



HAL
open science

Enregistrement des isotopes du Sr dans les coquilles et l'eau de mer côtière : réévaluation multi-échelles du cycle du Sr pour des implications paléoenvironnementales et chimostratigraphiques

Sofia El Meknassi

► To cite this version:

Sofia El Meknassi. Enregistrement des isotopes du Sr dans les coquilles et l'eau de mer côtière : réévaluation multi-échelles du cycle du Sr pour des implications paléoenvironnementales et chimostratigraphiques. Stratigraphie. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2019. Français. ⟨NNT : 2019TOU30200⟩. ⟨tel-02942863⟩

HAL Id: tel-02942863

<https://theses.hal.science/tel-02942863v1>

Submitted on 18 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.



HAL Authorization



THÈSE

En vue de l'obtention du **DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par

Sofia EL MEKNASSI

Le 18 octobre 2019

Enregistrement des isotopes du Sr dans les coquilles et l'eau de mer côtière: réévaluation multi-échelles du cycle du Sr pour des implications paléoenvironnementales et chemostratigraphiques

Ecole doctorale : **SDU2E - Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace**

Spécialité : **Sciences de la Terre et des Planètes Solides**

Unité de recherche :

GET - Geosciences Environnement Toulouse

Thèse dirigée par

Guillaume DERA et Valérie CHAVAGNAC

et Marc de Rafélis

Sommaire

CHAPITRE 1	11
ETAT DE L'ART ET PROBLEMATIQUES GENERALES	11
I. LE CYCLE DU STRONTIUM	15
<i>1. Le rubidium, le strontium et leurs isotopes</i>	<i>15</i>
a. Le strontium	15
b. Le couple Rubidium/Strontium	16
c. les réservoirs de strontium sur Terre	16
d. Le Strontium et ses isotopes : évolutions et répartitions à l'échelle terrestre	17
<i>2. Le strontium dans l'océan et son temps de résidence</i>	<i>18</i>
<i>3. Les sources de Strontium vues par le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$</i>	<i>19</i>
a. Les rivières	19
b. Les eaux souterraines	23
c. L'hydrothermalisme	24
<i>4. Les carbonates un puits de strontium</i>	<i>25</i>
<i>5. Le cycle du strontium, un cycle qui n'est pas à l'équilibre</i>	<i>26</i>
a. Des mesures de plus en plus précises au cours du temps	26
b. Les couples $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $\delta^{88/86}\text{Sr}$ nouvel outils pour contraindre le cycle du Sr	27
c. Des sources et des puits inconnus ?	29
<i>6. Conclusions</i>	<i>30</i>
II. RAPPORT $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ DE L'OCEAN AU COURS DU TEMPS AUX CALIBRATIONS CHIMIOSTRATIGRAPHIQUES	32
<i>1. De grandes archives paléoenvironnementales : les squelettes carbonatés d'organismes marins</i>	<i>32</i>
a. Généralités	32
b. Le strontium dans les carbonates	33
c. Le paléothermomètre Sr/Ca	36
d. Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des MCS actuels	37
<i>2. Reconstitution du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'océan au Phanérozoïque</i>	<i>39</i>
a. Construction de la courbe de référence des variations du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'océan au cours du temps	39
b. De la courbe de référence à la calibration chimiostratigraphique	41
<i>3. Applications paléoenvironnementales et chimiostratigraphiques</i>	<i>41</i>
a. Pourquoi de telles fluctuations sont observées ?	41
b. Principe de la calibration chimiostratigraphique via le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	42
<i>4. Biais d'interprétation</i>	<i>45</i>
a. La courbe de "Mc Arthur" vs. "Prokoph"	45

b. Les courbes de ‘‘Zaky’’, amélioration du signal $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l’océan au cours des temps géologiques	46
c. Problèmes rencontrés en calibration chimostratigraphique	47
d. Les biais taxinomiques et diagénétiques	47
5. Les isotopes du Sr en bio-archéologie, une autre utilisation	48
III. CONCLUSIONS ET PROBLEMATIQUES GENERALES	49
CHAPITRE 2	67
DEMARCHE SCIENTIFIQUE ET PRESENTATION DES SITES D’ETUDES	67
I. AVANT-PROPOS	70
II. INVESTIGATION DU RAPPORT $^{87}\text{SR}/^{86}\text{SR}$ DES MCS ACTUELS	72
1. Stratégie d’échantillonnage et matériel disponible	72
2. Création de la base de données du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des MCS actuels	74
I. INVESTIGATIONS DU SIGNAL ISOTOPIQUE EN SR DES ENVIRONNEMENTS COTIERS ET DES MCS	79
1. Présentation des campagnes de terrains et de la stratégie d’échantillonnage	81
a. La lagune de Oualidia	81
b. La lagune de Salses Leucates	85
c. L’atoll de Tatakoto	88
d. Le transect entre Banyuls-sur-Mer et le canyon de Lacaze-Duthiers	90
II. LE TEMPS DE RESIDENCE DU SR : DES SOURCES ET DES PUIITS DE STRONTIUM MAL CONNUS ?	92
CHAPITRE 3	109
MATERIELS ET METHODES	109
I. ACQUISITION ET IDENTIFICATION DES MCS	111
II. METHODES ANALYTIQUES	112
1. Préparations des échantillons	112
a. Prélèvement des coquilles	112
b. Prélèvement à l’intérieur de crochet de <i>Crassostrea gigas</i>	113
c. Prélèvement de l’eau	114
2. Mesure du rapport isotopique du strontium	116
a. Extraction du Sr des MCS et de l’eau	117
b. Mesure du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	118
c. Fiabilité des mesures isotopiques	119
3. Analyse ICP-OES et chromatographie ionique	120
a. Analyse ICPOES	120

b. Chromatographie ionique	121
4. <i>Identification minéralogique</i>	122
III. COMPILATIONS ET INTEGRATION DU MATERIEL D'ETUDE A L'ECHELLE GLOBALE	125
1. <i>Compilations</i>	125
2. <i>Traitement statistiques</i>	127
CHAPITRE 4	129
LA SIGNATURE ISOTOPIQUE EN SR DES MCS ACTUELS : IMPLICATIONS CHIMIOSTRATIGRAPHIQUES	129
I. INTRODUCTION	138
II. MATERIAL AND METHODS	139
III. RESULTS	140
IV. DISCUSSION	140
1. <i>Homogeneity versus heterogeneity of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values</i>	140
2. <i>Biologic and environmental biases</i>	144
3. <i>Chronostratigraphic Implications</i>	147
V. RÉSULTATS SUPPLÉMENTAIRES ET DISCUSSION	149
1. <i>Influence de la minéralogie sur le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des MCS</i>	149
2. <i>Biais géographique</i>	153
VI. CONCLUSION GENERALE	157
CHAPITRE 5	165
HETEROGENEITE DE LA SIGNATURE ISOTOPIQUE EN SR DES ENVIRONNEMENTS COTIERS RESTREINTS ET IMPLICATIONS SUR LE TEMPS DE RESIDENCE DU SR	165
I. INTRODUCTION	178
II. GEOLOGICAL SETTINGS	181
1. <i>Oualidia Lagoon</i>	181
2. <i>Salses-Leucate Lagoon (South of France)</i>	184
3. <i>Banyuls-sur-Mer transect (South of France)</i>	184
4. <i>The Tatakoto lagoon (French Polynesia, Pacific Ocean)</i>	185
III. MATERIAL AND METHODS	186
1. <i>Water and mollusk sampling</i>	186
2. <i>Chemical composition of waters and shells</i>	190

