

— TIPE —

Les carottes océaniques : un outil pour prévoir le climat

Julien Salort

Table des matières

1	Introduction	2
1.1	Étude de carottes océaniques	2
1.2	Principe général	2
2	Protocole expérimental	2
2.1	Extraction de l'oxygène	2
2.2	Piégeage des composés halogénés	3
2.3	Calcul du rapport isotopique	3
3	Interprétation des résultats expérimentaux	3
3.1	Hypothèses	3
3.2	Recherche d'une relation entre $\delta^{18}\text{O}$ et T	4
3.3	Problème de la dépendance en $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$	5
3.4	Recherche des coefficients numériques	5
3.5	Interprétation physique	5
3.6	Applications numériques	6
4	Conclusion	6
A	Évolution de la température du Java Plateau	7
B	Ligne d'extraction de O_2	7
C	Contacts	8
D	Références	8

1 Introduction

1.1 Étude de carottes océaniques

Le *développement durable* consiste en général à limiter un éventuel impact négatif de l'homme sur la nature. Pour cela, il peut être utile de pouvoir mesurer cet impact. L'étude des paléoclimats permet de tester les modèles et d'améliorer notre connaissance de la mécanique climatique. C'est pourquoi, je me suis intéressé à une technique permettant de connaître les températures du passé à partir de l'analyse de carottes océaniques.

Pour cela, je me suis rendu au CEREGE, Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement. Ce centre exploite diverses méthodes pour analyser les carottes : recensement des espèces biologiques, analyse du rapport Mg/Ca, analyse de rapports isotopiques dans l'eau, dans les carbonates ou dans les silicates et analyse de certains composés organiques.

Ce TIPE traite d'une seule de ces méthodes : l'analyse du rapport isotopique Oxygène 18/Oxygène 16 dans les silicates.

1.2 Principe général

Une algue verte microscopique, la diatomée, s'entoure d'une coque siliceuse (SiO_2). Il existe plusieurs isotopes stables d'oxygène, en particulier l'oxygène 18. Le rapport entre oxygène 16 et oxygène 18 varie en fonction de paramètres thermodynamiques, cinétiques et biologiques. Il dépend, en particulier, de la température.

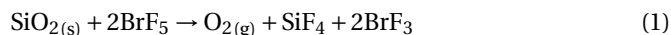
Dans une première partie, nous allons voir quel est le protocole expérimental utilisé en pratique au CEREGE pour déterminer la valeur du rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ puis nous tenterons de modéliser le phénomène et de trouver une relation permettant d'en déduire la température qui régnait lors de la sédimentation de la carotte.

2 Protocole expérimental

2.1 Extraction de l'oxygène

Les sédiments sont disponibles sous forme de $\text{SiO}_2(\text{s})$. La première étape consiste à extraire l'oxygène sous forme de $\text{O}_2(\text{g})$. Les molécules de dioxygène sont ensuite ionisées en O_2^+ et envoyées dans le spectromètre de masse.

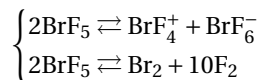
On fait réagir les silicates avec du fluorure de brome selon la réaction :



Pour cela, le CEREGE dispose de deux lignes d'extraction, l'une conventionnelle dans laquelle les réactifs sont simplement chauffés (vers 450°C), l'autre à laser. La ligne conventionnelle est utilisée pour analyser des échantillons de 5 à 10 mg de faible granulométrie (en pratique des poudres fines). La ligne laser est plus violente, elle est utilisée seulement pour des échantillons de 1,5 mg de grosse granulométrie dont l'analyse en ligne conventionnelle serait très lente. Elle est trop violente pour la poudre : les petites particules seraient éjectées lors de l'attaque.

Le CEREGE est le seul laboratoire en France à posséder les deux types de lignes, ce qui lui permet d'analyser à la fois des sédiments de grosse granulométrie et des poudres fines. La ligne a été installée en décembre 2002, améliorée et calibrée en 2003. Les premières analyses sont désormais en cours.

