



HAL
open science

Les coraux : archives des océans tropicaux

Anne Juillet-Leclerc, Denis Allemand, Dominique Blamart, Y. Dauphin,
Christine Ferrier-Pagès, S. Reynaud, C. Rollion-Bard

► **To cite this version:**

Anne Juillet-Leclerc, Denis Allemand, Dominique Blamart, Y. Dauphin, Christine Ferrier-Pagès, et al.. Les coraux : archives des océans tropicaux. *Océanis : Série de documents océanographiques*, 2003, 29 (3-4), pp.303-323. hal-02939293

HAL Id: hal-02939293

<https://hal.science/hal-02939293>

Submitted on 17 Sep 2020

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

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

Les coraux : archives des océans tropicaux

Anne JUILLET-LECLERC¹, Denis ALLEMAND²,
D. BLAMART¹, Y. DAUPHIN³, Christine FERRIER-PAGÈS¹,
S. REYNAUD¹ & C. ROLLION-BARD⁴

¹ Laboratoire des sciences du climat et l'environnement
Domaine du CNRS
91198 Gif-sur-Yvette
France
anne.juillet@lsce.cnrs-gif.fr

² Centre scientifique de Monaco
Avenue Saint-Martin
MC-98000 Monaco
Principauté de Monaco

³ Université Paris XI
Laboratoire de biominéralisation
91405 Orsay, France

⁴ Centre de recherches pétrographiques et géochimiques
BP 20
54501 Vandœuvre-lès-Nancy cedex
France

Mots clés : corail, isotopes stables, micro-sonde, culture, biominéralisation

Résumé

Les coraux massifs présentent des particularités qui en font un matériel potentiellement performant pour la reconstitution des climats des derniers siècles dans la zone tropicale, une partie du globe qui connaît des changements climatiques majeurs. Le squelette corallien se développe rapidement, en continu, au cours de plusieurs centaines d'années ; de plus, ce squelette est en aragonite, une forme de carbonate de calcium, largement utilisée comme support d'indicateurs en paléoclimatologie comme les isotopes stables de l'oxygène et du carbone ou les éléments

traces. Cependant l'application des lois thermodynamiques habituellement utilisées pour des reconstitutions paléoclimatiques effectuées à partir d'organismes carbonatés ne parvient pas à restituer des conditions climatiques réalistes au cours du siècle dernier. Des travaux visant à mieux comprendre les relations existant entre les isotopes stables de l'oxygène et la température font apparaître deux fractionnements isotopiques possibles. Ces caractéristiques spécifiques au squelette corallien sont expliquées grâce à la mesure isotopique à la microsonde d'un corail cultivé dans des conditions contrôlées et constantes, prenant en compte la microstructure du minéral biogène.

Corals, archives of tropical oceans

Keywords: coral, stable isotopes, microprobe, culture, biomineralization

Abstract

Massive corals have features which make them peculiarly suitable for reconstructing the climate of past centuries in the tropics, a region of the globe that has known major climatic changes. The coral skeleton grows rapidly and continuously over several thousand years; moreover this skeleton is in aragonite, a form of calcium carbonate material that offers both a seasonal resolution and a multicentennial record and allows several proxies to be measured. However the empirical formula linking the oxygen isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$) to temperature, commonly used for other carbonate organisms, fails to reconstruct realistic climate during the last century. Investigations conducted to improve our understanding of the temperature- $\delta^{18}\text{O}$ relationship revealed two potential isotopic fractionations of oxygen. This dual fractionation may be explained by analyzing a coral colony cultured in controlled and constant conditions with a microprobe, taking into account the microstructure of the skeleton.

1. Introduction

Les coraux symbiotiques sont présents en abondance dans les zones tropicales, car ces organismes supportent difficilement des températures inférieures à 20 °C. Il se trouve que la manifestation climatique la plus spectaculaire à l'échelle humaine se déroule dans cette partie du globe : il s'agit du phénomène El Niño (<http://www.elnino.noaa.gov/>). Les anomalies de la température de surface et des précipitations qui lui sont associées se produisent dans l'océan Pacifique, mais ces événements ont des répercussions sur toute la Terre. En effet, la ceinture tropicale océanique est un réservoir de chaleur à partir duquel cette dernière est distribuée sur tout le globe. Les mesures effectuées par satellite ont

permis d'enregistrer les événements El Niño qui se sont succédé depuis les années 1970, et des mesures plus ponctuelles font qu'ils sont bien connus depuis 1950. Cependant, cette anomalie climatique demeure encore difficile à prévoir car les mécanismes qui la provoquent ne sont toujours pas élucidés. De plus, il semble que ces événements soient modulés par des variations qui s'inscrivent sur plusieurs décennies. Pour appréhender la variabilité naturelle du climat, les scientifiques ne disposent donc pas du recul temporel nécessaire. C'est la raison pour laquelle nous avons cherché à développer un outil indirect, qui permette de remplacer les mesures instrumentales pour les siècles derniers. Sachant que les coraux construisent un squelette qui allie toutes les propriétés requises pour fournir de bons traceurs de la variabilité environnementale, ces organismes sont apparus comme le support idéal des reconstitutions paléoclimatiques.

L'analyse isotopique des coraux est pratiquée depuis plus de 30 ans. À la fin des années 1980, ces études se sont multipliées et nous disposons aujourd'hui de plusieurs séries isotopiques en oxygène et carbone, qui recouvrent de 1 à 3 siècles. Les carottes qui ont fait l'objet de ces mesures ont été prélevées essentiellement dans l'océan Pacifique, mais aussi en océan Indien. Les données sont disponibles à toute la communauté scientifique sur le site : <http://www.ngdc.noaa.gov/paleo/data.html>. La composition isotopique en oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) est communément considérée comme décrivant les variations de la température au cours du temps. En effet, $\delta^{18}\text{O}$ obéit à une loi thermodynamique, comme cela a été montré expérimentalement dans certains squelettes d'organismes carbonatés (EPSTEIN *et al.*, 1953). En 1972, WEBER & WOODHEAD confirmèrent cette hypothèse en calculant la relation entre $\delta^{18}\text{O}$ annuel et température annuelle pour plusieurs genres de coraux, chacun possédant une formule linéaire propre et une pente proche de celle d'EPSTEIN *et al.* (1953). Quelques années plus tard, les progrès technologiques permirent d'établir la calibration en fonction de la variabilité mensuelle de la température (McCONNAUGHEY, 1989). On s'aperçut alors qu'une relation différente était obtenue pour chaque colonie (WELLINGTON *et al.*, 1996). Plus récemment, LOUGH (2004) a mis en évidence de multiples incohérences de $\delta^{18}\text{O}$ en termes d'indicateur de température. Cependant des réserves concernant les spécificités du squelette corallien et les conséquences géochimiques qui pouvaient en découler, publiées en 1975 par LAND *et al.*, ont été ignorées. Quelques années après, les travaux de GLADFELTER (1982), LE TISSIER (1988), CONSTANTZ (1989) ou HIDAKA (1991) sont aussi restés inconnus des géochimistes. Toutes ces investigations mettaient en évidence, à l'échelle microscopique, deux types de cristaux d'aragonite, les unités de croissance du squelette. La complexité de cette microstructure ne pouvait certainement pas permettre d'assimiler le squelette à un simple minéral de carbonate de calcium.