3. <i>Sr isotopic compositions</i>	190
4. Chemical composition database of water samples	191
IV. RESULTS	192
1. <i>$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature of waters and shells</i>	192
2. <i>Geochemical composition of waters</i>	195
3. <i>Lagoon vs aquifer waters</i>	198
V. DISCUSSION	199
1. <i>Variable $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signatures of waters in coastal domains</i>	199
2. <i>Constraints on the seawater Sr isotope ratios of lagoons</i>	204
3. <i>Coastal Sr residence time and paleoenvironmental perspectives</i>	209
VI. CONCLUSION	215
VII. CONCLUSIONS GÉNÉRALES	216
CHAPITRE 6	233
LE CYCLE DU STRONTIUM ET SON APPLICATION SUR LE REGISTRE FOSSILE	233
I. INTRODUCTION	236
II. LES EVAPORITES : UNE SOURCE ET UN PUIT DE SR	238
III. EVOLUTION DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE EN SR DES EAUX SOUTERRAINES AU COURS DES TEMPS GEOLOGIQUES	243
IV. LE TEMPS DE RESIDENCE DU SR ACTUEL ET PASSE	247
1. <i>Discussion sur le temps de résidence du Sr actuel</i>	247
2. <i>Le temps de résidence du Sr au cours des temps géologiques</i>	250
3. <i>Réévaluation du temps de résidence du Sr au cours des temps géologiques</i>	255
V. CONCLUSION	259
CHAPITRE 7 CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	267

Introduction générale

Un peu d'histoire ...

L'océan ne cesse d'intriguer l'Homme depuis des milliers d'années. L'exploration des océans voit son commencement il y a plus de 4000 ans, avec l'explorateur égyptien Henou qui fait les premières reconnaissances sur la Mer Rouge. Pendant plus de 3000 ans, les explorations n'ont pas arrêté de se succéder. C'est Papirius Fabianus, philosophe romain (I^{er} siècle), qui fait la première description scientifique de l'océan : « *la plus grande profondeur de la mer est de quinze stades (2 760 m). D'autres assurent que dans le Pont-Euxin, en face de la nation des Coraxiens, dans un lieu appelé les Abîmes du Pont, à trois cents stades (55,2 km) environ du continent, la mer a une profondeur sans bornes, et qu'on n'y a jamais trouvé le fond* » (l'Ancien and Serbat, 1972). Des années plus tard, James Rennel écrit les premiers textes scientifiques sur les courants océaniques, suivi par James Clark Ross qui effectue les premiers sondages en mer profonde et Charles Darwin qui décrit et publie un article sur les récifs et la formations des atolls.

C'est grâce à l'ensemble des explorations marines menées depuis l'antiquité que l'océanographie est devenue depuis 1871 une discipline à part entière des sciences de la Terre. Elle regroupe un grand nombre de domaines, de la biologie à la physique en passant par le climat (Linklater et al., 1972). La géochimie marine quant à elle prend naissance un peu plus tard, dans les années 50, avec l'amélioration des techniques de mesures et notamment avec l'invention de la spectrométrie de masse qui permet de quantifier et d'identifier des molécules où des atomes selon leurs masses (Allègre, 2005; Rubey, 1951). C'est ainsi que l'étude du comportement des différents éléments chimiques (e.g. C, O, SO₄, Na, K, Cl ...) et des cycles bio-géochimiques (C, S, O, ...) dans l'océan a pu se développer.

Quelques années plus tard, voici ma thèse ...

L'étude de l'évolution chimique de l'océan au cours des temps géologiques est inhérente à la compréhension de l'évolution de la surface de la Terre. La composition chimique de l'océan

à n'importe quel moment de l'histoire de la Terre est influencée par des processus hydrologiques, volcaniques, biologiques, atmosphériques et sédimentologiques. Elle est aussi largement influencée par l'érosion continentale qui est en lien direct avec le climat (Jeandel et al., 2016). Retracer la chimie de l'océan au cours des temps géologiques permet d'avoir accès à une grande partie de l'évolution physico-chimique des enveloppes terrestres. L'utilisation de traceurs géochimiques est donc primordiale pour comprendre l'évolution des transferts entre ces dernières. Elle s'avère être encore plus cruciale quand il s'agit de reconstruire et de contraindre des événements climatiques globaux passés, présents et futurs.

Cette thèse porte sur l'étude du strontium (Sr) et ses isotopes, car ce sont des proxys très utilisés en géosciences pour dater les sédiments carbonatés de façon très précise en plus des techniques bio-stratigraphiques. Ils sont également très utilisés comme traceurs de sources, concernant par exemple le transfert de sédiments entre différents bassins et comme traceurs du cycle hydrologique moderne et de l'érosion chimique continentale (Banner, 2004).

Ce travail de thèse se concentrera sur l'utilisation des isotopes du Sr comme outil de datation chemostratigraphique sur des organismes carbonatés marins qui vivent principalement dans des environnements côtiers. Malgré une utilisation importante de ces organismes en chemostratigraphie, le comportement des isotopes du Sr à l'interface-continent-océan est mal connu. Le *continuum* océan-continent est une zone géochimique cruciale qui concerne 20% de la surface de la Terre (Jeandel & Oelkers, 2015). En effet, ce sont des régions de production biologique accrue qui résultent de l'équilibre chimique entre des apports provenant du continent et de l'océan. L'originalité de ce travail repose justement sur l'investigation géochimique d'environnements côtiers actuels qui pourra être adaptée au registre fossile. L'ensemble de ces travaux scientifiques s'inscrit entre différentes grandes disciplines et pourra donc intéresser des grandes communautés scientifiques, telles que les paléoenvironmentalistes, les chemostratigraphes, les océanographes, les paléocéanographes et les géochimistes.

Chapitre 1

Etat de l'art et problématiques générales

*Le cycle du Strontium généralités, fonctionnement et
applications*

CHAPITRE 1	11
ETAT DE L'ART ET PROBLEMATIQUES GENERALES	11
I. LE CYCLE DU STRONTIUM	15
1. <i>Le rubidium, le strontium et leurs isotopes</i>	15
a. Le strontium	15
b. Le couple Rubidium/Strontium	16
c. les réservoirs de strontium sur Terre	16
d. Le Strontium et ses isotopes : évolutions et répartitions à l'échelle terrestre	17
2. <i>Le strontium dans l'océan et son temps de résidence</i>	18
3. <i>Les sources de Strontium vues par le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$</i>	19
a. Les rivières	19
b. Les eaux souterraines	23
c. L'hydrothermalisme	24
4. <i>Les carbonates un puits de strontium</i>	25
5. <i>Le cycle du strontium, un cycle qui n'est pas à l'équilibre</i>	26
a. Des mesures de plus en plus précises au cours du temps	26
b. Les couples $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $\delta^{88/86}\text{Sr}$ nouvel outils pour contraindre le cycle du Sr	27
c. Des sources et des puits inconnus ?	29
6. <i>Conclusions</i>	30
II. RAPPORT $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ DE L'OCEAN AU COURS DU TEMPS AUX CALIBRATIONS CHIMIOSTRATIGRAPHIQUES	32
1. <i>De grandes archives paléoenvironnementales : les squelettes carbonatés d'organismes marins</i>	32
a. Généralités	32
b. Le strontium dans les carbonates	33
c. Le paléothermomètre Sr/Ca	36
d. Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des MCS actuels	37
2. <i>Reconstitution du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'océan au Phanérozoïque</i>	39
a. Construction de la courbe de référence des variations du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'océan au cours du temps	39
b. De la courbe de référence à la calibration chimiostratigraphique	41
3. <i>Applications paléoenvironnementales et chimiostratigraphiques</i>	41
a. Pourquoi de telles fluctuations sont observées ?	41
b. Principe de la calibration chimiostratigraphique via le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	42
4. <i>Biais d'interprétation</i>	45
a. La courbe de "Mc Arthur" vs. "Prokoph"	45
b. Les courbes de "Zaky", amélioration du signal $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'océan au cours des temps géologiques	46
c. Problèmes rencontrés en calibration chimiostratigraphique	47
d. Les biais taxinomiques et diagénétiques	47
5. <i>Les isotopes du Sr en bio-archéologie, une autre utilisation</i>	48
III. CONCLUSIONS ET PROBLEMATIQUES GENERALES	49