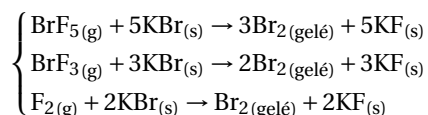
Le réactif BrF_5 est un composé très réactif et très volatil (sa température d'ébullition est de 40°C). Il peut se décomposer ou se recombiner spontanément :



On réalise donc préalablement une distillation pour purifier BrF_5 . En pratique, on évalue la pureté à l'œil car la présence de dibrome donne une couleur rouge orangée au mélange.

2.2 Piégeage des composés halogénés

Le but est l'analyse du dioxygène. Il faut donc préalablement piéger les sous-produits de la réaction (1). Pour cela on utilise des pièges chimiques à froid qui permettent de « geler » les gaz. Ces pièges contiennent du $\text{KBr}_{(s)}$ à -180°C (température de l'azote liquide). À cette température, le dibrome, le dichlore et le tetrafluorure de silicium sont solides. Les gaz restants (BrF_5 , BrF_3 et F_2) réagissent avec KBr :



On peut contrôler à l'œil le bon déroulement de l'opération car les pièges, en verre, permettent de voir si la purification est correcte et s'il reste des gaz qui gèlent (couleur jaune, rouge, orangée des composés bromés).

Un dernier piège (filtre moléculaire) permet de récupérer et de concentrer tout le dioxygène avant l'envoi au spectromètre de masse.

2.3 Calcul du rapport isotopique

Il est difficile d'avoir des valeurs absolues précises du rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. On fait donc des mesures par rapport à une référence. Les variations du fractionnement isotopique restent malgré tout très faibles. Le rapport $\frac{R_{\text{éch}}}{R_{\text{réf}}}$ est donc très proche de 1.

On définit alors un déplacement isotopique par :

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{R_{\text{éch}}}{R_{\text{réf}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (2)$$

Cette démarche est analogue à celle utilisée en RMN. Le $\delta^{18}\text{O}$ ainsi défini (en pour milles) est analogue au déplacement chimique δ (en ppm). La ligne du CEREGE permet de mesurer ce déplacement isotopique à $0,2\text{‰}$.

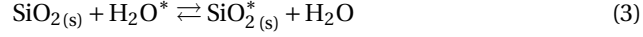
3 Interprétation des résultats expérimentaux

3.1 Hypothèses

On cherche à faire un modèle simple qui permette d'interpréter ces résultats. Tout d'abord, on travaille à des échelles de temps très grandes (l'unité de temps est le millier d'années). Par conséquent, il semble acceptable de faire un modèle purement thermodynamique car les équilibres ont sans doute le temps de s'établir.

On modélise le sédiment comme une solution solide de SiO_2^* dans SiO_2 . La proportion d'oxygène 18 est assez faible, il est donc raisonnable de considérer le SiO_2 comme le solvant. De même, on considère l'eau de mer comme une solution de H_2O^* dans H_2O .

On suppose alors l'existence de la réaction de transfert :



Généralement en chimie, on assimile les potentiels chimiques standards de SiO_2^* et de SiO_2 . On assimile aussi ceux de H_2O^* et de H_2O . On s'attendrait donc à ce que $\Delta_r G^\circ$ soit nul et la constante d'équilibre de la réaction (3) égale à 1 quelle que soit T et qu'il soit donc impossible d'en déduire quoi que ce soit.

Cependant, des mesures plus précises menées à l'IAEA, *International Atomic Energy Agency*, [Mook, 2000-2001] ont permis de montrer que ces potentiels standards, bien que très proches, sont en réalité légèrement différents. Cela justifie donc *a priori* que la constante d'équilibre K° de cette réaction ne vaille pas 1 et dépende de la température.

3.2 Recherche d'une relation entre $\delta^{18}\text{O}$ et T

Tout d'abord, on a

$$\begin{cases} x_{\text{SiO}_2^*} \ll x_{\text{SiO}_2} \\ x_{\text{H}_2\text{O}^*} \ll x_{\text{H}_2\text{O}} \end{cases}$$

On peut donc assimiler l'activité des composés contenant l'oxygène 18 à leur fraction molaire.

