèses soient toutes les deux probables, il reste des interrogations quant aux processus. En ce qui concerne le stockage de carbone organique, il n'existe pas de niveau(x) repérable(s) comme il en existe pour d'autres périodes de stockage comme la limite Frasnien-Famennien ou les événements anoxiques du Crétacé (OAE, Oceanic Anoxic Event), par exemple. De plus, l'amplitude de l'excursion isotopique au cours de ces événements est deux à trois fois plus faible que celle de l'Hirnantien, sous-entendant que la quantité de carbone organique enfouie aurait dû être plus importante que pendant le Frasnien ou pendant les OAE du Crétacé, et donc, qu'un niveau repère riche en carbone organique aurait été facilement repérable dans les coupes pré-hirnantienne. Toutefois, un stockage en milieu profond pourrait expliquer le fait qu'aucun indice sédimentologique n'ait persisté jusqu'à aujourd'hui suite aux processus tectoniques et à la subduction.

L'hypothèse liée à l'altération des plates-formes carbonatées mises à jour lors de la chute du niveau marin semble aussi compromise. En effet, dans leur article de modélisation du cycle du carbone sur la limite Frasnien-Famennien, Goddérès et Joachimski (2004) expliquent que dans leur simulations, Kump *et al.* (1999) augmentent leur flux de carbone lié à l'altération des carbonates, mais diminuent le flux de carbone provenant de l'altération des kérogènes (ce qui est effectivement nécessaire pour produire une excursion positive du $\delta^{13}C$).

Or ce flux ne devrait pas varier suite à la baisse du niveau marin puisque la surface totale d'affleurement de roches riches en carbone organique ne diminuera logiquement pas

lors de la régression marine. En revanche, la surface totale de carbonates continentaux augmentera et le rapport F_{carw}/F_{orgw} tendra donc à augmenter, mais dans une moindre mesure. Lors de leur simulation sur le Frasnien-Famennien, Goddérès et Joachimski (2004) reproduisent l'augmentation de l'altération des plates-formes carbonatées suite aux variations du niveau marin (dépôts de carbonate en haut niveau, altérés lors de la régression). Ils mettent en évidence qu'une augmentation de 50% de l'altération des carbonates tend à augmenter le $\delta^{13}C$ de l'eau de mer de seulement 0,7‰, s'expliquant par le fait que la valeur moyenne du $\delta^{13}C$ des carbonates est proche de celle de l'eau de mer.

Une autre possibilité serait la diminution du flux d'altération des kérogènes consécutive à une diminution de la température. En effet, dans ce cas et à pression partielle de CO_2 constante, l'altération des carbonates sera intensifiée et l'altération des kérogènes diminuée ce qui permettrait une modification non négligeable du $\delta^{13}C$ de l'océan vers des valeurs plus fortes.

L'altération des carbonates continentaux peut donc effectivement produire une excursion isotopique du $\delta^{13}C$ mais il semble peu probable que seul ce phénomène puisse produire une excursion de 6‰ au cours de l'Hirnantien.

Cette excursion isotopique du $\delta^{13}C$ reste donc difficile à expliquer bien que les processus y menant soient peu nombreux. Il est fort probable que les deux hypothèses proposées fonctionnent de pair avec, dans un premier temps, l'initiation de l'excursion isotopique consécutive à une intensification de la productivité et du stockage de carbone un peu avant l'Hirnantien, et, dans un deuxième temps une contribution plus importante de l'altération des carbonates continentaux lors de la régression marine du début de l'Hirnantien.

Une autre excursion isotopique du carbone appelée GICE (Guttenberg Isotope Carbon Excursion) est visible dans l'Ordovicien supérieur et plus précisément au cours du Mohawkien (Chatfieldien). Cet événement a été mis en évidence sur les paléocontinents Laurentia et Baltica et semble avoir une signification globale (Saltzman et Young, 2005). Cette excursion (cf. Figure 4.5) est plus faible que celle de l'Hirnantien et son amplitude est d'environ 3‰. Cette perturbation du cycle du carbone serait liée, soit à une période d'intensification du stockage de carbone organique dans les bassins d'avant-pays subsidents durant l'orogénèse taconique, soit à une augmentation de la productivité et de la préservation de la MO dans d'autres régions océaniques (Saltzman et Young, 2005).

4.2.4 L'hypothèse volcanique

Depuis les dix dernières années, deux principaux scénarii ont été retenus pour expliquer l'ensemble des perturbations, aussi bien climatiques que géochimiques, qui ont eu lieu au cours de l'Ordovicien supérieur. Ces hypothèses formulées par Brenchley *et al.* (1994, 1995) (productivité et stockage de carbone organique) et Kump *et al.* (1999) (orogénèse et altération des plates-formes carbonatées) sont plausibles mais une possibilité supplémentaire reste cependant à tester.

En effet, l'activité volcanique pendant l'Ordovicien aurait également pu entraîner les perturbations climatiques présentées. Barnes (2004) proposa qu'un épisode de super-panaches mantelliques ("superplume event" en anglais) pourrait être la cause de la biodiversification ordovicienne. Il met en évidence plusieurs preuves directes ou indirectes en rapport avec un tel événement. Courtillot et Olson (2007) firent la relation entre des "super-panaches", qui se traduisent par une intensification de l'activité mantellique, et les périodes d'extinctions massives du Permo-Trias et du Crétacé-Tertiaire, en proposant la mise en place de trapps basaltiques comme cause principale. Or, Dessert *et al.* (2001, 2003) ont montré que la mise en place de trapps tend à augmenter l'altération des silicates (et donc la consommation de CO_2 atmosphérique), car les basaltes s'altèrent plus rapidement que les roches granitiques, et tend également à fertiliser les océans et stimuler la productivité (apports de phosphore liés à l'altération continentale).

Ce scénario a été testé avec le modèle numérique du cycle du carbone construit pendant la thèse et décrit au chapitre 2 (page 43).

Un épisode de super-panaches

Un super-panache est une remontée de matériel mantellique provenant des environs de la limite manteau-noyau jusqu'à la lithosphère sous forme d'un panache (Condie, 2001). Ces super-panaches sont plus importants que les panaches de points chauds comme ceux de Hawaii ou d'Islande et seraient la conséquence d'un refroidissement plus rapide du manteau par rapport au noyau. Le manteau tendrait alors à se réchauffer au contact du noyau, entraînant la formation d'une zone plus chaude appelée couche D''. Lorsque cette couche devient instable, la chaleur accumulée est évacuée par remontées de matériel mantellique chaud jusqu'à la lithosphère sous forme de panaches. La Terre aurait connu des épisodes de relativement forte activité mantellique entraînant la formation de plusieurs super-panaches responsables de bouleversements tant dans l'aspect paléogéographique (fracturation de super-continent, intensification de la subduction) qu'environnemental (changements climatiques). Actuellement, deux super-panaches ont été mis en évidence par tomographie sismique, l'un sous l'océan Pacifique et l'autre sous l'Afrique (cf. Figure 4.6).

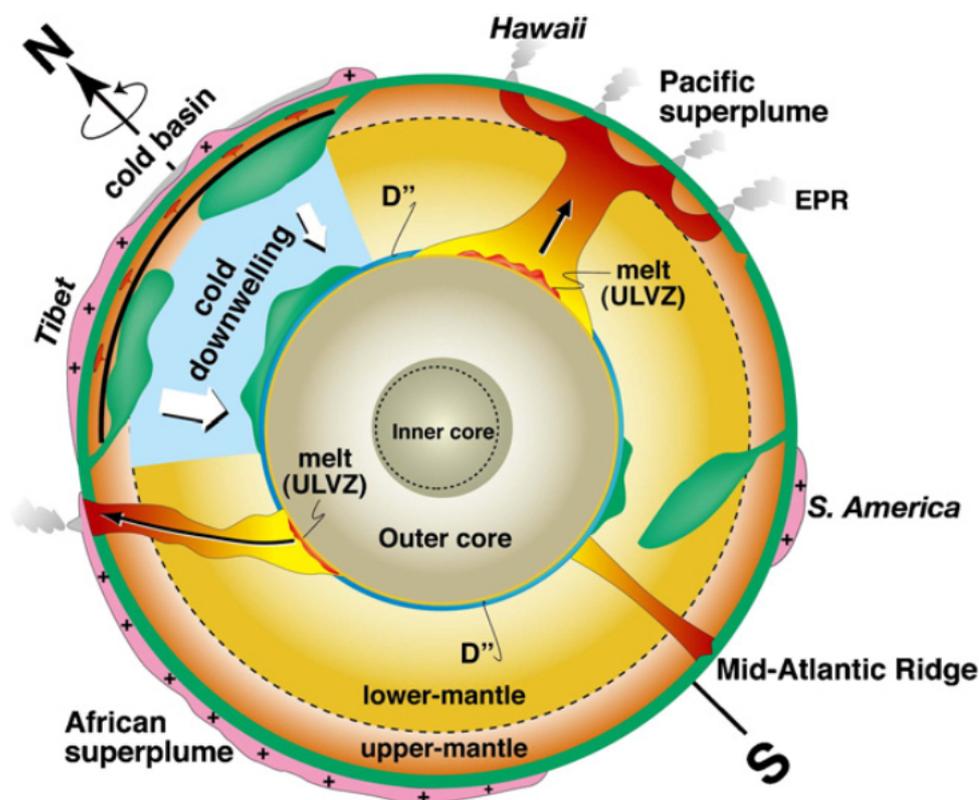


FIGURE 4.6 – Illustration de l'activité actuelle du manteau le long d'une coupe passant par l'axe de la Terre et présentant les deux super-panaches ainsi qu'un plongement de matériel froid sous le continent asiatique. La couche D'' est une zone plus froide. La zone où le manteau froid de la couche D'' fusionne est appelée ULVZ (Ultra Low Velocity Zone, c'est-à-dire zone de très faible vitesse). D'après Maruyama *et al.* (2007).

L'existence d'un épisode de super-panaches au cours de l'Ordovicien moyen a été proposé par plusieurs auteurs (Qing *et al.*, 1998; Condie, 2001). Barnes (2004) rassembla les différentes preuves qui tendent à démontrer l'existence d'un tel événement au cours de l'Ordovicien ainsi que son effet sur la biodiversité. Selon cet auteur (entre autres), l'absence d'inversion du champ magnétique terrestre est une première preuve de l'existence d'un super-panache à l'Ordovicien. Cette lacune d'inversion a été mise en évidence par Johnson *et al.* (1995) ainsi que par Algeo (1996) et Pavlov et Gallet (2005) (cf. Figure 4.7). Barnes (2004) met également en avant d'autres travaux dont la mise en évidence d'un soulèvement thermique entraînant une intensification de l'érosion (Legall *et al.*, 1982), mais aussi l'existence de phases volcaniques liées à un contexte extensif (Fischer, 1984; Huff *et al.*, 1992; Rogers et van Staal, 2003), une transgression majeure (MacKerrow, 1979; Fortey, 1984; Barnes *et al.*, 1996), une excursion isotopique du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Qing *et al.*, 1998), ainsi qu'une intensification du dépôt de black shales (Leggett, 1980).

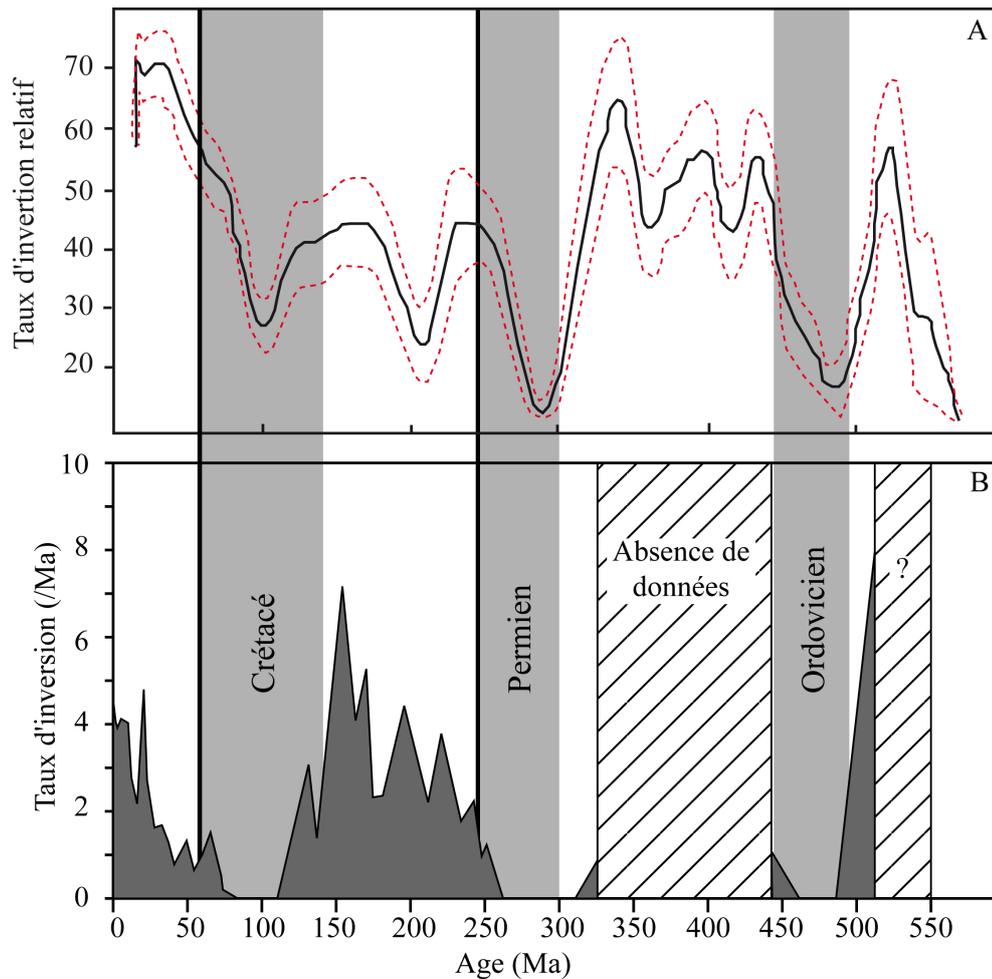


FIGURE 4.7 – Evolution du taux d’inversion du champ magnétique terrestre au cours du Phanérozoïque. Le graphique A est modifié à partir des travaux de Johnson *et al.* (1995) et le graphique B à partir des travaux de Pavlov et Gallet (2005) et de Courtillot et Olson (2007). Une ligne noire marque la fin du Crétacé et du Permien et représente la mise en place des trapps du Deccan et de Sibérie respectivement.

Quelques années après l’hypothèse formulée par Barnes (2004), Courtillot et Olson (2007) ont fait la relation entre les périodes d’absence d’inversion du champ magnétique et l’existence d’épanchements basaltiques continentaux synchrones à des extinctions biologiques massives au Crétacé et au Permien (cf. Figure 4.7). Selon leur hypothèse, chacune de ces périodes d’absence d’inversion de champ magnétique, résultant d’une activité mantellique intense entraînant un épisode de super-panaches, serait suivie par un épanchement basaltique qui mènerait à une crise environnementale et biologique. Or, l’Ordovicien présente un très faible taux d’inversion du champ magnétique et sa partie terminale est marquée par une des cinq crises biologiques majeures. Courtillot et Olson (2007) en déduisent qu’il est donc probable que cette période soit marquée par une éruption de basaltes continentaux.

Impact théorique de la mise en place d'un trapp basaltique

Grard *et al.* (2005) ont démontré que l'impact de la mise en place d'un trapp a une influence importante sur le climat. En effet, l'éruption de basaltes sur le continent a pour conséquence de modifier la superficie des roches soumise à l'altération et donc d'augmenter relativement la superficie de basaltes à l'affleurement. Or, nous avons vu dans le chapitre 1 que les basaltes s'altèrent 8 à 10 fois plus rapidement que les roches à composition granitique (Dessert *et al.*, 2001, 2003). La mise à l'affleurement de basalte frais aura donc pour conséquence d'intensifier l'altération des silicates et donc d'augmenter le flux de consommation de CO_2 atmosphérique diminuant par la même occasion l'effet de serre et refroidissant le climat.

4.2.5 Synthèse

L'Ordovicien est une période particulière au cours de laquelle le climat et la biodiversité vont être profondément perturbés. L'extinction massive mise en évidence à la fin de l'Ordovicien et synchronisée à la glaciation hirnantienne fait suite à une biodiversification intense caractérisée par une augmentation du nombre de familles, de genres et d'espèces. La cause de cette crise biologique si elle est unique semble liée au refroidissement, mais quelques incertitudes quant à une unique cause climatique restent de mise.

D'autre part, au vu des différents travaux qui se sont succédés au cours de ces dernières années, la glaciation semble être une conséquence directe de la diminution de la concentration en CO_2 dans l'atmosphère.

L'Ordovicien supérieur, d'un point de vue géodynamique, connaît un taux d'inversion du champ magnétique très faible (Johnson *et al.*, 1995; Algeo, 1996; Pavlov et Gallet, 2005), ce qui tendrait à mettre en évidence une forte activité mantellique s'exprimant par la mise en place d'un grand nombre de super-panaches dans le manteau terrestre (Condie, 2001; Barnes, 2004; Courtillot et Olson, 2007). Or un tel épisode est généralement associé à des éruptions volcaniques sur les continents et à la mise en place de trapps basaltiques. C'est ce mécanisme qui est retenu par Courtillot et Olson (2007) comme cause de l'extinction ordovicienne.

Un tel scénario pourrait avoir pour conséquence d'intensifier l'altération des silicates et donc de refroidir le climat devenant ainsi la cause principale des bouleversements climatiques et environnementaux connus à l'Ordovicien supérieur.

L'utilisation d'un modèle numérique du cycle du carbone couplé à un modèle de bilan énergétique pourrait alors permettre de tester ce scénario et de vérifier la possibilité d'un impact majeur sur le climat.

4.3 Modélisation numérique de l'impact de la mise en place d'un trapp à l'Ordovicien (article)

Did a Major Volcanic Event Trigger the Late Ordovician Climate Perturbations?

¹Vincent Lefebvre, ¹Thomas Servais, ²Louis Francois, ¹Olivier Averbuch

¹UMR Geosystèmes, Université de Lille 1, cité scientifique bât. SN5, 59655 Villeneuve d'Ascq.

²Modélisation du Climat et des Cycles Biogéochimiques, Université de Liège, Bât. B5c, 17 allée du 6 août, B-4000 Liège.

Abstract

The Ordovician is known as a period with high temperatures and high sea-level stands and a cooling event at the end of the period, leading to the Hirnantian glaciation and the first of the 'big five' mass extinctions of marine life. The cause of this cooling event remains unclear. Several authors correlate it with a drop in atmospheric pCO_2 to a threshold permitting the ice accumulation on the Gondwana supercontinent. However, what are the reasons of the pCO_2 decrease? Here, we follow the hypothesis proposed by Barnes (2004) that an Ordovician superplume event occurred during the Middle to Late Ordovician. Such an event would not only have a large impact on the Ordovician biodiversification but it would also be responsible for the climatic upheaval during the Late Ordovician by the emplacement of a low latitudinal basaltic province that had an impact on the atmospheric pCO_2 . Here, we demonstrate with a numerical box model, including carbon, alkalinity and phosphorus cycles coupled with a 1D climate model (EBM) published by François and Walker (1992), that such a scenario allows to explain both the mid Ashgill (Katian) global warming event, known as the Boda Event Fortey and Cocks (2005), and the subsequent Late Ordovician (Hirnantian) glaciation. Because silicate weathering is enhanced upon warm and wet climate, we try to constrain the size and the latitudinal emplacement of the basaltic province leading to a sufficient consumption of atmospheric carbon dioxide to the threshold proposed by Herrmann *et al.* (2004a,b) to initiate Gondwana glaciation.

4.3.1 Introduction

A global cooling marks the Late Ordovician. It occurs during the Hirnantian and many authors link this glaciation to a drop in atmospheric pCO_2 (Gibbs *et al.*, 1997; Kump *et al.*, 1999; Herrmann *et al.*, 2004a,b). Fortey and Cocks (2005) have highlighted a mid-Ashgill short-lived global warming event that they have called 'Boda event' that took place before the Hirnantian. Thus, it seems that a warm event preceded the Late Ordovician glaciation. The question arises if there might be a link between this warm interval and the subsequent cooling event.

Paleontological proxies show many changes during the Late Ordovician period. The biodiversity at family, genus and species level increased dramatically throughout the Ordovician ('The Great Ordovician Biodiversification Event' - GOBE) and drops rapidly at the beginning of the Hirnantian marking the second biggest mass extinction of Earth history (Harper, 2006; Servais *et al.*, 2009). Deep-water communities were more affected than those from shallow-water (Brenchley, 1989). The sea-level drop and the related loss of shelf habitat (Brenchley, 1989) is the principal cause invoked to explain the onset of this extinction. However, other processes such as sea-water temperature variations and changes in ocean circulation should also be taken into account (Brenchley *et al.*, 1995).

Here, we propose a scenario that can not only be related to the biodiversification changes but also explain the climatic evolution during the Late Ordovician. This scenario is based on the hypothesis that a superplume event occurs somewhere during the upper Middle to Late Ordovician with an important impact on the atmospheric pCO_2 leading to climatic perturbations and the mass extinction. A superplume is a large mantle plume that rises from the depth of the Earth mantle (near the core-mantle boundary) to the base of the lithosphere with a 1500 to 3000 km mushroom-shaped head (Condie, 2001). It may give rise to continental dyke swarms, to the rifting and breakup of continents and to massive flooding basalt, such as the Deccan traps deposited in the Late Cretaceous (Barnes, 2004). The existence of such a superplume event during the Middle Ordovician has been discussed by Barnes *et al.* (1996), Qing *et al.* (1998) and Condie (2001). Barnes (2004) proposed this mechanism as a possible cause of the Ordovician biodiversification.

The principal effect of a superplume results in an environmental perturbation produced by the thermal increase and the gaseous, mineral and trace element emanation (Caldeira and Rampino, 1991; Condie, 2001). These emissions (even in very low concentrations) can be a source of nutrients for marine organisms at the base of the food chain, such as the phytoplankton, and thus leads to a fertilization of the environment. For these reasons, Barnes (2004) proposed that the Ordovician superplume began by the mid Arenig to Dar-

willian corresponding to the rise of the Paleozoic Evolutionary Fauna. We assume that such a superplume should have promoted the establishment of high continental volcanic activity accompanied with an important basalt flooding.

Based on these considerations we propose and test, with a carbon cycle numerical box-model, the emplacement of a basaltic trap during the late Middle to Late Ordovician. The consequences of this basaltic flooding would result in a carbon cycle perturbation with, in a first phase, emission of a large amount of CO_2 into the atmosphere and a subsequent climate warming and in a second phase, the consumption of atmospheric CO_2 by basalt weathering accompanied by cooling. The atmospheric CO_2 level reached at the end of the "consumption" phase would be lower than the preperturbation level, because the newly emplaced basaltic rocks weather 5 to 10 times faster than granitic rocks (Dessert *et al.*, 2003). Consequently, the emission of CO_2 in the atmosphere could be linked with the Boda warming event, which would have been followed, after several million years, by a drop in atmospheric pCO_2 , resulting from the increased continental weathering. This pCO_2 drop could have induced a global cooling which led to the Hirnantian glaciation similarly to the end Cretaceous period as it has been modeled for the Deccan traps by Dessert *et al.* (2001). In the present paper, we test the impact of a Middle to Late Ordovician trap on the global climate with a global carbon cycle box-model coupled to a 1-D Energy Balance Model (EBM).

4.3.2 Model characteristics

The model used here, recently used for Middle-Miocene modelling work by Diester-Haass *et al.* (2009), is a global geochemical box-model including carbon, alkalinity and phosphorus cycles coupled with a one-dimension climate model. This latter module is an energy balance model (EBM) that calculates the annual mean temperature in 18 latitudinal bands as a function of atmospheric pCO_2 (François and Walker, 1992). The geochemical model is an updated version of the model used by Grard *et al.* (2005). It contains an atmospheric box and 4 oceanic reservoirs: equatorial surface, polar surface, thermocline and deep layer (see figure 4.8).

Description of the geochemical cycles

The variation of carbon quantity in the atmosphere and ocean is calculated by resolving at each time step the balance between input and output fluxes. For the atmosphere, the input fluxes include global degassing from the Earth mantle (i.e., local volcanism or rifting) and surface ocean degassing, while the output fluxes correspond to the consumption of CO_2 by continental silicate and carbonate weathering. For each oceanic box, the input fluxes are the continental silicate, kerogen and carbonate weathering fluxes (for the surface ocean),

the carbon transported by seawater fluxes, the dissolution of atmospheric CO_2 (for the surface ocean), the oxidation of organic matter (OM) and the dissolution of carbonates under the calcite and/or aragonite compensation depth (CCD, ACD). Output fluxes are the carbonate and OM deposition, dissolved inorganic carbon (DIC) amount transported toward an adjacent reservoir, surface ocean degassing and the new biological productivity (in the surface ocean only).

The alkalinity budget is determined in the same way, the input fluxes are silicate and carbonate weathering (for the surface ocean), water fluxes from adjacent reservoirs and dissolution of carbonate rain under the CCD and ACD. The output fluxes are carbonate deposition (pelagic and corals reefs) and water fluxes toward an adjacent reservoir.

Concerning the phosphorus cycle, the outputs are the phosphorus buried in carbonates and in OM. The P/C ratio is fixed to 1/1000 in carbonate rocks according to Froelich *et al.* (1982) and to 1/200 or 1/4000 in OM buried under oxic or anoxic conditions respectively, according to Van Cappellen and Ingall (1996). An other output is the phosphorus amount transported via the water fluxes toward the other boxes. The input fluxes are phosphorus brought into oceanic reservoir through oceanic water fluxes and the phosphorus supply from continental silicate weathering.

Calculation of main fluxes

Other modifications were performed, notably for the weathering laws that include a dependence on soil CO_2 and physical erosion (cf. Equations 4.1 and 4.3).

$$f_{silw,i} = A_{sil,i} \times R_i \times \alpha \times \exp(C_{sil} \cdot WT) \times r_{CO_2} \times \sigma_{mach} \quad (4.1)$$

$$f_{carw,i} = A_{car,i} \cdot \beta \cdot C_{car} \cdot Ca_i \quad (4.2)$$

$$f_{orgw,i} = A_{org} \cdot R_i \cdot \gamma \cdot \sigma_{mech}^p \quad (4.3)$$

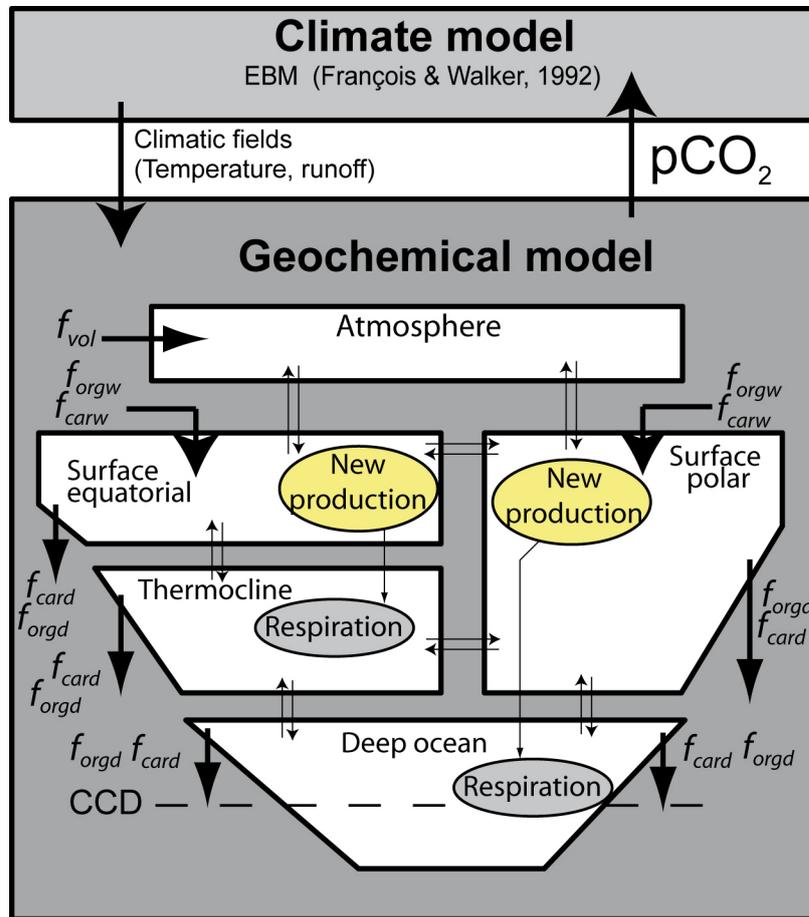
For the silicate weathering law ($f_{silw,i}$), $A_{sil,i}$ represent the continental area of exposed granitic or basaltic surfaces in latitude band i , R_i the continental runoff in latitude band i , α is constant for granite or basalt and calibrated on the present-day state such as to get the current values for the weathering fluxes estimated by Gaillardet *et al.* (1999) when the model is forced with modern values, C_{sil} is a constant representing the temperature dependence of the weathering rate for basalt and granite. WT is the average air temperature in °C during the "weathering" season, and is parameterized as a function of the annual mean temperature calculated by the EBM in each latitude bands (Grard *et al.*, 2005). r_{CO_2} represents the relative soil CO_2 pressure $pCO_{2,soil}$ with respect to the present-day value, σ_{mech} is a global mechanical weathering factor normalized to 1 at present and described in the equation 4.4 determined from the law linking chemical weathering and

physical weathering published in the paper of Millot *et al.* (2002).

$$\sigma_{mech} = \left[\frac{\frac{F_{clast}}{F_{clast0}}}{\left(\frac{A_{cont}}{A_{cont0}} \times \frac{R}{R_0} \right)} \right]^{0,305} \quad (4.4)$$

F_{clast}/F_{clast0} is the clastic flux normalised to its present-day value, A_{cont}/A_{cont0} is the global continental area normalized to its present-day value and R/R_0 is the global runoff normalized to its present-day value.

For carbonate weathering, we assume that the rivers draining the continental area (A_{car}) are saturated with respect to calcite and in equilibrium with soil pCO_2 , and no dependence on mechanical weathering is considered.



CCD : Calcite Compensation Depth

Figure 4.8: schematic view of the global biogeochemical box-model coupled with the one dimensional climate model (EBM). Bold and thin arrows represent the long-term and short-term fluxes respectively.

The kerogen weathering law is similar to the silicate weathering law, but no dependence on temperature is assumed and a power p is used for σ_{mech} ($p = 0.3$; Wallmann, 2001).

In the global carbon cycle box-model, a conservative equation is written for carbon (C_i), alkalinity (Alk_i), phosphorus (P_i) and carbon isotopic composition ($\delta^{13}C_i$) of each oceanic reservoir. The fluxes taken into account in these budgets involve both internal fluxes within the ocean atmosphere system (short-term fluxes) and external fluxes between this system and crustal reservoirs (long-term fluxes), (see figure 4.8). The long-term fluxes comprise global mantle degassing (f_{vol}), carbonate deposition (f_{card}), organic carbon sequestration (f_{orgd}), continental carbonate weathering (f_{carw}) and continent organic-rich sediment weathering (F_{orgw} , kerogen weathering). The short-term fluxes are the mixing between ocean boxes ($wmix$), the new biological production ($Prod$) and ocean-atmosphere CO_2 exchange.

Organic carbon burial is calculated as a linear function of productivity and of the deposition area. A preservation factor allows the calibration of this long-term flux. We consider the oxygenation of the Ordovician global ocean similar to the Recent ocean, i.e. all the organic matter entering in the thermocline or deep ocean is remineralised. Therefore, organic matter is only accumulated in the surface reservoir. Coral reef production is considered as the only carbonate deposition flux in the present study, because there is so far no evidence for surface planktonic carbonated flora. This carbon sink is calculated in the equatorial surface ocean as a function of aragonite saturation, sea surface temperature, salinity and available deposition area as follows:

$$F_{reef} = F_{reef}^0 \times \frac{\Lambda_{ara}^t}{\Lambda_{ara}^0} \quad (4.5)$$

$$\Lambda_{ara}^t = areq \times \alpha \times (\Omega_{ara} - 1)^\Psi \quad (4.6)$$

F_{reef} is the coral reef carbonate deposition flux, Λ_{ara} is the deposition rate of aragonitic carbonates in shelf environments calculated with equation 4.6, and Λ_{ara}^0 is the present-day deposition rate of aragonitic carbonates. $areq$ is the total area of shelves localised between the latitudinal boundary estimated throughout the Phanerozoic by Parrish (1985), α represents a coefficient of colonisation of shelf areas estimated throughout the Phanerozoic by Ronov (1980) and varying between 0 and 1. Ω_{ara} is the aragonite saturation in seawater depending on Ca^{2+} , CO_3^{2-} concentrations and calcite solubility product.