Table des Figures :

Figure 1 Evolution de la composition isotopique en Strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) au cours du temps de la croûte et du manteau (d'après Faure et al., 1986).....	2
Figure 2 Diversité d'âges et de lithologies de grands bassins versants qui drainent la surface terrestre. les diagrammes indiquent l'abondance relative, en %, des substrats rocheux extrusifs (noir), sédimentaires (bleu) et endogènes (rouge) d'après Peucker-Ehrenbrink and	2
Figure 3 Flux de strontium apportés à l'océan via les réseaux hydrographiques en fonction de leurs compositions isotopiques en Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) d'après les derniers travaux de compilations et modélisations de Peucker-Ehrenbrink & Fiske. (2019).....	2
Figure 4 Le cycle du strontium.....	2
Figure 5 Sr/Ca en fonction de Mg/Ca d'organismes marins fossiles (Thoarcien) d'après Ullman et al. (2018).....	2
Figure 6 : Les teneurs en Mn, Fe et Sr dans les coquilles et les coraux analysés de bassins océaniques présentant des salinités différentes et leur comparaison avec les données publiées sur les coquilles et les coraux marins actuels: (1) mers ouvertes et marginales avec une salinité de 33 à 36‰, (2) mers fermées à salinité élevée 38 à 42‰, (3) mers fermées à salinité réduite de 10 à 18 ‰, (4) coraux aragonitiques (Pingitore, 1978; Burke et al., 1982), (5) coquilles aragonitiques (Burke et al., 1982; Brand et al., 1987; Kuznetsov et al., 2011), (6) coquilles calcitiques (Brand et al., 1987, 2003). 2	2
Figure 7 : Les teneurs en Mn, Fe et Sr dans les coquilles et les coraux analysés de bassins océaniques présentant des salinités différentes et leur comparaison avec les données publiées sur les coquilles et les coraux marins actuels: (1) mers ouvertes et marginales avec une salinité de 33 à 36‰, (2) mers fermées à salinité élevée 38 à 42‰, (3) mers fermées à salinité réduite de 10 à 18 ‰, (4) coraux aragonitiques (Pingitore, 1978; Burke et al., 1982), (5) coquilles aragonitiques (Burke et al., 1982; Brand et al., 1987; Kuznetsov et al., 2011), (6) coquilles calcitiques (Brand et al., 1987, 2003). 2	2
Figure 8 Présente en A: la courbe de Mc Arthur. (2001) traitée statistiquement via un test non-paramétrique appelé LOWESS, et en B: la superposition des courbes de Mc Arthur. (2001) et Prokoph. (2008).	2
Figure 9 Fluctuation du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Du Néoproterozoïc à l'actuel (pour les références et indications faisant référence à d'autres figures voir Zaky et al., 2018).....	2
Figure 10 Exemple d'utilisation de la courbe de Prokoph et al. (2008) pour dater un bivalve fossile qui aurait une composition isotopique de 0.708500.....	2
Figure 11 Courbe de Prokoph et al. (2008) simplifiée illustrée pour montrer que pour une composition isotopique donnée il existe plusieurs âges correspondants (étoiles rouges), elle illustre également les zones de plateaux qui correspondent à des portions de la courbe difficile à dater.	2
Figure 12 Localisation des problématiques de ce travail de thèse en regard avec le cycle du Sr global.....	2

I. Le cycle du Strontium

La relation entre les continents, l'océan et le climat gouverne la composition isotopique en strontium de l'océan et son évolution au cours des temps géologiques (Burke et al., 1982; Veizer et al., 1997) et ce sont justement les isotopes du strontium (Sr) et plus particulièrement le couple $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ qui sera présenté dans cette première partie.

1. Le rubidium, le strontium et leurs isotopes

a. Le strontium

Le strontium (Sr) est le 38^{ème} élément de la table périodique. Il appartient au groupe des alcalino-terreux. Il possède 4 isotopes stables naturels : le ^{84}Sr , ^{86}Sr , le ^{87}Sr et le ^{88}Sr avec des abondances respectives de : 0,56 %, 9,87 %, 7,04 % et 82,53 % (Audi et al., 2003; Fortunato et al., 2004; Papanastassiou and Wasserburg, 2005). Comme tous les alcalino-terreux, le strontium est un élément bivalent présent dans la nature sous forme Sr^{2+} . Avec un rayon atomique de 1,13 Å, il se substitue très bien au calcium (Ca^{2+}) qui a un rayon atomique très proche d'environ 0,99 Å (Faure and Powell, 2012). La distribution et la concentration du Sr dans les roches dépend principalement des processus de substitution qui existent entre le Sr et le Ca. Elle dépend également de la capacité du feldspath de potassium à capturer le Sr à l'intérieur de son réseau cristallin, en dépit du potassium (Faure and Powell, 2012; Taylor, 1969). Le Sr sera donc très concentré dans les minéraux calciques en dépit des minéraux felsiques. Par conséquent, le Sr est considéré comme un élément trace dans les roches ignées, mais au contraire, il a tendance à s'enrichir dans les roches très riches en calcium. Il peut également être assez abondant dans la nature pour former ses propres minéraux : la strontianite (SrCO_3) et la célestine (SrSO_4) (Vlasov, 1964).

b. Le coupe Rubidium/Strontium

Parmi les différents isotopes du Sr, seul le ^{87}Sr est appelé ‘‘isotope radiogénique’’, car il provient de la désintégration radioactive du Rubidium 87 (Rb) qui a un temps de demi-vie très long de $4,2 \times 10^{10}$ ans (McMullen et al., 1966). Le rubidium appartient au groupe de métaux alcalins. Dans la nature, il est monovalent. Le ^{87}Rb a un rayon atomique est de 1,48 Å, et possède seulement deux isotopes le ^{87}Rb et le ^{85}Rb avec des abondances respectives de 27,8 % et 72,2 % (Audi et al., 2003). Le rubidium est toujours très faiblement concentré dans la nature au point qu’il n’est jamais en concentration suffisante pour former son propre minéral. Le rayon atomique du rubidium est soit trop grand ou soit trop petit pour se substituer au sein des réseaux cristallins au potassium, au césium et au calcium par exemple. Pour finir, contrairement au strontium, le rubidium est un élément qui a tendance à s’enrichir dans le fluide résiduel lors des processus de cristallisations fractionnées (Faure and Powell, 2012).