Dans un premier temps, nous illustrerons l'incohérence des données isotopiques de l'oxygène enregistrées au cours des dernières décennies et sur une période d'environ un siècle. Nous démontrerons ensuite que des mesures effectuées sur des squelettes coralliens à l'échelle millimétrique peuvent mettre en évidence deux types de processus de fractionnements isotopiques. Ce paradoxe sera élucidé grâce à la mise en œuvre de développements technologiques récents, qui permettent l'analyse isotopique à l'échelle micrométrique. Ces mesures vont même se révéler des outils utiles à la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'édification du squelette du corail.

2. Les mesures effectuées à l'échelle macroscopique

L'un des plus grands avantages de l'utilisation du squelette des coraux repose sur la possibilité d'effectuer un échantillonnage mensuel. Dans quelle mesure le squelette corallien peut-il permettre une telle résolution ?

2.1. Le squelette du corail

Les coraux les plus souvent utilisés en paléoclimatologie, *Porites*, sont des colonies massives, constituées d'un très grand nombre d'organismes appelés polypes. Bien qu'il existe de multiples genres, les coraux ont tous en commun la même organisation, illustrée par la figure 1 : la partie organique est une sorte de sac à double membrane, le polype, qui, au cours du temps, élabore un squelette en aragonite, forme cristalline du carbonate de calcium. La carbonatation est assurée par les cellules de l'ectoderme calicoblastique. La thèque constitue une sorte de tube, dans lequel les septes disposés perpendiculairement forment des cloisons verticales, interrompues par un fin plancher horizontal, le dissépiement. Environ tous les 30 jours, le polype construit une sorte de charpente à partir d'un nouveau dissépiement, charpente qui sera progressivement remplie (BARNES & LOUGH, 1993). Le polype occupe toujours la partie superficielle du squelette où s'effectue la squelettogenèse. Ce mécanisme de croissance est particulièrement bien décrit pour *Porites* par BARNES & LOUGH (1993), qui suggèrent que ce mode de construction est commun à tous les coraux.

Les coraux massifs résultent de la croissance d'une multitude de générations de polypes, généralement issues d'un même clone dont on peut suivre la succession des thèques sur les photographies aux rayons X du squelette. C'est ainsi que des coraux comme *Porites* sont capables d'élaborer un squelette de plusieurs mètres : 3 mètres de dépôt d'aragonite résultent d'une croissance effectuée sur trois siècles environ. Une telle structure est construite en continu à raison de plus de un centimètre par an. Il suffit donc de prélever un échantillon

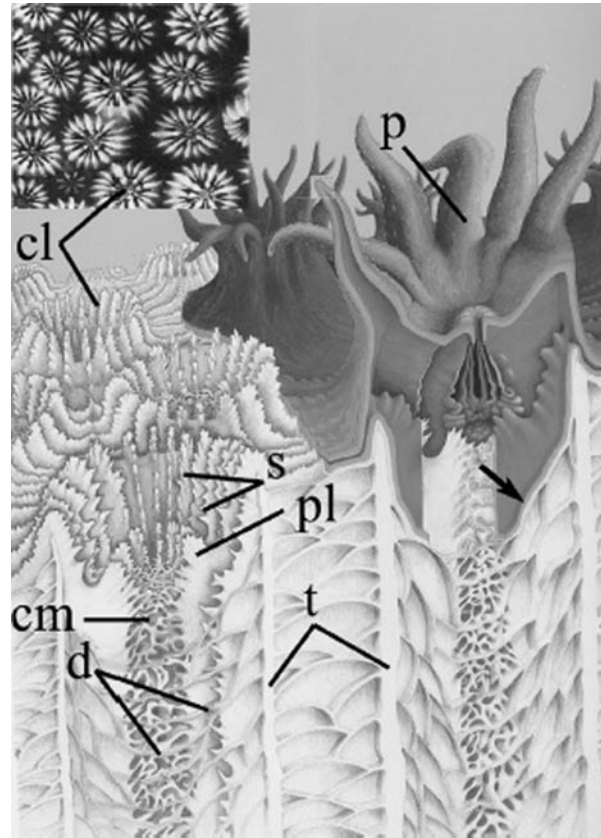


Figure 1 – Coupe schématique de corail. Quel que soit le genre, chaque polype possède un squelette bien organisé suivant ce schéma. Dans le cas de *Porites*, la colonie est formée d'une multitude de polypes comme celui présenté sur cette figure. L'organisme vit toujours dans la loge du sommet de la colonie. p : polype, cl : calice, t : thèque, s : septe, pl : lobes, cm : columelle, d : dissépipement. D'après VERON (1986).

tous les millimètres pour avoir une information mensuelle. Pour les besoins de l'analyse géochimique, nous effectuons d'abord le prélèvement sur une colonie d'un cylindre de quelques centimètres de diamètre selon la direction de l'axe principal de croissance. Des lames d'épaisseur constante sont alors découpées, dans lesquelles nous effectuons l'échantillonnage final le long de l'axe de croissance maximale. Sur ces lames, il est possible de discerner à l'œil nu, des couches plus ou moins blanches. En radiographie X, ces cernes apparaissent très nettement, qui trahissent l'existence de zones plus ou moins denses. L'association d'une couche sombre et d'une couche claire représente la croissance d'une année (KNUTSON *et al.*, 1972). Cette alternance de couleur permet d'obtenir une estimation rapide de la chronologie.

Les isotopes stables de l'oxygène et du carbone ainsi que les éléments traces (Sr, Mg, U...) présents dans l'aragonite du squelette corallien sont des traceurs environnementaux des organismes carbonatés, classiquement analysés sur des échelles de temps de plusieurs dizaines ou centaines de milliers d'années (JUILLET-LECLERC, 2002).

2.2. Le principe du thermomètre isotopique

Les atomes d'oxygène ou de carbone ont la particularité d'être présents dans la nature sous la forme d'isotopes ne renfermant pas le même nombre de protons, donc avec des poids atomiques légèrement différents. Par exemple, l'oxygène est présent naturellement sous la forme de 3 isotopes : ^{16}O (de loin le plus abondant, environ 99 %), ^{17}O et ^{18}O . Lors du dépôt en équilibre isotopique du carbonate de calcium (CaCO_3), le rapport entre le nombre d'atomes lourds (^{18}O) et le nombre d'atomes légers (^{16}O) dépend de la température et du rapport isotopique de l'eau dans laquelle le minéral inorganique a été formé (UREY, 1947), selon la formule simplifiée à une équation du premier degré :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3} - \delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}} = a \times \text{température } (^\circ\text{C}) + b \quad (1)$$

$\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3} = [({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{CaCO}_3} / ({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{PDB}} - 1] \times 10^3$, δ étant la composition isotopique et PDB (PeeDee Belemnite) un standard international.

Si le dépôt du minéral se fait dans des conditions si rapides qu'elles ne permettent pas d'atteindre l'équilibre, il se produit alors un fractionnement isotopique cinétique qui privilégie l'incorporation dans le minéral des atomes les plus légers, et $\delta^{18}\text{O}$ devient plus négatif.

Les analyses s'effectuent au spectromètre de masse en phase gazeuse, la mesure isotopique de l'oxygène étant toujours couplée à celle du carbone. La signification de $\delta^{13}\text{C}$ du corail (qui exprime les variations du rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) reste encore mal comprise.

Afin de réaliser des reconstitutions paléoclimatiques, il est nécessaire de connaître la formule qui permet de traduire les valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{arag}}$ mesurées en termes de température : nous effectuons alors la calibration de l'outil géochimique. C'est essentiellement de la qualité de cette formule que dépend la précision des reconstitutions climatiques. Cette calibration se calcule de façon empirique suivant l'équation (1).