Calibration procedure

The model is calibrated on the present-day conditions in equilibrium with 280 ppmv. Carbonate and silicate weathering fluxes are calibrated to fit the present-day values reported by Gaillardet *et al.* (1999), i.e. $12,3 \cdot 10^{12}$ and $5,85 \cdot 10^{12}$ mol C/yr. The resulting,

	Pre-industrial	Ordovicien pre-perturbation (with phosphorus coupled)
pCO_2 (ppmv)	280	4333
f_{orgw}	4.5×10^{12}	3.62×10^{12}
f_{carw}	12.3×10^{12}	1.32×10^{13}
f_{silw}	5.85×10^{12}	3.11×10^{12}
f_{orgd}	4.5×10^{12}	3.50×10^{12}
f_{card}	18.15×10^{12}	16.31×10^{12}
f_{vol}	5.85×10^{12}	3×10^{12}
$\delta^{13}C_{deep}$	0.32 ‰	1.07 ‰
$\delta^{13}C_{ther}$	0.48 ‰	0.57 ‰
$\delta^{13}C_{pol}$	1.40 ‰	1.58 ‰
$\delta^{13}C_{surf}$	2.25 ‰	0.25 ‰

Table 4.3: Present-day and pre-perturbation Ordovician values for major fluxes and ocean $\delta^{13}C$. Fluxes are in $mol.yr^{-1}$.

present-day values of all long-term carbon fluxes and $\delta^{13}C$ are presented in table 4.3. The Ordovician pre-perturbation state (450 Ma) is defined by applying Ordovician palaeogeography and by reducing solar luminosity by 2,65% with respect to the present day. Global CO_2 degassing is fixed to 3.10^{12} mol/yr to obtain a coherent value of atmospheric pCO_2 . Continental clastic flux is decreased to 30% from the present-day value leading to a 0.81 mechanical factor smech signifying a global lower physical erosion than the present-day state that can be considered as a time of strong global physical erosion. Oceanic organic carbon deposition is calibrated to a value of $3.50.10^{12}$ mol/yr. by adjusting the preservation factor. The $\delta^{13}C$ isotopic signature of the global degassed CO_2 , continental carbonate and continental kerogen are fixed to -1‰, 0‰ and -26‰ respectively. The isotopic fractionation of organic products is calculated as a function of dissolved CO_2 concentration in the surface ocean as proposed by Freeman and Hayes (1992).

The model reaches an Ordovician steady-state with atmospheric pCO_2 at 4330 ppmv and the $\delta^{13}C$ of surface ocean at 0.25‰. These values for the Ordovician are in agreement with proxy-data compiled by Royer (2006) for atmospheric pCO_2 and with the data from Kump *et al.* (1999) and Finney *et al.* (1999) for the $\delta^{13}C$ of the ocean. The value of all long-term carbon fluxes and $\delta^{13}C$ for this pre-perturbation state are also listed in table 4.3. The global temperature calculated by the EBM model is 294 K representative of a global greenhouse climate.

4.3.3 Model results

The aim of our modeling is to test the possible impact on the carbon cycles of an emplacement of a basaltic province that might have been taken place during the Ordovician. There are so far no evidence for the presence of an Ordovician basaltic province emplacement, although indirect evidence indicates that such a basalt emplacement might

have been taken place. Important K-bentonites, which are clays formed by weathering of volcanic ashes, have been found on both sides of the Iapetus Ocean, in Laurentia and Baltica (Bergström *et al.*, 1995). Accordingly, the volcanic activity must have been very important, and possibly located in the Iapetus ocean at about equatorial position. Possibly these eruptions were the largest known in the Phanerozoic (Huff *et al.*, 1992; Barnes, 2004). For our model, we have chosen to place the trap at low latitude (between 10 and 20 ° S), and we tentatively fix the area to 2.5×10^6 km² (similar to the Siberian trap; Sharma, 1997). The total quantity of carbone released during the trap emplacement is estimated to have been 1.6×10^{18} mol (same value than for the Siberian trap; Javoy and Michard, 1989). The duration of the trap emplacement is fixed in our model to 600 000 years.

Reference run

For the reference run illustrated in figure 4.9, we have chosen to place the trap at a low latitude (15°S), and we tentatively fix the area to 2.5×10^6 km² (similar to the Siberian trap; Sharma (1997)). The total quantity of carbon released during the trap emplacement is estimated to have been 1.6×10^{18} mol (which is a similar value than that for the Siberian trap; Javoy and Michard (1989)) with a $\delta^{13}C$ isotopic signature at -5‰ . The duration of the trap emplacement is fixed in our model to 600,000 years. The phosphorus input to the ocean is considered to vary proportionally to continental silicate weathering. For this simulation and others, $t=0$ corresponds to the onset of the emplacement of the basaltic trap area, i.e., the beginning of the CO_2 emission.

pCO_2 evolution

The impact of the continental basalt flooding results, in a first stage, in an accumulation of CO_2 in the atmosphere during the trap emplacement that ends after 600,000 years. Therefore, the global temperature rises due to the greenhouse effect of the emitted CO_2 , and consequently chemical weathering increases too, leading to the intensification of CO_2 consumption. The atmospheric CO_2 pressure, the warming and the CO_2 consumption flux by silicate weathering reach their maximum levels at the end of the trap emplacement for simA and earlier in simB. Subsequently, the CO_2 and the surface temperature gradually decrease. Since basalts weather 5 to 10 times faster than granites, the model reaches a new steady state with a lower atmospheric pCO_2 , (1300 ppmv) and consequently a 6K lower global temperature than prior to the perturbation. This scenario is similar to those described in Dessert *et al.* (2003) and Grard *et al.* (2005), for the end-Cretaceous Decan and the end-Permian Siberian traps respectively. The new steady state with a lower

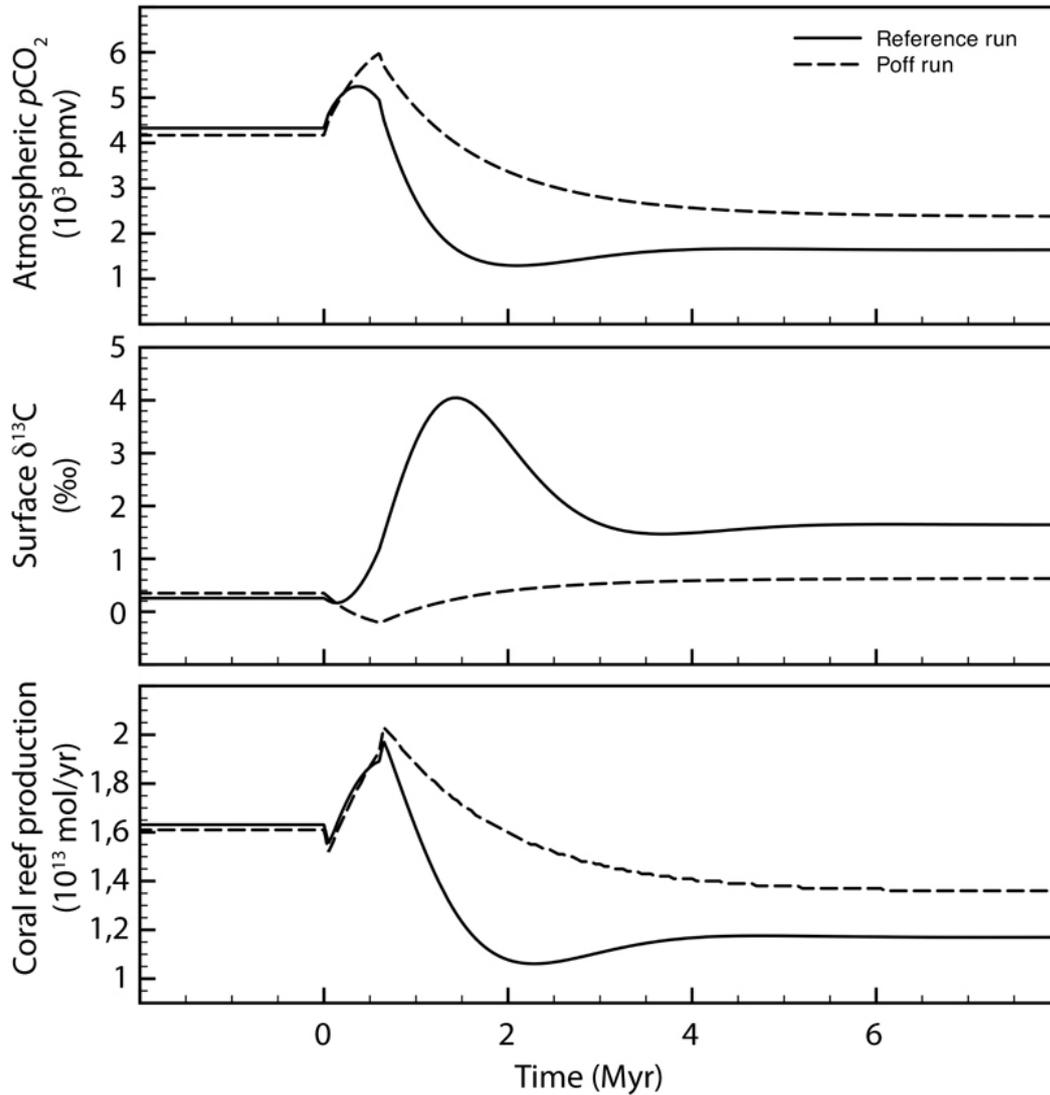


Figure 4.9: Evolution of atmospheric CO_2 , surface oceanic $\delta^{13}C$ and coral reef production as a function of the time for the reference run (black line) and Poff run (dashed line) corresponding to the simulation with a steady-state phosphorus cycle.

atmospheric pCO_2 (1640 ppmv) is reached at approximately 4 Ma after the beginning of the trap emplacement and passes by a minimal concentration of 1300 ppmv 2 Ma after $t=0$.

If we replace this evolution in the Middle to Late Ordovician context, we observe that the interval of high atmospheric CO_2 concentrations occurs several million years before the cold period. This warm event corresponds to an increase of temperature of $0.8^\circ C$ and the time interval between the cold and warm intervals equals 2 Myr for the reference run. This time interval depends on the CO_2 consumption rate. Indeed, the higher the consumption rate the shorter this interval. This trend is even more pronounced if organic carbon burial

is increased during the warm interval. Thus, if we consider the early Hirnantian as the beginning of the glaciation, we can place the warming event 2 to 6 Myr before this cooling, i.e., in a time interval between the early and mid-Ashgill. Such a warming event has been observed on several palaeocontinents, with, among other observations, the sedimentation of carbonates in higher latitudes and the migration of warm-water faunas into these areas. This global warming interval would correspond to the Boda Event described by Fortey and Cocks (2005).

The evolution of $\delta^{13}C$

Since the phosphorus input (and associated changes in the organic subcycle) is the main factor controlling the carbon isotope excursion, a positive shift in surface and deep ocean $\delta^{13}C$ is observed because productivity, and thus organic carbon burial, is increased as a result of an input of phosphorus during the enhanced weathering interval. It corresponds to a 3‰ and 2.8‰ shift for surface and deep oceanic $\delta^{13}C$, respectively, starting slightly after the beginning of the trap emplacement. The $\delta^{13}C$ reaches its maximum value just before the beginning of the Hirnantian and drops during the glaciation.

Coral-reef production

One of the model outputs is the production of coral reefs. This flux is not a biodiversity marker but rather an estimate of the quantity of carbon burial in carbonate reefs. A short-lived drop in reef production is observed at the beginning of the trap emplacement (Figure 4.9). This decrease is the result of ocean acidification due to the rise in atmospheric pCO_2 . The increase of the alkalinity input quickly counterbalances this drop because continental weathering is increased.

After the trap emplacement, atmospheric CO_2 (and thus global temperature) decreases, which leads to a decreased reef production linked to the reduction of the alkalinity input in the ocean (lowering continental weathering). When the system reaches its new steady state, the global temperature and the coral reef production become lower than prior to the perturbation.

This increase in carbonate deposition during the trap installation can be interpreted in two ways. Either it occurs only in the area where carbonate deposition was preexisting, or this intensification reaches areas where carbonate sedimentation was previously inexistent. Of course it is possible that the two mechanisms occur during the Late Ordovician and should be expressed by either a bigger thickness of carbonates, or a change in sedimentation from clastic to carbonated.

This trend observed in the model simulation is in concordance with the Late Ordovician sedimentary record. Indeed, in many regions of Gondwana and Laurentia, carbonate deposition replaces a predominantly siliciclastic sedimentation (e.g. Villas *et al.*, 2002). On the Gondwanan margin in south-western Europe (Iberian chain in NE-Spain), the Cystoid Limestone Formation represents this Late Ordovician carbonate accumulation and corresponds to a warmer environment that is unusual for areas at such high paleolatitudes (Vennin *et al.*, 1998).

Response of the system to a trap emplacement

The principal information of our modeling is that a low latitudinal basalt emplacement results in a global cooling after several million of years (2 Ma for reference run, 4 Ma for Poff run). Herrmann *et al.* (2004a,b) have already demonstrated, with a numerical 3D climate model, that the atmospheric pCO_2 should drop to a threshold of 8 to 10 PAL (Present Atmospheric Level) to onset the glaciation on Gondwana. Here we find that the atmospheric pCO_2 drops to 1300 ppmv (4.6 PAL) which matches the results of the model of Herrmann *et al.* (2004a,b).

In addition, we observe that a global warming precedes this cooling (during the atmospheric CO_2 accumulation interval), which is consistent with the observations of Fortey and Cocks (2005). Thus the Boda Event could be the consequence of a global warming resulting from a continental basalt flooding with intense volcanic activity. Moreover we observe that the coral reef production increased during this warm interval and declined at the beginning of the glaciation.

4.3.4 Sensitivity tests

Impact of the organic carbon subcycle

A direct evidence of an increase in organic carbon burial just before or during the Hirnantian has not been yet discovered. In this view, we performed a second simulation to determine the influence of the phosphorus subcycle on the scenario proposed here. For this run (Poff, Figure 4.9), the phosphorus cycle is in stady-state, i.e., phosphorus input into the ocean from continental weathering is always balanced by phosphorus uptake in sediments. In this case, the intensification of silicate weathering consecutive to the continental basalt flooding does not lead to an increase in surface oceanic productivity. Concerning the trap, we conserved the same parameters (size, localisation and CO_2 degassing) as for the reference run. Based on these considerations and on the model characteristics, organic carbon deposition remains constant whatever the perturbation created. Atmospheric carbon dioxide follows the same tendencies than in the reference run but differences appear in amplitude and time extension of the process. First, the warming resulting from the trap

		Latitudinal position						
		5°S	15°S	25°S	35°S	45°S	55°S	65°S
Area (10 ⁶ km ²)	2.5	407	1301	2665	3146	3080	3230	3588
	2	634	1629	2939	3357	3297	3430	3728
	1.25	1223	2315	3397	3694	3655	3745	3942
	0.625	2197	3137	3831	3995	3975	4022	4123

Table 4.4: Lowest atmospheric CO_2 concentration in ppmv reached for simulations with different areas and localisations of the basaltic province. This values represent the coldest periods.

emplacement is stronger in this simulation and corresponds to a 1.5° increase explained by the absence of the organic carbon sink. For the same reason, this warm event presents a greater temporal extension and the system reaches a new steady-state with a higher atmospheric CO_2 concentration. Regarding the $\delta^{13}C$ evolution, differences are visible. As expected, there is no significant change during the trap emplacement. Only a small decrease occurs during the flooding phase and is related to the input of an amount of CO_2 in atmosphere with low isotopic $\delta^{13}C$ signature (-5‰). This first test shows that a low-latitude (15°S) continental basalt flooding leads to an increase in CO_2 consumption by silicate weathering and consequently a global cooling that can be drastic if oceanic productivity is sensitive to the phosphorus input resulting. This cooling is preceded by a global warming that is reduced if productivity reacts to the phosphorus supplied. By comparing this simulation with the reference run, we finally show that we cannot explain the positive Hirnantian carbon isotopic excursion without considering an increase in organic carbon deposition.

Size and localization of the trap

We made several simulation experiments, combining different areas and latitudinal positions of the trap, in order to have an idea about its minimal size and the maximal latitudinal emplacement. We have plotted the minimal value of atmospheric pCO_2 obtained after stabilisation of the ocean-atmosphere system following the trap emplacement as a function of latitudinal position and size of the trap (cf. Figure 4.10) and are also reported in Table 4.4. The CO_2 degassed during the emplacement is decreasing in the same ratio than the trap area. If we consider the 10 PAL threshold (2800 ppmv) proposed by Herrmann *et al.* (2004a,b), the results of the sensibility test show that a glaciation seems to be impossible if the trap is localised in latitudes higher than 30°S. From this latitude of 30°S to the equatorial position at 0°, the area of trap emplacements must have been from 2.5×10^{12} km² to 0.625×10^{12} km² respectively in order to initiate a glaciation.

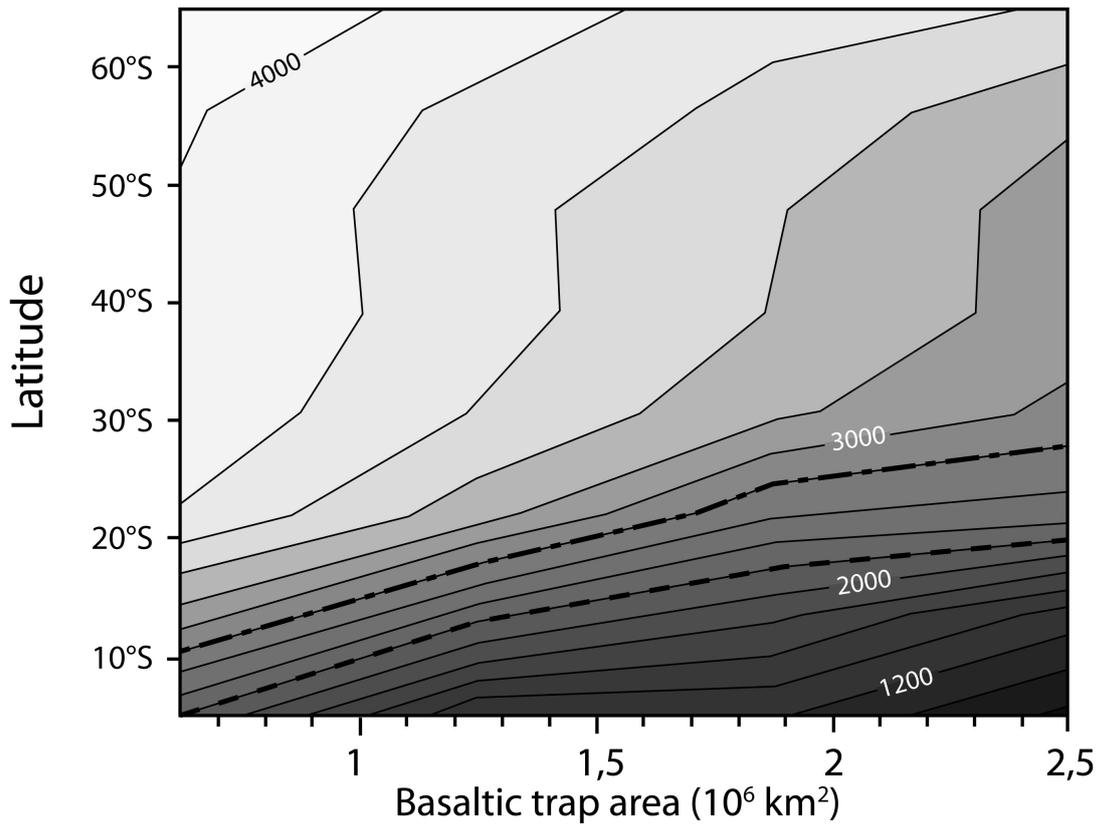


Figure 4.10: Model sensitivity to localisation and surface area of the continental basaltic province. The isolines show the atmospheric CO_2 in ppmv, the dashed line represents the 8xPAL threshold and the dash-dotted line represents the 10xPAL threshold. Following results of climate modelling (Gibbs *et al.*, 1997; Herrmann *et al.*, 2004a,b), a Hirnantian glaciation is possible under 8 to 10xPAL.

Impact of the amount of CO_2 degassed

In the reference run, we assumed that 1.6×10^{18} mol of CO_2 was degassed during the trap emplacement, in analogy to what was proposed by Grard *et al.* (2005) for the Siberian trap, representing an average of 0.53×10^{18} mol of CO_2 degassed per km^3 of basalt effused. Gerlach and Graeber (1985) proposed an estimation of 4×10^{19} g of CO_2 degassed for 2×10^6 km^3 of basalts for the Kilauea volcano (Hawaii). This represents an average of 0.9×10^{16} mol of CO_2 degassed for 1 km^3 of basalt effused. Based on these considerations, we performed two simulations with different amounts of CO_2 degassed. The trap area, the duration of the emplacement and the localisation remain the same as in the reference run and we have chosen two extremes values of 0.8×10^{18} mol of CO_2 and 2.4×10^{18} mol of CO_2 degassed. The evolution of atmospheric CO_2 is plotted in Figure 4.11 for these two simulations and compared to the evolution of the atmospheric CO_2 of the reference run. In a first time, we observe that the warming event depends on the amount of CO_2 degassed. Indeed, higher is the degassing rate, higher is the warming. In a second time, although the cooling becomes stronger with the greater amount of CO_2 degassed (2.4×10^{18} mol of CO_2), we show that the pCO_2 drop is relatively similar with a lower concentration, approaching the value of the reference run. Therefore, the amount of CO_2 degassed during the trap emplacement has a major impact on the warming event preceding the drop of atmospheric CO_2 . Whatever the amount degassed, the system reaches lower atmospheric CO_2 concentrations relatively close these reached in the reference run because the increase of basaltic lithologies compared to granitic lithologies is the main driver of this decrease.

Impact of the duration of the trap emplacement

We have chosen an arbitrary length of 600 000 years in the reference run and we performed two simulations with shorter and longer periods of 300 000 years and 1.2 millions of years of basalt emplacement to determine the impact of a varying duration on the global carbon cycle. In these runs the basalt area, the localisation and the CO_2 degassed remain the same as in the reference run (i.e. 2.5×10^{12} km^2 for the trap area, 1.6×10^{18} mol C for the CO_2 outgassed and a localisation between 5 and 15°S). The evolution of atmospheric CO_2 is plotted in Figure 4.11 for these two runs and compared to the evolution of atmospheric CO_2 in the reference run. For a given amount of CO_2 , shorter is the degassing interval, higher is the degassing rate. Therefore, if the duration is short (e.g. 0.3 Myr), the warming event, corresponding to the accumulation of CO_2 in atmosphere, becomes intense. On the other hand, the basalt flooding rate becomes low if the duration is long, and thus, the drop in atmospheric CO_2 becomes less steep. Because the basalt area remains the same in all simulations, the new steady state is characterised by a similar atmospheric pCO_2 . This sensitivity test shows that the duration of the continental basalt

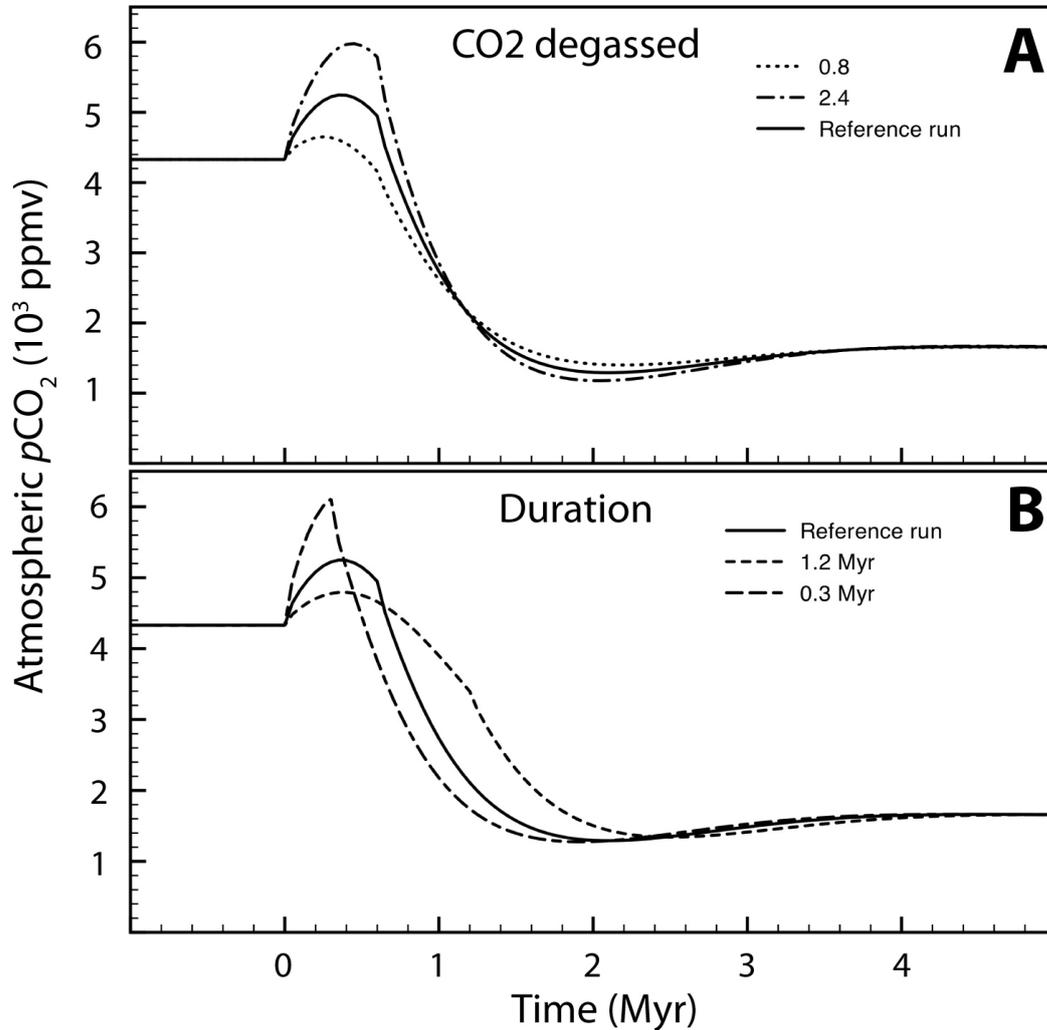


Figure 4.11: Model sensitivity to the amount of CO_2 degassed and duration of the trap emplacement. Graph A concerns the sensitivity to CO_2 degassing and shows the evolution of atmospheric CO_2 for the reference run (black line) and for two simulations with respectively, 0.8×10^{18} mol of CO_2 (dotted line) and 2.4×10^{18} mol of CO_2 (dash-dotted line) degassed. Graph B concerns the sensitivity to the duration of the emplacement and shows the evolution of atmospheric CO_2 concentration for the reference run (black line) and for two simulations with, respectively, 1.2 Myr (dashed line) and 0.3 Myr (large and short dashed line) of duration.

emplacements has an impact on the CO_2 accumulation during the warming event and on the time between the onset of the volcanic activity and the coolest period characterised by the lowest atmospheric CO_2 concentrations.

4.3.5 Discussion

In theory, our modeling shows that a trap emplacement at low latitudinal might lead to a global cooling and in this case to the Hirnantian glaciation a few million years after a global warming that can be correlated with the Boda Event (Fortey and Cocks, 2005). However, this theory is based on several hypotheses. Indeed, although some authors have formulated this hypothesis earlier (Courtilot and Renne, 2003; Courtilot and Olson, 2007), the existence of an Ordovician trap is still not proved, although indirect observations indicate a high volcanic activity, that might have been related to a trap emplacement of basaltic rocks that now have been eroded. Other evidence also favours the existence of an Ordovician superplume event (Barnes, 2004; Vaughan and Scarrow, 2003). Indeed, the Middle Ordovician is marked by a lack of magnetic reversal rate, the Moyero Long Reversed Superchron (MLRS), with a duration of 30 Myr (Pavlov and Gallet, 2005). Courtilot and Olson (2007) have shown that three major superchrons (of which the MLRS) ended several millions years prior to three of the major big mass extinctions, and, for the two youngest superchrons, prior to two major flooding basalt emplacements (Deccan and Siberia), corresponding to the Permian-Triassic and Cretaceous-Tertiary mass extinctions. Courtilot and Olson (2007) proposed that these superchrons are the result of an instability in the D-layer of the Earth mantle generating deep mantle plumes leading to basalt flooding.

4.3.6 Conclusion

The aim of this work is to investigate the trap hypothesis as a plausible scenario to explain the Late Ordovician climate perturbation. Although several authors proposed the existence of such a process, no direct evidence has yet been found, but an Ordovician trap could have been completely eroded since the Silurian. We can't determine exactly the emplacement and the main characteristics of the trap but our modelling work introduces a new hypothesis that can be summarised as follows:

- Whatever the size, a continental basalt flooding at low latitude during the Late Ordovician could lead to an abrupt cooling preceded by a short warming. This warming event could be correlated with the 'Boda event' described by Fortey and Cocks (2005).
- We show that the phosphorus amount to the ocean, via continental silicate weathering, is a potential positive feedback inducing a stronger cooling preceded by a lower

- warming. Moreover, this scenario explains the positive carbon isotopic excursion observed at the beginning of the Hirnantian stage that seems difficult to explain without organic carbon burial intensification.
- Additional evidence is provided here regarding the location of the trap emplacement at low latitude and its geographical extension. Sensitivity tests show that the climatic impact of a trap emplacement at higher latitudes is significantly lower (because of colder climate), and thus the global cooling is reduced. However, there are arguments to consider that the centre of the volcanic activities during the Middle and Late Ordovician was located somewhere between Laurentia and Baltica at lower latitudes (Bergström *et al.*, 1995). Moreover, the larger the trap volume, the larger the basalt area weathered and thus the stronger the cooling. Depending on the volume of the traps in the model parameters, lower or higher cooling estimates can be obtained. We constrain a minimal size of the trap to approximately 600,000 km² (in the range of the size of modern day France) localized in equatorial position (between 10°N and 10°S) is sufficient to generate a global cooling leading to the installation of a permanent ice sheet on Gondwana.
 - We show that both the amount of CO₂ degassed and the duration of the emplacement have a major impact on the warming event because it is closely linked to the degassing rate (mol CO₂ /yr). Therefore, higher is the degassing rate, higher is the warming.
 - Finally we show that the time interval between the warmest period (corresponding to the highest pCO₂) and the coolest period (corresponding to the lowest pCO₂) depends on the duration of the trap emplacement. Shorter is the duration, shorter is the time between the warm and the cold periods and stronger is the cooling.

4.4 Synthèse

L'Ordovicien terminal est une période très complexe marquée par plusieurs événements importants dont voici l'état des lieux :

- Les faits les plus importants mis en évidence à cette période et synchrones sont :
 - Un refroidissement brutal mis en évidence au cours de l'Hirnantien par des données sédimentologiques, paléontologiques et géochimiques.
 - Une excursion positive du $\delta^{13}C$ de l'océan pouvant atteindre par endroit 6 à 8‰.
 - Une extinction massive biphasée.

- De récentes études tendent à démontrer que le refroidissement qui était jusque là restreint à l'Hirnantien, aurait débuté bien avant cet étage, dans l'Ordovicien Moyen (Saltzman et Young, 2005; Trotter *et al.*, 2008). Cependant, l'Hirnantien, même s'il n'est plus considéré comme la période froide de l'Ordovicien terminal, semble être un maximum du refroidissement.
- A ces événements brefs en regard des temps géologiques viennent s'ajouter des processus de grande ampleur tels que la migration du Gondwana en position polaire et l'orogénèse Taconique, tous deux liés aux mouvements tectoniques et qui pourraient expliquer un refroidissement plus progressif initié plusieurs millions d'années avant le maximum glaciaire de l'Hirnantien.