c. Les réservoirs de strontium sur Terre

Le strontium est présent dans les roches ignées, métamorphiques et sédimentaires avec une abondance qui ne dépasse pas les 1 % (Faure and Powell, 2012). Malgré une abondance assez faible il est toujours présent dans les systèmes cristallins en quantité suffisante pour être mesuré. Le Sr est également présent sous forme dissoute (Sr^{2+}) dans les réseaux hydrographiques de surface, les eaux souterraines, la pluie, les fumées hydrothermales et l’océan. Le Sr sous forme dissoute provient de l’érosion des roches crustales, océaniques et de l’activité hydrothermale, le Sr est ensuite amené à l’océan par les rivières et les eaux souterraines (Banner et al., 2004). Le Sr est donc un élément très largement rependu sur Terre, il est présent dans différents réservoirs avec des concentrations très différentes (tableau 1). L’eau de pluie est le réservoir de Sr le moins concentré, avec une concentration qui varie entre 0,0001 ppm et 0,0002 ppm (Banner, 2004). Les eaux rivières présentent une signature plus élevée de l’ordre de 0,11 ppm, alors que la concentration en Sr des eaux souterraines s’étend

sur un intervalle important de 0,1 à 2000 ppm. Le tableau 1, ci-dessous, recense la composition isotopique en Sr des différents réservoirs terrestres (Banner, 2004; Peucker-Ehrenbrink and Fiske, 2019).

	<i>Fumée hydrothermales</i>	<i>Pluie</i>	<i>Eaux de rivières</i>	<i>Eaux souterraines</i>	<i>océan</i>	<i>Croute continentale</i>	<i>Schistes argileux</i>	<i>Sédiments carbonaté</i>
<i>[Sr]</i>		0,0001						
<i>ppm</i>	9,5	–	0,11	0,1 - 2000	8	316	250	500
		0,0002						

Tableau 1 Concentration en Sr des différents réservoirs terrestres d'après Banner et al. (2004) et Peucker-Ehrenbrink and Fiske. (2019).

d. *Le Strontium et ses isotopes : évolutions et répartitions à l'échelle terrestre*

L'abondance du Sr 84, 86, 88 est stable au cours du temps alors que l'abondance du Sr 87 augmente au cours du temps, étant donné qu'il est le produit de la désintégration radioactive du ^{87}Rb le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ augmente au cours du temps (Faure et al., 1965; Hurley et al., 1962; Fig. 1). Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de la Terre primitive, déterminée via l'analyse de météorites, présente un rapport très faiblement radiogénique, de l'ordre de ~ 0.699 , évoluant vers des valeurs plus radiogénique, de l'ordre de 0.703 (Birck & Allègre, 1978; Minster et al., 1979). Comme l'illustre la figure 1, le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ est très différent entre la croûte continentale, le plancher océanique et le manteau terrestre (Faure, 1986). Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de la croûte et du manteau actuel est supérieur à la signature en strontium de la Terre primitive (Fig. 1). Ces différences sont dues à des assemblages minéralogiques très différents. D'autre part, la croûte continentale affiche une évolution très importante, au cours du temps, du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vers des valeurs actuelles de 0.7012. Cette évolution vers des valeurs très radiogéniques par rapport au manteau terrestre s'explique par des processus de cristallisation fractionnée et de fusion partielle du manteau qui enrichissent la croûte en Rubidium (Allègre, 2008; Dickin, 2018). En effet, de manière générale, l'évolution au cours du temps des rapports $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$ et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

dépend de la concentration initiale en rubidium du système, c'est-à-dire plus le système sera riche en Rb plus la concentration en ^{87}Sr augmentera au cours du temps (Faure & Powell, 2012).

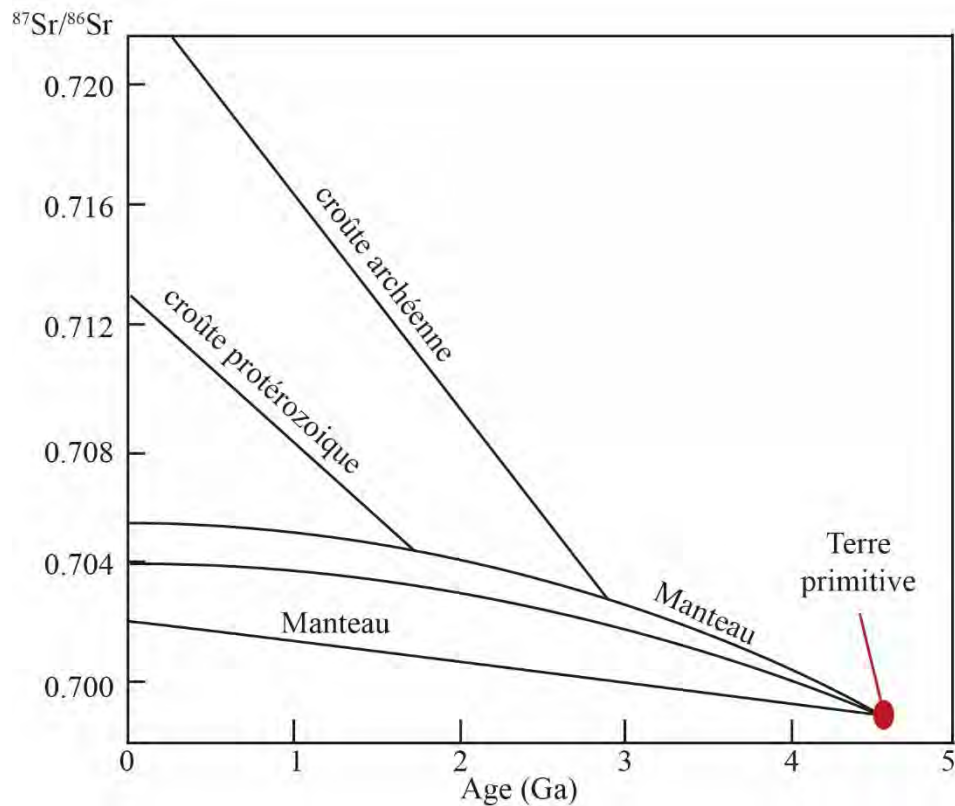


Figure 1 Evolution de la composition isotopique en Strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) au cours du temps de la croûte et du manteau (d'après Faure et al., 1986).