2.3. La calibration de $\delta^{18}\text{O}$ de l'aragonite du corail

La première étape d'une étude paléoclimatique consiste à comparer l'évolution des valeurs du $\delta^{18}\text{O}_{\text{arag}}$ mesurées au cours des dernières années aux variations saisonnières de la température. La variabilité de la composition isotopique de l'eau ($\delta^{18}\text{O}$ eau de mer) au cours de l'année est le plus souvent inconnue, et seule la variation de la température est prise en compte (QUINN *et al.*, 2001 ; LINSLEY *et al.*, 2001). Comme nous l'observons sur la figure 2A qui reprend les données fournies par l'étude d'une carotte de corail prélevée à Moorea (BOISEAU *et al.*, 1998), le profil isotopique suit la saisonnalité de la température. La relation linéaire calculée à partir de ces données constitue la calibration qui sera appliquée au cours du passé sur des valeurs du $\delta^{18}\text{O}_{\text{arag}}$ annuelles, en supposant que $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ ne varie que très peu d'année en année.

L'équation obtenue sur quelques décennies doit alors être validée sur une plus longue échelle de temps. Une telle validation ne peut se faire que par rapport à la température de l'eau enregistrée au cours du dernier siècle. Comme aucune série de mesures instrumentales n'existe en zone tropicale sur une telle période, nous devons utiliser la reconstitution effectuée par KAPLAN *et al.* (1998), qui est sans doute la plus réaliste. Cette série de données est établie à partir de mesures ponctuelles effectuées par les bateaux qui ont parcouru la zone tropicale de l'océan Pacifique au cours des décennies précédentes, puis statistiquement extrapolée sur une grille de 5° par 5° de cette zone. Il apparaît sur la figure 2B que la reconstitution dérivée du corail n'est pas compatible avec celle de KAPLAN *et al.* (1998). L'ordre de grandeur de l'augmentation de la température reconstituée par Kaplan au cours du dernier siècle de 0,3 à 0,4 °C, qui correspond à la hausse globale de la température de 0,6 °C, est raisonnable par rapport à ce que nous savons de la variabilité climatique tropicale. Ce n'est pas le cas de l'estimation supérieure à 1 °C donnée par les coraux. Comment expliquer un tel écart ? Si l'on compare la variabilité de $\delta^{18}\text{O}_{\text{arag}}$ annuelles sans tenir compte de la précédente calibration, avec la reconstitution de KAPLAN (1998), l'on observe un assez bon accord des fluctuations à l'échelle interannuelle ainsi que celles à l'échelle de plusieurs décennies (figure 2C). Dans ce cas, Il semblerait donc que la calibration $\delta^{18}\text{O}_{\text{arag}}$ en fonction de la température de surface de l'eau de mer, effectuée sur des valeurs mensuelles soit différente de celle que l'on pourrait établir à l'aide des valeurs annuelles, 1 ‰ de variation de $\delta^{18}\text{O}_{\text{arag}}$ annuelle correspondant à un changement de température d'environ 1 °C. En d'autres termes, la formule qui convertit $\delta^{18}\text{O}_{\text{arag}}$ en température varie en fonction de l'échelle de temps considérée (figure 2C). Des comparaisons similaires, à long terme, effectuées sur d'autres carottes aboutissent à des conclusions identiques (GUILDERSON & SCHRAG, 1999 ; CROWLEY *et al.*, 2000).

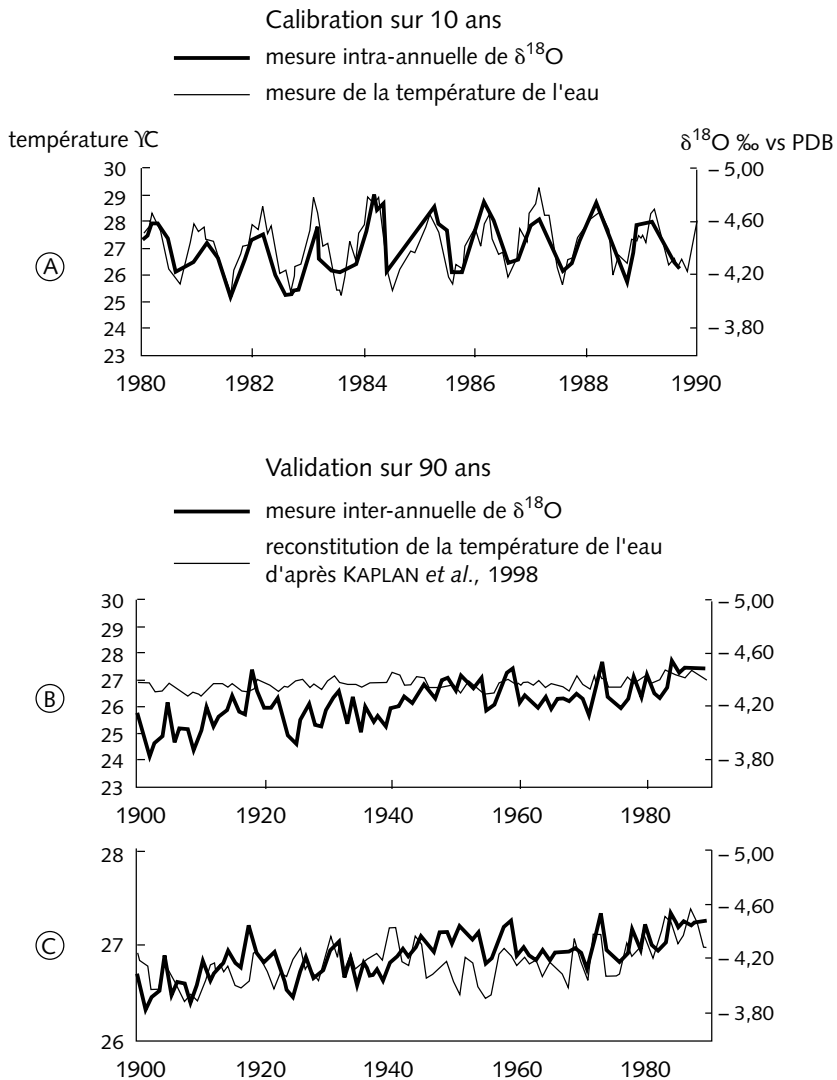


Figure 2 – Calibration et validation du thermomètre isotopique $\delta^{18}\text{O}_{\text{arag}}$ à partir d'une colonie corallienne de *Porites*, prélevée à Moorea (Polynésie française) (BOISEAU *et al.*, 1998). En (A) figure la courbe de calibration établie au cours de 10 ans pendant lesquels la température de surface a été mesurée. Bien que les mesures n'aient été faites que tous les deux mois, la corrélation linéaire entre $\delta^{18}\text{O}_{\text{arag}}$ et la température est significative. En (B) le signal isotopique annuel est comparé à la reconstitution de la température estimée à Moorea d'après KAPLAN *et al.* (1998). Les échelles des ordonnées sont similaires à celles de (A) mais les amplitudes des changements de température ne sont pas du tout comparables. La relation de (A) ne peut être validée à long terme. Les mêmes signaux sont repris dans (C), seule l'échelle de la température a été modifiée. Les pics isotopiques et de température sont souvent simultanés.