Les travaux de modélisation présentés dans ce chapitre ont été obtenus à l'aide d'une version du modèle ne possédant pas de cycle de l'oxygène couplé au cycle du carbone (c'est-à-dire que les dépôts de carbone organique dans l'océan ne sont pas dépendants de la teneur en oxygène de la colonne d'eau). Grâce à ces travaux, nous avons pu démontrer qu'un événement volcanique majeur pourrait être à l'origine du refroidissement brutal observé durant l'Hirnantien. Les résultats majeurs sont les suivants :

- La mise en place d'un trapp continental au cours de l'Ordovicien aura pour effet de refroidir le climat de manière considérable si celui-ci est localisé à des latitudes basses. De plus ce refroidissement sera d'autant plus brutal que la mise en place sera courte.
- Pour franchir le seuil de glaciation proposé par Gibbs *et al.* (1997) et Herrmann *et al.* (2004a,b), mis en évidence au cours de ces travaux, un trapp de 600 000 km² minimum en position équatoriale (entre 5°N et 5°S) pourrait être nécessaire.
- Un épanchement basaltique entraîne un réchauffement lors de son effusion. Le 'Boda event', qui est un épisode chaud de l'Ordovicien terminal (Fortey et Cocks, 2005) pourrait alors être corrélé avec la mise en place du trapp.
- Les résultats du modèle montrent également qu'une intensification de l'altération chimique des silicates liée à l'augmentation de la surface basaltique entraîne une intensification des apports en phosphore dans l'océan ouvert et de ce fait une augmentation de la productivité de surface. Ce processus pourrait être à l'origine d'une intensification de l'enfouissement de carbone organique dans les sédiments, ce qui pourrait expliquer l'excursion du $\delta^{13}C$ observée au cours de l'Hirnantien. Le modèle

parvient à reproduire une excursion positive de 3‰, ce qui est faible par rapport aux données. Un changement des conditions d'oxygénation des eaux pourrait alors permettre d'expliquer une excursion de plus de 6‰.

4.5 Conclusions partielles

La mise en place d'une province basaltique au cours de l'Ordovicien Supérieur (Ashgill) est une hypothèse qui permet d'expliquer les perturbations environnementales observées (réchauffement suivi d'un refroidissement brutal). Aucune preuve directe n'est actuellement disponible pour confirmer cette hypothèse mais beaucoup de preuves indirectes semblent la conforter.

Le but de ces travaux n'est donc pas d'évincer toutes les autres hypothèses formulées jusqu'ici pour expliquer les changements majeurs observés aux cours de l'Ordovicien Supérieur, mais de proposer à la communauté scientifique une nouvelle hypothèse plausible.

Notons qu'un tel scénario mène à une intensification du stockage de carbone organique, qui est une des hypothèse formulée par Brenchley *et al.* (1994, 1995) pour expliquer la perturbation du cycle du carbone observée au cours de l'Hirnantien.

Le scénario proposé ici pour expliquer la perturbation climatique de l'Ordovicien terminal peut être récapitulé chronologiquement de la manière suivante :

1. Réchauffement du climat lié à l'épanchement d'un trapp basaltique en région équatoriale, ce réchauffement pourrait alors être corrélé au 'Boda event' décrit par Fortey et Cocks (2005).
2. Intensification du flux d'altération des silicates consécutif à une augmentation relative de la superficie de basalte à l'affleurement par rapport aux lithologies granitiques. Cette intensification serait alors responsable d'une fertilisation des océans lié à un apport massif de nutriment et notamment de phosphore. Cette phase serait alors synchrone d'une augmentation des dépôts de carbone organique marquée par une excursion positive du $\delta^{13}C$ de l'océan et d'une diminution importante de la concentration en CO_2 dans l'atmosphère.
3. Pendant cette deuxième phase, le climat se refroidit aussi rapidement que la pression partielle en CO_2 diminue jusqu'à atteindre un seuil de température permettant l'installation d'une calotte de glace sur le Gondwana positionné à cette époque au niveau du pôle Sud.

4. Le système sort de glaciation lorsque la surface de basaltes a diminué suite à son érosion ou si l'altération devient inefficace suite à la formation d'un bouclier latéritique.

Chapitre 5

Modélisation numérique au Dévonien supérieur, impact de l'érosion mécanique et de la paléogéographie

5.1 Introduction

Le Dévonien débute il y a environ $416 \pm 2,8$ Ma et se termine à $359,2 \pm 2,5$ Ma (Gradstein *et al.*, 2004). C'est une période importante de l'histoire de la Terre, marquée, en particulier, par la sortie des eaux des premiers tétrapodes au cours du Dévonien supérieur (Blieck *et al.*, 2007). Elle est également caractérisée par le développement des grandes plates-formes carbonatées dont l'apogée au Dévonien moyen marque un épisode de biodiversification majeur des faunes tropicales péri-récifales (en particulier, les coraux) (Kiessling, 2008).

L'extinction massive de ces faunes à l'orée du Dévonien terminal caractérise l'une des cinq plus grandes crises biologiques du Phanérozoïque (Raup et Sepkoski, 1982; McGhee, 1996; Hallam et Wignall, 1999). Cette crise majeure de la biosphère s'étend sur environ 2 Ma et marque la transition entre le Frasnien et le Famennien, datée à environ 374,5 Ma (Gradstein *et al.*, 2004). Il est à noter qu'elle s'accompagne d'une crise tout aussi importante des environnements marins épicontinentaux avec, en particulier, le déclin des domaines carbonatés de plate-forme au Frasnien supérieur et le passage graduel au Famennien à des systèmes sédimentaires à tendance nettement plus détritique (Isaacson *et al.*, 1999). Cette crise de la production carbonatée récifale au Frasnien supérieur est également marquée par une intensification majeure du stockage de carbone organique dans les bassins épicontinentaux. Cette dernière est soulignée par l'existence de deux anomalies positives du $\delta^{13}C$ mises en évidence à l'échelle mondiale (Joachimski *et al.*, 2002) et par le dépôt, sur les marges bordant le domaine prototéthysien, de deux horizons enrichis en matière organique, les niveaux Kellwasser (Buggish, 1991).

La chute majeure du niveau marin observée au sommet des horizons Kellwasser (supérieure à 75m d'après la charte de Haq et Schutter, 2008) et l'augmentation associée du détritisme sur les marges continentales, suggère un refroidissement significatif et global du climat à la base du Famennien, contemporain d'une chute marquée de la teneur en CO₂ atmosphérique (Royer *et al.*, 2004).

L'ensemble de ces phénomènes a été interprété de façon quasi-systématique, ces dernières années, comme le résultat de perturbations majeures du cycle du carbone. Cependant, l'origine de ces perturbations a été diversement appréciée selon les auteurs avec trois principaux moteurs de base :

1. La terrestrialisation des plantes vasculaires (Algeo *et al.*, 1995; Goddérès et Joachimski, 2004).
2. L'augmentation du volcanisme (Racki, 1998).
3. Le soulèvement de la croûte continentale associé à la phase précoce de l'orogénèse varisque (la phase Eovarisque) (Averbuch *et al.*, 2005).

Dans ce travail, c'est cette dernière hypothèse que nous avons voulu tester à partir de la modélisation couplée du cycle du carbone et du climat.

5.2 Contexte géologique et climatique au Dévonien supérieur

La figure 5.1, qui est une reconstitution paléogéographique du Dévonien terminal proposée par Averbuch *et al.* (2005), montre des paléocontinents en cour de rassemblement. Cette période est marquée par un épisode orogénique, appelé orogénèse Eovarisque, dont l'initiation est datée aux alentours de 380 Ma. Ce processus tectonique a entraîné la formation de chaînes montagneuses en position équatoriale résultantes de la collision entre les paléocontinents Gondwana et Laurussia (cf. Figure 5.1). Cette orogénèse entraînera également l'isolation, puis la fermeture de l'océan Proto-Téthys.

Le Dévonien (jusqu'au Famennien) est représentatif d'un climat chaud de type "greenhouse" se traduisant par l'absence de calottes de glace aux pôles et par l'existence de nombreuses mers épicontinentales. Les coraux se développaient à cette période jusqu'à des latitudes de 45°S voire jusqu'à 60°N avec des températures de surface océaniques de 10° à 15°C plus chaudes qu'aujourd'hui (Copper, 2002). Toutefois, la fin du Famennien (dernier étage du Dévonien) est caractérisée par un refroidissement global se traduisant par la mise en place d'une calotte de glace sur le paléocontinent Gondwana et une baisse

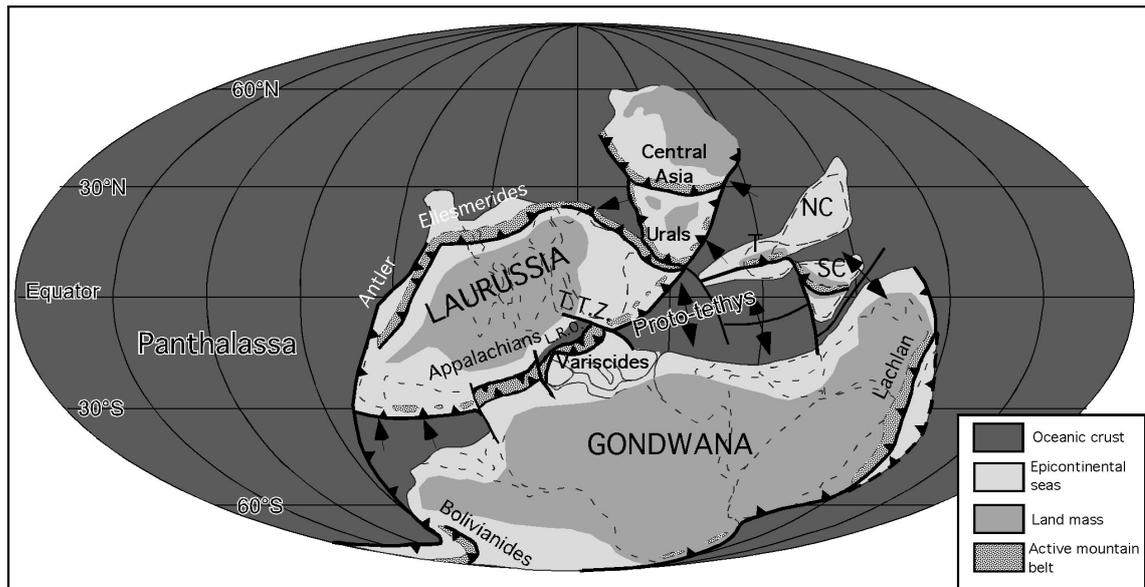


FIGURE 5.1 – Reconstitution paléogéographique au Dévonien terminal. D’après Averbuch *et al.* (2005).

globale du niveau marin (Caputo et Crowell, 1985; Streef *et al.*, 2000). Cette glaciation est mise en évidence par l’existence (entre autres), au Nord du Brésil, de galets et surfaces striées, et de dépôts de diamictites répandus (Isaacson *et al.*, 2008). D’autres traces de cette glaciation sont également visibles en Bolivie, au Pérou, en Afrique et à l’Est des Etats-Unis (Isaacson *et al.*, 2008).

5.3 Perturbation du cycle du carbone au Dévonien Terminal - Les événements Kellwasser

5.3.1 Les événements Kellwasser - Description

La fin du Dévonien est caractérisée par deux périodes de stockage de carbone organique qui se matérialisent par deux niveaux sombres riches en carbone organique appelés niveaux Kellwasser et donnent leur nom aux événements Kellwasser inférieurs et Kellwasser supérieur distingués selon leur chronologie. Le niveau Kellwasser inférieur est localisé dans la biozone à *rhenana* (biozone à conodontes) alors que le niveau Kellwasser supérieur est localisé au niveau de la limite Frasnien-Famennien (F-F) dans la biozone à *linguiformis* (cf. Figure 5.2). Mises à part quelques exceptions, la limite supérieure du niveau Kellwasser supérieur correspond à la limite F-F.

Ces deux événements sont tous deux associés à une excursion positive du $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates et du carbone organique qui varie entre 2 et 4 ‰ selon les localités (Joachimski

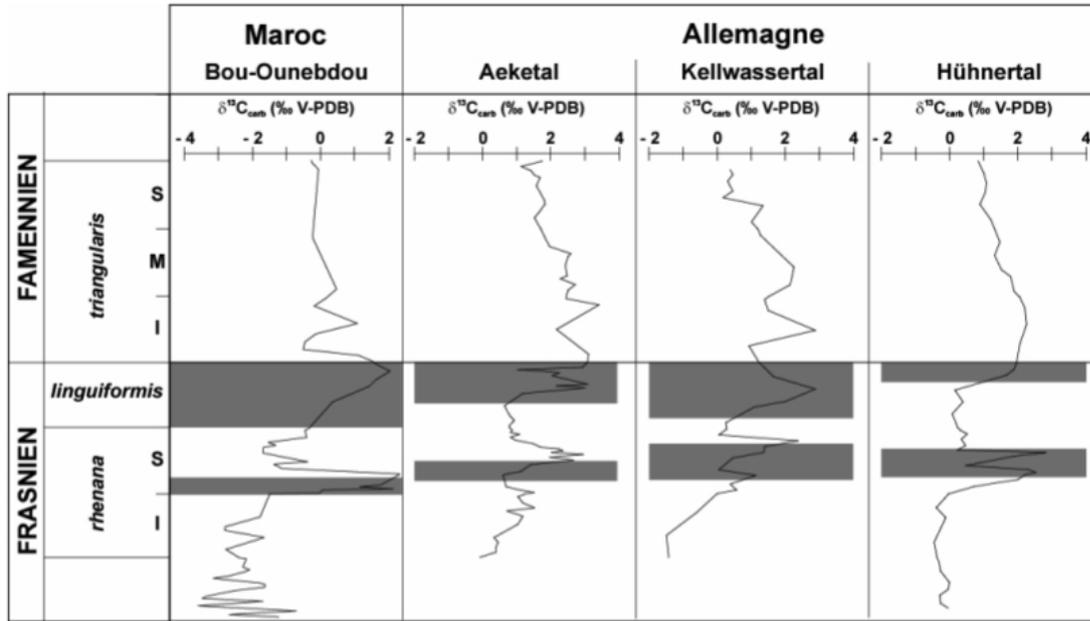


FIGURE 5.2 – Evolution du $\delta^{13}C$ des carbonates pour différentes coupes (Maroc et Allemagne) (Joachimski *et al.*, 1994, 2002). D'après Riquier (2005).

et al., 2002). La figure 5.2 montre l'évolution du $\delta^{13}C$ des carbonates pour différentes coupes ainsi que la localisation des niveaux Kellwasser. Ces excursions sont considérées comme étant le résultat du stockage de carbone organique dans les sédiments (Joachimski *et al.*, 1994, 2002).

Ils coïncident également avec deux excursions positives de 1 à 1,5‰ du $\delta^{18}O$ mesuré sur l'apatite des conodontes (Joachimski et Buggisch, 2002). Ces excursions, visibles sur la figure 5.3, sont interprétées comme des marqueurs d'un refroidissement de 5 à 7° des eaux tropicales de surface (Joachimski et Buggisch, 2002).

Ils s'accompagnent également de variations significatives du niveau marin ainsi que le montre la figure 5.4 publiée par Racki (2005) à partir des travaux de Sandberg *et al.* (2002). Le Frasnien terminal correspond à une période globalement de haut niveau marin avec deux "pulsations" transgressives contemporaines des niveaux Kellwasser.

Ces événements Kellwasser marquent des périodes pendant lesquelles le cycle du carbone et le climat ont été perturbés. Il ne fait aucun doute que ces événements correspondent à des périodes d'intensification du stockage de carbone organique dans les sédiments, appauvrissant ainsi l'atmosphère en CO_2 et donc refroidissant le climat comme l'indique la courbe du $\delta^{18}O$ mesurée sur l'apatite des conodontes. Le refroidissement glo-

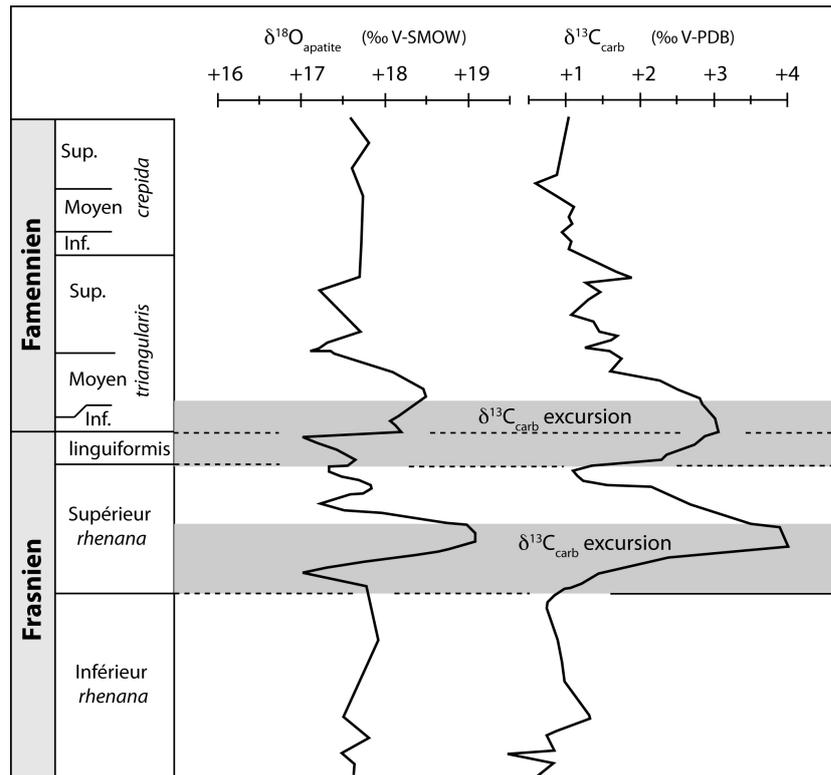


FIGURE 5.3 – Evolution des rapports isotopiques $\delta^{13}C_{carbonates}$ et $\delta^{18}O_{apatite}$ au niveau de la transition du Frasnien au Famennien (Beringhausen, Allemagne). Les zones grisées sont calées sur les excursions du $\delta^{13}C$. Modifiée d'après Joachimski et Buggisch (2002).

bal engendré pourrait alors entraîner les prémisses de la glaciation mise en évidence au Famennien supérieur.

5.3.2 Les causes de ces perturbations

Les causes des événements Kellwasser restent encore débattues. En théorie, il existe plusieurs façons d'augmenter le stockage de carbone organique :

1. Améliorer la préservation de la matière organique en appauvrissant le milieu en oxygène.
2. Augmenter la productivité primaire grâce à une augmentation des apports nutritifs.
3. Enfouir rapidement la matière organique consécutivement à une variation du taux de sédimentation.

Plusieurs études en géochimie inorganique ont permis de mettre en évidence que ces événements Kellwasser sont liés à des phénomènes d'anoxie au niveau ou proche de l'interface eau-sédiment couplée à une forte productivité (Tribovillard *et al.*, 2004; Riquier *et al.*, 2005). D'autres auteurs proposent un phénomène d'eutrophisation lié à un recyclage des

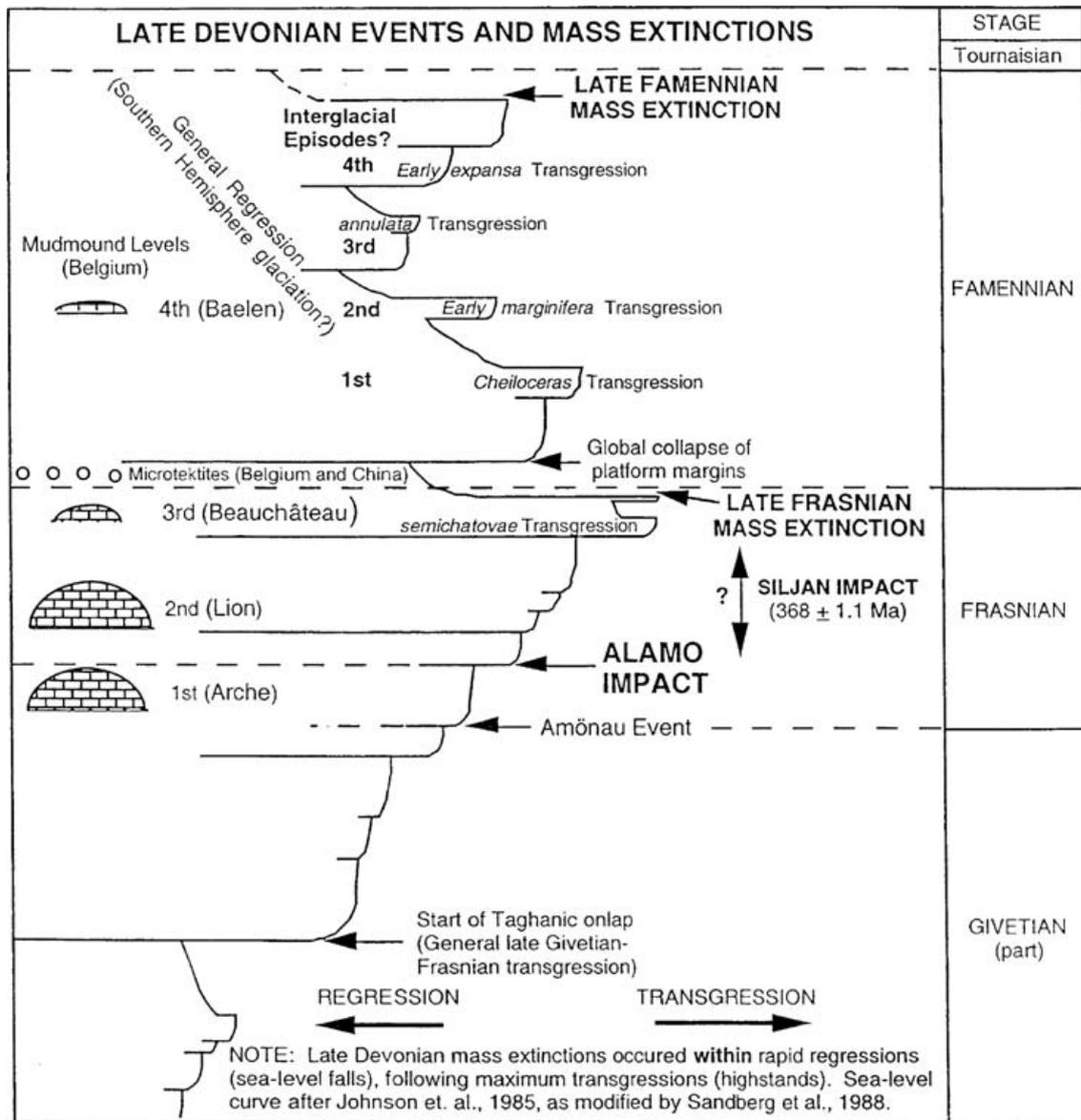


FIGURE 5.4 – Événements stratigraphiques du Dévonien terminal comparés à l'évolution du niveau marin (Sandberg *et al.*, 2002). D'après Racki (2005).

nutriments mis en évidence par une forte augmentation du rapport C/N/P de la matière organique, de $\sim 100/15/1$ à $\sim 5000/170/1$ (Murphy *et al.*, 2000). Ce recyclage peut être lié à l'anoxie qui entraîne la diffusion du phosphore du sédiment vers la colonne d'eau (Van Cappellen et Ingall, 1996; Algeo et Ingall, 2007).

Ces deux événements seraient alors liés à un appauvrissement en oxygène dissous dans la colonne d'eau couplé ou non à une forte productivité de surface. Riquier *et al.* (2006) mettent en évidence la possibilité de mécanismes différents pour expliquer le dépôt de ces niveaux Kellwasser. Ils démontrent par une étude géochimique des éléments traces que ces niveaux correspondent à des périodes de faible apport détritique (lié probablement au haut niveau marin) et de forte productivité primaire ainsi qu'à des conditions anoxiques. Les variations relatives de ces éléments chimiques leur ont permis de caractériser l'événement Kellwasser supérieur, enregistré uniquement dans les environnements de plate-forme, comme une période d'intensification de la productivité primaire en surface couplée à une anoxie au niveau de la plate-forme. En revanche, l'événement Kellwasser supérieur serait, la conséquence d'une anoxie des eaux profondes consécutivement à une stratification de la colonne d'eau en rapport avec le maximum d'inondation du Frasnien. Ces deux événements auraient donc des origines différentes.

La question de l'impact des variations du niveau marin comme unique mécanisme expliquant ces épisodes de stockage de carbone organique a souvent été soulevée. En effet, lors d'une transgression, la zone à minimum d'oxygène se déplace avec le niveau marin et peut atteindre la plate-forme continentale augmentant ainsi la surface de dépôt potentielle de matière organique. C'est un mécanisme évoqué pour expliquer en partie l'événement Kellwasser supérieur (Riquier *et al.*, 2006). Les pulsations transgressives peuvent être également à l'origine d'une stratification de la colonne d'eau (Arthur et Sageman, 2004), ce qui pourrait être à l'origine de l'horizon Kellwasser supérieur (Riquier *et al.*, 2006). S'il ne fait aucun doute que ces pulsations transgressives sont favorables à une intensification relative des dépôts de carbone organique comme le montrent Arthur et Sageman (2004), aucune quantification précise n'est disponible dans la littérature. De plus, ces variations du niveau marin pourraient être la conséquence d'un processus géologique et/ou climatique majeur à l'origine des événements Kellwasser et représenteraient ainsi une rétroaction positive sur les dépôts de carbone organique.

Ces événements Kellwasser pourraient être la conséquence d'une intensification de l'altération continentale initiée par le soulèvement de la chaîne Eovarisque. Ce processus tectonique aurait pour conséquence d'augmenter les apports en nutriments dans l'océan stimulant ainsi la productivité primaire de surface et appauvrissant l'océan profond en oxygène (en réponse à la dégradation de la matière organique). Ce scénario, couplé à

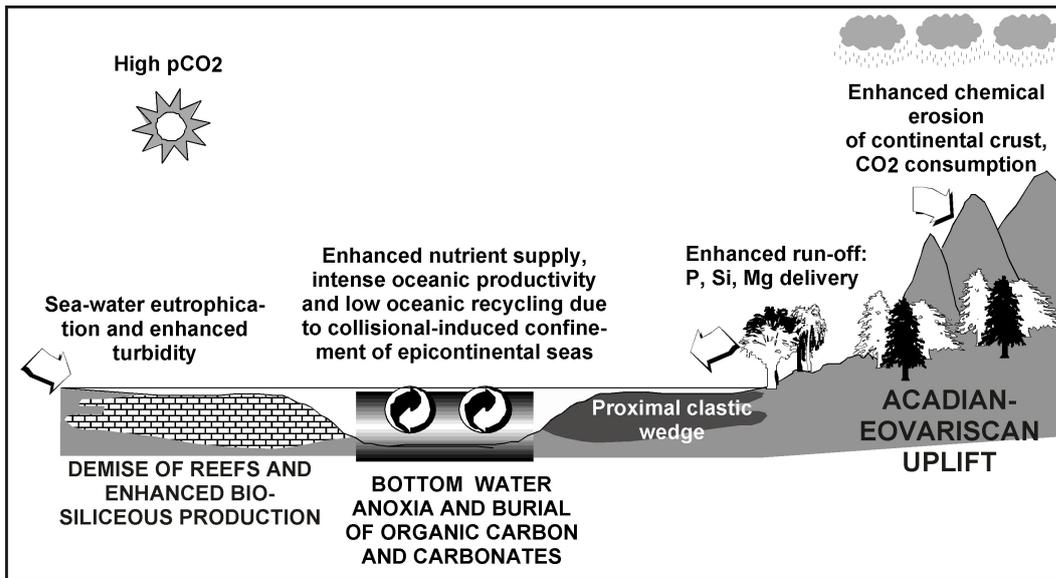


FIGURE 5.5 – Modèle conceptuel expliquant les perturbations environnementales mises en évidence au Dévonien terminal. D’après Averbuch *et al.* (2005).

l’isolation de l’océan Paléo-téthys a été proposé pour expliquer la perturbation du cycle du carbone observée au Frasnien terminal (Tribovillard *et al.*, 2004; Averbuch *et al.*, 2005; Riquier *et al.*, 2005) (cf. Figure 5.5).

5.4 Modélisation au Dévonien Supérieur

Les travaux de modélisation présentés dans cette partie ont été réalisés dans le but de tester avec le modèle numérique du cycle du carbone décrit précédemment l’impact d’une orogénèse ainsi que l’impact de l’isolation de l’océan Proto-Téthys sur le cycle du carbone et sur le climat. Puis l’impact couplé de ces deux processus. La version du modèle utilisée intègre les cycles du carbone, de l’alcalinité, du phosphore et de l’oxygène.

5.4.1 Objectif des travaux de modélisation

L’objectif des travaux de modélisation a été d’étudier l’impact de l’orogénèse Eovarisque couplée à l’isolation de l’Océan Proto-Téthys au cours du Dévonien Supérieur et d’en tirer les conclusions quant au rôle de ces processus dans l’initiation des événements Kellwasser. Ces simulations prennent le relais des travaux effectués antérieurement par Goddérès et Joachimski (2004) qui ont montré l’impact possible de l’altération continentale sur le développement des épisodes Kellwasser.

Dans ce travail, des tests de sensibilité ont été réalisés à partir d’un état stationnaire Dévonien pré-perturbation. Ces tests vont concerner dans un premier temps, l’impact du soulèvement Eovarisque sur le cycle du carbone. Pour ces simulations, le flux clastique a été

augmenté dans les régions inter-tropicales, là où se développent les chaînes de montagne. Dans un deuxième temps, l'isolation de l'Océan Proto-Thétys a été simulée en diminuant les flux d'eau entre les réservoirs de surface et thermocline. Ces deux processus ont enfin été couplés pour simuler au mieux l'impact global de l'orogénèse.

5.4.2 Calibration de l'état pré-perturbation

L'état pré-perturbation est obtenu en appliquant une paléogéographie (Parrish, 1985) et une configuration océanique représentative du Dévonien terminal. Par rapport à la configuration standard du modèle, 3 boîtes océaniques supplémentaires ont été ajoutées de manière à représenter un océan global divisé en océan Proto-Téthys et en océan Panthalassa (cf. Figure 5.6).

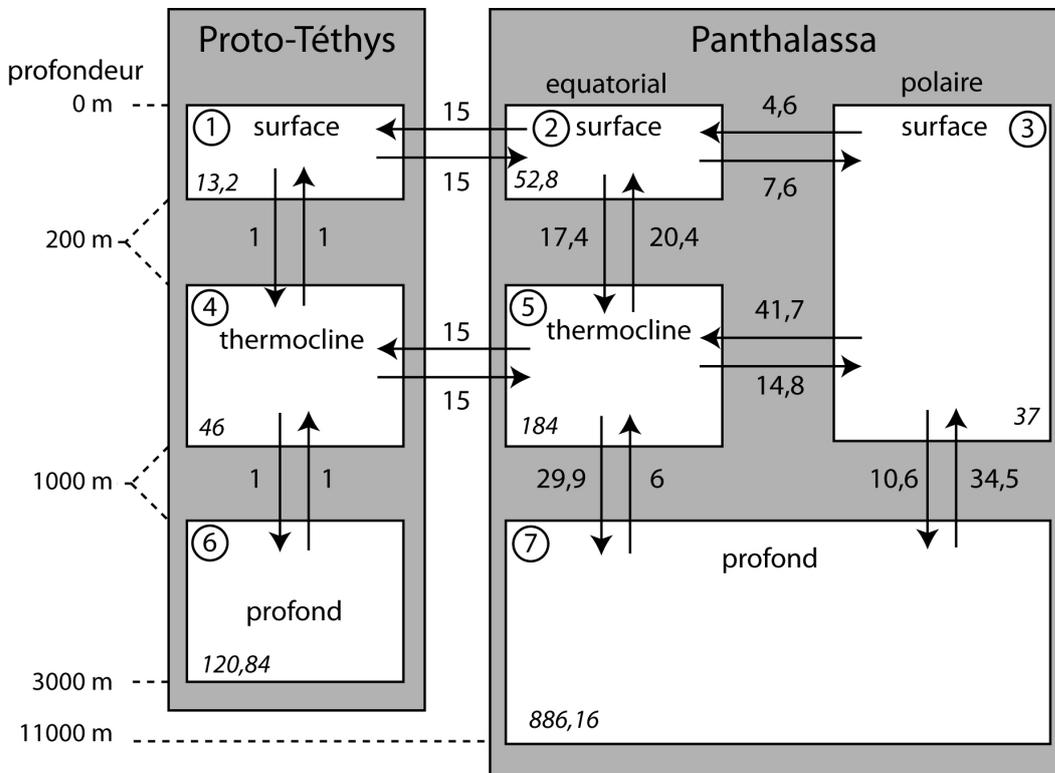


FIGURE 5.6 – Représentation schématique de la configuration océanique utilisée pour la modélisation sur le Dévonien Supérieur. les flux d'eau entre les réservoirs sont exprimés en $10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Sv), les chiffres en *italique* représentent les volumes des réservoirs (en 10^{15} m^3 .)