2. Le strontium dans l'océan et son temps de résidence

La concentration en Sr de l'océan moderne est de $8,54 \text{ mg.L}^{-1}$ pour une salinité moyenne de 35 (Meredith et al., 2013). Le Sr de l'océan moderne est principalement apporté sous forme dissoute (Sr^{2+}) par les continents via les réseaux hydrographiques de surfaces et de sub-surfaces. Il est également apporté à l'océan par hydrothermalisme principalement au niveau des dorsales océaniques (Palmer and Edmond, 1989; Lamb and Davis, 2003; Vance, 2009 ; Allègre et al., 2010; Beck et al., 2013). La composition isotopique en strontium de l'océan moderne résulte de l'équilibre entre les sources et les puits qui seront introduits dans les parties suivantes. La signature isotopique de l'océan moderne est de $0,7091778 \pm 0,000002$ ppm et est homogène à

l'échelle globale, car le temps de résidence du Sr de 2,5 millions d'années est supérieur au temps de brassage océanique de 1600 ans (Hodell et al., 1990, 1992; Pearce et al., 2015)

Le temps de résidence du Sr a pu être déterminé grâce à Bart. (1952) qui a défini une formule pour calculer le temps de résidence dans l'océan de quelques éléments, tel que le Na, Ca, Mg. Par la suite Goldberg & Arrhenius. (1958) calculent pour la première fois le temps de résidence du Sr dans l'océan en quantifiant le piégeage du Sr par la sédimentation pélagique. Ils se basent donc sur les flux sortant (les puits) et non sur les flux entrants et de fait surestiment le temps de résidence du Sr à $1,6 \times 10^7$ millions d'années. Par la suite, Goldberg et al. (1971) effectuent à nouveau les calculs du temps de résidence du Sr mais cette fois si en se basant seulement sur les flux de Sr apportés par les rivières. Ils obtiennent un temps de résidence, également surestimée de 4×10^6 millions d'années. Hodell et al. (1990) font la première approximation du temps de résidence du strontium de 2,5 millions d'années. Ils ont pu établir cette valeur grâce à des modèles d'équilibres basés sur les variations isotopiques en Sr de ces 8 derniers millions d'années. C'est cette valeur de 2,5 millions d'années qui sera utilisée jusqu'à aujourd'hui par la communauté des chimiostratigraphes. Néanmoins, De Villiers. (1999) met en évidence un puits de Sr biologique à la surface de l'océan créé par les acanthaires. Ces dernières réduisent le temps de résidence du Sr à la surface de l'océan de 5800 à 700 000 ans. Depuis les années 1999 le temps de résidences du strontium n'a pas été recalculé alors que les puits et les sources de strontium vont être de mieux en mieux contraints et quantifiés.

3. Les sources de Strontium vues par le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

a. Les rivières

Le transport par les rivières des éléments du continent à l'océan est le processus majeur qui contrôle les cycles géochimiques et biogéochimiques des éléments (Gaillardet et al., 2003; Martin and Meybeck, 1979).

Toutes, les rivières n'ont pas la même signature isotopique en Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), car la composition est directement fonction de la nature lithologique du bassin versant qu'elles drainent (Palmer and Edmond, 1989) (Fig. 2). L'océan est donc dominé par des apports fluviaux très radiogéniques puisque la croûte continentale contient beaucoup de minéraux silicatés très riches en Rb. Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de la croûte est très élevé ($\approx 0,7136$), contrairement aux produits dérivés du manteau, due cette fois-ci à une teneur en Rb très faible, qui affichent une signature faiblement radiogénique ($\approx 0,703$). Les roches ignées ne sont pas les seules à afficher une signature peu radiogénique, pour la même raison une teneur faible en rubidium les carbonates et les formations salifères affichent également une signature isotopique très faible variant de 0,707 à 0,709.

Les connaissances sur les flux de strontium apportés par les rivières à l'océan n'ont pas cessé de s'affiner depuis ces 30 dernières années. Les travaux pionniers de Palmer and Edmond, (1989) estimaient un flux de strontium à $33,3 \times 10^9$ mol/an pour une signature isotopique d'environ 0,7119 (Fig. 3 ; Palmer and Edmond, 1989; Goldstein and Jacobsen, 1987; Peucker-

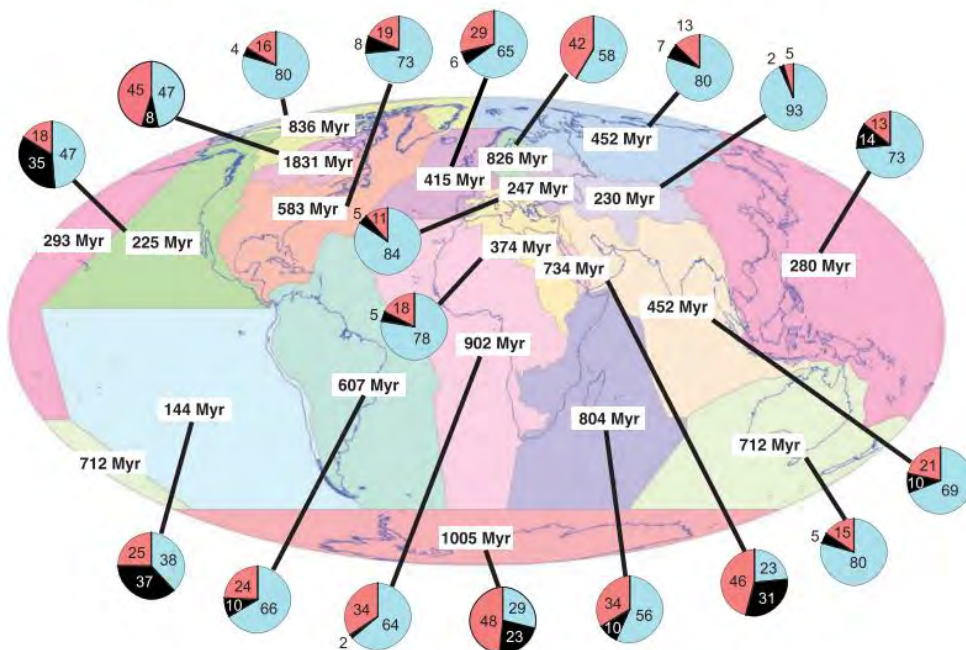


Figure 2 Diversité d'âges et de lithologies de grands bassins versants qui drainent la surface terrestre. les diagrammes indiquent l'abondance relative, en %, des substrats rocheux extrusifs (noir), sédimentaires (bleu) et endogènes (rouge) d'après Peucker-Ehrenbrink et al., (2010).

Ehrenbrink and Miller, 2007). Cette estimation a été basée essentiellement sur des grands fleuves tels que l'Amazone, le Mississippi, ou encore les Rivières Canadiennes qui apportaient en effet cette signature isotopique de l'ordre de 0,7119. Néanmoins, en se basant seulement sur ces grands fleuves ils prenaient en compte seulement 23% du flux total apporté par les rivières, les flux de strontium ont donc été sous-estimés (Palmer and Edmond, 1989, Goldstein and Jacobsen, 1987). Par ailleurs, ces estimations ne prenaient pas en compte les apports très radiogéniques des roches du bassin versant himalayen, cette moyenne a donc été réajustée par la suite en prenant en compte des grands fleuves tels que le Brahmapoutre et le Gange. Ces grands fleuves apportent un flux très radiogénique en Sr pouvant aller jusqu'à 0,75975. La signature isotopique moyenne des rivières est donc plus élevée de l'ordre de 0,71299 (Pearce et al., 2015). L'apport en Sr de ces fleuves est d'autant plus important à prendre en compte qu'ils contribuent à 2.7% du débit annuel mondial des rivières (Krishnaswami et al., 1992; Singh et al., 2006; Edmond, 2012; Beck et al., 2013; Chapman et al., 2015; Pearce et al., 2015). De façon générale, l'apport de strontium dissous par les réseaux hydrographiques représenterait 72,18 % des flux de strontium à l'océan (Krabbenhöft et al., 2010; Pearce et al., 2015; Beck et al., 2013).