D'autres incohérences ont été mises en évidence. La prise en compte des variations isotopiques de l'eau ne peut pas à elle seule justifier des anomalies observées entre calibrations, établies à partir de variations de température saisonnière plutôt que de moyennes annuelles (JUILLET-LECLERC & SCHMIDT, 2001). En outre, la calibration calculée de façon similaire, à partir de plusieurs colonies voisines de même genre, fournit une relation différente pour chacune d'entre elles (WELLINGTON *et al.*, 1996 ; LINSLEY *et al.*, 2001) ; cette variabilité est généralement appelée « effet vital ». Le déséquilibre isotopique apparaît également comme différent suivant les axes d'échantillonnage (DE VILLIERS *et al.*, 1995). La précaution qui consiste à procéder à l'échantillonnage le long de l'axe maximal de croissance ne permet pas d'assurer que ce déséquilibre ne varie pas au cours du temps. Or cette hypothèse est nécessaire pour appliquer une calibration établie à partir de quelques années, sur plusieurs décennies, voire plusieurs siècles.

2.4. Une calibration qui efface l'effet vital

La variabilité de la température des calibrations précédemment obtenues est temporelle. Nous avons repris les données de WEBER & WOODHEAD (1972) car, dans cette étude, la variation de la température est assurée par la distribution géographique des sites étudiés. De plus, la valeur annuelle de $\delta^{18}\text{O}_{\text{arag}}$ qui accompagne chaque température résulte de la moyenne de mesures de très nombreuses colonies provenant d'une même île : environ 20 individus pour la calibration de *Porites* et 40 pour celle d'*Acropora*, ce qui permet de s'affranchir de la variabilité biologique. Bien qu'à cette époque les analyses isotopiques aient été beaucoup moins précises qu'elles ne le sont actuellement, ces données annuelles se basant sur une grande quantité d'aragonite sont bien statistiquement représentatives.

Nous avons introduit les valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ estimées de deux façons indépendantes et nous avons obtenu des équations du type « thermomètre isotopique » (1) (JUILLET-LECLERC & SCHMIDT, 2001). Les relations linéaires ainsi obtenues pour *Porites* et *Acropora* possèdent des pentes semblables à celle de la formule d'EPSTEIN *et al.* (1953) entre 21 et 29 °C (figure 3). Pour *Porites*, les valeurs correspondant aux deux températures les plus basses n'ont pas été prises en compte : les résidus par rapport à la droite de régression de ces deux points sont supérieurs aux autres (JUILLET-LECLERC & SCHMIDT, 2001). Or, les deux sites correspondants, situés au sud de la Grande Barrière australienne, ont été particulièrement étudiés par LOUGH & BARNES (2000), qui ont mis en évidence une vitesse de calcification anormalement faible en liaison avec les faibles températures. Chaque genre possède un écart par rapport à la courbe

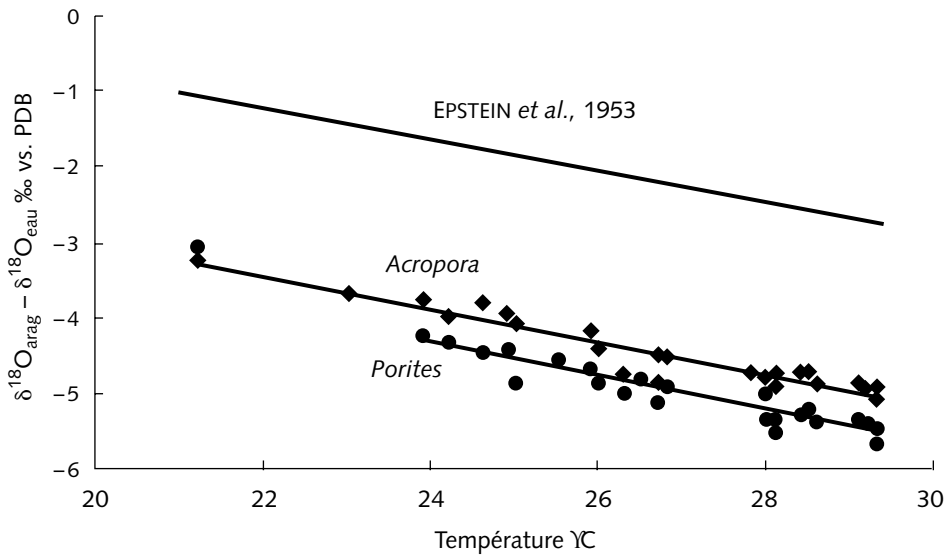


Figure 3 – Calibration calculée à partir des séries de données de WEBER & WOODHEAD (1972), pour lesquelles la composition isotopique de l'eau a été estimée selon deux approches indépendantes (JUILLET-LECLERC & SCHMIDT, 2001). Les régressions linéaires obtenues pour les deux genres *Acropora* (losanges) et *Porites* (ronds) ont la même pente, identique à celle de la relation calculée par EPSTEIN *et al.* (1953) pour des organismes carbonatés sur l'intervalle de température de 21 à 29 °C.

d'EPSTEIN *et al.* (1953), qui lui est propre, mais la déviation isotopique pour 1 °C est celle du carbonate déposé à l'équilibre. Nous remarquons donc que cette pente n'apparaît dans (2) et (3) (figure 3) qu'après avoir introduit $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$ de mer, ce qui souligne que ce quasi-équilibre se fait bien avec l'eau de mer et après avoir effacé la variabilité d'origine biologique. Nous en déduisons que le signal linéaire du type (1) existe dans la moyenne annuelle de la mesure, mais qu'il est masqué par l'effet biologique ou « effet vital ».

2.5. La culture des coraux

Il existe un moyen expérimental d'établir une calibration, c'est la culture de boutures de corail. En effet, elle permet de contrôler toutes les conditions de développement : température, durée et intensité d'éclairage, éléments nutritifs, conditions chimiques du milieu. Ces cultures s'effectuent en collant un fragment de colonie sur une plaque de verre. Par la suite, celui-ci construit son squelette sur la bouture elle-même mais aussi sur le verre, ce qui facilite le prélèvement du minéral « néoformé » dans des conditions contrôlées

(REYNAUD-VAGANAY *et al.*, 1999). L'examen microscopique de ce matériel a révélé que la structure de l'aragonite ainsi déposée est comparable à celle des coraux développés dans un milieu naturel (REYNAUD-VAGANAY *et al.*, 1999). Bien que le corail soit un animal, la lumière joue un rôle important dans sa biologie car il vit en symbiose avec des micro-algues : les zooxanthelles. C'est la raison pour laquelle la culture est soumise à une photopériode de 12 h-12 h afin de respecter le rythme journalier. Sur le terrain, il serait impossible par exemple, de séparer les effets de la lumière et de la température lors du cycle saisonnier. Seule, la culture permet d'enregistrer les conséquences géochimiques qui répondent à un seul forçage. Le premier paramètre qui a fait l'objet de tests est la température (REYNAUD-VAGANAY *et al.*, 1999). Pour des raisons pratiques, *Acropora* est le genre de corail qui se prête le mieux à ces expériences. Les boutures, des extrémités de branches provenant toutes de la même colonie-mère, ont été acclimatées aux conditions de culture à 25 °C pendant quelques semaines. Puis la moitié d'entre elles ont successivement été portées à 23 et 21 °C, et les autres à 27 puis 29 °C.