Pour chacune des phases, on note avec une étoile les grandeurs se rapportant au composé lourd.

$$\text{En particulier : } x^* = \frac{n^*}{n+n^*} \simeq \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}$$

$$\text{Or d'après (2) : } \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} = R = R_{\text{réf}} \left(1 + \frac{\delta}{1000} \right)$$

On peut alors faire un développement limité de $\ln(x^*)$ car $\frac{\delta}{1000} \ll 1$ d'où :

$$\ln(x^*) = \ln(R_{\text{réf}}) + \frac{1}{1000} \delta$$

La constante d'équilibre de la réaction (3) vaut $K^\circ(T) = \frac{x_{\text{SiO}_2^*}}{x_{\text{H}_2\text{O}^*}}$. On peut déduire une expression approchée du logarithme de cette constante d'équilibre : $\ln K^\circ(T) = \ln(x_{\text{SiO}_2^*}) - \ln(x_{\text{H}_2\text{O}^*})$

$$\ln K^\circ(T) \simeq \frac{1}{1000} (\delta^{18}\text{O}_{\text{séd}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}) \quad (4)$$

D'autre part, le cours de thermodynamique nous donne la relation :

$$\ln K^\circ(T) = - \frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}$$

On se place dans le modèle d'Ellingham : $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

Or $T = 273 + \theta$ avec $\theta \ll 273$ ($\theta \in [-50; 50]$) à la surface de la Terre)

$$\text{d'où } \ln K^\circ(T) \simeq - \left(\frac{\Delta_r H^\circ - 273 \Delta_r S^\circ}{273R} - \frac{\Delta_r S^\circ}{R} \frac{\theta}{273} \right) \left(1 - \frac{\theta}{273} \right)$$

soit

$$\ln K^\circ(T) \simeq A + B \cdot \theta \quad (5)$$

En combinant (4) et (5), on obtient :

$$\theta = \alpha + \beta (\delta^{18}\text{O}_{\text{séd}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}) \quad (6)$$

3.3 Problème de la dépendance en $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$

La relation (6) permet d'exprimer la température à partir de la mesure du $\delta^{18}\text{O}_{\text{séd}}$. Malheureusement, on s'aperçoit que θ dépend également de $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$. Physiquement, cela semble assez logique. En effet, il est naturel de penser que la quantité d'oxygène 18 dans les sédiments dépende de celle contenue dans l'eau.

Or il y a également un phénomène de fractionnement isotopique lors de l'évaporation de l'eau. L'isotope lourd se trouve préférentiellement dans la phase liquide. Ainsi la vapeur d'eau issue de l'évaporation des océans est plus pauvre en oxygène 18 que l'océan. La glace qui se forme en montagne et aux pôles, issue de la condensation de cette vapeur d'eau, est donc, elle-aussi, appauvrie en oxygène 18. Ainsi, plus la température diminue, plus il y a d'eau gelée sous forme de glace appauvrie et donc plus l'océan s'enrichit en oxygène 18. Par conséquent, la quantité d'oxygène 18 de l'océan diminue lorsque la température augmente.

Donc $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$ n'est pas constante et dépend elle-même de la température. Pour résoudre ce problème, on fait l'hypothèse que $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$ est malgré tout uniforme (car on se place sur des échelles de temps assez grandes donc on suppose que les équilibres ont le temps de s'établir). Par conséquent, pour connaître la valeur de $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$, il suffit de faire une mesure dans une zone de température connue et constante. On peut choisir par exemple les eaux de grande profondeur (forte capacité thermique, température proche de 0°C) ou des eaux des très hautes latitudes (l'interface eau salée - glace des pôles garantit une température constante d'environ -4°C).

3.4 Recherche des coefficients numériques

Pour trouver les coefficients α et β de la relation (6), il suffit de prendre des valeurs contemporaines. La valeur actuelle du $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$ vaut 0. Elle définit la référence SMOW, *Standard Mean Ocean Water*.