Les estimations exposées précédemment sont principalement et essentiellement concentrées sur les flux de Sr très radiogénique liés à l'érosion des plus grands bassins versants du monde. Or, certains auteurs ont souligné l'altérabilité variable des différentes lithologies et ont également démontré une sous-estimation des flux apportés par l'érosion de petits massifs montagneux (Milliman and Meade, 1983), notamment en ce qui concerne les flux associés à l'érosion des provinces basaltiques. En effet, les rivières qui drainent des roches basaltiques très faiblement radiogéniques ($\approx 0,703$, Fig. 3) apportent une signature à l'océan très faible pouvant aller jusqu'à des signatures de l'ordre de 0.703 (Rad et al., 2007; Allègre et al., 2010; Peucker-Ehrenbrink and Fiske, 2019). De plus, ces flux apportent $0,9 \times 10^{10}$ mol/an de Sr à

l'océan avec une composition isotopique moyenne de 0,704 (Davis et al., 2003; Allègre et al., 2010). De fait, il a été suggéré que les réseaux hydrographiques qui drainent des roches volcaniques doivent être considérés comme un élément distinct pour tous les cycles géochimiques et biogéochimiques. Ces nouveaux flux faiblement radiogéniques seront donc pris en compte dans les flux mantelliques (cf I.3.c). De fait, la contribution en Sr des rivières par rapport à l'ensemble des flux entrants diminue de 13 % (Davis et al., 2003 ; Rad et al., 2007; Allègre et al., 2010,). La contribution des rivières sur les flux de strontium représente donc 59% des flux totaux de Sr apportés à l'océan (Allègre et al., 2010).

De façon globale, l'océan est principalement alimenté par une source très radiogénique alors qu'il présente une signature beaucoup moins radiogénique 0,7091778 (Fig. 3 ; Mokadem et al., 2015; Peucker-Ehrenbrink and Fiske, 2019). L'océan n'est pas donc pas seulement alimenté par des sources radiogéniques. Il existe des sources plus faiblement radiogéniques telles que l'hydrothermalisme et les eaux souterraines.

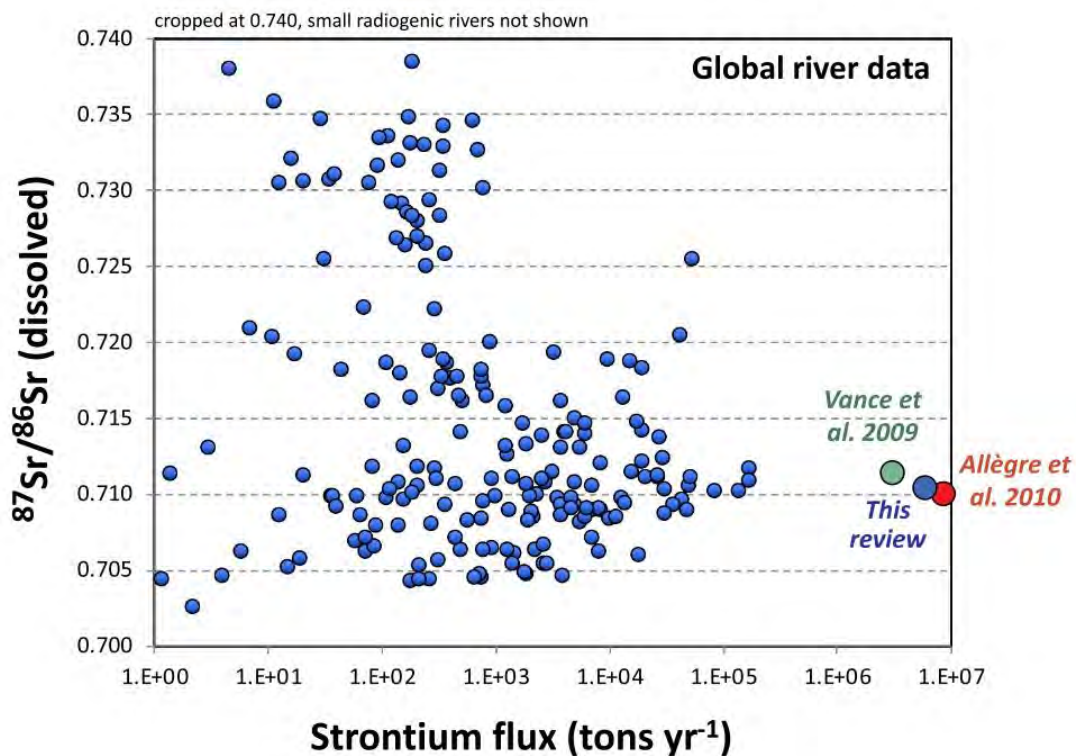


Figure 3 Flux de strontium apportés à l'océan via les réseaux hydrographiques en fonction de leurs compositions isotopiques en Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) d'après les derniers travaux de compilations et modélisations de Peucker-Ehrenbrink & Fiske. (2019).

b. *Les eaux souterraines*

La signature isotopique et la concentration en strontium des eaux souterraines, tout comme les eaux de rivières, dépend de la lithologie de l'aquifère érodé. Les eaux souterraines appelées "groundwaters" (GW) n'auront pas la même composition si l'aquifère est de nature carbonaté ou igné. La signature sera pour les deux aquifères restera relativement à la signature de l'océan très faiblement radiogénique, de l'ordre de 0,708 et 0,706 respectivement, alors que les roches très riches en minéraux silicatés présenteront une signature relativement plus radiogénique d'environ 0.713 (Tableau 2, Beck et al., 2013).

Eaux souterraines		
lithologie	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	[Sr] mg.l⁻¹
Carbonates	0,708	10
Argiles	0,711	2
Grès	0,71	3
Roche ignée	0,706	2
Granite	0,713	0,5

Tableau 2 la signature isotopique en Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) des eaux souterraines selon différentes lithologies (Beck et al., 2013).

Les décharges d'eaux souterraines à l'océan sont très peu connues, car elles sont difficiles à localiser, à quantifier ou encore à analyser. Elles ont donc été peu prises en compte dans les bilans de masse établis sur le cycle du strontium. Dans un premier temps, ce sont les travaux de Chaudhuri and Clauer. (1986) qui ont suggéré la présence de ces décharges d'eau souterraines et leur importance dans le cycle du strontium. Cette information a malheureusement été peu prise en compte, c'est seulement depuis ces dix dernières années que les études quantifient la contribution des eaux souterraines dans le cycle du strontium. Dans un second temps, les travaux d'Allègre et al. (2010) soutiennent l'idée selon laquelle le budget océanique en Sr ne serait pas à l'équilibre. En effet, la contribution du produit de l'altération des îles océaniques et des provinces basaltiques n'était auparavant pas prise en compte sur le

cycle du Sr. Ils soulignent également que les décharges d'eaux souterraines sont une part non-négligeable des apports de strontium à l'océan. Elles sont globalement une source faiblement radiogénique de Sr, comparé à la signature globale des réseaux hydrographiques (Beck et al., 2013 ; Pearce et al., 2015). Les dernières quantifications des flux établies par Pearce et al. (2015) suggèrent une signature moyenne de 0,70890 pour un flux de $7,1 \times 10^9$ mol/an et elles représenteraient donc 14,4 % du flux total de strontium apporté à l'océan (calculé d'après Pearce et al., 2015). Pour finir, cette signature globalement peu radiogénique est aussi remise en cause par l'étude de Basu. (2001) qui décrit des eaux souterraines très radiogéniques, voire même supérieur aux apports fluviaux, dans la région du golfe du Bengale. Cet apport très radiogénique est causé par l'érosion de roches silicatées (granites et/ou grès) du bassin versant himalayen qui donnent aux eaux souterraines de la région une signature très radiogénique pouvant aller 0,725.