Comme nous l'attendions, $\delta^{18}\text{O}_{\text{arag}}$ répond de façon linéaire à la température, mais les mesures faites sur les différentes colonies montrent une assez grande dispersion (figure 4A). La pente obtenue ne correspond pas à celle de la relation (3) (figure 3) : $-0,27 \text{ ‰/°C} (\pm 0,2)$ pour les cultures contre $-0,22 (\pm 0,2)$ à partir des données de WEBER & WOODHEAD (1972).

En revanche, la réponse de $\delta^{13}\text{C}_{\text{arag}}$ est plus surprenante. Ces valeurs, plus dispersées que celles concernant l'oxygène, sont aussi corrélées à la température (figure 4B), alors que cette propriété n'obéit pas aux lois thermodynamiques. La corrélation entre $\delta^{18}\text{O}_{\text{arag}}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{arag}}$ est également significative (figure 4C). Nous remarquons que $\delta^{13}\text{C}_{\text{arag}}$ est aussi en déséquilibre isotopique, les valeurs étant plus négatives que celles obtenues à l'équilibre. MCCONNAUGHEY (1989) avait déjà signalé une covariation de l'oxygène et du carbone, associée à une modulation du déséquilibre, en considérant des parties du squelette formées de façon synchrone, et il l'avait associée à un effet cinétique. Le fractionnement isotopique cinétique serait dû au fait que le dépôt du squelette est plus rapide que le temps nécessaire à l'équilibration. Cela a d'ailleurs été démontré par une expérience menée par des biologistes sur *Stylophora pistillata*, utilisant un double marquage isotopique (^{14}C et ^{45}Ca), et qui a montré que le dépôt de l'aragonite se fait en quelques minutes (FURLA *et al.*, 2000), alors que l'équilibre isotopique de l'oxygène, d'après des calculs théoriques demande de plusieurs dizaines de minutes à quelques heures (ZEEBE & WOLF-GLADROW, 2001).

La culture à température variable montre que le fractionnement isotopique peut être d'origine cinétique et affecte $\delta^{18}\text{O}_{\text{arag}}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{arag}}$. Cela pourrait être en contradiction avec la conclusion du paragraphe précédent, ou alors la tempé-

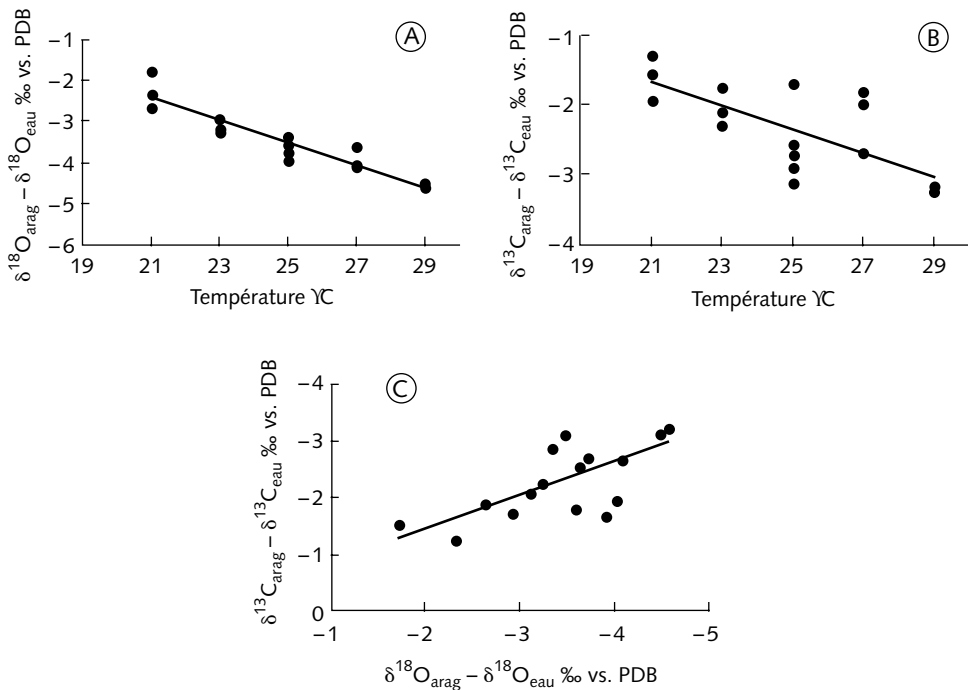


Figure 4 – Composition isotopique en oxygène et en carbone de coraux *Acropora* cultivés dans des conditions contrôlées à différentes températures. (A) est la calibration de $\delta^{18}\text{O}_{\text{arag}}$ en fonction de la température. En (B) figure la calibration de $\delta^{13}\text{C}_{\text{arag}}$ en fonction de la température ; le coefficient de corrélation est significatif bien que les valeurs soient très dispersées. Nous remarquons sur (C) que $\delta^{18}\text{O}_{\text{arag}}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{arag}}$ sont corrélés positivement.

$$(A) \delta^{18}\text{O}_{\text{arag}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}} = -0,27 \pm 0,02 \text{ SST } (^{\circ}\text{C}) + 0,25 \text{ avec } R^2 = 0,89$$

$$(B) \delta^{13}\text{C}_{\text{arag}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{eau de mer}} = -0,17 \pm 0,04 \text{ SST } (^{\circ}\text{C}) + 0,45 \text{ avec } R^2 = 0,51$$

$$(C) \delta^{13}\text{C}_{\text{arag}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{eau de mer}} = 0,60(\delta^{18}\text{O}_{\text{arag}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}) - 0,27 \text{ avec } R^2 = 0,52$$

rature pourrait affecter $\delta^{18}\text{O}_{\text{arag}}$ par l'intermédiaire de deux types de fractionnements isotopiques différents. La dispersion des points semble indiquer que cette variabilité d'origine cinétique dépend aussi de l'activité biologique de chacune des colonies, bien que celles-ci soient issues de la même colonie-mère.

Les mesures isotopiques effectuées à l'échelle du micromètre vont nous permettre d'apporter une réponse à ces paradoxes.

3. Les mesures effectuées à l'échelle microscopique

Les échantillons des études précédentes sont composés de quelques polypes, toutes les parties morphologiques du squelette étant confondues. Les développements technologiques permettent maintenant une analyse isotopique sur une surface de l'ordre de quelque 15 à 30 μm (ROLLION-BARD, 2001). Nous sommes donc en mesure de nous approcher de la signature géochimique des unités de croissance évoquées dans l'introduction.

3.1. Les mesures isotopiques effectuées à la micro-sonde ionique

Les premières analyses sur quelques micromètres de squelette ont été effectuées par ROLLION-BARD *et al.* (2003a,b) sur un fragment de *Porites* qui s'est développé en milieu naturel, en Nouvelle-Calédonie. Elles ont révélé qu'à cette échelle, la variabilité de $\delta^{18}\text{O}_{\text{arag}}$ se fait sur une amplitude de l'ordre de 10 ‰, contre à peine 1 ‰, pour un échantillon d'environ 1 mm. La seule façon d'expliquer une variabilité sur une telle amplitude est de supposer que le dépôt se fait en déséquilibre isotopique.