Les flux d'eau entre les réservoirs océaniques sont choisis de telle sorte que la circulation océanique de l'océan Panthalassa reste similaire à celle de l'océan global actuel ; dans l'océan Proto-Téthys, les échanges verticaux sont fixés à 1 Sv ($10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) caractérisant un échange limité entre les réservoirs et représentatifs d'un océan relativement stratifié.

Réservoirs océaniques :	1	2	3	4	5	6	7
Phosphore (mol/m ³)	6,75.10 ⁻⁵	7,80.10 ⁻⁵	8,18.10 ⁻⁴	1,24.10 ⁻³	1,18.10 ⁻³	1,4.10 ⁻³	1,29.10 ⁻³
Oxygène (mol/m ³)	0,198	0,198	0,297	0,183	0,197	0,160	0,237
Alcalinité	4,637	4,632	4,676	4,681	4,679	4,753	4,711
Carbone (DIC) (mol/m ³)	4,526	4,521	4,766	4,754	4,756	4,763	4,827
pH	7,514	7,513	7,473	7,374	7,367	7,637	7,454
$\delta^{13}C$ océan (‰)	0,597	0,705	2,252	1,165	1,275	1,341	1,777
$\delta^{13}C$ atmosphère (‰)	-7,206						

TABLE 5.1 – Valeurs des différents paramètres obtenues pour l'état standard pré-perturbation dans chacun des réservoirs. Les numéros de 1 à 7 correspondent aux numéros des réservoirs présentés sur la figure 5.6.

Les échanges horizontaux entre les océans Proto-Téthys et Panthalassa sont fixés à 15 Sv entre les réservoirs de surface et les thermoclines, en revanche aucune communication n'est considérée entre les réservoirs profonds des deux océans. L'état pré-perturbation est donc caractérisé par un Océan Proto-Téthys stratifié ouvert sur l'Océan Panthalassa.

La constante solaire est diminuée de 2,4% et le flux de carbone dégazé du manteau est diminué à 5,3.10¹² mol C/an. Les signatures isotopiques du CO₂ dégazé du manteau, des carbonates continentaux et des kérogènes continentaux sont fixés à -1‰, 0‰ et -26‰ respectivement.

Le flux clastique a été diminué de 70% par rapport à l'actuel dans chaque bande de latitude représentatif d'une période de quiescence orogénique. Cette estimation n'est pas contrainte puisque le flux clastique actuel, probablement le plus fort de tout le Phanérozoïque, n'est pas déterminé.

L'aire de plate-forme continentale immergée disponible à la précipitation de carbonates récifaux est partagée équitablement entre les deux océans.

Le modèle s'équilibre sur un état stationnaire pré-perturbation caractérisé par des pressions partielles atmosphériques en CO₂ et en oxygène de 3104 ppmv et 18,65% respectivement. La température globale moyenne calculée par le modèle de balance énergétique est de 293 K. Le tableau 5.1 récapitule les valeurs pour divers paramètres de l'état stationnaire pré-perturbation.

Par rapport à la calibration sur l'actuel, l'état stationnaire obtenu ici présente des concentrations en oxygène dissous dans l'océan plus basses. Ceci témoigne d'un océan globalement moins bien oxygéné qu'aujourd'hui. Le réservoir profond de l'Océan Proto-Téthys présente la plus faible concentration, ce qui s'explique par l'absence de communication directe avec l'Océan Panthalassa et par un faible mélange vertical dans ce même océan. Les océans situés sous des latitudes comprise entre 60°N et 60°S présentent des valeur de $\delta^{13}C$ de 0,59 ‰ et 0,70‰ pour les réservoirs de surface (1 et 2) et de 1,16‰

et 1,27‰ pour les thermoclines (4 et 5) de Proto-Téthys et Panthalassa respectivement. Notons que le pH est faible dans tous les réservoirs avec un minimum de 7,4 pour la thermocline de l’Océan Panthalassa. Dans ce même réservoir, la CCD remonte jusqu’à 2358 m, et l’ACD atteint 1000 m (618 m dans le réservoir polaire). En revanche, la CCD et l’ACD atteignent les profondeurs de 4216 m et 2358 m dans les réservoirs profond et thermocline de l’Océan Proto-Téthys. Le modèle calcule, à partir de ces données et de la surface de plates-formes continentales immergées, le flux de carbone lié au dépôt des carbonates récifaux qui sont approximativement équivalents dans les deux océans ($1,033 \cdot 10^{12}$ mol/an pour Proto-Téthys et $1,025 \cdot 10^{12}$ mol/an pour Panthalassa).

5.4.3 Impact de l’érosion mécanique

Dans un premier temps, des simulations ont été réalisées pour tester la sensibilité du modèle à l’intensification de l’érosion mécanique relative à l’initiation du soulèvement de la chaîne Eovarisque au cours du Frasnien.

Ce processus est modélisé en augmentant le flux clastique sur une période de temps donnée. Aucune donnée ne permet à l’heure actuelle de contraindre ces deux paramètres mais on peut considérer que cette orogénèse, compte-tenu de son extension, soit d’une intensité comparable au soulèvement des chaînes tertiaires dans leur configuration précoce (Eocène supérieur), puisque considérée comme une des périodes orogéniques la plus intense du Phanérozoïque (Averbuch *et al.*, 2005). Le flux clastique a donc été augmenté jusqu’à une valeur légèrement inférieure à la valeur actuelle. Rappelons que la valeur actuelle de ce flux n’est pas connue et qu’il intervient, dans le modèle, dans le calcul du paramètre σ_{mech} normalisé sur l’actuel. Par conséquent, le flux clastique F_{clast} est augmenté de 30% à 90% (par rapport au flux actuel) dans la zone équatoriale comprise entre 30°N et 30°S correspondant à la localisation moyenne de la chaîne Eovarisque (Averbuch *et al.*, 2005). La figure 5.7 présente les différents paramètres qui seront testés, le premier étant le flux clastique maximal atteint lors du soulèvement Eovarisque ($F_{clast,max}$) et le second est le temps Δt mis pour atteindre cette valeur maximale, l’augmentation pouvant alors être instantanée ou progressive.

Selon les travaux de Clift (2006) sur l’enregistrement sédimentaire lié à l’érosion des chaînes Cénozoïques et de Morag *et al.* (2008) sur l’exhumation dans la partie Ouest des Alpes, il semblerait, que l’augmentation du flux clastique consécutive à la collision continentale puisse être extrêmement rapide, de quelques millions d’années pour le premier auteur à moins d’un million d’années pour le second.

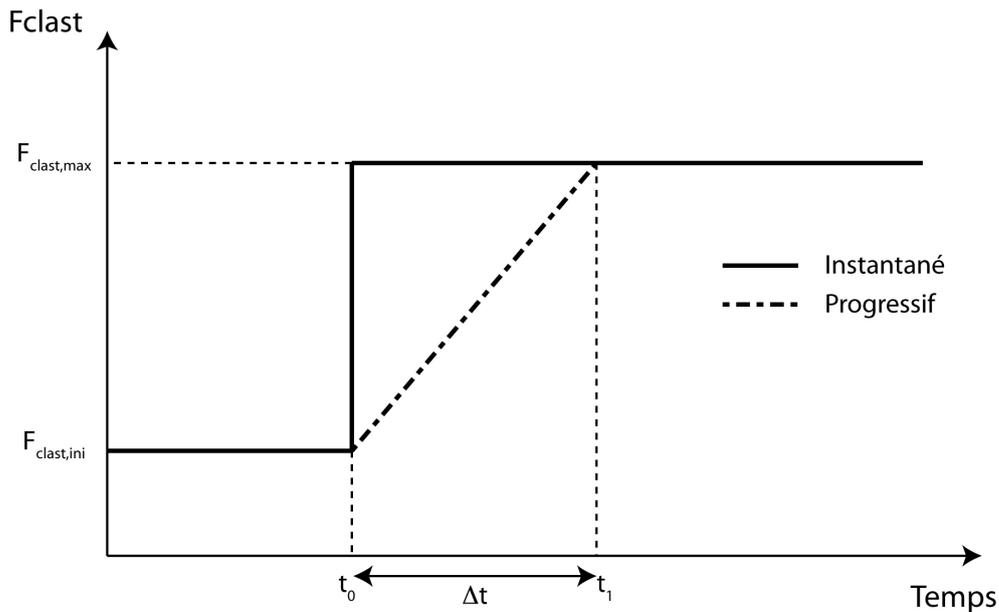


FIGURE 5.7 – Représentation schématique de l'évolution possible du flux clastique représentatif de l'orogénèse Eovarisque en fonction du temps.

Simulation de référence

Le modèle est configuré de telle sorte que le phosphore issu de l'altération continentale soit libéré dans l'océan Proto-Téthys. Cette considération revient à dire que tout le ruissellement est drainé vers l'océan Proto-Téthys, ce qui n'est probablement pas totalement réaliste en regard de la paléogéographie. En revanche il semble probable qu'une grande partie du ruissellement drainant la chaîne Eovarisque en cours de surrection se déverse effectivement dans cet océan. Cependant rien ne permet de vérifier cette hypothèse. Ceci aura une incidence majeure à partir du moment où la communication entre les deux océans sera réduite. Dans le cas présent, le phosphore est réparti quasi instantanément (en plusieurs milliers d'années) dans les deux océans puisque la communication entre les océans Proto-Téthys et Panthalassa est importante dans ces simulations.

Evolution du système en réponse à l'intensification de l'érosion mécanique

La figure 5.8 présente l'évolution de différents paramètres suite à une augmentation de l'érosion mécanique entre les bandes de latitudes 30°N et 30°S . Ce processus a pour conséquence d'augmenter les apports en phosphore dans l'océan Proto-Téthys et indirectement dans l'océan Panthalassa. En réponse à cet apport, la productivité en surface est stimulée entraînant une augmentation des dépôts de carbone organique dans les réservoirs de surface (peu visible sur la figure 5.8 à cause de l'échelle) des deux océans.

Dans le même intervalle de temps, les réservoirs plus profonds de l'océan Proto-Téthys s'appauvrissent en oxygène dissous en réponse à l'augmentation de la productivité expor-

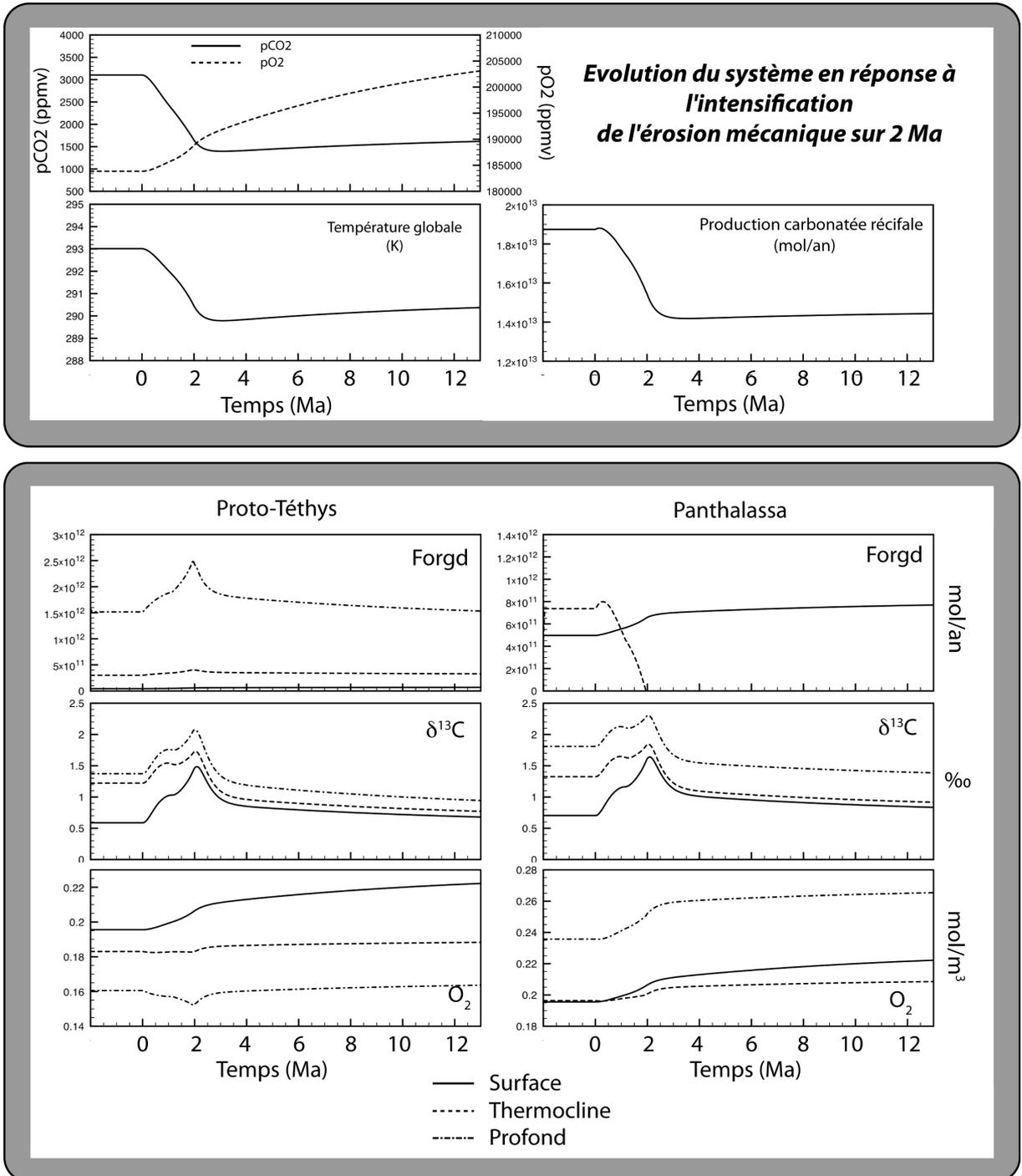


FIGURE 5.8 – Modélisation de l'augmentation progressive de l'érosion mécanique entre 30°N et 30°S pendant 2 millions d'années. Forgd : enfouissement de carbone organique.

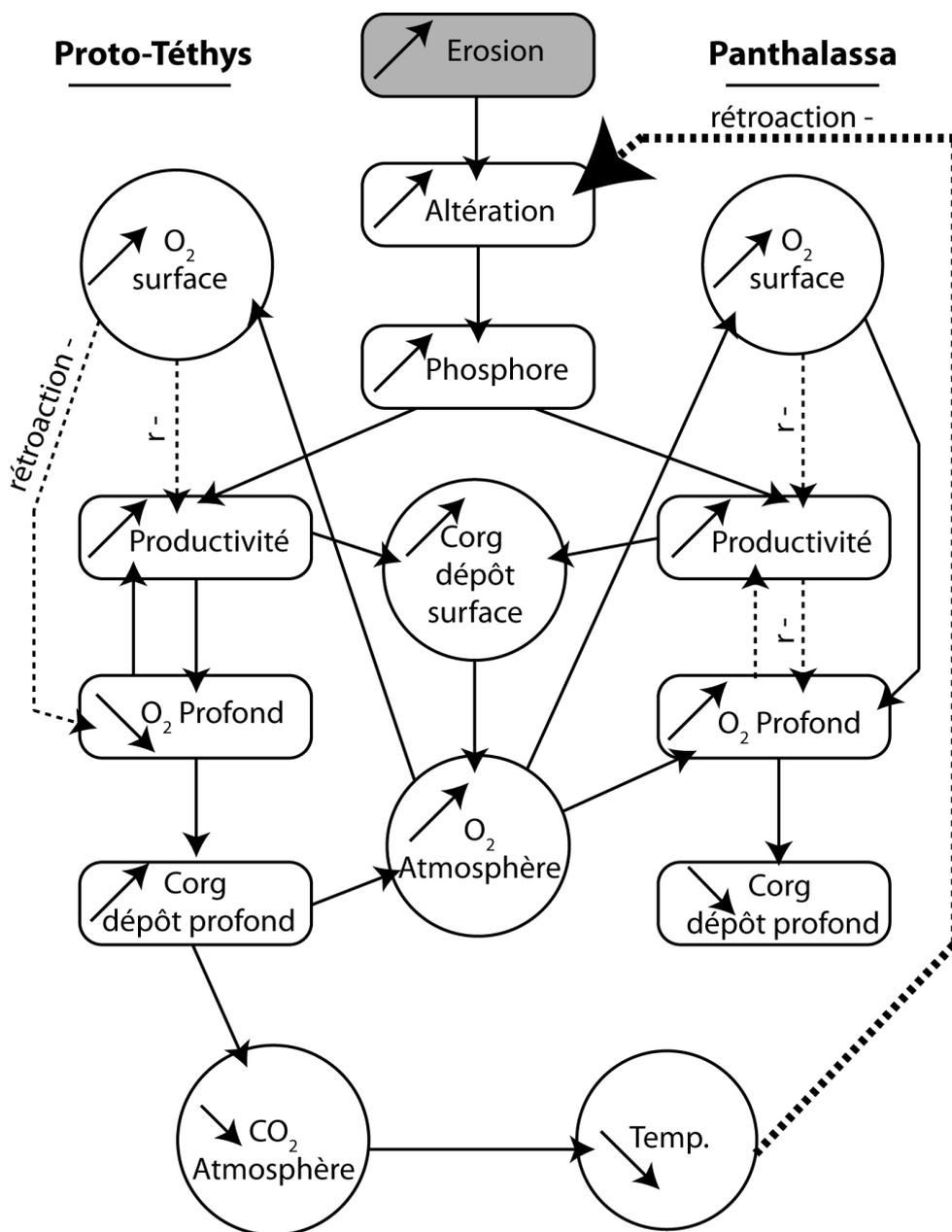


FIGURE 5.9 – Schéma explicatif de la réponse du modèle à une intensification de l'érosion mécanique entre les bandes de latitudes 30°N et 30°S pour les océan Proto-Téthys et Panthalassa. r - : rétroaction négative (flèches en pointillet), Corg : Carbone organique.

tée et donc des processus de reminéralisation de la matière organique dans la thermocline et dans l'océan profond (si tout n'est pas dégradé dans la thermocline). De ce fait l'oxygène s'appauvrissant, les dépôts de carbone organique augmentent dans ces mêmes bassins. Notons que ce processus d'enfouissement de carbone organique est une source d'oxygène pour le système exosphérique. Par conséquent, la concentration en O_2 dans l'atmosphère augmente.

Si l'on regarde l'océan Panthalassa, qui est configuré comme un océan bien ventilé semblable à l'océan actuel, ses réservoirs voient leurs concentrations en oxygène dissous augmenter en réponse à l'augmentation de la pression partielle en O_2 . Par conséquent, les dépôts de carbone organique dans ce réservoir ont tendance à diminuer (il n'existe d'ailleurs pas de dépôt de carbone organique dans l'océan Panthalassa profond) voire à s'arrêter lorsque toute la productivité exportée est reminéralisée.

Finalement, la concentration en oxygène augmentant dans l'atmosphère (en réponse à l'intensification des dépôts de carbone organique), les concentrations en oxygène dans les réservoirs thermocline et profond de l'océan Proto-Téthys remontent et limitent les dépôts de carbone organique dans ces mêmes réservoirs. Ce scénario est récapitulé sur le schéma présenté en figure 5.9.

Le modèle semble donc bien réagir à la stimulation de la productivité de surface traduisant un couplage cycle du carbone/cycle de l'oxygène plutôt réaliste. Ces résultats mettent en évidence une réponse du système différente dans les deux océans. En effet, l'anoxie et le stockage de carbone se mettent facilement en place dans l'océan Proto-Téthys qui est un océan stratifié. En revanche, l'océan Panthalassa n'est pas affecté par des phénomènes d'anoxie et réagit rapidement à l'augmentation de la concentration en oxygène dans l'atmosphère (océan bien ventilé).

Evolution du $\delta^{13}C$ de l'océan

Ce scénario s'exprime par une excursion semblable du $\delta^{13}C$ de tous les réservoirs dans les deux océans alors que seul l'océan Proto-Téthys enregistre un stockage de carbone organique qui s'intensifie dans les réservoirs profonds. Cette excursion est évidemment contrôlée par les dépôts de carbone organique dans l'océan mais également par les flux d'altération et la productivité en surface. L'excursion positive du $\delta^{13}C$ peut être subdivisée en trois phases (cf. Figure 5.10), la première phase consiste en une augmentation du $\delta^{13}C$ liée à l'intensification des dépôts de carbone organique dans les réservoirs océaniques des deux océans. La seconde phase correspond à un ralentissement de l'excursion en réponse à une diminution des dépôts de carbone organique voire même un arrêt de l'enfouissement dans la thermocline de l'océan Panthalassa. Cette diminution est liée à une augmenta-

tion de la concentration en oxygène dissous dans l’océan Panthalassa. La productivité s’intensifiant toujours en surface (consécutivement à l’intensification de l’altération continentale), le réservoir profond et la thermocline de l’océan Proto-Téthys s’appauvrissent en oxygène expliquant ainsi la troisième phase. Lorsque la productivité se stabilise, l’océan Proto-Téthys se réoxygène rapidement, entraînant une diminution des dépôts de carbone organique et donc une diminution du $\delta^{13}C$ de l’océan. Le système atteint alors un nouvel équilibre.

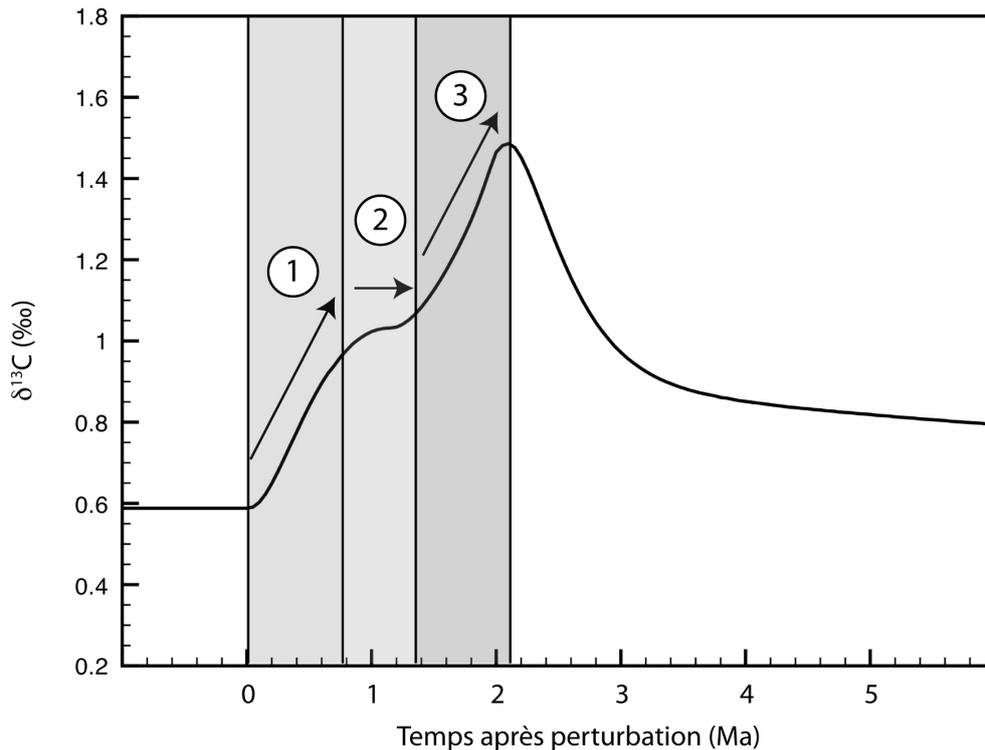


FIGURE 5.10 – Evolution du $\delta^{13}C$ de l’océan de surface Proto-Téthys en réponse à une intensification de l’érosion mécanique sur 2 Ma localisée entre les latitudes 30°N et 30°S.

L’évolution de la productivité de surface comparée aux apports de phosphore liés à l’altération continentale est présentée sur la figure 5.11. Les apports en phosphore liés à l’érosion sur le continent suivent le flux d’altération des silicates continentaux (relation linéaire entre ces deux flux), il augmente donc au début de la perturbation suite à l’intensification de l’érosion mécanique puis diminue en réponse à la baisse du taux d’altération consécutive au refroidissement (initié par l’augmentation des dépôts de carbone organique dans l’océan). La productivité, en revanche, ne suit pas la même tendance que le phosphore. En effet, elle ne dépend que des apports en phosphore provenant des réservoirs océaniques adjacents (thermocline et autres réservoirs de surface).

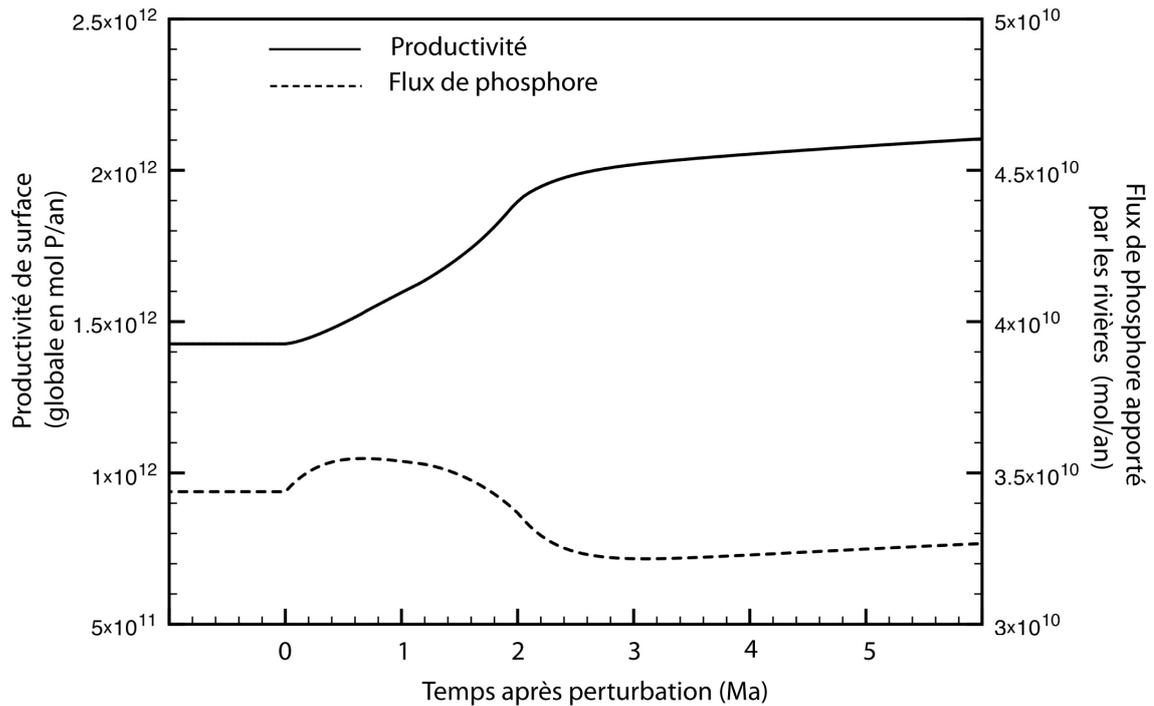


FIGURE 5.11 – Evolution de la productivité de surface globale et de l’apport en phosphore lié à l’altération continentale en fonction du temps en rapport à une intensification de l’érosion mécanique sur 2 Ma localisée entre les latitudes 30°N et 30°S.

Réponse climatique

Cette simulation met en évidence une diminution de la pression partielle en CO_2 d’environ 1700 ppmv (3104 à 1395 ppmv) sur un intervalle de 2 millions d’années. Cette diminution entraîne un refroidissement calculé par l’EBM d’environ 3,3°C atteignant ainsi une température moyenne annuelle globale de 289,7 K (soit 16,5°C).

Production carbonatée récifale

La production carbonatée récifale décroît à mesure que la pression partielle de CO_2 diminue dans l’atmosphère. Cette évolution est la conséquence de la diminution du degré de saturation des océans vis-à-vis de l’aragonite.

Test de sensibilité - durée d’intensification

Des tests de sensibilité ont été réalisés pour tester la sensibilité du modèle à l’intervalle de temps Δt mis pour atteindre la valeur maximale du flux clastique. Deux simulations supplémentaires ont été réalisées : la première considère une augmentation instantanée ($\Delta t = 0$ Ma) et la deuxième, une augmentation sur 3 millions d’années ($\Delta t = 3$ Ma). Pour ne pas compliquer la présentation des résultats, seules les évolutions de la pression partielle atmosphérique en CO_2 et du $\delta^{13}C$ de l’océan Proto-Téthys de surface sont représentées

sur la figure 5.12 (la réponse du système étant la même que pour la simulation décrite précédemment).

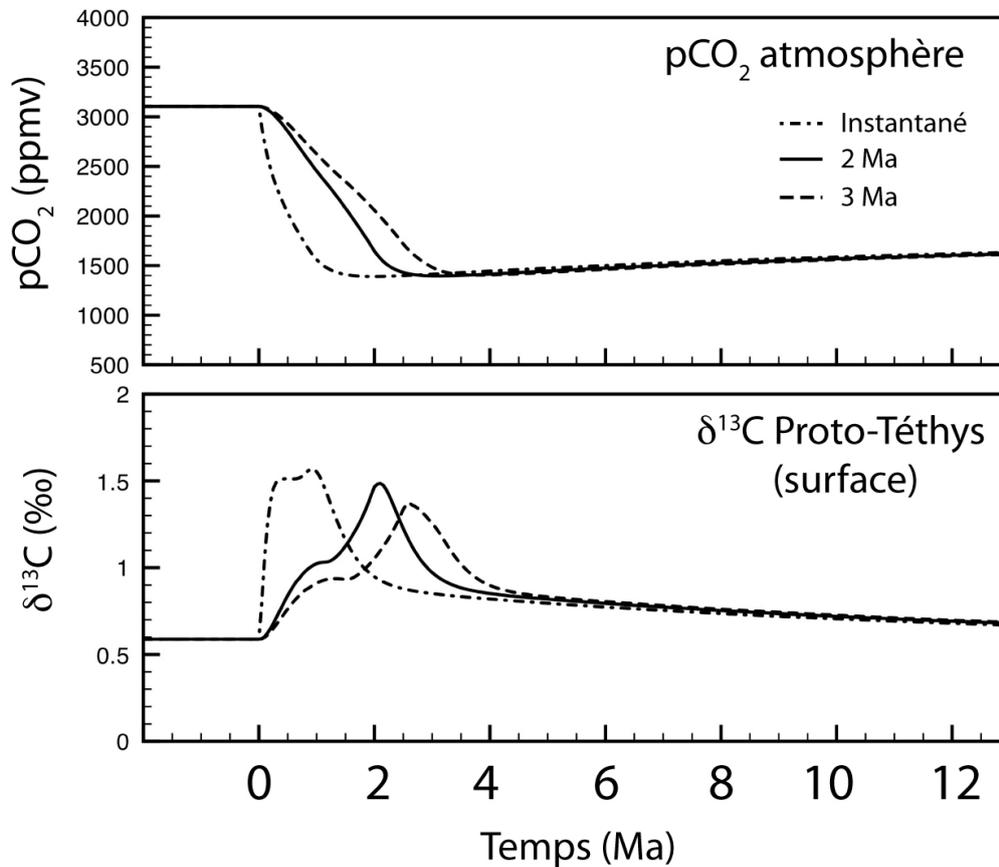


FIGURE 5.12 – Influence de la durée d'intensification de l'érosion mécanique sur la perturbation du système. Une augmentation instantanée, et une augmentation sur 3 millions d'années ont été testées par rapport à la simulation de référence.