Ces différents points énoncés montrent encore une fois une très grande variabilité de la concentration et de la composition isotopique en Sr qui dépend non seulement du substrat, mais aussi de la vitesse d'écoulement de l'eau dans l'aquifère (Barbieri et al., 2005; Khaska et al., 2013). C'est justement cette hétérogénéité qui rend les flux de groundwaters très difficiles à quantifier. Malgré cette difficulté, les groundwaters restent une composante non-négligeable pour les modèles géochimiques et climatiques ainsi que pour le calcul des budgets élémentaires et isotopiques et des temps de résidence des éléments chimiques dans l'océan (Dowling et al., 2002).

c. *L'hydrothermalisme*

Jusqu'à présent, le cycle du Sr est composé de flux terrestres aux compositions isotopiques très hétérogènes. Les flux hydrothermaux sont quant à eux la plus faible composante, en termes de composition isotopique, du cycle du Sr avec des flux très faiblement radiogéniques, variant de 0,7037 à 0,7089 (Palmer and Edmond, 1989; Banner, 2004). Ce sont

les travaux de Palmer et Edmond. (1986) qui ont quantifié en premier les flux liés à l'hydrothermalisme au niveau des dorsales. Néanmoins, ils ont décrit un flux très élevé de l'ordre de 13×10^{14} mol/an, car ces estimations étaient basées sur un bilan de masse très simple qui part du postulat que si le cycle du Sr est à l'équilibre les flux entrants (surestimée à cette époque) sont égaux aux flux sortants. Les flux ont été surestimés, car ces travaux considéraient seulement les apports continentaux par les réseaux hydrographiques, l'hydrothermalisme et le puits de Sr lié à la sédimentation carbonatée sans prendre en compte les eaux souterraines et l'érosion des provinces basaltiques. Cette sous-estimation des flux est donc dans un premier temps repris par Berndt et al. (1988) qui introduisent les premiers les différentes composantes de l'activité hydrothermale : la composante dite "haute température" et la composante dite "basse température". La composante haute température correspond aux flux dégagés au niveau des dorsales océaniques (flux hydrothermaux), tandis que la composante basse température désigne les échanges et l'altération des basaltes, c'est-à-dire l'interaction entre l'eau de mer et la croûte océanique (Berndt et al., 1988). Par la suite la composante haute température a été très bien modélisée et quantifiée, elle représente un flux de strontium de $1,8 \times 10^9$ mol/an (Davis et al., 2003). Puis, Davis et al. (2003) pointent du doigt une faible connaissance des flux basses températures liés à l'altération de la croûte océanique et soulignent l'importance de ces flux sur le budget océanique annuel de Sr. En effet, il s'avère que les calculs estiment les flux basses températures à environ $8,7 \times 10^9$ mol de Sr par an (Davis et al., 2003). Pour conclure, les flux mantelliques réunissent les flux hydrothermaux hautes températures, basses températures, mais aussi l'érosion des provinces basaltiques, car elles sont le produit direct de l'activité mantellique de surface. Si l'ensemble de ces flux sont considérés, les produits mantelliques constituent un apport total de Sr de $1,95 \times 10^{10}$ mol/an (calculé d'après Davis et al., 2003, Allègre et al., 2010 ; Pearce et al., 2015).

4. Les carbonates un puits de strontium

L'apport majoritaire de Sr vers les océans est contrôlé par les flux associés à la dissolution de la calcite, de l'aragonite et des plateformes carbonatées (Faure et al., 1967; Palmer and Elderfield, 1985). Néanmoins les carbonates sont à la fois une source de strontium à l'océan mais aussi le puits principal. La précipitation des carbonates piège une très grande quantité de Sr, car il se substitue très facilement au calcium (Miliman & Droxler, 1996). La sédimentation carbonatée est contrôlée à $\approx 39\%$ par les organismes qui vivent sur le plateau et le talus continental (e.g. bivalves, bryozoaires, algues etc...), ce qui reste est contrôlé par les récifs coralliens ($\approx 20\%$), les coccolithes ($\approx 16\%$) et les foraminifères planctoniques ($\approx 20\%$) (Miliman and Droxler, 1996; Krabbenhöft et al., 2010). La signature isotopique en Sr des organismes carbonatés et des plateformes carbonatées qui se forment actuellement est la même que la composition isotopique de l'eau de mer actuelle, soit 0.7091778 (Burke et al., 1982; Mokadem et al., 2015; Veizer et al., 1997). De plus, les estimations et les modélisations définissent que la production des carbonates piège $17,4 \times 10^{10}$ mol de Sr par an (Krabbenhöft et al., 2010). Ces modélisations ont été effectuées cette fois si sur la base du couple des isotopes stables du Sr ($\delta^{88/86}\text{Sr}$) qui sera développé dans la partie "I.5.b" ci-dessous.

5. Le cycle du strontium, un cycle qui n'est pas à l'équilibre

La quantification des sources et des puits des éléments dans les océans constitue la base de notre compréhension des cycles géochimiques et donc de l'évolution chimique de la surface de la Terre au cours du temps (Jones et al., 2014).

a. Des mesures de plus en plus précises au cours du temps

Les mesure des rapports isotopiques des éléments majeurs, traces et ultra traces n'ont pas cessé de s'affiner au cours de ces 30 dernières années. Cette évolution est la conséquence d'une amélioration de la précision des techniques de mesures. La spectrométrie de masse à

ionisation thermique (TIMS), à plasma et couplage inductif (ICP-MS) et à plasma et couplage inductif en multi-collecteur (MC-ICP-MS) sont les trois méthodes utilisées pour mesurer les rapports isotopiques en Sr (Chassery et al., 1998; Krabbenhöft et al., 2009; Li et al., 2015). Actuellement les rapports isotopiques du Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $\delta^{88/86}\text{Sr}$) sont principalement mesurés par le TIMS et le MC-ICP-MS car tous deux affichent des précisions excellentes et un effet mémoire très faible. C'est cette augmentation de la précision qui a permis une utilisation de isotopes du Sr de plus en plus importantes avec des applications de plus en plus larges notamment en ce qui concerne le traçage des sources. En effet, le rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ est déterminé et étudié actuellement jusqu'à 6 chiffres après la virgule avec des précisions pouvant atteindre une erreur de 2×10^{-6} (2σ) (e.g. Huang and You, 2007; Huang et al., 2011; Beck et al., 2013), alors que dans les années 70 les rapports isotopiques étaient quantifiés avec seulement 4 chiffres après la virgule erreurs (e.g. Veizer and Compston, 1974). C'est l'amélioration des outils de mesures qui a permis d'accroître les connaissances du cycle du strontium et des flux qui le composent.

b. Les couples $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $\delta^{88/86}\text{Sr}$ nouvel outil pour contraindre le cycle du strontium

Grâce à l'avancée de la spectrométrie de masse, le cycle du strontium a été réévalué au cours de ces dix dernières années. L'analyse simultanée des couples $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et du $\delta^{88/86}\text{Sr}$ a permis une avancée considérable dans la connaissance des phénomènes de transfert, des traçages de sources mais aussi dans la quantification des flux globaux de Sr à l'océan (e.g. Halicz et al., 2008; Krabbenhöft et al., 2010; Wei et al., 2013; Li et al., 2015; Pearce et al., 2015). L'étude du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ne rend pas compte de tous les processus de transfert du Sr qui se produisent entre le continent et l'océan, car la proportion des isotopes stables ^{88}Sr et ^{86}Sr ne varie pas au cours du temps et chaque réservoir a une signature isotopique qui lui est propre (Tableau 3). Le $\delta^{88/86}\text{Sr}$ permet donc de renseigner sur la variation en proportions des sources

de Sr au cours du temps (e.g. altérations des silicates, érosion des carbonates, du plancher océanique ...). Ce proxy permet également de quantifier avec précision le puits de Sr ($17,4 \times 10^{10}$ mol/an de Sr stocké calculé par Krabbenhöft et al., 2010) lié à la production de carbonates marins et met également en évidence des processus de surface tel que l'érosion des carbonates terrestres et pédogénétiques dans le cycle du Sr. Ces sources qui peuvent être également des puits restent encore mal connues et quantifiées notamment en ce qui concerne l'évolution du rapport radiogéniques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ au cours du temps de ces sources et de ces puits (Halicz et al., 2008; Shalev et al., 2017).