Grâce à des analyses isotopiques du bore ($\delta^{11}\text{B}_{\text{arag}}$ exprime les variations du rapport $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$: indicateur de pH, HEMMING *et al.*, 1995), effectuées conjointement aux mesures de $\delta^{18}\text{O}_{\text{arag}}$, ROLLION-BARD *et al.* (2003a) ont pu identifier l'un des facteurs responsables de ce déséquilibre. En effet, dans certaines parties du squelette, $\delta^{11}\text{B}_{\text{arag}}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{arag}}$ sont liées linéairement. Sachant que le bore ne peut être fractionné de façon cinétique, ni lors de sa dissolution dans l'eau de mer, ni lors de son incorporation à l'aragonite (ZEEBE *et al.*, 2001), cette relation fait apparaître que le pH interne au corail, à proximité de l'ectoderme calcoblastique, est un facteur qui contribue à moduler le déséquilibre isotopique.

Ces mesures à l'échelle du micron confirment bien l'influence de la cinétique du dépôt. De plus, elles nous indiquent que celle-ci peut dépendre du pH interne, susceptible de varier avec l'activité biologique.

3.2. La microstructure du squelette corallien

Comme la plupart des coquilles de mollusques, le squelette du corail résulte de la biominéralisation : dépôt d'un minéral sous contrôle biologique. Les observations au microscope électronique révèlent que le squelette est constitué de deux types de cristaux de morphologie très différente (GLADFELTER, 1982 ; LE TISSIER, 1988 ; CONSTANTZ & WEINER, 1988 ; HIDAKA, 1991 ; CUIF & DAUPHIN, 1998) : de gros cristaux plus ou moins isolés et alignés, sans orientation particulière, à partir desquels s'organisent des cristaux plus

fins, en forme de fibres. Ces fibres accolées les unes aux autres dessinent des festons disposés perpendiculairement aux centres de calcification et à l'axe de croissance (voir figure 5C). Certains auteurs (BARNES & LOUGH, 1993 ; CUIF & DAUPHIN, 1998), à partir d'approches totalement différentes, ont déduit que ces centres de calcification jouent le rôle de centres de nucléation. CUIF & DAUPHIN (1998) ont souligné que ces deux unités de croissance sont présentes dans tous les genres de coraux, leur taille, leur abondance et leur distribution étant des critères de différenciation taxonomique. Par conséquent, les conclusions formulées après des expériences portant sur les propriétés géochimiques des deux unités de croissance d'*Acropora* peuvent être étendues à *Porites*.

CUIF *et al.* (2003) ont montré que l'environnement chimique est propre à chacun des types de cristaux. Ainsi les composants organiques sulfatés ne sont pas uniformément répartis : ils semblent être plus abondants autour des centres de calcification, et leur répartition semble souligner les cernes de croissance, mis en évidence par les fibres. Les auteurs ont proposé que des matrices organiques différentes, suivant qu'elles sont associées soit aux centres, soit aux fibres, pourraient contrôler leur différenciation cristallographique. Or, les analyses isotopiques obtenues à l'échelle macroscopique ont effectivement suggéré que deux mécanismes de fractionnement pouvaient affecter le squelette.

3.3. Analyse isotopique à la micro-sonde d'un corail cultivé

Pour tester cette hypothèse, nous avons procédé à l'analyse à la micro-sonde d'un *Acropora* cultivé dans des conditions contrôlées et constantes. Il se trouve que ce genre de corail présente une distribution cristallographique particulière. GLADFELTER (1982) a bien décrit l'organisation du squelette d'*Acropora* et elle a remarqué des cristaux allongés, sans orientation précise, qui formaient initialement une sorte de charpente de quelques microns, remplie ultérieurement de fibres. Des cristaux strictement identiques n'ayant pas été observés dans d'autres coraux, l'assimilation de ceux-ci à des centres de calcification n'a pas pu se faire, et cette question est restée en suspens (COHEN & MCCONNAUGHEY, 2004). Nous distinguons au centre de la figure 5A, la thèque d'un polype en train de s'ébaucher. Tout autour se dessinent les polypes qui sont en train de se construire sur la plaque de verre, donc néoformés. Selon les observations de GLADFELTER (1982), la thèque en cours d'élaboration est constituée de cette charpente essentiellement formée de cristaux allongés.

Dans un premier temps, nous avons visualisé les centres de calcification dans la partie néoformée de l'échantillon, afin de connaître la signature isotopique des centres de calcification (figure 5C). Ceux-ci ont été isolés dans deux parties facilement identifiables du squelette (figure 5A). En moyennant les valeurs

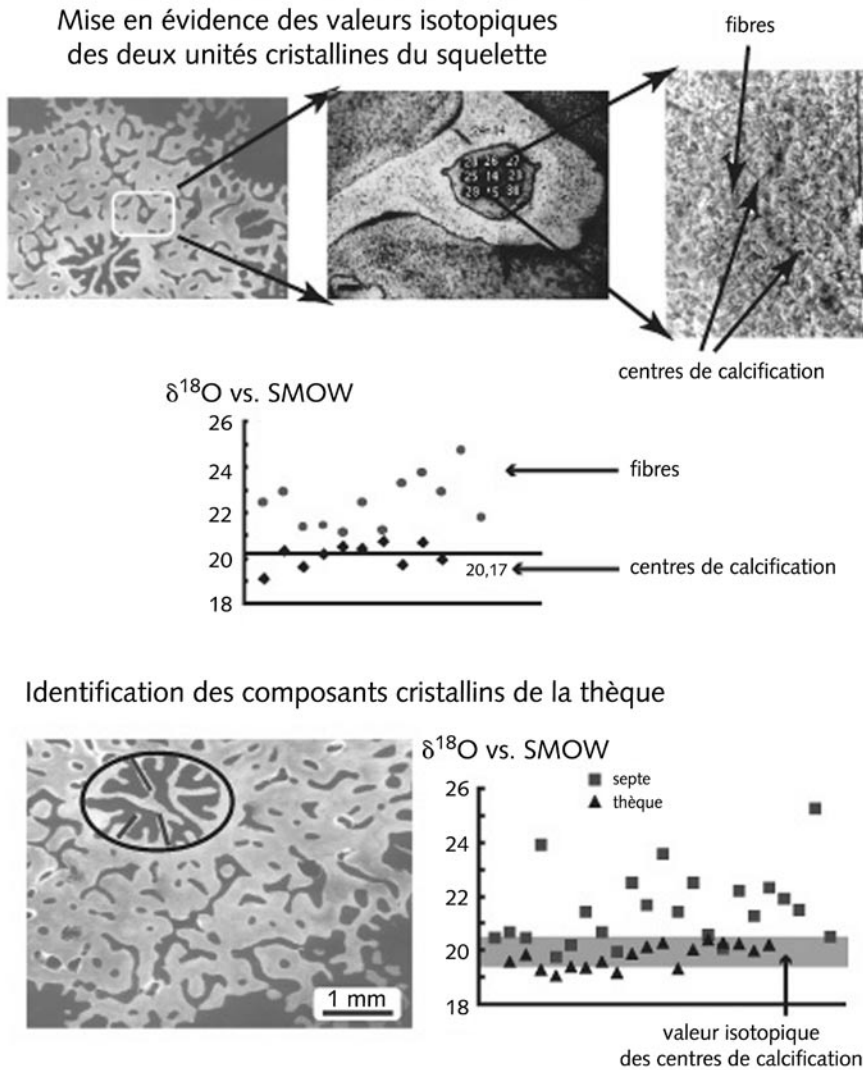


Figure 5 – Localisation et valeurs isotopiques d'un *Acropora* de culture à l'aide d'une micro-sonde. Sur la photo (A) on distingue au centre la bouture et tout autour des polypes en cours de formation. La fenêtre correspond à une des deux zones étudiées (B) après analyse ; les numéros sont ceux des mesures isotopiques. Le cliché (C) fait apparaître les centres de calcification après acidification superficielle. (D) correspond à l'identification de la signature isotopique des centres de calcification et des fibres. En (E) est indiquée la localisation des analyses isotopiques effectuées sur la thèque et les septes. En (F) nous observons que les valeurs isotopiques mesurées sur la thèque sont identiques à celles des centres de calcification précédemment mises en évidence. Sachant que le corail s'est développé dans des conditions constantes, seuls les centres de calcification peuvent être considérés comme des traceurs potentiels.