Ces tests de sensibilité montrent que la durée pendant laquelle l'érosion continentale est augmentée n'a pas d'influence sur l'évolution générale du système décrite pour la simulation de référence. En effet, l'excursion isotopique du $\delta^{13}C$ montre toujours 3 phases même si elles restent moins visibles lorsque l'augmentation de l'érosion continentale est instantanée. De plus, la concentration en CO_2 atmosphérique minimale atteinte reste sensiblement la même pour ces trois simulations. Par conséquent la durée pendant laquelle l'érosion mécanique (ou le flux clastique) est intensifiée n'influence que la durée des perturbations engendrés par cette même perturbation.

Points à retenir

Ces simulations montrent que :

- L'intensification de l'érosion continentale localisée entre 30°N et 30°S entraîne une **intensification du stockage de carbone organique dans l'océan Proto-Téthys** (principalement dans la thermocline et l'océan profond).
- Cette intensification est liée à des processus d'**augmentation de la productivité** dans l'océan Proto-Téthys de surface couplé à **une diminution de la concentration en oxygène dissous** en profondeur.
- Contrairement à l'océan Proto-Téthys, **les dépôts de carbone organique dans l'océan Panthalassa diminuent en profondeur** consécutivement à l'augmentation de la teneur en oxygène dissous dans cet océan.
- Ces résultats mettent également en évidence une **rétroaction de l'oxygène** liée à l'intensification des dépôts de carbone organique dans l'océan Proto-Téthys.
- La diminution de la pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère mène à un changement de la chimie des eaux se traduisant par une **diminution de la production carbonatée récifale**.

5.4.4 Impact de l'isolation de l'Océan Proto-Téthys

L'impact de l'isolation de l'Océan Proto-Téthys a été modélisé en diminuant la valeur des flux d'eaux entre les océans Proto-Téthys et Panthalassa (entre les réservoirs 1 et 2, ainsi qu'entre les réservoirs 4 et 5). De la même manière que pour le flux clastique, il se présente deux façons de réduire cette communication. Une fermeture instantanée et une fermeture progressive (linéaire) ont été testées (cf. Figure 5.13).

Simulation de référence

Pour modéliser ce processus, les flux d'eau (W_{mix}) entre les réservoirs de surface ainsi qu'entre les réservoirs thermocline des océans Proto-Téthys et Panthalassa ont été réduits linéairement de 15 Sv à 1 Sv sur 2Ma dans la simulation de référence présentées sur la figure 5.14.

Evolution du système en réponse à l'isolation de l'océan Proto-Téthys

L'isolation progressive de l'océan Proto-Téthys a pour conséquence un appauvrissement des concentrations en oxygène dissous dans la thermocline et dans le réservoir profond. En revanche, les réservoirs océaniques de l'océan Panthalassa voient leur concentration en oxygène augmenter. Cette évolution est la conséquence de l'augmentation de la pression partielle en oxygène dans l'atmosphère en réponse à l'intensification du stockage de carbone organique. Comme pour la simulation précédente, ces dépôts s'intensifient dans l'océan Proto-Téthys et diminuent dans l'océan Panthalassa. Ils deviennent même très

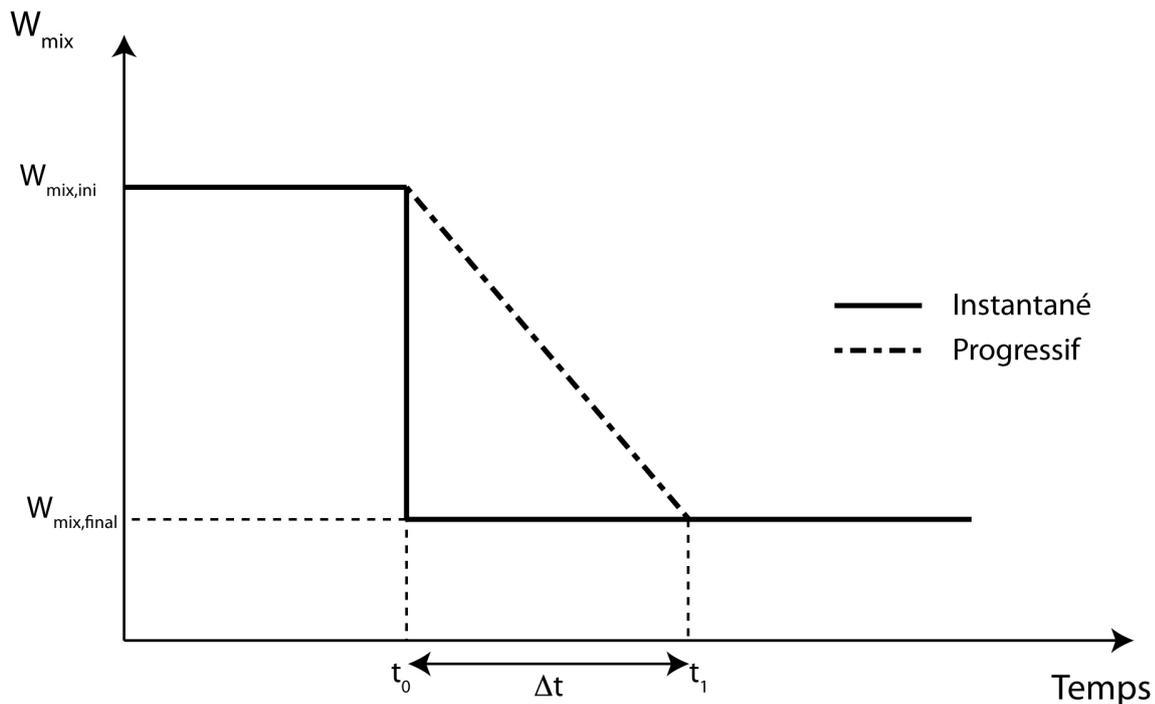


FIGURE 5.13 – Représentation schématique de l'évolution du flux d'eau (w_{mix}) en relation avec une isolation de l'océan Proto-Téthys.

importants dans le réservoir océanique profond de l'océan Proto-Téthys et sont caractérisés par deux épisodes d'intensification séparés par une légère diminution. Cette évolution est également bien visible dans le réservoir thermocline de Proto-Téthys (cf. Figure 5.15).

En revanche, le flux de dépôt de carbone organique dans le réservoir de surface de l'océan Proto-Téthys diminue en réponse à une diminution de la productivité. Ce phénomène s'explique par une diminution des apports en phosphore consécutive à l'isolation (le flux de phosphore provenant de l'océan Panthalassa se réduit). De plus, les dépôts de carbone augmentant, la pression partielle en CO_2 dans l'atmosphère diminue entraînant un refroidissement. Par conséquent, les apports en phosphore issus de l'altération continentale dans l'océan Proto-Téthys diminuent.

L'évolution du système dans cette simulation est essentiellement gouvernée par l'appauvrissement en oxygène dans les réservoirs thermocline et profond de l'océan Proto-Téthys. Comme cet océan est stratifié, les eaux profondes vont rapidement voir leur concentration en oxygène dissous diminuer permettant ainsi un stockage de carbone organique plus important.

L'appauvrissement en oxygène a également pour conséquence d'augmenter les dépôts de carbone organique mais également d'enfouir moins de phosphore (Van Cappellen et Ingall, 1996) constituant une rétroaction négative sur l'appauvrissement en phosphore de

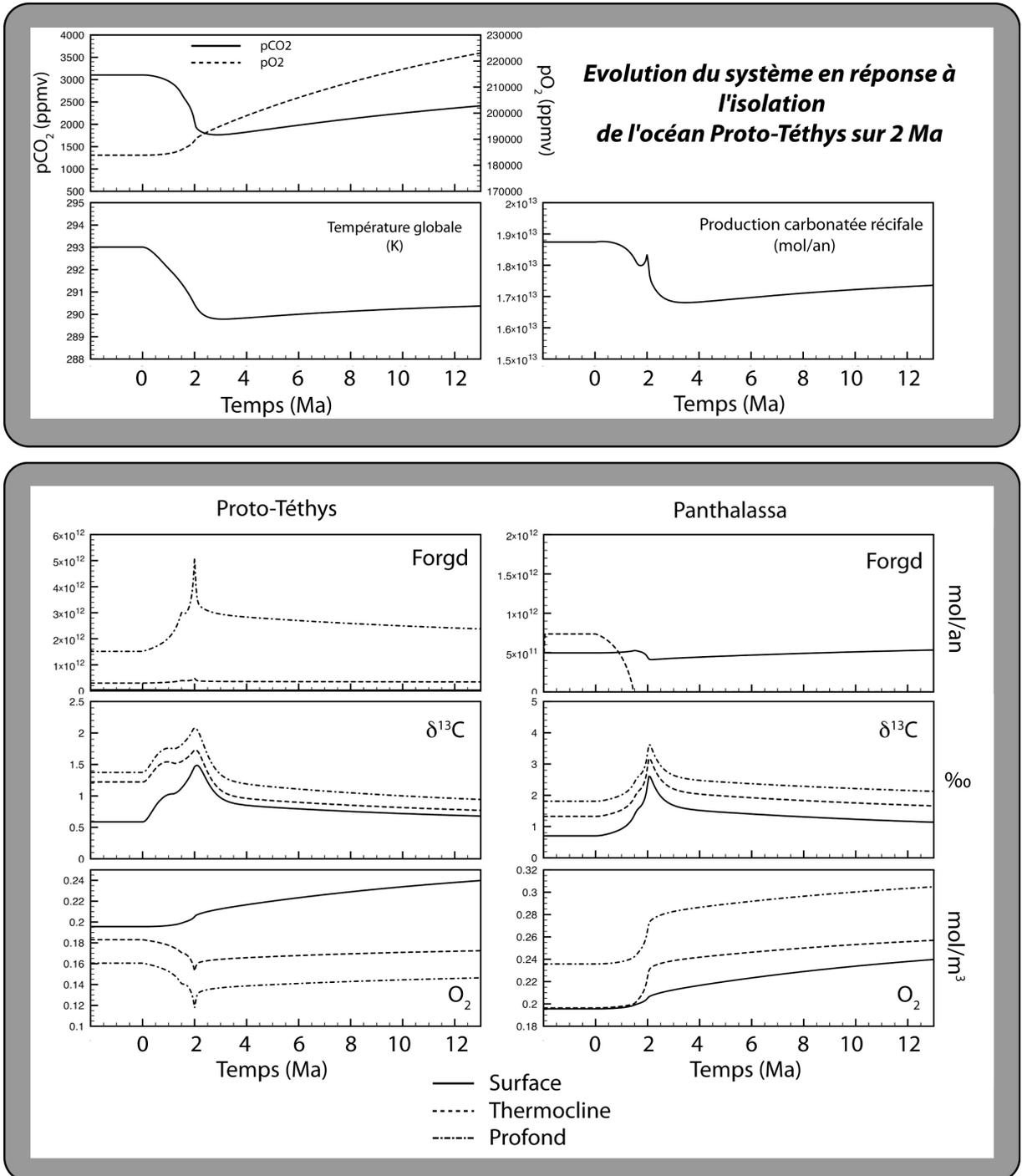


FIGURE 5.14 – Modélisation de l'isolation progressive de l'océan Proto-Téthys. Forgd : enfouissement de carbone organique.

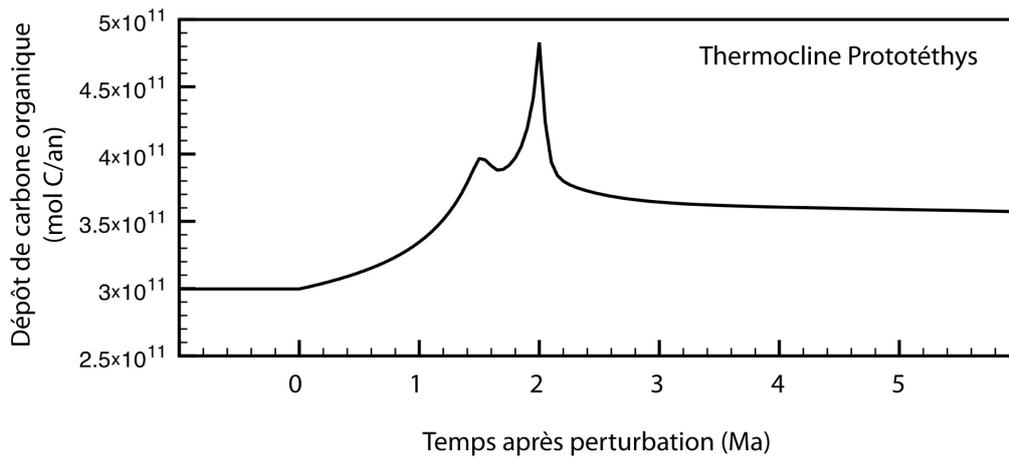


FIGURE 5.15 – Evolution de l'enfouissement de carbone organique dans le réservoir thermocline de l'océan Proto-Téthys en fonction du temps en réponse à une isolation sur 2 millions d'années.

l'océan Proto-Téthys (consécutivement à son isolation et au refroidissement). La productivité exportée de cet océan tend à diminuer malgré cette rétroaction (cf. Figure 5.16).

La réponse du système à l'isolation de l'océan Proto-Téthys peut être récapitulé suivant le schéma présenté sur la figure 5.17.

Comme pour l'érosion mécanique, le modèle semble également réagir correctement à une isolation de l'océan Proto-Téthys. Une fois encore, la réponse du système est différente dans les deux océans, le stockage de carbone s'effectue dans l'océan Proto-Téthys alors que l'océan Panthalassa enregistre une diminution de ce stockage. Notons que cet intensification de l'enfouissement de carbone organique s'exprime par deux "épisodes" d'intensification et que ceux-ci sont séparés d'à peine un demi million d'années. Ceci s'explique par la rétroaction de l'oxygène sur le cycle du carbone qui tend à réoxygéner l'océan Proto-Téthys à partir d'un seuil difficile à déterminer. Lorsque l'isolation est maximale (à partir de 2 Ma après la perturbation), les dépôts de carbone organique diminuent en réponse à une augmentation de la concentration en oxygène mais également à une diminution de la productivité. Après la perturbation, le stockage reste toutefois plus fort.

Evolution du $\delta^{13}\text{C}$ de l'océan

L'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ du réservoir de surface de l'océan Proto-Téthys évolue selon 3 phases (cf. Figure 5.18). Ces phases sont principalement liées aux variations des dépôts de carbone organique dans les réservoirs océaniques, la phase 2 étant liée à la rétroaction de l'oxygène qui tend à diminuer les dépôts de carbone organique dans l'océan Panthalassa mais aussi

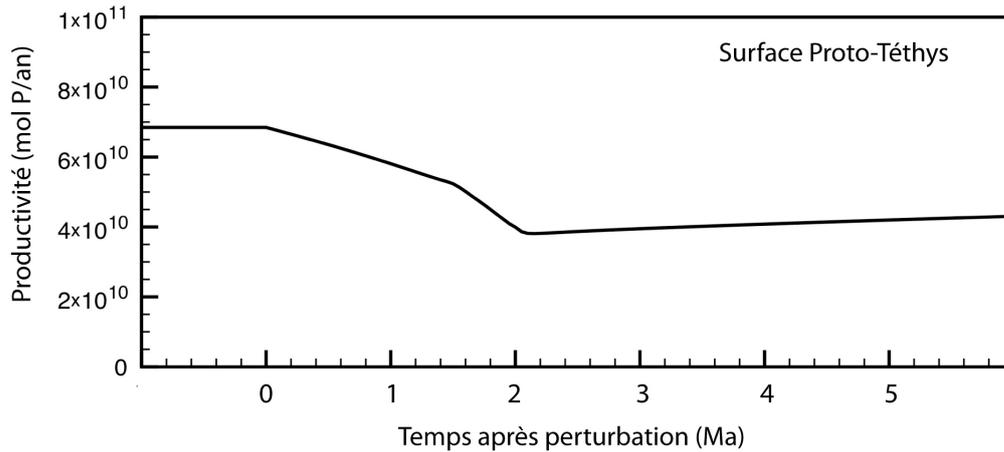


FIGURE 5.16 – Evolution de la productivité exportée dans l'océan Proto-Téthys au niveau du réservoir de surface.

dans l'océan Proto-Téthys.

Réponse climatique

Le stockage de carbone organique est intensifié pendant l'isolation de l'océan Proto-Téthys, ce qui entraîne une diminution de la concentration en CO_2 dans l'atmosphère jusque 1765 ppmv. Cette diminution conduit à un refroidissement de 2,3°C jusqu'à une température moyenne annuelle globale de 290,7 K (17,5°C).

Production carbonatée récifale

La production récifale diminue au cours du refroidissement. Toutefois, une faible excursion est visible vers la fin du processus d'isolation (2 Ma, Figure 5.14).

Impact du temps nécessaire à l'isolation de l'océan Proto-Téthys

Comme pour l'érosion mécanique sur les continents, il est difficile d'estimer précisément le temps mis pour isoler l'océan Proto-Téthys. Par conséquent, deux simulations supplémentaires ont été réalisées : une simulant une isolation instantanée et une autre simulant une isolation sur 3 millions d'années. Ces simulations sont présentées sur la figure 5.19. Seules les évolutions du $\delta^{13}C$ de l'océan Proto-Téthys de surface et la pression partielle de CO_2 ont été représentées.

Deux points ressortent de ces tests quant à l'évolution du $\delta^{13}C$ de l'océan :

1. La largeur moyenne des pics n'excède pas le million d'années.
2. On observe deux excursions du $\delta^{13}C$, hormis pour l'augmentation instantanée.

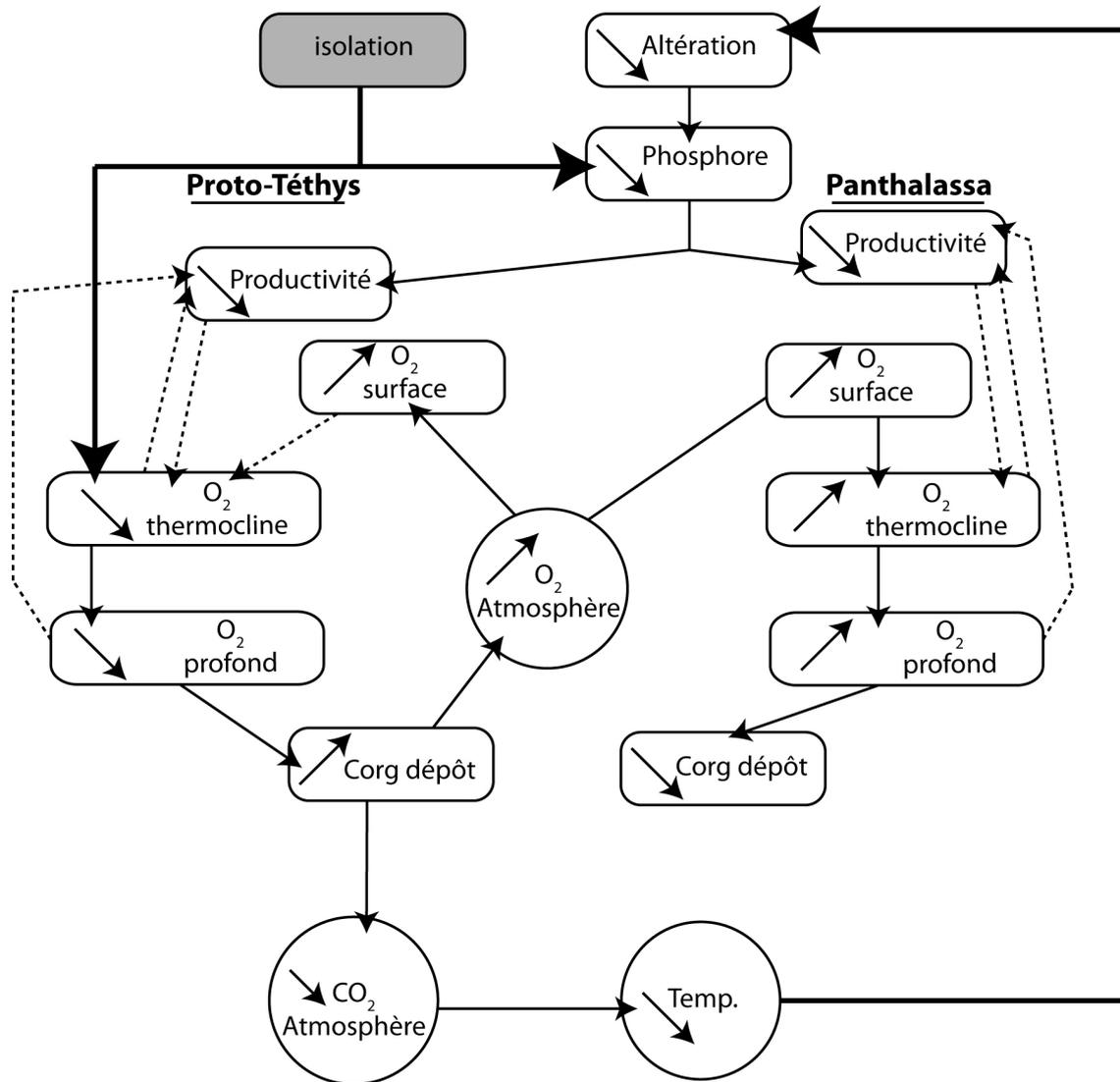


FIGURE 5.17 – Schéma explicatif de la réponse du modèle à l'isolation de l'océan Proto-Téthys. Les flèches en tiretées représentent les rétroactions.

Points à retenir

Ces simulations montrent que :

- L'isolation de l'océan Proto-Téthys conduit à une **augmentation du stockage de carbone organique** dans ce même océan en réponse à une anoxie des eaux profondes.
- Contrairement à l'océan Proto-Téthys, **l'océan Panthalassa n'enregistre pas d'augmentation du stockage de carbone organique** car la concentration en oxygène dissous dans cet océan tend à augmenter.
- **La productivité en surface dans l'océan Proto-Téthys diminue** pendant le processus d'isolation.

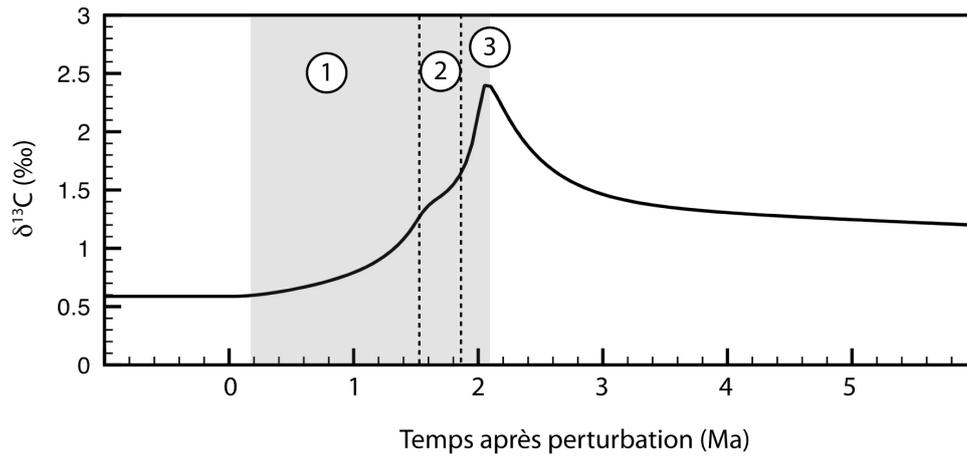


FIGURE 5.18 – Evolution du $\delta^{13}C$ du réservoir de surface de l’océan Proto-Téthys en fonction du temps. 3 phases sont visibles au cours de l’excursion.

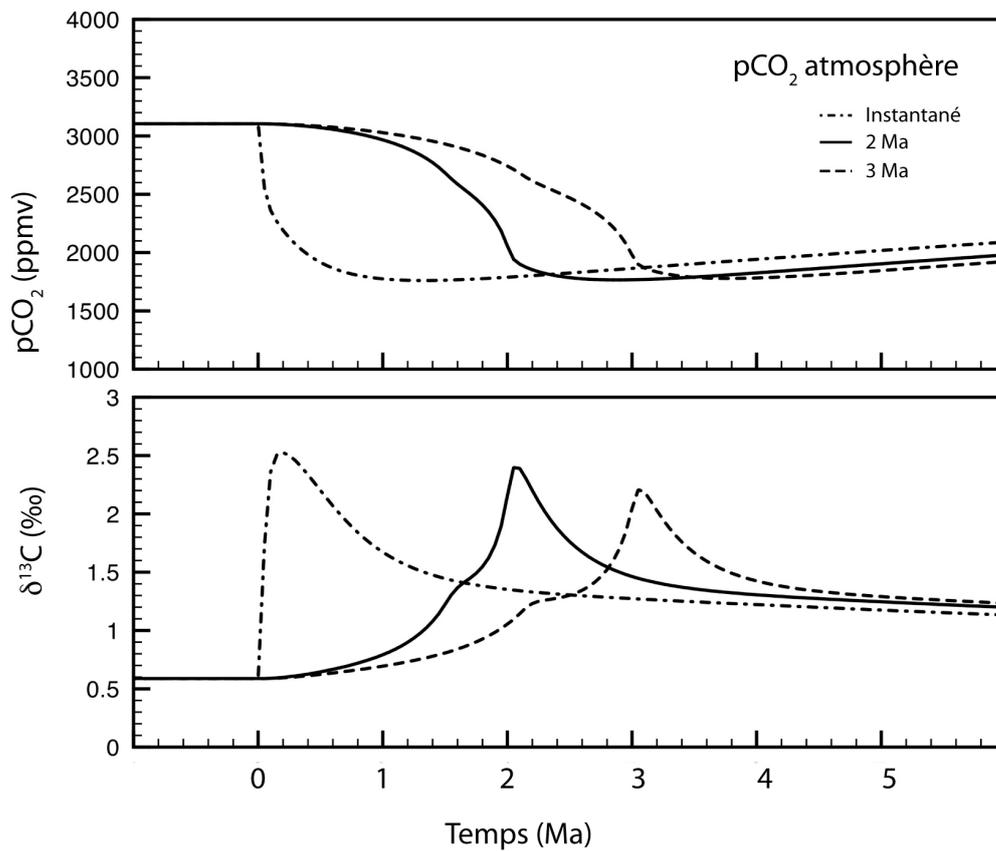


FIGURE 5.19 – Influence du temps nécessaire à l’isolation de l’océan Proto-Téthys. Des isolations instantanée et sur 3 millions d’années ont été testées en plus de la simulation de référence (2 Ma).

5.4.5 Impact du couplage de l'intensification de l'érosion mécanique et de l'isolation de l'océan Proto-Téthys

Nous avons mis en évidence précédemment que l'intensification de l'érosion mécanique relative à l'orogénèse Eovarisque ainsi que l'isolation de l'océan Proto-Téthys conduisent tous deux à un stockage accru de carbone organique dans l'océan Proto-Téthys associé à des phénomènes d'anoxie dans les réservoirs thermocline et profond de ce même océan. De plus, nous avons mis en évidence que l'intensification de l'érosion mécanique, contrairement à l'isolation de l'océan Proto-Téthys, entraîne dans les premiers temps une augmentation de la productivité de surface.

Nous allons maintenant tester le couplage de ces deux processus mais il est nécessaire de déterminer plusieurs paramètres. Le premier concerne le début des perturbations (t_0), c'est-à-dire, le temps à partir duquel commencent l'isolation de l'océan Proto-Téthys et l'intensification de l'érosion mécanique sur les continents. Deux possibilités apparaissent :

- Les deux événements sont synchrones.
- Les initiations de ces deux événements sont décalées dans le temps.

Le second paramètre concerne le temps d'augmentation ou d'isolation (Δt). Par exemple, l'érosion mécanique peut être augmentée sur 1 million d'années alors que l'isolation peut être plus lente et se mettre en place pendant 3 millions d'années.

Par conséquent, un grand nombre de simulations peuvent être réalisées en considérant les différentes combinaisons possibles. Pour des raisons de temps, 4 simulations ont été réalisées.

Puisqu'il est impossible de contraindre précisément la chronologie de ces événements, deux premières simulations vont considérer deux événements synchrones avec des temps de mise en place similaires (2 Ma et 3 Ma). Une troisième simulation proposera un scénario plus complexe décrivant une isolation de l'océan Proto-Téthys en 3 Ma et une intensification de l'érosion mécanique sur 1 Ma les deux processus débutant en même temps. La dernière simulation reprend les mêmes paramètres que la troisième mis à part le fait que l'intensification de l'érosion mécanique débutera 1 million d'années après le début de l'isolation de l'océan Proto-Téthys.

Mécanismes synchrones se mettant en place sur une même période de temps (t_0 et Δt identiques)

Deux simulations ont été réalisées, considérant une isolation et une augmentation de l'érosion mécanique synchrones. Les temps de mise en place des deux processus sont de 2 Ma

pour la première et 3 Ma pour la seconde. Seule la première simulation (2Ma) sera présentée en détail. Rappelons que l'intensification de l'érosion mécanique est limitée à une zone comprise entre les latitudes 30°N et 30°S et que le phosphore libéré par cette altération se déverse dans l'océan Proto-Téthys.

La figure 5.21 montre l'évolution de différents paramètres en fonction de l'isolation et de l'augmentation de l'érosion mécanique. Ces deux processus se mettent en place sur deux millions d'années (la chronologie est rappelée sur la figure 5.20).

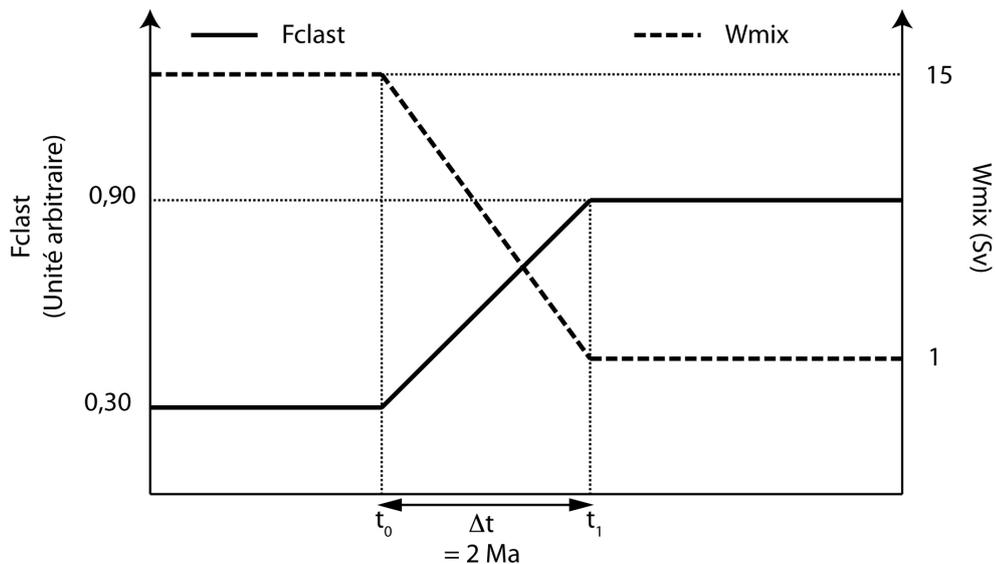


FIGURE 5.20 – Graphique schématisant la chronologie de l'isolation et de l'érosion mécanique en fonction du temps. Fclast : Flux clastique, Wmix = Flux d'eau entre les réservoirs de surface et thermocline des océans Proto-Téthys et Panthalassa.

Les variations du flux de dépôt de carbone organique, du $\delta^{13}C$ océanique et de l'oxygène dissous semblent similaires à celles obtenues lors de la simulation de l'isolation de l'océan Proto-Téthys en 2 millions d'années. En revanche les amplitudes sont beaucoup plus importantes. Ceci s'explique par un apport de phosphore accru, soutenu par l'altération continentale couplée à l'érosion mécanique sur le continent.