Pour les valeurs des $\delta^{18}\text{O}_{\text{séd}}$, j'ai été obligé de prendre des valeurs dans des sources extérieures car le CEREGE n'a commencé à faire des mesures que récemment. J'ai utilisé les couples (θ ; $\delta^{18}\text{O}_{\text{séd}}$) de la carotte RC11-120 [Tracy A. MASHIOTTA, 1999] située dans l'océan indien subantarctique (80° E, 43° S) et de la carotte TR163-19 [David W. LEA, 2000] située dans le pacifique équatorial (90°57' W, 2°16' N) soit respectivement (11,25°C; 1,8‰) et (25,5°C; -2‰)

On en déduit l'expression finale de θ :

$$\theta = 18 - 3,75 (\delta^{18}\text{O}_{\text{séd}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}) \quad (7)$$

3.5 Interprétation physique

En recombinant (7), on obtient :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{séd}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{eau}} - \frac{\theta - 18}{3,75}$$

On vérifie que $\delta^{18}\text{O}_{\text{séd}}$ est d'autant plus grand que $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$ est grand, ce qui est logique physiquement.

Par ailleurs, $\delta^{18}\text{O}_{\text{séd}}$ diminue lorsque la température augmente (de même que $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$). Donc les deux variations ne risquent pas de se compenser : elles vont dans le même sens. Quoi qu'il en soit, on a bien une dépendance en température qui justifie l'utilisation des carottes pour connaître les paléotempératures.

3.6 Applications numériques

J'ai fait des applications numériques avec les valeurs de la carotte de Java Plateau [David W. LEA, 2000] située également dans le pacifique équatorial (159°22' E, 0°19' N) :

Date	$\delta^{18}\text{O}_{\text{séd}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$	θ calculé	θ réel	Erreur relative
50 ky ¹	-1,5 ‰	0,7 ‰	26,4 °C	26,7 °C	1,08 %
100 ky	-2,0 ‰	0,6 ‰	27,7 °C	27,6 °C	0,38 %
150 ky	-1,3 ‰	1,3 ‰	27,8 °C	27,3 °C	1,52 %
190 ky	-1,7 ‰	1,0 ‰	28,1 °C	27,7 °C	1,41 %
250 ky	-1,6 ‰	1,1 ‰	27,9 °C	27,5 °C	1,59 %
300 ky	-1,8 ‰	1,1 ‰	28,9 °C	28,7 °C	0,73 %
350 ky	-1,3 ‰	1,3 ‰	27,8 °C	27,9 °C	0,54 %
400 ky	-2,1 ‰	1,0 ‰	29,4 °C	29,3 °C	0,36 %
450 ky	-1,1 ‰	1,3 ‰	27,0 °C	26,5 °C	1,76 %
460 ky	-1,3 ‰	1,0 ‰	26,6 °C	26,3 °C	1,36 %

On trouve un ordre de grandeur assez proche de la température réelle. En outre, on remarque que les variations de température calculées dans ce modèle simple et celles trouvées par les chercheurs sont assez bien corrélées. (voir le graphique en A).

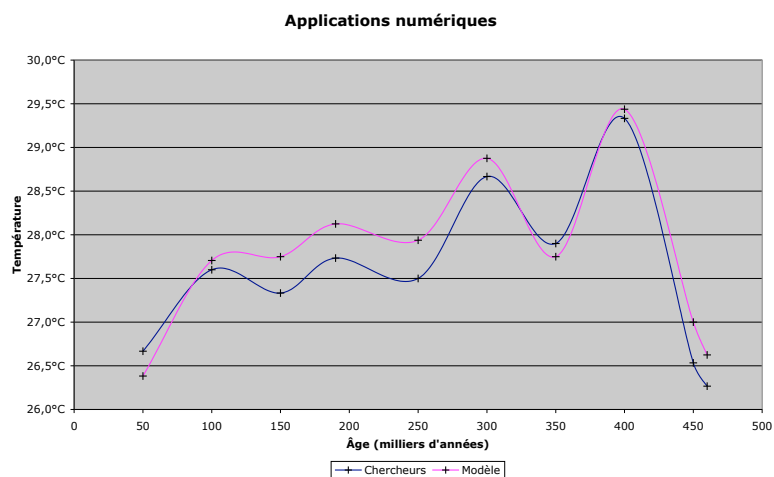
4 Conclusion

Finalement, malgré sa simplicité, ce modèle semble donner des résultats assez bons. On a donc réussi à relier de façon approchée les mesures faites sur les carottes océaniques et les paléotempératures.