obtenues sur des centres de calcification ciblés, nous estimons que $-5,16 \pm 0,50$ ‰ vs. PDB (erreur de 1σ) est la signature isotopique de cette unité de croissance (figure 5D). Sachant que la mesure se fait sur une surface d'environ $15 \mu\text{m}$ de diamètre et que les cristaux font à peine $10 \mu\text{m}$, nous attribuons la déviation standard à l'addition de la précision de la mesure instrumentale, de l'influence des fragments de fibres. En moyenne, la précision de la mesure instrumentale est de $0,40$. Nous avons analysé ce même échantillon en effectuant une coupe horizontale de l'extrémité de la colonie nouvellement formée (figure 5E). L'analyse isotopique de la thèque est pratiquement constante $-5,35 \pm 0,52$ ‰ vs. PDB (1σ), alors que les valeurs obtenues le long des septes varient de $-0,60$ à $-0,35$ ‰ vs. PDB avec une précision de mesure instrumentale de $0,22$ (figure 5F).

Ces analyses prouvent que les curieuses unités cristallines décrites par GLADFELTER (1982) correspondent bien aux centres de calcification, car elles possèdent la signature géochimique. Chacune des unités de croissance affiche donc une signature isotopique qui lui est propre, associée à des mécanismes de dépôt différents : les centres de calcification ont les valeurs les plus négatives et constantes compte tenu de la précision des mesures, alors que les analyses des fibres se caractérisent par une grande variabilité due à un fractionnement cinétique. D'après les valeurs obtenues, les septes sont sans doute constitués d'un mélange des deux types de cristaux (figure 5F). Nous avons vérifié que ces propriétés sont identiques pour d'autres genres de coraux.

4. Conclusion : le contrôle de la biologie sur les propriétés géochimiques du squelette des coraux

Nous pouvons déduire des mesures décrites précédemment que les propriétés mises en évidence par des échantillons macroscopiques sont expliquées par la microstructure du squelette. Nous savons également que la microstructure des squelettes coralliens est la même quel que soit le genre (CUIF & DAUPHIN, 1998). Les démonstrations faites à l'échelle microscopique sur *Acropora* peuvent donc être transposées pour *Porites*. Le squelette de celui-ci est essentiellement constitué de microfibrilles, les centres de calcification étant de très petite taille (inférieure à $10 \mu\text{m}$), isolés et dispersés. La mesure $\delta^{18}\text{O}_{\text{arag}}$ dépend donc essentiellement de la composition isotopique des fibres.

Les indices isotopiques obtenus à l'échelle macroscopique ont effectivement suggéré deux mécanismes de fractionnement : un fractionnement en "quasi-équilibre" et un fractionnement d'origine cinétique. La variabilité isotopique affichée par les fibres, qui se sont formées pourtant dans des conditions environnementales constantes, prouve que l'activité biologique seule peut faire

varier la composition isotopique de plusieurs ‰ (figure 5). Le fractionnement isotopique identifié comme le responsable de ces grandes fluctuations est d'origine cinétique, ce qui a été vérifié expérimentalement. ROLLION-BARD *et al.* (2003a) ont prouvé que le pH interne était un facteur potentiel de cette variabilité. Il se pourrait que ce soit cette part de la signature isotopique qui soit fortement influencée par la biologie et appelée " effet vital ". Les cultures ont montré qu'un facteur externe, la température, pouvait aussi moduler le déséquilibre (figure 4). Le signal isotopique des fibres ne peut donc pas être considéré comme un traceur des conditions environnementales.

L'indicateur environnemental mis en évidence grâce aux séries de données de WEBER & WOODHEAD (1972) correspond au signal géochimique porté par les centres de calcification (figure 3). En effet, ces cristaux indiquent une valeur constante pour des conditions de développement constantes (figure 5). Cette unité de croissance est en moindre abondance dans le squelette, même chez *Acropora*, ce qui explique que le signal géochimique soit masqué et n'apparaisse que lorsque la variabilité biologique est éliminée. La calibration obtenue à partir des données de WEBER & WOODHEAD (1972) indique que le dépôt de ces cristaux s'opère en équilibre isotopique avec $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ qui est proche de 0 (figure 2). Cependant la valeur isotopique de ces cristaux très négative observée sur la figure 5 révèle une nouvelle incohérence : la mesure conventionnelle étant de $-3,91\text{‰}$ vs. PDB d'après la relation (1), $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ ne peut être qu'inférieure à cette valeur. Nous ignorons les modalités du dépôt de ces cristaux, mais cela est une manifestation supplémentaire du contrôle exercé par la biologie sur la formation du squelette du corail. Malgré ce paradoxe, nos conclusions sont en accord avec les affirmations de COHEN *et al.* (2001), formulées après des mesures à l'échelle micrométrique du rapport Sr/Ca.

À la lumière de ces constatations, de nouvelles calibrations qui prennent en compte ces particularités doivent être établies afin d'effectuer de nouvelles interprétations des séries isotopiques temporelles. Un premier traitement a été testé, utilisant la signature du fractionnement isotopique d'origine cinétique, qui affecte à la fois l'oxygène et le carbone, et en procédant à une analyse en composantes principales des séries temporelles des mesures de $\delta^{18}\text{O}_{\text{arag}}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{arag}}$. Malheureusement dans ce cas, nous ne pouvons utiliser que les moyennes annuelles. Cependant, de cette façon, nous pouvons retracer les fluctuations annuelles de $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ au cours du temps, qui sont fortement modifiées par les précipitations qui accompagnent un phénomène El Niño. Nous allons également tester une approche statistique non linéaire des données mensuelles des isotopes de l'oxygène et du carbone et des éléments traces.

Remerciements

Les recherches qui ont permis d'aboutir à cette conclusion ont été financées par le programme ECLIPSE (financement 2002, 2003). Nous remercions aussi Hélène Valladas, Christophe Colin, Christine Hatté et Marie-Alexandrine Sicre qui ont bien voulu lire cet article et nous ont permis d'améliorer le manuscrit.