Le dépôt de carbone organique dans l'océan Proto-Téthys au niveau de la thermocline et de l'océan profond est marqué par deux pics contrôlés par l'interaction entre productivité en surface et diminution de l'oxygène dissous dans ces mêmes réservoirs.

Une mise en place plus longue entraîne un étalement dans le temps des perturbations (cf. Figure 5.22).

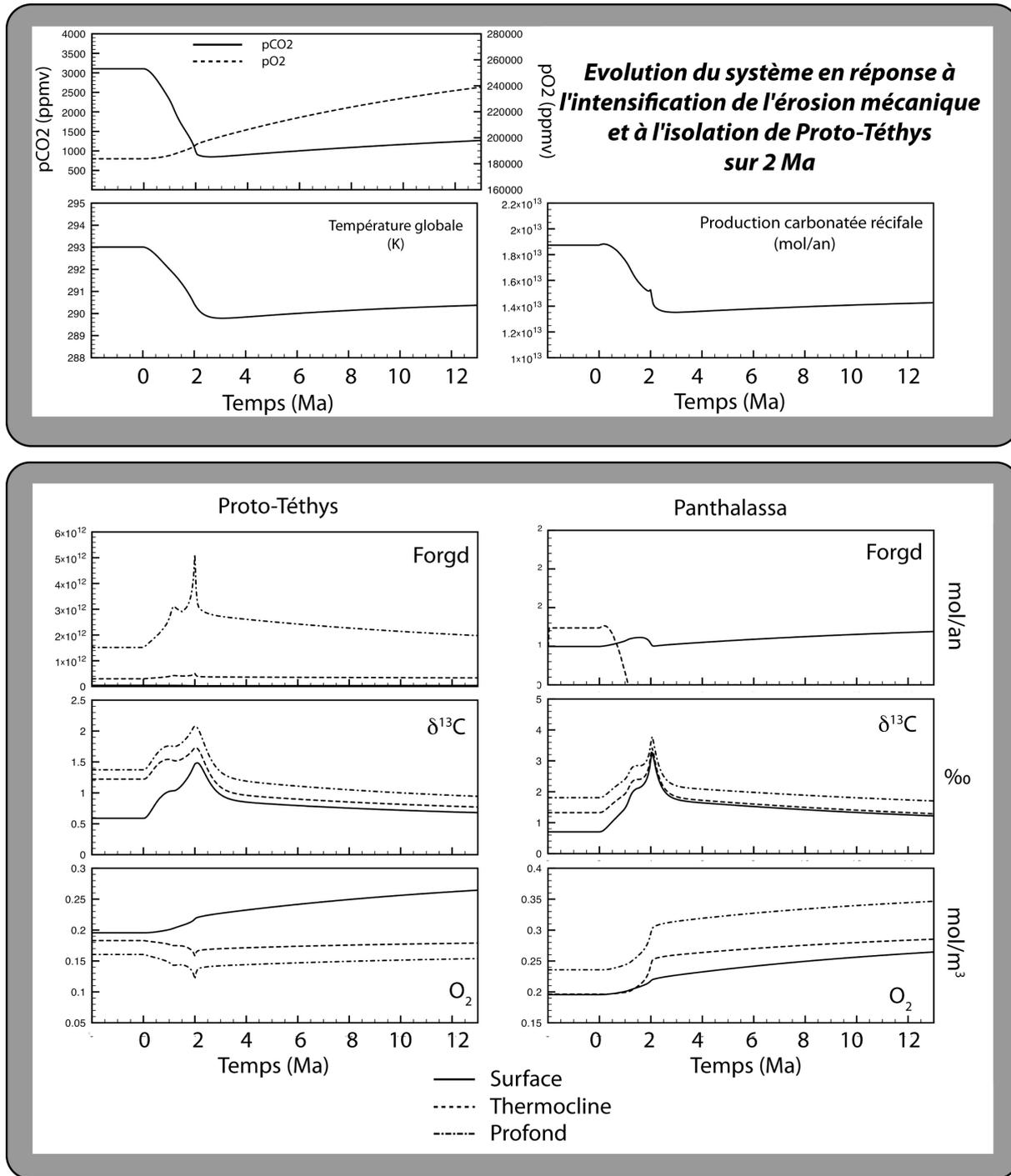


FIGURE 5.21 – Modélisation de l'isolation progressive de l'océan Proto-Téthys couplée à l'intensification de l'érosion mécanique sur les continents et localisée entre 30°N et 30°S. Les deux perturbations étant synchrones.

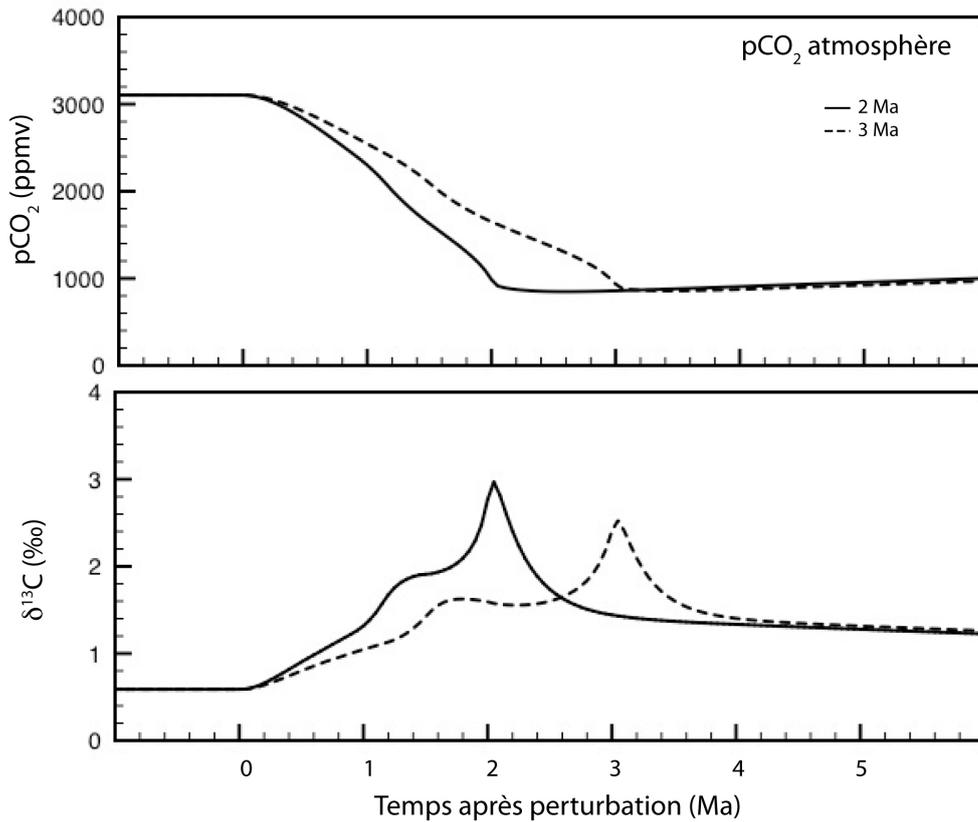


FIGURE 5.22 – Impact de la durée de mise en place (2 Ma et 3 Ma) d'une intensification de l'érosion mécanique synchronisée avec une isolation de l'océan Proto-Téthys.

Mécanismes synchrones se mettant en place sur des périodes de temps différentes (t_0 identiques et Δt différents)

Consécutivement aux diverses simulations réalisées précédemment, un scénario a été proposé prenant en considération les deux processus géologiques (isolation et érosion) mis en évidence comme des événements perturbateurs du cycle du carbone.

La figure 5.24 présente les évolutions de différents paramètres consécutives à la perturbation engendrée par le scénario décrit ci-dessus.

Ce scénario entraîne deux épisodes de stockage de carbone organique dans l'océan Proto-Téthys. Le premier enregistre son maximum environ 1,2 millions d'années après le début de l'isolation (donc 0,2 Ma après le début de l'intensification de l'érosion mécanique). Le deuxième épisode se produit 3 millions d'années après le début de l'isolation. Ces deux épisodes correspondent à des excursions positives du $\delta^{13}\text{C}$ ainsi qu'à un appauvrissement en oxygène dissous dans les réservoirs thermocline et profond de l'océan Proto-Téthys. Il est à noter que la disoxie est plus fortement marquée lors du deuxième épisode de stockage de carbone organique. La figure 5.25 présente l'évolution de la pro-

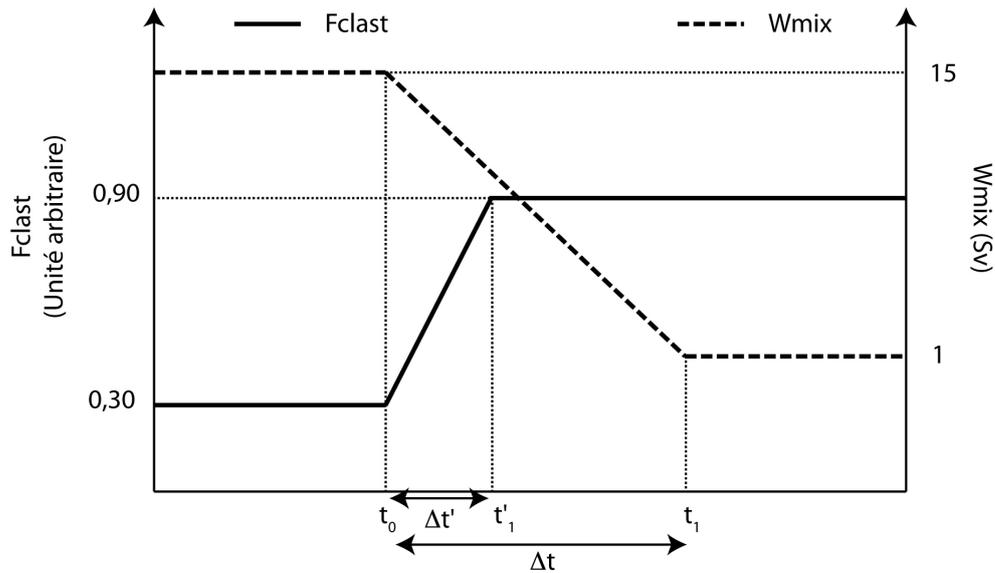


FIGURE 5.23 – Représentation schématique de l'évolution du flux clastique (F_{clast}) et des flux d'eaux (W_{mix}) entre les réservoirs de surface et thermocline des océans Proto-Téthys et Panthalassa en rapport avec la simulation d'une intensification de l'érosion mécanique sur 1 Ma couplée à l'isolation de l'océan Proto-Téthys sur 3 Ma débutant en même temps.

ductivité de surface (en mol de phosphore par an) en parallèle à l'évolution du flux de stockage de carbone organique (en mol de carbone par an). Cette figure met en évidence une différence dans les processus à l'origine des deux épisodes d'enfouissement de carbone organique. En effet, le premier s'accompagne d'une hausse de la productivité de surface alors que le deuxième événement se caractérise par un minimum de productivité mais en parallèle, à un minimum d'oxygénation des eaux profondes.

Ces deux épisodes ne sont pas sans rappeler les deux événements Kellwasser. De plus, les conditions de dépôt mises en évidence par le modèle supportent les conclusions de Tribovillard *et al.* (2004) et Riquier *et al.* (2006) quant à la formation de ces événements Kellwasser.

Mécanismes décalés se mettant en place sur des périodes de temps différentes (t_0 et Δt différents)

Une dernière simulation a été réalisée dans le but d'étudier l'impact d'un décalage dans le temps de l'initiation de ces deux processus. Dans un premier temps, l'isolation de l'océan Proto-Téthys débute et atteint son maximum après 3 millions d'années, puis 1 million d'années après le début de l'isolation, l'érosion continentale s'intensifie et devient maximale après 1 million d'année. La figure 5.26 récapitule la chronologie de ces événements.

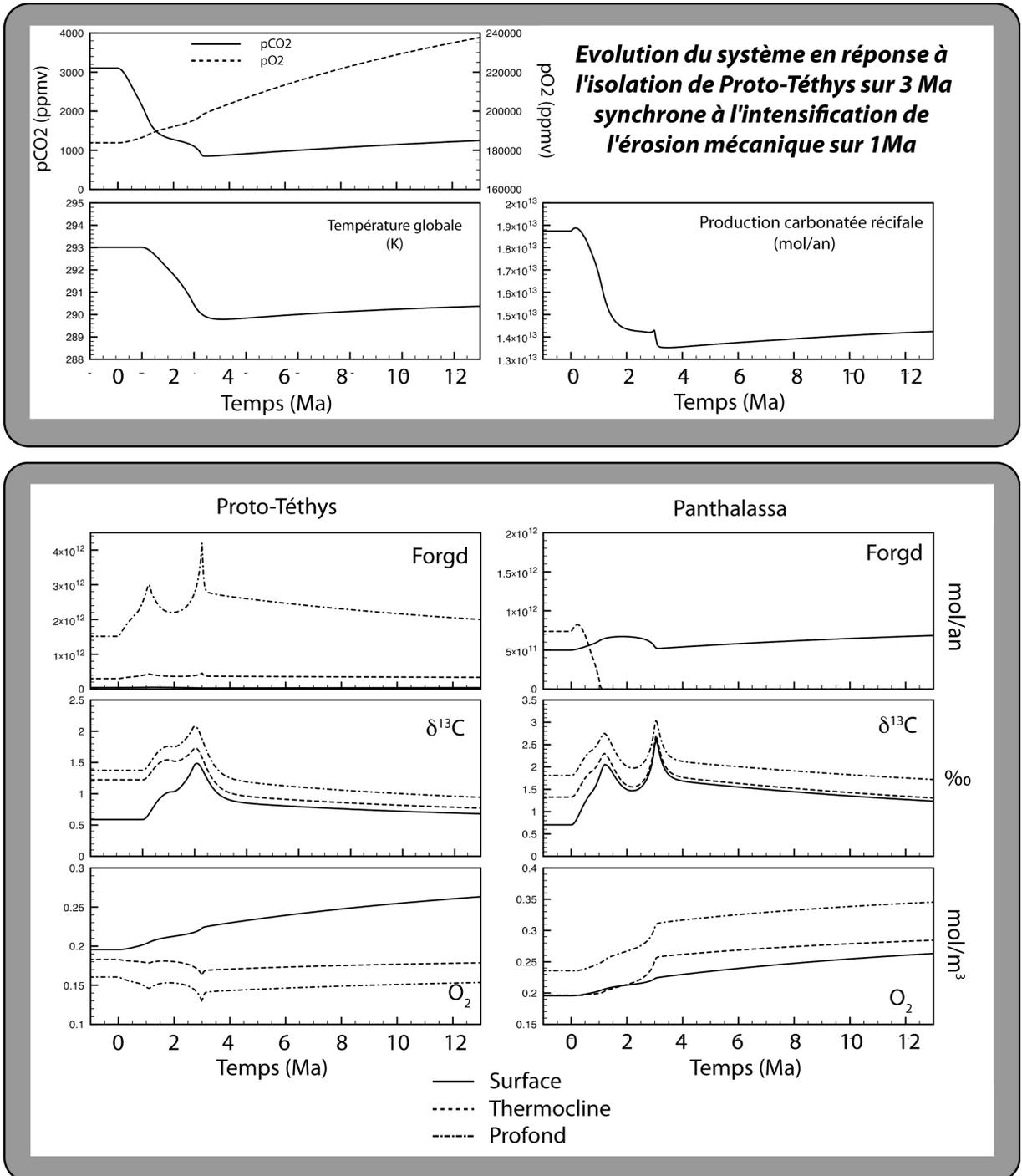


FIGURE 5.24 – Modélisation de l'isolation progressive de l'océan Proto-Téthys sur 3 Ma synchrones avec une intensification de l'érosion mécanique sur les continents sur 1 Ma.

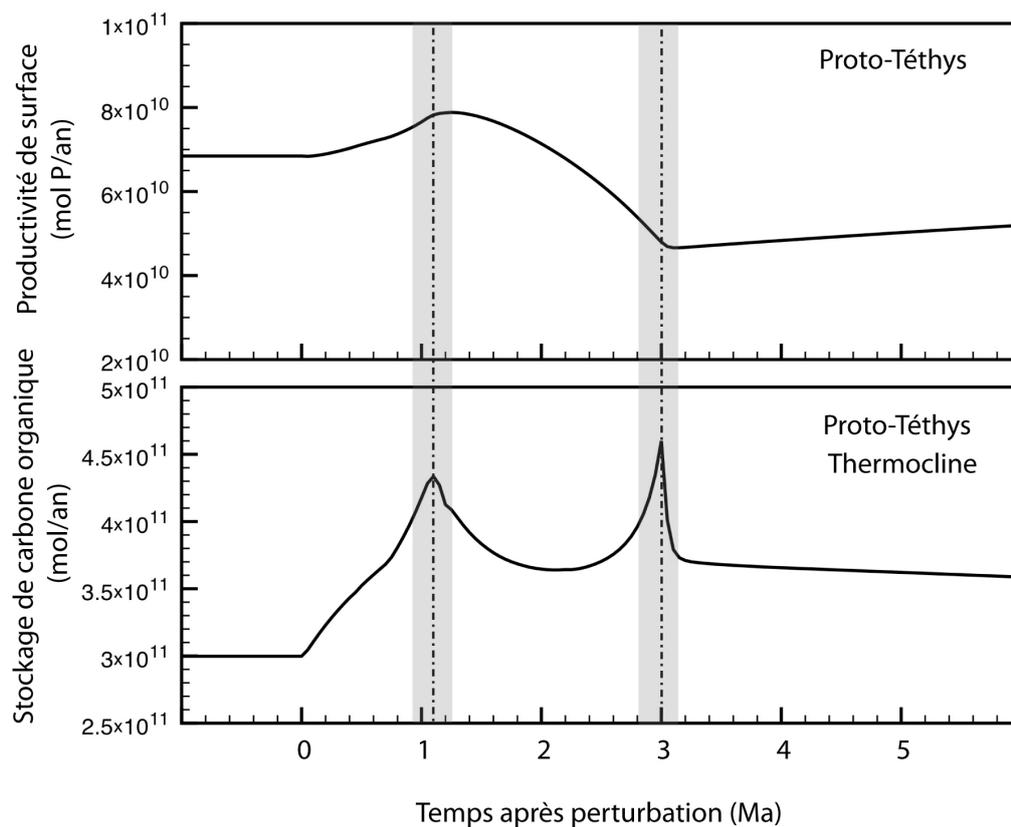


FIGURE 5.25 – Evolution de la productivité de surface et du flux de stockage de carbone organique dans la thermocline de l'océan Proto-Téthys.

La figure 5.27 présente les évolutions de différents paramètres en fonction de la perturbation décrite ci-dessus. Les paramètres (oxygène, stockage de carbone organique, $\delta^{13}C$...) évoluent de la même manière que dans la simulation précédente. En revanche, une différence est visible dans la chronologie des événements. La figure 5.28 montre les évolutions du $\delta^{13}C$ de l'océan Proto-Téthys de surface ainsi que le stockage de carbone dans la thermocline de ce même océan pour une isolation et une intensification de l'érosion mécanique synchrones ou décalées de 1 million d'années.

Pour un décalage de 1 million d'années (c'est-à-dire lorsque l'intensification de l'érosion mécanique débute 1 million d'années après l'initiation de l'isolation de l'océan Proto-Téthys), le premier épisode de stockage est décalé d'un peu moins d'un million d'années par rapport à la simulation considérant des processus synchrones.

Points à retenir

Ces simulations montrent que :

- L'intensification de l'érosion sur les continents couplée à l'isolation de l'océan Proto-Téthys sur des intervalle de temps différents conduisent à la mise en place de **deux épisodes de stockage de carbone organique**.

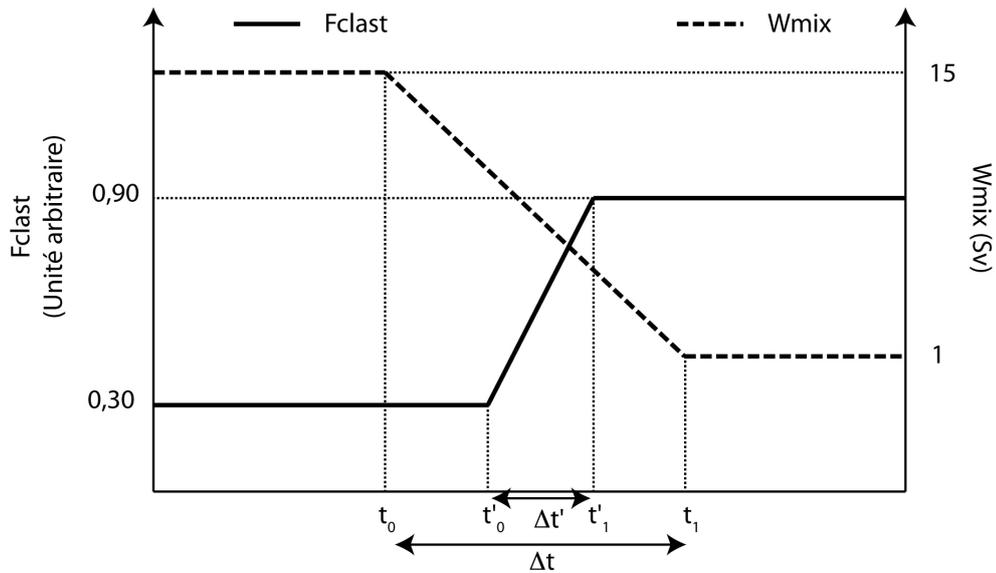


FIGURE 5.26 – Représentation schématique de l'évolution du flux clastique (F_{clast}) et des flux d'eaux (W_{mix}) entre les réservoirs de surface et thermocline des océans Proto-Téthys et Panthalassa en rapport avec la simulation d'une intensification de l'érosion mécanique sur 1 Ma couplée à l'isolation de l'océan Proto-Téthys. L'intensification de l'érosion débute 1 Ma après l'initiation de l'isolation de l'océan Proto-Téthys.

- Le premier épisode correspond à une **augmentation de la productivité** de surface couplée à une anoxie des eaux en profondeur (effet de l'intensification de l'érosion mécanique).
- Le second épisode correspond à **un maximum d'anoxie en profondeur** (effet de l'isolation de l'océan Proto-Téthys).
- La **productivité** en surface pendant le deuxième épisode est plus faible qu'avant la perturbation.
- **L'intervalle de temps** entre l'initiation de chaque processus va influencer la durée séparant les deux épisodes de stockage de carbone organique.

5.5 Conclusion partielle

Les simulations effectuées pour tester l'impact orogénique sur le cycle du carbone à la limite F-F montrent que :

- **l'intensification de l'érosion continentale** localisées entre les latitudes 30°N et 30°S entraîne une intensification du stockage de carbone organique dans l'océan Proto-Téthys.

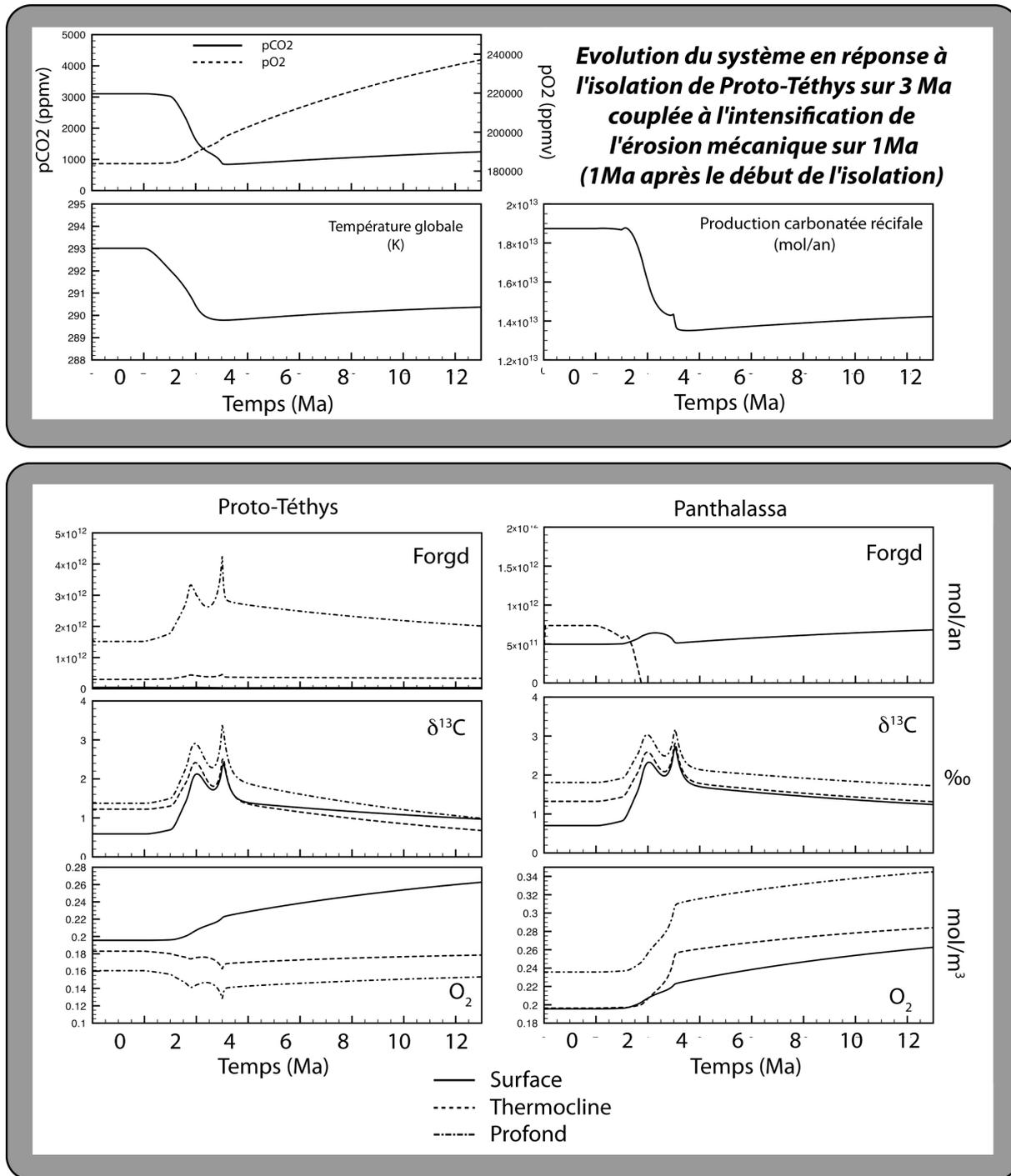


FIGURE 5.27 – Modélisation de l'isolation progressive de l'océan Proto-Téthys sur 3 Ma couplée à une intensification de l'érosion mécanique sur 1 Ma débutant 1 Ma après l'initiation de l'isolation.

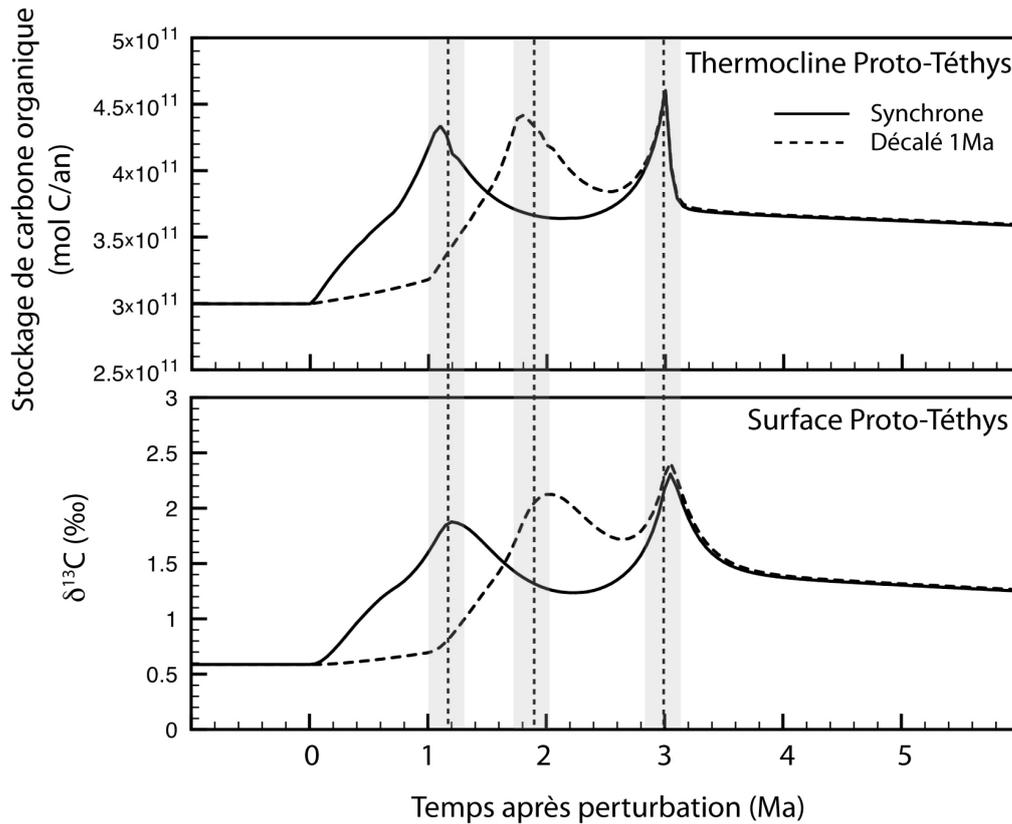


FIGURE 5.28 – Courbes d'évolution du stockage de carbone organique dans la thermocline et du $\delta^{13}\text{C}$ de surface de l'océan Proto-Téthys pour des perturbations synchrones ou décalées dans le temps de 1 million d'années.

- **L'isolation de l'océan Proto-Téthys** mène également à une intensification du stockage de carbone dans cet océan.
- **Le couplage de ces deux processus**, s'ils n'évoluent pas à la même vitesse entraîne la formation de deux épisodes de stockage de carbone organique.
- **L'intervalle de temps** entre l'initiation de chaque processus va influencer la durée séparant les deux épisodes de stockage de carbone organique.
- Lors de ces perturbations, **l'océan Panthalassa** n'enregistre aucune intensification du stockage de carbone organique. Ces dépôts ont même tendance à devenir inexistants dans les réservoirs profonds.

En plus de ces observations, nous avons mis en évidence que la perturbation du cycle du carbone n'a lieu que pendant la phase transitoire d'intensification ou d'isolation. C'est-à-dire que dès que le forçage atteint sa valeur finale, le système retrouve rapidement un équilibre. Le développement d'une orogénèse, qui est un phénomène long (potentiellement plusieurs dizaines de millions d'années) peut ainsi conduire à une phase de perturbation

du cycle du carbone limitées dans le temps (quelques millions d'années).

Ce scénario couplant l'intensification de l'érosion mécanique et isolation de l'océan Proto-Téthys mène à une diminution de la pression partielle de CO_2 de 3000 à 1000 ppmv ce qui concorde avec l'estimation faite par Royer *et al.* (2004) sur cette période. Cette baisse entraîne, d'après le modèle, une diminution de la température moyenne annuelle globale d'environ 5 à 6°C qui est en accord avec l'estimation de Joachimski *et al.* (2002). On peut noter que les excursions du $\delta^{13}C$ consécutives aux épisodes de stockage de carbone sont de l'ordre de 1,5 à 2‰ ce qui est sensiblement inférieur à l'amplitude moyenne des excursions mesurées sur les différentes coupes.

Ces résultats ne nous permettent pas de conclure quant à la mise en place d'une glaciation au début du Famennien. En revanche, les scénarii couplant intensification de l'érosion mécanique et isolation de l'océan Proto-Téthys aboutissent à une température moyenne annuelle globale d'environ 287K. Cette température correspond sensiblement à la température moyenne annuelle globale actuelle représentative d'un climat de type "icehouse" favorisant la mise en place de glace sur les pôles. La modélisation climatique à l'aide d'un GCM pourrait nous apporter des réponses.

Ces travaux ne mettent pas en évidence de stockage de carbone accru au niveau des marges de l'océan Panthalassa. Or peu de coupes panthalassiennes présentant la limite F-F sont décrites dans la littérature. Il semblerait tout de même que les affleurements connus ne présentent pas de niveaux riches en carbone organique, ce qui tendrait à valider notre scénario.