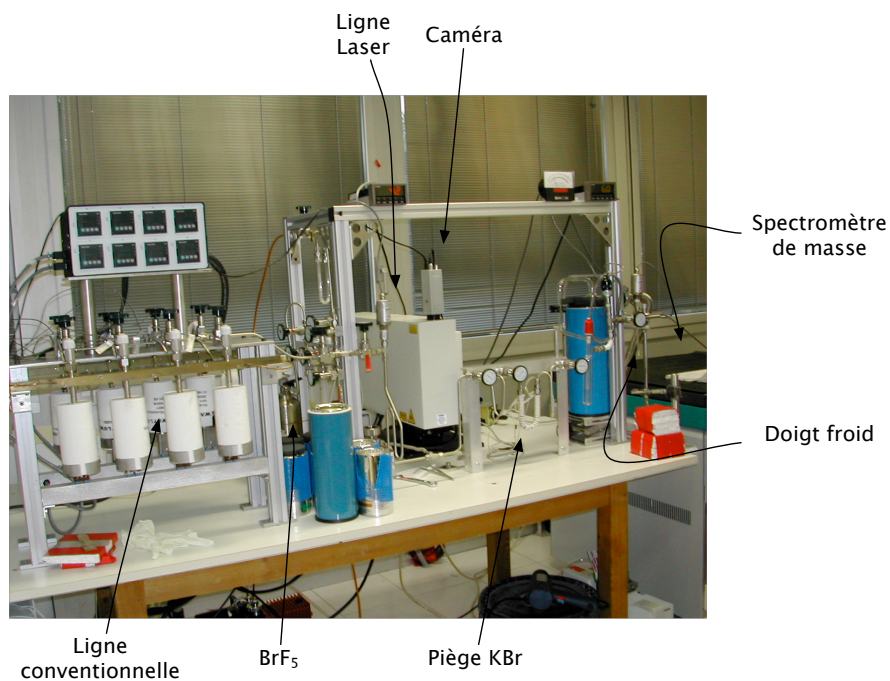
Néanmoins, il aurait fallu avoir un plus grand nombre de valeurs pour éprouver la validité de ce modèle de façon plus rigoureuse. Dans la réalité, il faut, de plus, certainement prendre en compte des facteurs cinétiques et biologiques. En outre, l'hypothèse d'uniformité de $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$ me paraît assez douteuse (pourquoi la référence SMOW contiendrait-elle le mot *mean* si $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$ était uniforme ?).

En réalité, les chercheurs utilisent des relations de la forme $\delta^{18}\text{O} = f\left(\frac{1}{T^2}\right)$ obtenues à partir de calculs et d'expériences faites sur des quartz (années 1970, USA) et des diatomées (années 1980, France).

A Évolution de la température du Java Plateau



B Ligne d'extraction de O₂



C Contacts

- Gilles DELAYGUE, delaygue@cerege.fr, Maître de Conférence Université Aix-Marseille III (rencontré sur place)
- Corinne SONZOGNI, sonzogni@cerege.fr, Ingénieur d'étude CNRS (rencontrée sur place)
- Anne ALEXANDRE, alexandre@cerege.fr (contact par email seulement)
- Christophe GENTHON, genthon@lgge.obs.ujf-grenoble.fr (contact par email seulement)

D Références

Howard J. SPERO David W. LEA, Dorothy K. PAK. Climate impact of late quaternary equatorial pacific sea surface temperature variations. *www.sciencemag.org*, 289, September 8, 2000.

Willem G. MOOK. Environmental isotopes in the hydrological cycle principles and applications. *International Atomic Energy Agency — Centre for Isotope Research, Groningen*, Volume I. Introduction — Theory, methods, review, 2000-2001.

Howard J. SPERO Tracy A. MASHIOTTA, David W. LEA. Glacial–interglacial changes in subantarctic sea surface temperature and $\delta^{18}\text{O}$ -water using foraminiferal mg. *Earth and Planetary Science Letters*, (170 417–432), 1999.