Références bibliographiques

- BARNES D.J. & LOUGH J.M., 1993.— On the nature and causes of density banding in massive coral skeletons. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, n° 167, p. 91-108.
- BOISEAU M., JUILLET-LECLERC A., YIOU P., SALVAT B., ISDALE P. & GUILLAUME M., 1998.— Atmospheric and oceanic evidences of ENSO events in the south central Pacific Ocean from coral stable isotopic records over the past 137 years. *Paleoceanography*, n° 13, p. 671-685.
- COHEN A. & MCCONNAUGHEY T., 2004.— Geochemical Perspectives on Coral Mineralization. In : *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* (Dove P.M., deYoreo J.J., Weiner S., eds), vol. 54 : *Biomineralization*, p. 151-187. Mineralogical Society of America.
- COHEN A., LAYNE G.D., HART S.R. & LOBEL P.S., 2001.— Kinetic control of skeletal Sr/Ca in a symbiotic coral : implications for the paleotemperature proxy. *Paleoceanography*, n° 16, p. 20-26.
- CONSTANTZ B. & WEINER S., 1988.— Acidic Macromolecules Associated With the Mineral Phase of Scleractinian Coral Skeletons. *J. Exp. Zool.*, n° 248, p. 253-258.
- CROWLEY T.J., QUINN T.M. & HYDE W.T., 2000.— Validation of coral temperature calibrations. *Paleoceanography*, n° 15, p. 605-615.
- CUIF J.-P. & DAUPHIN Y., 1998.— Microstructural and physico-chemical characterisation of centres of calcification in septa of some Scleractinian corals. *Pal. Zeit.*, n° 72, p. 257-270.
- CUIF J.-P., DAUPHIN Y., DOUCET J., SALOME M. & SUSINI J., 2003.— XANES mapping of organic sulphate in three Scleractinian coral skeletons. *Geochim. Cosmochim. Acta*, n° 67, p. 75-83.
- EPSTEIN S., BUCHSBAUM R., LOWENSTAM H. & UREY H.C., 1953.— Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Bull. Geol. Soc. Am.*, n° 62, p. 417-425.

- FURLA P.I., GALGANI I., DURAND I. & ALLEMAND D., 2000.— Sources and mechanisms of inorganic carbon transport for coral calcification and photosynthesis. *J. Exp. Biol.*, n° 203, p. 3445-3457.
- GLADFELTER E.H., 1982.— Skeletal development in *Acropora cervicornis* : I. Patterns of calcium carbonate accretion in the axial corallite. *Coral Reefs*, n° 1, p. 45-51.
- GUILDERSON, T.P. & SCHRAG D.P., 1999.— Reliability of coral isotope records from the western Pacific warm pool : a comparison using age-optimized records. *Paleoceanography*, n° 14, p. 457-464.
- HEMMING N.G., REEDER R.J. & HANSON G.N., 1995.— Mineral/fluid partitioning and isotopic fractionation of boron in synthetic calcium carbonate. *Geochim Cosmochim Acta*, n° 59, p. 371-379.
- HIDAKA M., 1991.— Fusiform and needle-shaped crystals found on the skeleton of a coral, *Galaxea fascicularis*. In : *Mecanism and physiology of biomineralization in biological system* (Sugo S. & H. Nakaharo, eds), p. 139-143. Springer, Berlin, Heidelberg, N.Y.
- JUILLET-LECLERC A., 2002.— Les isotopes stables en Paléoclimatologie. In : *Géologie de la préhistoire*. GEOPRE (Maison de la géologie), Paris.
- JUILLET-LECLERC A. & SCHMIDT G., 2001.— A calibration of the oxygen isotope paleothermometer of coral aragonite from *Porites*. *Geophys. Res. Lett.*, n° 28, p. 4135-4138.
- KAPLAN A., CANE M., KUSNIR Y., BLUMENTHAL B. & RAJAGOPALAN B., 1998.— Analyses of global Sea Surface Temperature 1856-1991. *J. Geophys. Res.*, n° 103, p. 18567-18589.
- KNUTSON D.W., BUDDEMEIER R.W. & SMITH S.V., 1972.— Coral chronometers : seasonal growth bands in reef corals. *Science*, n° 177, p. 270-272.
- LAND L.S., LANG J.C. & BARNES D.J., 1975.— Extension rate : a primary control on the isotopic composition of west Indian (Jamaican) scleractinian reef coral skeletons. *Mar. Biol.*, n° 33, p. 221-233.
- LE TISSIER M. d'A., 1988.— Diurnal pattern of skeleton formation in *Pocillopora damicornis* (Linnaeus). *Coral Reefs*, n° 7, p. 81-88.
- LINSLEY B.K., L. REN, RB DUNBAR & SS HOWE, 2001.— El Niño Southern Oscillation (ENSO) decadal-scale climate variability at 10°N in the eastern Pacific from 1893 to 1994 : a coral based reconstruction from Clipperton Atoll. *Paleoceanography*, n° 15, p. 322-335, 2000.

- LOUGH J. M., 2004.– A strategy to improve the contribution of coral data to high-resolution paleoclimatology. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.*, n° 204, p. 115-143.
- LOUGH J.M. & BARNES D.J., 2000.– Environmental control on growth of the massive coral *Porites*. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, n° 245, p. 225-43.
- MCCONNAUGHEY T., 1989.– C-13 and O-18 isotopic disequilibrium in biological carbonates : I. Patterns. *Geochem. Cosmochim. Acta*, n° 53, p. 151-162.
- QUINN T.M., CROWLEY T.J., TAYLOR F.W., HÉNIN C., JOANNOT P. & JOIN Y., 2001.– A multicentury isotope record from a New Caledonia coral : interannual and decadal sea surface temperature variability in the southwest Pacific since 1657 A.D. *Paleoceanography*, n° 13, p. 412-426.
- REYNAUD-VAGANAY S., GATTUSO J.-P., CUIF J.-P., JAUBERT J. & JUILLET-LECLERC A., 1999.– A novel culture technique for scleractinian corals : application to investigate changes in skeletal $\delta^{18}\text{O}_{\text{arag}}$ as a function of temperature. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, n° 180, p. 121-130.
- ROLLION-BARD C., 2001.– *Variations des isotopes de l'oxygène dans les coraux Porites : développement et implications des microanalyses d'isotopes stables (B, C et O) par sonde ionique*. Thèse, Institut national polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 165 p.
- ROLLION-BARD C., CHAUSSIDON M. & FRANCE-LANORD C., 2003a.– pH control on oxygen isotopic composition of symbiotic corals. *Earth Planet. Sc. Let.*, n° 215, p. 265-273.
- ROLLION-BARD C., BLAMART D., CUIF J.-P. & JUILLET-LECLERC A., 2003b.– Microanalysis of C and O isotopes of azooxanthellate and zooxanthellate corals by ion microprobe. *Coral Reefs*, n° 22, p. 405-415.
- UREY H.C., 1947.– Thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc.*, p. 562-581.
- VERON J.E.N., 1986.– *Corals of Australia and the Indo-Pacific*. University of Hawaii Press.
- DE VILLIERS S., NELSON B.K. & CHIVAS A. R., 1995.– Biological controls on coral Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}_{\text{arag}}$ reconstructions of sea surface temperature. *Science*, n° 269, p. 1247-1249.
- WEBER J.N. & WOODHEAD P.M.J., 1972.– Temperature dependence of Oxygen-18 concentration in reef coral carbonates. *J. Geophys. Res.*, n° 77, p. 463-473.

- WELLINGTON G.M., DUNBAR R.B. & MERLEN G., 1996.- Calibration of stable oxygen isotope signatures in Galapagos corals. *Paleoceanography*, n° 11, p. 467-480.
- ZEEBE R.E. & WOLF-GLADROW D., 2001.- *CO₂ in seawater : Equilibrium, kinetics, isotopes*. Elsevier, Amsterdam, Elsevier Oceanogr. Ser., n° 65, 346 p.
- ZEEBE R.E., SANYAL A., ORTIZ J.D. & WOLF-GLADROW D., 2001.- A theoretical study of the kinetics of the acid-borate equilibrium in sea water. *Mar. Chem.*, n° 74, p. 113-124.