La diminution de la pression partielle en CO_2 dans l'atmosphère mène à une diminution de la production carbonatée récifale (lié à un changement de degré de saturation vis-à-vis de l'aragonite). Ceci semble concordant avec la variation de la densité squelettique des stromatoporoïdés au cours du Paléozoïque inférieur (cf. Figure 5.29).

D'autres tests de sensibilité seraient nécessaires pour contraindre au mieux le scénario. Ils pourraient porter sur l'intensité des communications océaniques entre les réservoirs de l'océan Proto-Téthys, ou sur la valeur maximale du flux clastique atteint pendant l'intensification. Un modèle climatique de type GCM pourrait également permettre de contraindre le ruissellement (même s'il est difficile de fournir une carte de paléorelief).

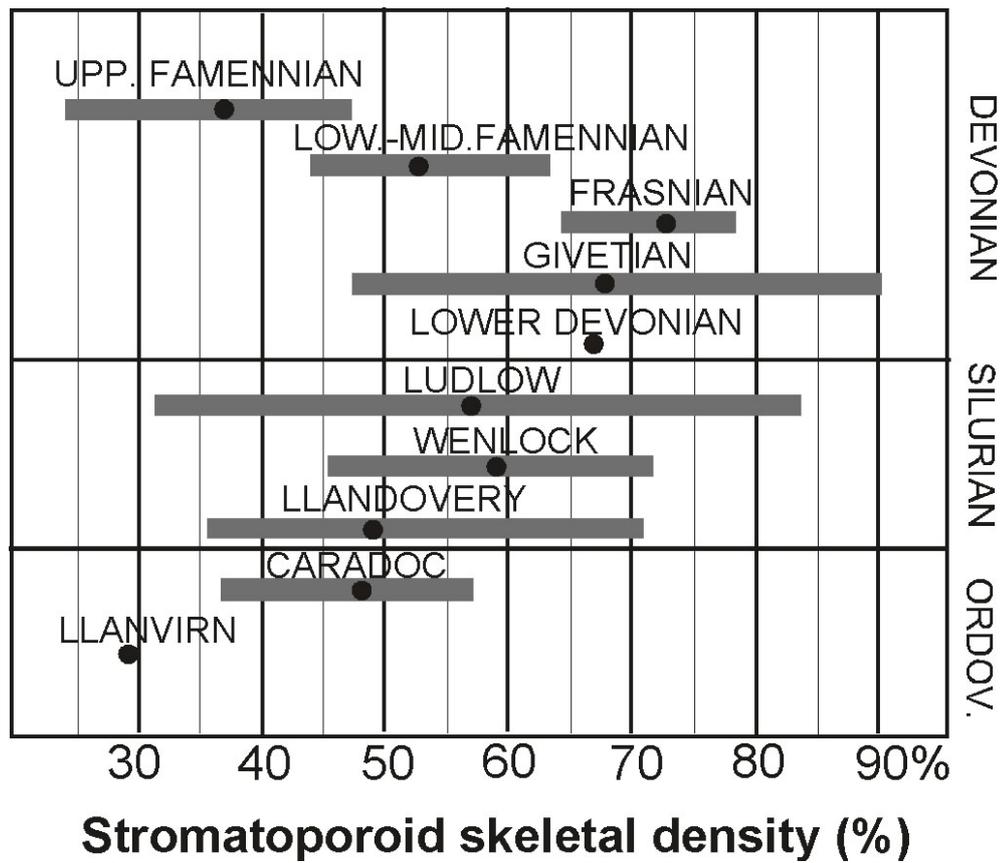


FIGURE 5.29 – Evolution de la densité squelettique des stromatoporoidés au cours du Paléozoïque inférieur d'après Mistiaen (1994) dans Averbuch *et al.* (2005).

Troisième partie
Conclusion générale

Chapitre 6

Conclusions

Les travaux scientifiques réalisés au cours de cette thèse se sont concentrés sur deux aspects principaux :

- D'une part, la conception et amélioration du modèle numérique du cycle du carbone. Parmi les principales évolutions apportées au modèle, on notera (1) le couplage au cycle de l'oxygène permettant de modéliser un stockage de carbone organique suite à un appauvrissement en oxygène dans la colonne d'eau et (2) la régionalisation de l'érosion mécanique permettant de simuler une orogénèse.
- D'autre part, l'application de ce modèle à différentes périodes du Phanérozoïque caractérisées par une perturbation du cycle du carbone (de l'ordre du million d'années ou de quelques millions d'années).

Cette conclusion reprendra dans une première partie, les innovations apportées au modèle numérique, puis dans une deuxième partie, les résultats scientifiques obtenus à l'aide de ce modèle.

6.1 Conclusion - Aspect modélisation

Une grande partie du travail relatif à ce sujet de thèse a été de **maîtriser l'outil** "modèle numérique" nécessitant des connaissances générales en chimie, physique, mathématiques et évidemment géologie et climatologie mais également la maîtrise de la programmation informatique en **Fortran 77** (Le modèle se présente sous forme de code numérique de plus de 4500 lignes sans interface graphique).

6.1.1 Un modèle efficace

3 versions (une version pour chaque période étudiée) ont été utilisées, la dernière étant la version la plus complète couplant le cycle de l'oxygène. Cette version, bien que très

simple dans sa conception est novatrice puisqu'elle permet de recréer des **événements anoxiques** et de modéliser une **érosion continentale régionalisée** au cours du Dévonien terminal.

Le **temps de simulation** reste court par rapport à des modèles plus complexes, ce qui lui permet d'être exécuté sur n'importe quel ordinateur équipé d'un compilateur Fortran.

Le modèle peut-être appliqué à **toute période du Phanérozoïque** et pourrait également être testé en prédiction de l'évolution du climat futur.

6.1.2 Un modèle perfectible

Bien-entendu, ce modèle peut-être perfectionné en ajoutant par exemple un module de **dépôt sédimentaire** ou d'autres éléments comme **l'azote, le soufre ou le fer**. Bien qu'il ne fut pas présenté dans ce mémoire, le modèle comprend un cycle du strontium dont la conception nécessite d'être revue.

Le ruissellement dans chaque bande de latitude est calculé de manière très simple dans le modèle selon l'équation proposée par François et Walker (1992). Une évolution envisageable serait de coupler le modèle géochimique à un modèle climatique de type EMIC ou GCM.

Dans son état actuel, le modèle ne peut être utilisé **que sur de courtes périodes de temps** (dizaine de millions d'années) puisque les réservoirs de croûte ne sont pas considérés. Une simulation sur tout le Phanérozoïque nécessiterait donc de modifier le code.

6.2 Conclusions - Aspects applications

Les travaux de modélisation effectués sur le Miocène Moyen, sur l'Ordovicien Supérieur et sur le Dévonien supérieur ont permis d'obtenir des résultats majeurs quant à la compréhension des perturbations du cycle du carbone mises en évidence au cours de ces périodes.

6.2.1 Stockage de carbone organique continental au Miocène Moyen

Les travaux sur le Miocène Moyen mettent en avant la possibilité d'une intensification du **stockage de carbone organique d'origine continental** ($1,5 \cdot 10^{18}$ molC) pour expliquer l'excursion isotopique du $\delta^{13}C$ observée dans la courbe de Zachos *et al.* (2001).

D'autre part, nous avons montré que des processus océaniques (productivité en surface vs. stockage de carbone océanique) pouvaient également permettre une telle excursion mais le nouvel état d'équilibre atteint serait en désaccord avec le contexte climatique et océanique de l'époque.

Ces travaux ont également mis en évidence un **découplage possible entre le CO_2 atmosphérique et le climat**. En effet la courbe de $\delta^{18}O$ (Zachos *et al.*, 2001) ainsi que les données continentales (Morag *et al.*, 2008) montrent un réchauffement alors que notre scénario (concordant au niveau du $\delta^{13}C$) entraîne un refroidissement.

6.2.2 Événement volcanique majeur à l'Ordovicien Supérieur

Les travaux de modélisation sur l'Ordovicien Supérieur mettent en évidence la possibilité qu'un **trapp basaltique** puisse être à l'origine du **refroidissement** brutal enregistré au cours de l'Hirnantien. Mais ceci n'est qu'une hypothèse puisque qu'aucun trapp n'a actuellement été découvert.

Cette modélisation repose sur l'hypothèse de l'existence d'un **événement de superpanaches** (remontées de matériel chaud en provenance de la proximité de la limite noyau/manteau). Cet événement est indirectement mis en évidence par l'absence d'inversion du champ magnétique terrestre (Johnson *et al.*, 1995; Pavlov et Gallet, 2005), ainsi que par d'autres preuves indirectes décrites par Barnes (2004). Cette hypothèse a été reprise par Courtillot et Olson (2007) pour expliquer la **crise de la biodiversité** mise en évidence à la fin de l'Ordovicien.

Ces travaux ont permis de **proposer une nouvelle hypothèse** quant à l'initiation du refroidissement brutal mis en évidence durant l'Hirnantien. Cette hypothèse pourrait également expliquer le **réchauffement** décrit par Fortey et Cocks (2005) qui précède la glaciation du Gondwana.

De nouveaux arguments en faveur de l'existence d'un trapp au cours de cette période permettraient de mieux contraindre cette hypothèse. D'un autre côté, de nouvelles modélisations pourraient être réalisées pour déterminer les conditions nécessaires à la mise en place d'une glaciation. En effet, d'autres périodes, et notamment la fin du Crétacé, connaissent des épisodes d'épanchements basaltiques sur les continents (dont les traces sont encore visibles) sans pour autant avoir généré une glaciation.

6.2.3 L'orogénèse Eovarisque couplé à l'isolation de l'océan Proto-Téthys

Grâce à ces travaux nous proposons **une cause unique** pouvant expliquer la mise en place de deux événements d'intensification de stockage de carbone organique. Cette cause unique est la mise en place de **l'orogénèse Eovarisque**. Les conséquences sont une intensification de l'érosion mécanique, et par conséquent, de l'altération chimique ainsi qu'une isolation de l'océan Proto-Téthys.

De façon plus précise, l'intensification de l'érosion sur 1 Ma couplée à l'isolation de l'océan Proto-Téthys sur 3 Ma, permet la mise en place de **deux épisodes de stockage de carbone organique dans l'océan Proto-Téthys**. Le premier est associé à une augmentation de la productivité, le second à un minimum d'oxygène dans les eaux de fond.

Ces résultats, en accord avec les travaux de Tribovillard *et al.* (2004) et Riquier *et al.* (2006) suggèrent un refroidissement global de l'ordre de 5 à 6°C concordant avec l'estimation de Joachimski *et al.* (2002). La pression partielle de CO_2 atteint une valeur minimale d'environ 1000 ppmv ce qui correspond également à l'estimation faite par Royer *et al.* (2004).

Nous avons également mis en évidence que la perturbation du cycle du carbone a lieu durant les phases transitoires d'intensification de l'érosion mécanique et d'isolation. Une fois la valeur finale atteinte, le système atteint un nouvel état d'équilibre avec un stockage de carbone organique et des valeurs de $\delta^{13}C$ sensiblement plus hautes par rapport à l'état pré-perturbation.

D'autres paramètres, comme les **variations du niveau marin** ou le développement des **végétaux supérieurs** sur les continents, non pris en compte dans la modélisation, pourraient avoir un effet amplificateur de ces événements.

L'ajout d'un module sédimentaire ainsi qu'un module de variation du niveau marin dans le modèle pourraient apporter des informations supplémentaires quant à la mise en place de ces événements de stockage de carbone organique.

6.3 Conclusion générale

Le modèle construit au cours de la thèse a permis d'obtenir des résultats assez nouveaux sur les processus initiateurs des différentes perturbations étudiées ; les travaux sur le Miocène ont fait l'objet d'une publication et ceux sur l'Ordovicien ont été soumis récemment

pour publication.

En particulier, nos travaux ont permis de souligner les points suivants :

- Une intensification du stockage de carbone organique d'origine continentale pourrait expliquer la perturbation du cycle du carbone mise en évidence au Miocène Moyen
- Le refroidissement brutal observé à l'Ordovicien terminal et précédé d'un réchauffement pourrait être la conséquence de la mise en place d'une province basaltique sur les continents en position équatoriale.
- L'orogénèse Eovarisque et l'isolation de l'océan Proto-Téthys, par leur localisation géographique et leur configuration, peuvent expliquer la mise en place de deux épisodes de stockage de carbone organique comparable aux événements Kellwasser décrits par Tribouvillard *et al.* (2004) et Riquier *et al.* (2006).

D'une manière plus générale, ces travaux ont permis de mettre également en avant l'hypothèse selon laquelle la mise en place d'une chaîne de montagne en position équatoriale pourrait être à l'origine d'un refroidissement du climat.

Des améliorations peuvent encore être apportées au modèle, telles qu'un couplage au cycle du soufre, ainsi que l'ajout du cycle du strontium. Un couplage avec un GCM permettrait également de contraindre le ruissellement et donc les flux d'altération en fonction de la topographie. De la même manière, un couplage avec un modèle de végétation pourrait apporter de nouvelles contraintes quant au développement des végétaux supérieurs sur les continents.

La modélisation numérique des cycles biogéochimiques est donc un outil utile pour la compréhension des perturbations mises en évidence par les données géologiques. Mais ces modèles sont construits de telle sorte qu'ils reproduisent ce que nous pensons des processus. Un modèle peut toujours être perfectible mais ce que nous connaissons actuellement des cycles biogéochimiques nous permet déjà d'apporter des réponses ou des hypothèses aux perturbations environnementales majeures qu'a connu le Phanérozoïque.

Quatrième partie

Annexe et bibliographie

Annexe A

Méthode de résolution numérique Newton-Raphson

A.1 Principe de la méthode

La méthode Newton-Raphson s'applique à une équation à variable unique et permet de déterminer la valeur de la variable pour laquelle l'équation est égale à zéro. Son principe est simple, en partant d'un point x_0 , on détermine l'intersection de la tangente en ce point avec l'axe des abscisses. Ce nouveau point x_1 est alors plus proche du zéro de la fonction. Il suffit ensuite de calculer l'intersection de la tangente en x_1 avec l'axe des abscisse pour obtenir un nouveau point encore plus proche du zéro. L'opération est répétée jusqu'à ce que le résultat soit stable, c'est-à-dire lorsque le zéro de la fonction est atteint à plus ou moins la précision souhaitée.

Pour résoudre ce problème il faut donc connaître la fonction $f(x)$ ainsi que sa dérivée $f'(x)$. On part d'un point x_0 censé être proche du zéro de la solution. La tangente $y_0(x)$ à la fonction $f(x)$ en ce point de coordonnées $(x_0; f(x_0))$ peut alors s'écrire :

$$y_0(x) = f'(x_0).(x - x_0) + f(x_0) \tag{A.1}$$

On cherche alors le nouveau point x_1 pour lequel $y_0(x_1) = 0$, c'est à dire, l'intersection de la tangente au point $(x_0; f(x_0))$ avec l'axe des abscisses (cf. Figure A.1). Une fois x_1 déterminé, il faut déterminer l'intersection de la tangente $y_1(x)$ (cf. Equation A.2) à la fonction $f(x)$ au point $(x_1; f(x_1))$.

$$y_1(x) = f'(x_1).(x - x_1) + f(x_1) \tag{A.2}$$

On cherche comme précédemment le point x_2 pour lequel $y_2(x_2) = 0$, etc. . . Les calculs sont répétés jusqu'à convergence des résultats. Au bout de 5 à 6 itérations, le zéro de la fonction $f(x)$ est déterminé à la précision près.

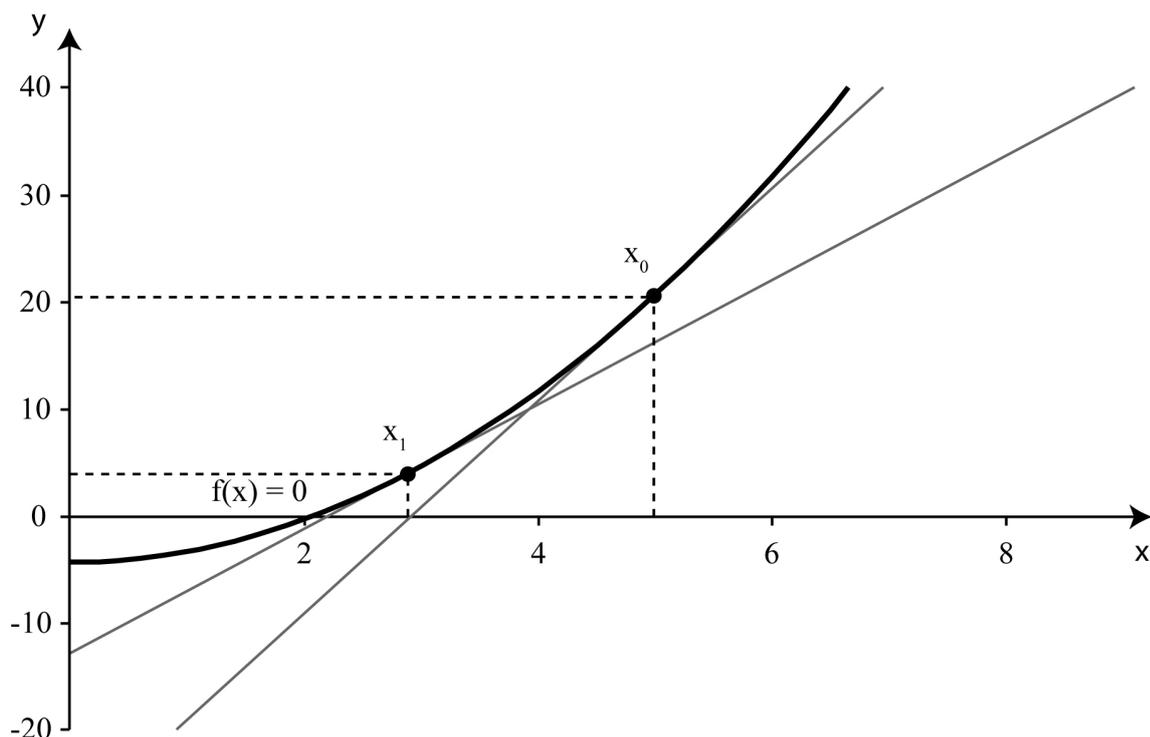


FIGURE A.1 – résolution graphique de l'équation $f(x) = x^2 - 4$ par la méthode Newton-Raphson. Les tangentes sont en gris et la fonction en noir gras.

Le calcul des différents points x_n peut s'écrire de cette façon :

$$\begin{aligned}
 x_1 &= x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)} \\
 x_2 &= x_1 - \frac{f(x_1)}{f'(x_1)} \\
 x_3 &= x_2 - \frac{f(x_2)}{f'(x_2)} \\
 x_{n+1} &= x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}
 \end{aligned}
 \tag{A.3}$$

La figure A.1 explique la méthode de résolution Newton-Raphson pour la fonction $f(x) = x^2 - 4$. Le zéro de cette fonction est obtenu pour $x = 2$ et $x = -2$ et la dérivée de cette fonction est $f'(x) = 2x$. Evidemment, résoudre $f(x) = 0$ n'est pas nécessaire ici car la fonction est simple, cet exemple sert à illustrer la méthode. En prenant $x_0 = 5$ (si le résultat doit être forcément positif pour un pH, une concentration, une quantité...) on obtient $f(x_0) = 21$. La tangente à la fonction en ce point est donc :

$$y_0(x) = f'(x_0) \cdot (x - x_0) + f(x_0)$$

Soit :

$$y_0(x) = 10x - 29$$

Cette tangente coupe l'axe des abscisse à $x_1 = 2,9$, nous donnant un nouveau point x_1 dont la valeur est plus proche du zéro réel. l'équation de la tangente à la fonction $f(x)$ en ce point est alors :

$$y_1(x) = f'(x_1).(x - x_1) + f(x_1)$$

Soit :

$$y_1(x) = 5,8x - 12,41$$

Cette tangente coupe l'axe des abscisses à $x_2 = 2,13965517$. En procédant par itération, on obtient ensuite $x_3 = 2,00455764$ et $x_4 = 2,00000518$. On peut alors considérer x_4 comme une solution de l'équation $x^2 - 4 = 0$ à la précision 1.10^{-5} près.

A.2 Limites de la méthode

Il existe des cas de figure où la méthode ne peut s'appliquer. Dans ces cas particuliers, la convergence ne se fait pas, c'est le cas lorsque la fonction possède un point d'inflexion ou un minimum local ou encore dans le cas d'un zéro multiple (cf. Figure A.2).

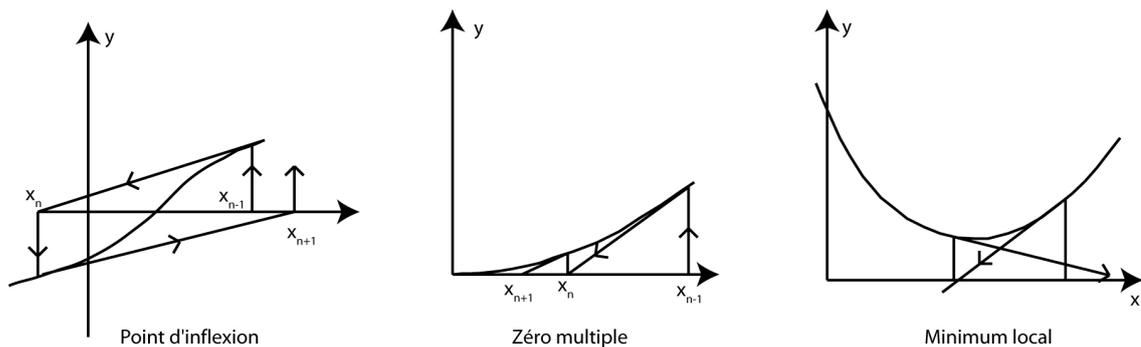


FIGURE A.2 – Cas particulier de non convergence relatifs à la méthode de résolution Newton-Raphson. D'après Hamming (1973).

Pour résoudre ces cas particuliers, il est nécessaire d'employer une autre méthode, comme par exemple, la méthode de la bisection.

Bibliographie

- ALGEO, T. J. (1996). Geomagnetic polarity bias patterns through the Phanerozoic. *Journal of Geophysical Research*, 101(B2):2785–2814.
- ALGEO, T. J., BERNER, R. A., MAYNARD, B. J. et SCHECKLER, S. E. (1995). Late Devonian oceanic anoxic events and biotic crises : "Rooted" in the evolution of vascular land plants? *GSA Today*, 5(3):63–66.
- ALGEO, T. J. et INGALL, E. (2007). Sedimentary *Corg* : *P* ratios, paleocean ventilation, and Phanerozoic atmospheric pO₂. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 256(3-4):130–155.
- ANDREWS, J. E., TANDON, S. K. et DENNIS, P. F. (1995). Concentration of carbon dioxide in the Late Cretaceous atmosphere. *Journal of the Geological Society of London*, 152:1–3.
- ARTHUR, M. A. et SAGEMAN, B. B. (2004). Sea-level control on source-rock development : perspectives from the Holocene Black Sea, the Mid-Cretaceous Western Interior basin of North America, and the Late Devonian appalachian basin. *SEPM Special Publication*, 82:35–59.
- AVERBUCH, O., TRIBOVILLARD, N., DEVLEESCHOUWER, X., RIQUIER, L., MISTIAEN, B. et van VLIET-LANOE, B. (2005). Mountain building-enhanced continental weathering and organic carbon burial as major causes for climatic cooling at the Frasnian-Famennian boundary (c. 376 Ma)? *Terra Nova*, 17:25–34.
- BARNES, C. (2004). Was there an Ordovician superplume event? In WEBBY, B. D., PARIS, F., DROSER, M. et PERCIVAL, I., éditeurs : *The great Ordovician diversification event*, pages 77–80. Columbia University Press, New York.
- BARNES, C. R., FORTEY, R. A. et WILLIAMS, S. (1996). The pattern of global bio-events during the Ordovician period. In WALLISER, O., éditeur : *Global events and event stratigraphy in the Phanerozoic*, pages 139–172. Springer-Verlag, New York.
- BAUDIN, F., TRIBOVILLARD, N. et TRICHET, J. (2007). *Géologie de la matière organique*. Vuibert.
- BAUMGARTNER, A. et REICHEL, E. (1975). *Die Weltwasserbilanz / The world water balance*. Oldenburg Verlag, München.
- BEERLING, D. J. (2002). Low atmospheric CO₂ levels during the Permo-Carboniferous glaciation inferred from fossil lycopsids. *Proceedings of the National Academy of Sciences, USA*, 99:12567–12571.

- BEERLING, D. J., LOMAX, B. H., ROYER, D. L., UPCHURCH, G. R. et KUMP, L. R. (2002). An atmospheric pCO_2 reconstruction across the Cretaceous-Tertiary boundary from leaf megafossils. *Proceedings of the National Academy of Sciences, USA*, 99:7836–7840.
- BEERLING, D. J. et ROYER, D. L. (2002). Fossil plants as indicators of the Phanerozoic global carbon cycle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 30:527–556.
- BENEDETTI, M. F., MENARD, O., NOACK, Y., CARVALHO, A. et NAHON, D. (1994). Water rock interactions in tropical catchments : field rates of weathering and biomass impact. *Chemical Geology*, 118:203–220.
- BERGSTRÖM, S. M., HUFF, W., KOLATA, D. et BAUERT, H. (1995). Nomenclature, stratigraphy, chemical fingerprinting, and real distribution of some Middle Ordovician K-bentonites in Baltoscandia. *Geol. Fören. Stockholm Förh. (GFF)*, 117:1–13.
- BERNER, R. A. (1991). A model for atmospheric CO_2 over phanerozoic time. *American Journal of Science*, 291:339–376.
- BERNER, R. A. (1994). GEOCARB II : A revised model of atmospheric CO_2 over Phanerozoic time. *American Journal of Science*, 294:56–91.
- BERNER, R. A. (2006). GEOCARBSULF : A combined model for Phanerozoic atmospheric O_2 and CO_2 . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(23):5653–5664.
- BERNER, R. A. et KOTHAVALA, Z. (2001). GEOCARB III : A revised model of atmospheric CO_2 over Phanerozoic time. *American Journal of Science*, 301:182–204.
- BIDIGARE, R. R., FLUEGGE, A., FREEMAN, K. H., HOLLANDER, D. J., JASPER, J. P., KING, L. L., LAWS, E. A., MILDER, J., MILLERO, F. J., PANCOST, R., POPP, B. N., STEINBERG, P. A. et WAKEHAM, S. G. (1997). Consistent fractionation of ^{13}C in nature and the laboratory : growth-rate effects in some haptophyte algae. *Global Biogeochemical Cycles*, 11(2):279–292.
- BIGG, G. R. (2003). *The Oceans and Climate*. Cambridge University Press.
- BLIECK, A., CLEMENT, G., BLOM, H., LELIEVRE, H., LUKSEVICS, E., STREEL, M., THOREZ, J. et YOUNG, G. (2007). The biostratigraphical and palaeogeographical framework of the earliest diversification of tetrapods (Late Devonian). In BECKER, R. et KIRCHGASSER, W., éditeurs : *Devonian Events and Correlations (SDS volume in honour of M.R. House)*, volume 278, chapitre 10, pages 219–235. Geological Society of London Special Publication.
- BRENCHLEY, P., CARDEN, G. A. F., HINTS, L., KALJO, D., MARSHALL, J., MARTMA, T., MEIDLA, T. et NOLVAK, J. (2003). High-resolution stable isotope stratigraphy of Upper Ordovician sequences : Constraints on the timing of bioevents and environmental changes associated with mass extinction and glaciation. *Geological Society of America Bulletin*, 115(1):89–104.
- BRENCHLEY, P., MARSHALL, J., CARDEN, G. A. F., ROBERTSON, D., LONG, D., MEIDLA, T., HINTS, L. et ANDERSON, T. (1994). Bathymetric and isotopic evidence for a short-lived Late Ordovician glaciation in a greenhouse period. *Geology*, 22:295–298.

- BRENCHLEY, P. J. (1989). The late Ordovician extinction. In DONOVAN, S. K., éditeur : *Mass extinction : Processes and Evidences*, pages 104–132. Belhaven Press, London.
- BRENCHLEY, P. J., CARDEN, G. A. F. et MARSHALL, J. D. (1995). Environmental changes associated with the 'first strike' of the late Ordovician mass extinction. *Modern Geology*, 20:69–82.
- BUGGISH, W. (1991). The global Frasnian-Famennian "Kellwasser Event". *Geologische Rundschau*, 80:49–72.
- CALDEIRA, K. et RAMPINO, M. (1991). The mid-Cretaceous super plume. *Geophysical Research Letters*, 18:987–990.
- CAPUTO, M. V. et CROWELL, J. C. (1985). Migration of glacial centers across Gondwana during Paleozoic Era. *Geological Society of America Bulletin*, 96:1020–1036.
- CERLING, T. E. (1991). Carbon dioxide in the atmosphere : Evidence from Cenozoic and Mesozoic paleosols. *American Journal of Science*, 291:377–400.
- CERLING, T. E. (1992). Use of carbon isotopes in paleosols as an indicator of the pCO_2 of the paleoatmosphere. *Global Biogeochemical Cycles*, 6:307–314.
- CLIFT, P. (2006). Controls on the erosion of Cenozoic Asia and the flux of clastic sediment to the ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 241:571–580.
- COGNÉ, J.-P. et HUMLER, E. (2006). Trends and rhythms in global seafloor generation rate. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 7(3):doi :10.1029/2005GC001148.
- CONDIE, K. C. (2001). *Mantle plumes and their record in Earth History*. Cambridge University Press, Cambridge.
- COPPER, P. (2002). Reef development at the Frasnian/Famennian mass extinction boundary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 181:27–65.
- COURTILLOT, V. et OLSON, P. (2007). Mantle plumes link magnetic superchrons to Phanerozoic mass depletion events. *Earth and Planetary Science Letters*, 260:495–504.
- COURTILLOT, V. E. et RENNE, P. R. (2003). On the ages of flood basalt events. *C. R. Geoscience*, 335:113–140.
- COX, J. E., RAILSBACK, L. B. et GORDON, E. A. (2001). Evidence from Catskill pedogenic carbonates for a rapid Late Devonian decrease in atmospheric carbon dioxide concentrations. *Northeastern Geology and Environmental Sciences*, 23(2):91–102.
- DAVELAAR, D. (1993). Ecological significance of bacterial polyphosphate metabolism in sediments. *Hydrobiology*, 253:179–192.
- DEMICO, R. V., LOWENSTEIN, T. K. et HARDIE, L. A. (2003). Atmospheric pCO_2 since 60 Ma from records of seawater pH, calcium, and primary carbonate mineralogy. *Geology*, 31:793–796.
- DESSERT, C., DUPRÉ, B., FRANÇOIS, L. M., SCHOTT, J., GAILLARDET, J., CHAKRAPANI, G. et BAJPAI, S. (2001). Erosion of Deccan Traps determined by river geochemistry : impact on the global climate and the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, 188(3-4):459–474.

Bibliographie

- DESSERT, C., DUPRÉ, B., GAILLARDET, J., FRANCOIS, L. M. et ALLÈGRE, C. J. (2003). Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chemical Geology*, 202(3-4):257–273.
- DICKSON, A. G. (1981). An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Marine Chemistry*, 28A(6):609–623.
- DIESTER-HAASS, L., K., B., GRÖCKE, D. R., FRANCOIS, L., LEFEBVRE, V. et EMEIS, K. C. (2009). Mid-Miocene paleoproductivity in the Atlantic Ocean and implication for the global carbon cycle. *Paleoceanography*, 24:PA1209.
- DRIESE, S., MORA, C. I. et ELICK, J. M. (2000). The paleosol record of increasing plant diversity and depth of rooting and changes in atmospheric pCO_2 in the Siluro-Devonian. In WHITE, R. D., éditeur : *Phanerozoic Terrestrial Ecosystems*, chapitre 6, pages 47–61. The Paleontological Society Special Publication.
- EKART, D. D., CERLING, T. E., MONTÁNEZ, I. P. et TABOR, N. J. (1999). A 400 million year carbon isotope record of pedogenic carbonates : implication for paleoatmospheric carbon dioxide. *American Journal of Science*, 299:805–827.
- ETHERIDGE, D., STEELE, L., LANGENFELDS, R., FRANCEY, R., BARNOLA, J.-M. et MORGAN, V. (1998). Historical CO_2 record derived from the Law Dome DSS, DE08, and DE08-2 ice cores. In trends : A compendium of data on global change. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A.
- FINNEY, S., BERRY, W. B. N., COOPER, J. D., RIPPERDAN, R. L., SWEET, W., JACOBSON, S., SOUFIANE, A., ACHAB, A. et NOBLE, P. (1999). Late Ordovician mass extinction : A new perspective from stratigraphic sections in central Nevada. *Geology*, 27:215–218.
- FISCHER, A. (1984). The two Phanerozoic supercycle. In BERGGREN, W. et VAN COUVERING, J., éditeurs : *Catastrophes in Earth History*. Princeton University Press.
- FÖLLMI, K. B. (1996). The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. *Earth-Science Reviews*, 40(1-2):55–124.
- FORTEY, R. A. (1984). Global earlier Ordovician transgressions and regressions and their biological implications. In BRUTON, D., éditeur : *Aspect of the ordovician system. Paleontological Contributions from the University of Oslo 295*, pages 37–50. Universitetsforlaget, Oslo.
- FORTEY, R. A. et COCKS, L. R. M. (2005). Late Ordovician global warming—The Boda event. *Geology*, 33(5):405–408.
- FRANÇOIS, L., GRARD, A. et GODDÉRIIS, Y. (2005). Modelling atmospheric CO_2 changes at geological time scales. In STEEMANS, P. et JAVAUX, E., éditeurs : *Pre-Cambrian to Paleozoic Palaeopalynology and Palaeobotany*, volume 2005/02, pages 11–14. Carnets de Géologie.

- FRANÇOIS, L., LEFEBVRE, V., GODDERIS, Y., MUNHOVEN, G. et HENROT, A.-J. (2006). Atmospheric carbon dioxide and climate over phanerozoic times. *In AGU Fall Meeting 2006*, pages abstract PP23E-01.
- FRANÇOIS, L. M. et WALKER, J. C. G. (1992). Modelling the Phanerozoic carbon cycle and climate : constraints from the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio of seawater. *American Journal of Science*, 292:81-135.
- FREEMAN, K. H. et HAYES, J. M. (1992). Fractionation of carbon isotopes by phytoplankton and estimates of ancient CO_2 levels. *Global Biogeochemical Cycles*, 6(2):185-198.
- FROELICH, P. N., BENDER, M., LUEDTKE, N., HEATH, G. et DEVRIES, T. (1982). The marine phosphorous cycle. *American Journal of Science*, 282:474-511.
- GAILLARDET, J., DUPRE, B., LOUVAT, P. et ALLEGRE, C. J. (1999). Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 159(1-4):3-30.
- GARCIA, H. E. et GORDON, L. I. (1992). Oxygen solubility in seawater : Better fitting equations. *Limnology and Oceanography*, 37(6):1307-1312.
- GERLACH, T. M. et GRAEBER, E. J. (1985). Volcanic budget of Kilauea volcano. *Nature*, 313:273-277.
- GHIENNE, J.-F. (2003). Late Ordovician sedimentary environments, glacial cycles, and post-glacial transgression in the Taoudeni Basin, West Africa. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 189(3-4):117-145.
- GHOSH, P., BHATTACHARYA, S. K. et GHOSH, P. (2005). Atmospheric CO_2 during the Late Paleozoic and Mesozoic : Estimates from Indian soils. *In* EHLERINGER, J. R., CERLING, T. E. et DEARING, M. D., éditeurs : *A History of Atmospheric CO_2 and Its Effects on Plants, Animals, and Ecosystems*, pages 8-34. Springer, New York.
- GHOSH, P., BHATTACHARYA, S. K. et JANI, R. A. (1995). Palaeoclimate and palaeovegetation in central India during the Upper Cretaceous based on stable isotope composition of the paleosol carbonates. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 114:285-296.
- GHOSH, P., GHOSH, P. et BHATTACHARYA, S. K. (2001). CO_2 levels in the Late Palaeozoic and Mesozoic atmosphere from soil carbonate and organic matter, satpura basin, Central India. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 170:219-236.
- GIBBS, M., BARRON, E. et KUMP, L. R. (1997). An atmospheric $p\text{CO}_2$ threshold for glaciation in the Late Ordovician. *Geology*, 25(5):447-450.
- GIBBS, M., BICE, K. L., BARRON, E. et KUMP, L. R. (2000). Glaciation in the early Paleozoic "greenhouse" ; the roles of paleogeography and atmospheric CO_2 . *In* HUBER, T., MACLEOD, K. G. et WING, S. L., éditeurs : *Warm Climates in Earth History*, pages 386-422. Cambridge University Press.
- GISLASON, S. R., ARNORSSON, S. et ARMANNSSON, H. (1996). Chemical wathering of basalt as deduced from the composition of precipitation, rivers and rocks in SW Iceland. *American Journal of Science*, 296(837-907).

- GODDÉRIS, Y. (1997). *Modélisation de l'évolution cénozoïque des cycles biogéochimiques : Impact de l'orogénèse himalayenne*. Thèse de doctorat, Université de Liège.
- GODDÉRIS, Y. et FRANÇOIS, L. M. (1995). The Cenozoic evolution of the strontium and carbon cycles : relative importance of continental erosion and mantle exchanges. *Chemical Geology*, 126(2):169–190. TY - JOUR.
- GODDÉRIS, Y. et JOACHIMSKI, M. M. (2004). Global change in the Late Devonian : modelling the Frasnian-Famennian short-term carbon isotope excursions. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 202:309–329.
- GRADSTEIN, F., OGG, J., SMITH, A., AGTERBERG, F., BLEEKER, W., COOPER, R., DAVY-DOV, V., GIBBARD, P., HINNOV, L., HOUSE, M., LOURENS, L., LUTERBACHER, H., MCARTHUR, J., MELCHIN, M., ROBB, L., SHERGOLD, J., VILLENEUVE, M., WARDLAW, B., ALI, J., BRINKHUIS, H., HILGEN, F., HOOKER, J., HOWARTH, R., KNOLL, A., LASKAR, J., MONECHI, S., PLUMB, K., POWELL, J., RAFFI, I., RÖHL, U., SADLER, P., SANFILIPPO, A., SCHMITZ, B., SHACKLETON, N., SHIELDS, G., STRAUSS, H., VAN DAM, J., van KOLFSCHOTEN, T., VEIZER, J. et WILSON, D. (2004). *A Geologic Time Scale 2004*. Cambridge University Press.
- GRARD, A., FRANÇOIS, L. M., DESSERT, C., DUPRÉ, B. et GODDÉRIS, Y. (2005). Basaltic volcanism and mass extinction at the Permo-Triassic boundary : Environmental impact and modeling of the global carbon cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 234:207–221.
- GREENWOOD, D. R., SCARR, M. J. et CHRISTOPHEL, D. C. (2003). Leaf stomatal frequency in the Australian tropical rainforest tree *Neolitsea dealbata* (Lauraceae) as a proxy measure of atmospheric pCO_2 . *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 196:375–393.
- HALLAM, A. et WIGNALL, P. B. (1999). Mass extinctions and sea-level changes. *Earth-Science Reviews*, 48:217–250.
- HAMMING, R. (1973). *Numerical Methods for Scientists and Engineers*. Dover Publications, Inc., New York.
- HAQ, B. U. et SCHUTTER, R. (2008). A chronology of Paleozoic Sea-Level Changes. *Science*, 322:64–68.
- HARLAND, W. B., AMSTRONG, R. L., COX, A. V., CRAIG, L. E., SMITH, A. G. et SMITH, D. G. (1990). *A geological time scale*. Cambridge University Press.
- HARPER, D. A. T. (2006). The Ordovician biodiversification : Setting an agenda for marine life. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 232(2-4):148–166.
- HAWORTH, M., HESSELBO, S. P., MCELWAIN, J. C. et ROBINSON, S. A. (2005). Mid Cretaceous pCO_2 based on stomata of the extinct conifer *Pseudofrenelopsis*. *Geology*, 33:749–752.
- HENDERIKS, J. et PAGANI, M. (2008). Coccolithophore cell size and the Paleogene decline in atmospheric CO_2 . *Earth and Planetary Science Letters*, 269:576–584.

- HERRMANN, A., HAUPT, B., PATZKOWSKY, M., SEIDOV, D. et SLINGERLAND, R. (2004a). Response of Late Ordovician paleoceanography to changes in sea level, continental drift, and atmospheric pCO_2 : potential causes for long-term cooling and glaciation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 210:385–401.
- HERRMANN, A., PATZKOWSKY, M. et POLLARD, D. (2004b). The impact of paleogeography, pCO_2 , poleward ocean heat transport and sea level change on global cooling during the Late Ordovician. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 206:59–74.
- HUFF, W., BERGSTROM, S. M. et KOLATA, D. (1992). Gigantic Ordovician ash fall in North America and Europe : Biological, tectonomagmatic, and event stratigraphic significance. *Geology*, 20:875–878.
- INGALL, E., KOLOWITH, L., LYONS, T. et HUTGEN, M. (2005). Sediment carbon, nitrogen and phosphorus cycling in an anoxic fjord, Effingham Inlet, British Columbia. *American Journal of Science*, 305(3):240–258.
- ISAACSON, P. E., DÍAZ-MARTÍNEZ, E., GRADER, G. W., KALVODA, J., BABEK, O. et DEVUYST, F. X. (2008). Late Devonian-earliest Mississippian glaciation in Gondwanaland and its biogeographic consequences. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 268:126–142.
- ISAACSON, P. E., HLADIL, J., SHEN, J.-W., KALVODA, J., DIAZ MARTINEZ, E. et GRADER, G. (1999). Late Devonian glaciation in Gondwana : setting the stage for Carboniferous eustasy. *Subcommission on Devonian stratigraphy*, 16:37–46.
- JAVOY, M. et MICHARD, G. (1989). EOS Trans. volume 70, page 1421. AGU.
- JOACHIMSKI, M. M. et BUGGISCH, W. (2002). Conodont apatite $\delta^{18}O$ signatures indicate climatic cooling as a trigger of the Late Devonian mass extinction. *Geology*, 30(8):711–714.
- JOACHIMSKI, M. M., BUGGISCH, W. et ANDERS, T. (1994). Mikrofazies, Conodontenstratigraphie und Isotopengeochemie des Frasn/Famenne Grenzprofils Wolayer Gletscher (Karnische Alpen). *Abh. Geol. Bundesanst.*, 50:183–195.
- JOACHIMSKI, M. M., PANCOST, R., FREEMAN, K., OSTERTAG-HENNING, C. et BUGGISCH, W. (2002). Carbon isotope geochemistry of the Frasnian-Famennian transition. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 181:91–109.
- JOHNSON, H. P., VAN PATTEN, D., TIVEY, M. et SAGER, W. W. (1995). Geomagnetic polarity reversal rate for the Phanerozoic. *Geophysical Research Letters*, 22:231–234.
- JONES, P., OSBORN, T., BRIFFA, K. et PARKER, D. (2006). Global monthly and annual temperature anomalies from 1850 to 2005. In trends : Carbon Dioxide Information Analysis Center.
- KALJO, D., HINTS, L., MARTMA, T., NOLVAK, J. et ORASPOLD, A. (2004). Late Ordovician carbon isotope trend in Estonia, its significance in stratigraphy and environmental analysis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 210(2-4):165–185. TY - JOUR.

- KALJO, D., NESTOR, H. et POLMA, L. (1988). East Baltic region. *British Museum of Natural History (Geology) Bulletin*, 43:85–92.
- KIESSLING, W. (2008). Sampling-standardized expansion and collapse of reef building in the Phanerozoic. *Fossil Record*, 11(1):7–18.
- KOCH, P. L., ZACHOS, J. C. et GINGERICH, P. D. (1992). Correlation between isotope records in marine and continental carbon reservoirs near the Paleocene/Eocene boundary. *Nature*, 358:319–322.
- KUMP, L. R., ARTHUR, M. A., PATZKOWSKY, M., GIBBS, M., PINKUS, D. et SHEEHAN, P. (1999). A weathering hypothesis for glaciation at high atmospheric pCO_2 during the Late Ordovician. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 152:173–187.
- KÜRSCHNER, W. M. (1996). Leaf stomata as biosensors of paleoatmospheric CO_2 levels. *LPP Contribution Series*, 5:1–153.
- KÜRSCHNER, W. M., KVAČEK, Z. et DILCHER, D. L. (2008). The impact of Miocene atmospheric carbon dioxide fluctuations on climate and the evolution of terrestrial ecosystems. *Proceedings of the National Academy of Sciences, USA*, 105(2):449–453.
- KÜRSCHNER, W. M., WAGNER, F., DILCHER, D. L. et VISSCHER, H. (2001). Using fossil leaves for the reconstruction of Cenozoic paleoatmospheric CO_2 concentration. In GERHARD, L. C., HARRISON, W. E. et HANSON, B. M., éditeurs : *Geological Perspectives of Global Climate Change*, volume 47, pages 169–189. APPG Studies in Geology, Tulsa, the American Association of Petroleum Geologists édition.
- LACIS, A. A. et HANSEN, J. E. (1974). A parametrization for the absorption of solar radiation in the Earth's atmosphere. *Journal of Atmospheric Sciences*, 31:118.
- LE HERON, D. P., GHIENNE, J.-F., EL HOUCHE, M., KHOUKHI, Y. et RUBINO, J.-L. (2007). Maximum extent of ice sheets in Morocco during the Late Ordovician glaciation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 245(1-2):200–226.
- LEE, Y. I. (1999). Stable isotopic composition of calcic paleosols of the Early Cretaceous Hasandong Formation, southern Korea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 150:123–133.
- LEE, Y. I. et HISADA, K. (1999). Stable isotopic composition of pedogenic carbonates of Early Cretaceous Shimonoseki Subgroup, western Honshu, Japan. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 153:127–138.
- LEGALL, R., BARNES, C. R. et MACQUEEN, R. (1982). Organic metamorphism, burial history and hotspot development, Paleozoic strata of southern Ontario-Quebec, from conodont and acritarch alteration studies. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 29:492–539.
- LEGGETT, J. (1980). British Lower Paleozoic black shales and their palaeo-oceanographic significance. *Journal of the Geological Society of London*, 137:139–156.
- LONG, D. (1993). Oxygen and carbon isotopes and event stratigraphy near the Ordovician-Silurian boundary, Anticosti Island, Quebec. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 104:49–59.

- LOUVAT, P. (1997). *Etude géochimique de l'érosion fluviale d'îles volcaniques à l'aide des bilans d'éléments majeurs et traces*. Thèse de doctorat, Université Paris 7.
- LOUVAT, P. et ALLÈGRE, C. J. (1997). Present denudation rates on the island of Réunion determined by river geochemistry : Basalt weathering and mass budget between chemical and mechanical erosion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60:3645–2669.
- LOUVAT, P. et ALLÈGRE, C. J. (1998). Riverine erosion rates on Sao Miguel volcanic island, Azores archipelago. *Chemical Geology*, 148(177-200).
- MAC KERROW, W. (1979). Ordovician and Silurian changes in sea level. *Journal of the Geological Society of London*, 136:137–145.
- MARSHALL, J. et MIDDLETON, P. (1990). Changes in marine isotopic composition and the Late Ordovician glaciation. *Geological Society of London Journal*, 147:1–4.
- MARSHALL, J. D., BRENCHELY, P. J., MASON, P. et WOLFF, G. A. (1997). Global carbon isotopic events associated with mass extinction and glaciation in the late Ordovician. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 132:195–210.
- MARUYAMA, S., SANTOSH, M. et ZHAO, D. (2007). Superplume, supercontinent, and post-perovskite : Mantle dynamics and anti-plate tectonics on the Core-Mantle Boundary. *Gondwana Research*, 11:7–37.
- MCELWAIN, J. C. (1998). Do fossil plants signal palaeoatmospheric CO_2 concentration in the geological past ? *Philosophical Transactions Royal Society of London*, B353:83–96.
- MCELWAIN, J. C., BEERLING, D. J. et WOODWARD, F. I. (1999). Fossil plants and global warming at the Triassic-Jurassic boundary. *Science*, 285:1386–1390.
- MCELWAIN, J. C., WADE-MURPHY, J. et HESSELBO, S. P. (2005). Changes in carbon dioxide during an oceanic anoxic event linked to intrusion into Gondwana coals. *Nature*, 435:479–482.
- MCGHEE, G. R. (1996). *The Late Devonian mass extinction. The Frasnian-Famennian crisis*. Columbia University Press.
- MCGUFFIE, K. et HENDERSON-SELLERS, A. (2005). *A Climate Modelling Primer*. Wiley, J. & sons, third édition.
- MELCHIN, M. J. et HOLMDEN, C. (2006). Carbon isotope chemostratigraphy in Arctic Canada : Sea-level forcing of carbonate platform weathering and implications for Hirnantian global correlation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 234:186–200. TY - JOUR.
- MEYBECK, M. (1986). Composition chimique des ruisseaux non pollués de France. *Sciences Géologiques*, 39(1):3–77.
- MILLERO, F. J. (1979). The thermodynamics of the carbonate system in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43:1651–1979.
- MILLERO, F. J. (1995). Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(4):661–677.

- MILLOT, R., GAILLARDET, J., DUPRÉ, B. et ALLÈGRE, C. (2002). The global control of silicate weathering rates and the coupling with physical erosion : new insights from rivers of the Canadian Shield. *Earth and Planetary Science Letters*, 196:83–98.
- MISTIAEN, B. (1994). Skeletal density : implications for development and extinction of Paleozoic stromatoporoids. *Forsch. Inst. Senckenberg*, 172:319–327.
- MOOK, W. J., BOMMERSON, J. C. et STABERMAN, W. H. (1974). Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth and Planetary Science Letters*, 22:169.
- MORA, C., DRIESE, S. et COLARUSSO, L. (1996). Middle to Late Paleozoic atmospheric CO_2 levels from soil carbonate and organic matter. *Science*, 271:1105–1107.
- MORAG, N., AVIGAD, D., HARLAVAN, Y., WCWILLIAMS, M. et MICHARD, A. (2008). Rapid exhumation and mountain building in the Western Alps : Petrology and $^{40}Ar/^{39}Ar$ geochronology of detritus from Tertiary basins of southeastern France. *Tectonics*, 27(TC2004):doi :10.1029/2007TC002142.
- MOSBRUGGER, V., UTESCHER, T. et DILCHER, D. L. (2005). Cenozoic continental climatic evolution of Central Europe. *Proceedings of the National Academy of Sciences, USA*, 102(42):14964–14969.
- MUCHEZ, P., PEETERS, C., KEPPENS, E. et VIAENE, W. A. (1993). Stable isotopic composition of paleosols in the Lower Visan of eastern Belgium : evidence of evaporation and soil-gas CO_2 . *Chemical Geology*, 106:389–296.
- MUNHOVEN, G. (1997). *Modelling glacial-interglacial atmospheric CO_2 variations : The role of continental weathering*. Thèse de doctorat, Université de Liège.
- MURPHY, A. E., SAGEMAN, B. B. et HOLLANDER, D. J. (2000). Eutrophication by decoupling of the marine biogeochemical cycles of C, N, and P : A mechanism for the Late Devonian mass extinction. *Geology*, 28(5):427–430.
- NORDT, L. (2003). Terrestrial evidence for two greenhouse events in the latest Cretaceous. *GSA Today*, 13(12):4–9.
- NORDT, L., ATCHLEY, S. et DWORKIN, S. I. (2002). Paleosol barometer indicates extreme fluctuations in atmospheric CO_2 across the Cretaceous-Tertiary boundary. *Geology*, 30:703–706.
- OPDYKE, B. N. et WILKINSON, B. (1988). Surface area control of shallow cratonic to deep marine carbonate accumulation. *Paleoceanography*, 3:685–703.
- PAGANI, M., ARTHUR, M. A. et FREEMAN, K. H. (1999a). Miocene evolution of atmospheric carbon dioxide. *Paleoceanography*, 14:273–292.
- PAGANI, M., FREEMAN, K. H. et ARTHUR, M. A. (1999b). Late Miocene atmospheric CO_2 concentrations and the expansion of C_4 grasses. *Science*, 285:876–879.
- PAGANI, M., ZACHOS, J. C., FREEMAN, K. H., TIPPLE, B. et BOHATY, S. (2005). Marked decline in atmospheric carbon dioxide concentrations during the Paleogene. *Science*, 285:876–879.

- PARRISH, J. T. (1985). Latitudinal distribution of land and shelf and absorbed solar radiation during the Phanerozoic. *Open-file report (Geological Survey (U.S.))*, 85-31.
- PAVLOV, V. et GALLET, Y. (2005). A third superchron during the Early Paleozoic. *Journal of International Geoscience*, 28(2):78–84.
- QING, H., BARNES, C. R., BUHL, D. et VEIZER, J. (1998). The strontium isotopic composition of Ordovician and Silurian brachiopods and conodonts : relationships to geological events and implications for coeval seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(10):1721–1733. TY - JOUR.
- QING, H. et VEIZER, J. (1994). Oxygen carbon isotopic composition of Ordovician brachiopods; Implications for coeval seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(20):4429–4442.
- RACKI, G. (1998). Frasnian-famennian biotic crisis : undervalued tectonic control? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 141(3-4):177–198. TY - JOUR.
- RACKI, G. (2005). Toward understanding late devonian global events : few answers, many questions. In OVER, D., MORROW, J. et WIGNALL, P. B., éditeurs : *Understanding Late Devonian and Permian-Triassic Biotic and Climatic Events : Towards an Integrated Approach*, volume 20, pages 5–36. Elsevier.
- RAUP, D. M. et SEPKOSKI, J. John, J. (1982). Mass extinctions in the marine fossil record. *Science*, 215:1501–1503.
- RAYMO, M., RUDDIMAN, W. F. et FROELICH, P. N. (1988). Influence of late cenozoic mountain building on ocean geochemical cycles. *Geology*, 16:649–653.
- REDFIELD, A. C. (1934). On the proportion of organic derivatives in sea water and their relation to the composition of plancton. In *James Johnson Memorial Volume*, pages 177–192. University Press of Liverpool.
- RESTALLACK, G. J. (2001). A 300-million-year record of atmospheric carbon dioxide from fossil plant cuticles. *Nature*, 411:287–290.
- RIQUIER, L. (2005). *Perturbations des environnements marins à la limite Frasnien-Famennien (Dévonien terminal) : Apport de la géochimie inorganique et du magnétisme des roches*. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille.
- RIQUIER, L., TRIBOVILLARD, N., AVERBUCH, O., DEVLEESCHOUWER, X. et RIBOULLEAU, A. (2006). The Late Frasnian Kellwasser horizons of the Harz Mountains (Germany) : Two oxygen-deficient periods resulting from different mechanisms. *Chemical Geology*, 233:137–155. TY - JOUR.
- RIQUIER, L., TRIBOVILLARD, N., AVERBUCH, O., JOACHIMSKI, M. M., RACKI, G., DEVLEESCHOUWER, X., EL ALBANI, A. et RIBOULLEAU, A. (2005). Productivity and bottom water redox conditions at the Frasnian-Famennian boundary on both sides of the Eovariscan Belt : constraints from trace-element geochemistry. In OVER, D., MORROW, J. et WIGNALL, P. B., éditeurs : *Understanding Late Devonian and Permian-Triassic Biotic and Climatic Events : Towards an Integrated Approach*, volume 20, pages 199–224. Elsevier.

Bibliographie

- ROBINSON, S. A., ANDREWS, J. E., HESSELBO, S. P., RADLEY, J. D., DENNIS, P. F., HARDING, I. C. et ALLEN, P. (2002). Atmospheric pCO_2 and depositional environment from stable-isotope geochemistry of calcrite nodules (Barremian, Lower Cretaceous, Wealden Beds, England). *Journal of the Geological Society*, 159:215–224.
- ROGERS, N. et van STAAL, C. (2003). Volcanology and tectonic setting of the northern bathurst mining camp. part 2, mafic volcanic constraints on back-arc opening. In GOODFELLOW, W. D., MCCUTCHEON, S. et PETER, J., éditeurs : *Massive sulfide deposits of the Bathurst Mining Camp, New Brunswick and northern Maine. Economic Geology, Monograph 11*. Economic Geology Publishing Co., New Haven, Connecticut.
- RONOV, A. B. (1980). The Earth sedimentary shell (quantitative patterns of its structure, composition, and evolution. In YAROSHEVSKII, A. A., éditeur : *The Earth sedimentary shell (quantitative patterns of its structure composition, and evolution)*. Nauka, Moscow.
- ROTARU, M., GAILLARDET, J., STEINBERG, M. et TRICHET, J. (2006). *Les climats passés de la Terre*. Vuibert.
- ROTHMAN, D. H. (2002). Atmospheric carbon dioxide levels for the last 500 million years. *PNAS*, 99(7):4167–4171.
- ROYER, D. L. (2006). CO_2 -forced climate thresholds during the Phanerozoic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(23):5665–5675.
- ROYER, D. L., BERNER, R. A., MONTÁNEZ, I. P., TABOR, N. J. et BEERLING, D. J. (2004). CO_2 as a primary driver of Phanerozoic climate. *GSA Today*, 14(3):4–10.
- ROYER, D. L., WING, S. L., BEERLING, D. J., JOLLEY, D. W., KOCH, P. L., HICKEY, L. J. et BERNER, R. A. (2001). Paleobotanical evidence for near present-day levels of atmospheric CO_2 during part of the Tertiary. *Science*, 292:2310–2313.
- SALTZMAN, M. R. et YOUNG, S. A. (2005). Long-lived glaciation in the Late Ordovician? Isotopic and sequence-stratigraphic evidence from western Laurentia. *Geology*, 33(2):109–112.
- SANDBERG, C., MORROW, J. et ZIEGLER, W. (2002). Late Devonian sea-level changes, catastrophic events, and mass extinctions. In KOEBERL, C. et MACLEOD, K., éditeurs : *Catastrophic Events and Mass Extinction : Impacts and Beyond*, volume 356, pages 473–487. Geological Society of America Special Paper, Boulder, Colorado.
- SANNIGRAHI, P. et INGALL, E. (2005). Polyphosphates as a source of enhanced P fluxes in marine sediments overlain by anoxic waters : evidence from P-31 NMR. *Geochemical Transaction*, 6:52–59.
- SERVAIS, T., HARPER, D. A. T., LI, J., MUNNECKE, A., OWEN, A. W. et SHEEHAN, P. M. (2009). Understanding the Great Ordovician Biodiversification Event (GOBE) : influence of paleogeography, paleoclimate or paleoecology? *GSA Today*.
- SHARMA, M. (1997). Siberian traps. In MAHONEY, J. et COFFIN, M., éditeurs : *Large Igneous Provinces : Continental, Oceanic, and Planetary Flood Volcanism*. American Geophysical Union Monograph.

- SINHA, A. et STOTT, L. D. (1994). New atmospheric pCO_2 estimates from paleosols during the late Paleocene/early Eocene global warming interval. *Global and Planetary Change*, 9(297-307).
- SLOMP, C. P., Van der GAAST, S. J. et VAN RAAPHORST, W. (1996). Phosphorus binding by poorly crystalline iron oxides in North Sea sediments. *Marine Chemistry*, 52(1):55–73.
- STEPHENS, G. L., CAMPBELL, G. G. et VONDER HAAR, T. H. (1981). Earth radiation budgets. *Journal of Geophysical Research*, 86:9739–9760.
- STOTT, L. D. (1992). Higher temperatures and lower oceanic pCO_2 : A climate enigma at the end of the Paleocene Epoch. *Paleoceanography*, 7:395–404.
- STREEL, M., CAPUTO, M. V., LOBOZIAK, S. et MELO, J. H. G. (2000). Late Frasnian-Famennian climates based on palynomorph analyses and the question of the Late Devonian glaciation. *Earth-Science Reviews*, 52:121–173.
- STUMM, W. et MORGAN, J. J. (1981). *Aquatic Chemistry*. Wiley, J. & sons.
- TABOR, N. J., YAPP, C. J. et MONTANEZ, I. P. (2004). Goethite, calcite and organic matter from Permian and Triassic soils : Carbon isotopes and CO_2 concentrations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68:1503–1517.
- TANNER, L. H., HUBERT, J. F., COFFEY, B. P. et MCINERNEY, D. P. (2001). Stability of atmospheric CO_2 levels across the Triassic/Jurassic boundary. *Nature*, 411:675–677.
- TRIBOVILLARD, N., AVERBUCH, O., DEVLEESCHOUWER, X., RACKI, G. et RIBOULLEAU, A. (2004). Deep-water anoxia over the frasnian-famennian boundary (la serre, france) : a tectonically induced oceanic anoxic event ? *Terra Nova*, 16:288–295.
- TROTTER, J., WILLIAMS, I., BARNES, C., LECUYER, C. et ROBERT, N. (2008). Did cooling oceans trigger Ordovician biodiversification ? Evidence from conodont thermometry. *Science*, 321:550–554.
- van ANDEL, T. (1975). Mesozoic/Cenozoic calcite compensation depth and the global distribution of calcareous sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 26:187–194.
- VAN CAPPELLEN, P. et INGALL, E. D. (1996). Redox stabilization of the atmosphere and oceans by phosphorus-limited marine productivity. *Science*, 271:493–496.
- van der BURGH, J., VISSCHER, H., DILCHER, D. L. et KÜRSCHNER, W. M. (1993). Paleatmospheric signatures in Neogene fossil leaves. *Science*, 260:1788–1790.
- VAUGHAN, A. P. M. et SCARROW, J. H. (2003). Ophiolite obduction pulses as a proxy indicator of superplume events ? *Earth and Planetary Science Letters*, 213:407–416.
- VENNIN, E., ALVARO, J. J. et VILLAS, E. (1998). High-latitude pelmatozoan-bryozoan mud-mounds from the ordovician northern gondwana platforme. *Geological Journal*, 33:121–140.
- VILLAS, E., VENNIN, E., ALVARO, J. J., HAMMANN, W., HERRERA, Z. A. et PIOVANO, E. L. (2002). The late ordovician sedimentation as a major triggering factor of the hirnantian glaciation. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 173(6):569–578.

Bibliographie

- VINCENT, E. et BERGER, W. (1985). Carbon dioxide and polar cooling in the Miocene : The Monterey hypothesis. In SANDQUIST, E. et BROECKER, W., éditeurs : *The carbon cycle and atmospheric CO₂ : natural variations Archaen to present*, pages 455–468. Geophys. Monogr. 32, AGU, Washington DC.
- VOLK, T. (1987). Feedbacks between weathering and atmospheric CO₂ over the last 100 million years. *American Journal of Science*, 287:763–779.
- WALLMANN, K. (2001). Controls on the Cretaceous and Cenozoic evolution of seawater composition, atmospheric CO₂ and climate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(18): 3005–3025.
- WANG, K., CHATTERTON, B. D. E. et WANG, Y. (1997). An organic carbon isotope record of Late Ordovician to Early Silurian marine sedimentary rocks, Yangtze Sea, South China : Implication for CO₂ changes during the Hirnantian glaciation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 132:147–158.
- WEISS, R. (1974). Carbon dioxide in water and seawater : The solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry*, 2:203–215.
- WHITE, A. F. et BLUM, A. E. (1994). Effects of climate on chemical weathering in watersheds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(2341-2359).
- WOLD, C. N. et HAY, W. W. (1990). Estimating ancient sediment. *American Journal of Science*, 290:1069–1089.
- YAPP, C. J. (2004). *Fe(CO₃)OH* in goethite from a mid-latitude North American Oxisol : Estimate of atmospheric CO₂ concentration in the Early Eocene "climatic optimum". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68:935–947.
- YAPP, C. J. et POTHS, H. (1996). Carbon isotopes in continental weathering environments and variation in ancient CO₂ pressure. *Earth and Planetary Science Letters*, 137:71–82.
- ZACHOS, J. C., PAGANI, M., SLOAN, L., THOMAS, E. et K., B. (2001). Trends, rythms, and aberrations in global climate 65 ma to present. *Science*, 292:686–693.