<i>Réservoirs</i>	$\delta^{88/86}$ (‰)	<i>Auteurs</i>
<i>Océan</i>	0,38 à 0,39	Fietzke and Eisenhauer. (2006); Halicz et al., 2008; Ohno et al. (2008); Krabbenhoft et al., 2010
<i>Carbonates marins biologiques</i>	0,1 à 0,3	Halicz et al., 2008; Ohno et al., 2008; Krabbenhoft et al., 2010
<i>Roches granitiques</i>	0,2 à 0,3	Moynier et al. (2010), Charlier et al. (2012)
<i>Carbonates terrestres</i>	-0,1 to -0,3	Halicz et al., 2008; Ohno et al., 2008

Tableau 3 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ des différents réservoirs terrestres d'après Krabbenhoft et al. (2010).

c. *Des sources et des puits inconnus ?*

Le temps de résidence très long du Sr dans l'océan et son incorporation dans les minéraux carbonatés ont fait de cet élément un traceur essentiel de l'altération continentale au cours du Phanérozoïque. Cependant, la compréhension de ce cycle révèle quelques zones d'ombres. Le cycle du strontium est composé de différentes sources, telles que les rivières, les eaux souterraines et l'hydrothermalisme, mais également de puits, tels que la diagénèse des carbonates (Fig. 4, p. 30). En effet, la diagénèse des carbonates représentent le seul puits de Sr sur Terre, de fait d'une substitution importante du Sr avec le calcium.

Toutefois, Il existe actuellement des biais dans notre compréhension du cycle global du Sr. Les bilans de masses établis entre les différentes sources et les puits indiquent un

déséquilibre dans le cycle du Sr (Halicz et al., 2008; Krabbenhöft et al., 2010; Wei et al., 2013; Li et al., 2015; Pearce et al., 2015). Le bilan isotopique et budgétaire entre les flux et les puits ne sont pas à l'équilibre actuel et n'expliquent pas la concentration de 8 ppm et le rapport isotopique 0,701778 de l'océan actuel (Pearce et al., 2015). En effet, pour équilibrer l'apport très radiogéniques des rivières, les flux hydrothermaux devrait être 3 fois supérieurs aux estimations actuelles (Hodell et al., 1990; Palmer and Edmond, 1989; Davis et al., 2003; Vance et al., 2009). Toutes ces observations permettent d'affirmer directement que des sources et des puits restent inconnus. En effet, il a récemment été démontré que les particules en suspension apportées par les rivières contribuent de manière significative aux transports du strontium vers les océans (Walling, 2006; Schildgen et al., 2009; Jones et al., 2012; Jeandel and Oelkers, 2015; Jeandel, 2016). Les matières particulaires amenées aux océans présentent des signatures très variables, conséquence là aussi de l'assemblage minéralogique érodé, allant de signature très faiblement radiogénique de l'ordre de 0,705 à des signatures très radiogéniques de l'ordre de 0,7012 (Jones, et al., 2012). Une étude menée sur un estuaire en Islande montre que la libération du Sr par les matières particulaires est de 1,1 à 7,5 fois supérieur aux flux de Sr déjà dissous (Jones et al., 2014). Si ce comportement est typique des particules liées à l'érosion de provinces volcaniques, cette importante libération de strontium faiblement radiogénique pourrait expliquer 6 à 45 % du déséquilibre budgétaire et isotopique du Sr dans l'océan (Jones et al., 2014). Ces matières particulaires sont très peu prises en compte dans les flux du cycle du strontium. Elles sont également peu prises en compte concernant les autres cycles biogéochimiques (C, S ...), les matières particulaires devraient par la suite bouleverser nos connaissances sur ces cycles biogéochimiques.

Un puits biologique semble aussi peu pris en compte dans les modélisations et les estimations budgétaires du cycle du strontium. Il s'agit d'une espèce d'actinopodes, les acanthaires, qui stock du strontium au sein leur test. Ces espèces sont des puits à strontium, car

elles possèdent un test en sulfate de strontium (de formule SrSO_4). Elles représentent un puits de strontium seulement dans la partie supérieure de la colonne d'eau et leur dissolution crée un relargage immédiat du strontium, par conséquent ce puit peut aussi être considéré également comme une source (Belcher et al., 2018; Decelle et al., 2013). D'autre part cette activité biologique entraîne une modification du temps de résidence qui varierait de 5800 à 700 000 ans dans la partie superficielle de l'océan (\approx sur les 400 premiers mètres). Ce sont des valeurs très faibles comparées au temps de résidence globale qui est de 2,5 Ma (De Villiers, 1999). Néanmoins, il existe un biais en ce qui concerne la quantification de ce puits, dans le temps et dans l'espace, car ce sont des espèces qui se dissolvent totalement après leur mort dans la colonne d'eau. Il ne reste donc aucune trace fossile de ces organismes. De fait, il est impossible de savoir quand ces espèces sont apparues et d'estimer leur impact au cours du temps sur le cycle du strontium. Pour finir, la barytine est une espèce minérale qui comme les carbonates stocke du Sr à l'intérieur de son réseau cristallin par des processus de substitution. Ce minéral et la quantité de Sr qu'il peut emmagasiner n'est pourtant jamais mentionnée dans les bilans de masse du cycle du Sr (Averyt et al., 2003). il serait donc intéressant de quantifier les flux de Sr lié à la formation de ces minéraux afin d'améliorer les connaissances actuels sur les puits du cycle du Sr.

6. Conclusion

Au regard de tous ces éléments, le cycle du strontium pose de réels problèmes aux géochimistes dans la mesure où les modèles et les bilans de masse établis sur les sources et les puits connus montrent que le cycle du Sr qui n'est pas à l'équilibre (Davis et al., 2003; Vance et al., 2009; Allègre et al., 2010; Krabbenhöft et al., 2010; Jones et al., 2012, 2014; Pearce et al., 2015). Des nouveaux puits et des nouvelles sources (e.g. acanthaires et matières particulaires) ont été mis en évidence, mais leur quantification et leur impact exact sur le cycle du strontium à l'échelle globale reste encore mal quantifié. Pour finir, au cours de ces 20

dernières années les flux de Sr à l'océan sont de mieux en mieux quantifiés, malgré cette meilleure quantification le temps de résidence du Sr dans l'océan qui n'a pas été recalculé depuis plus de 20 ans.

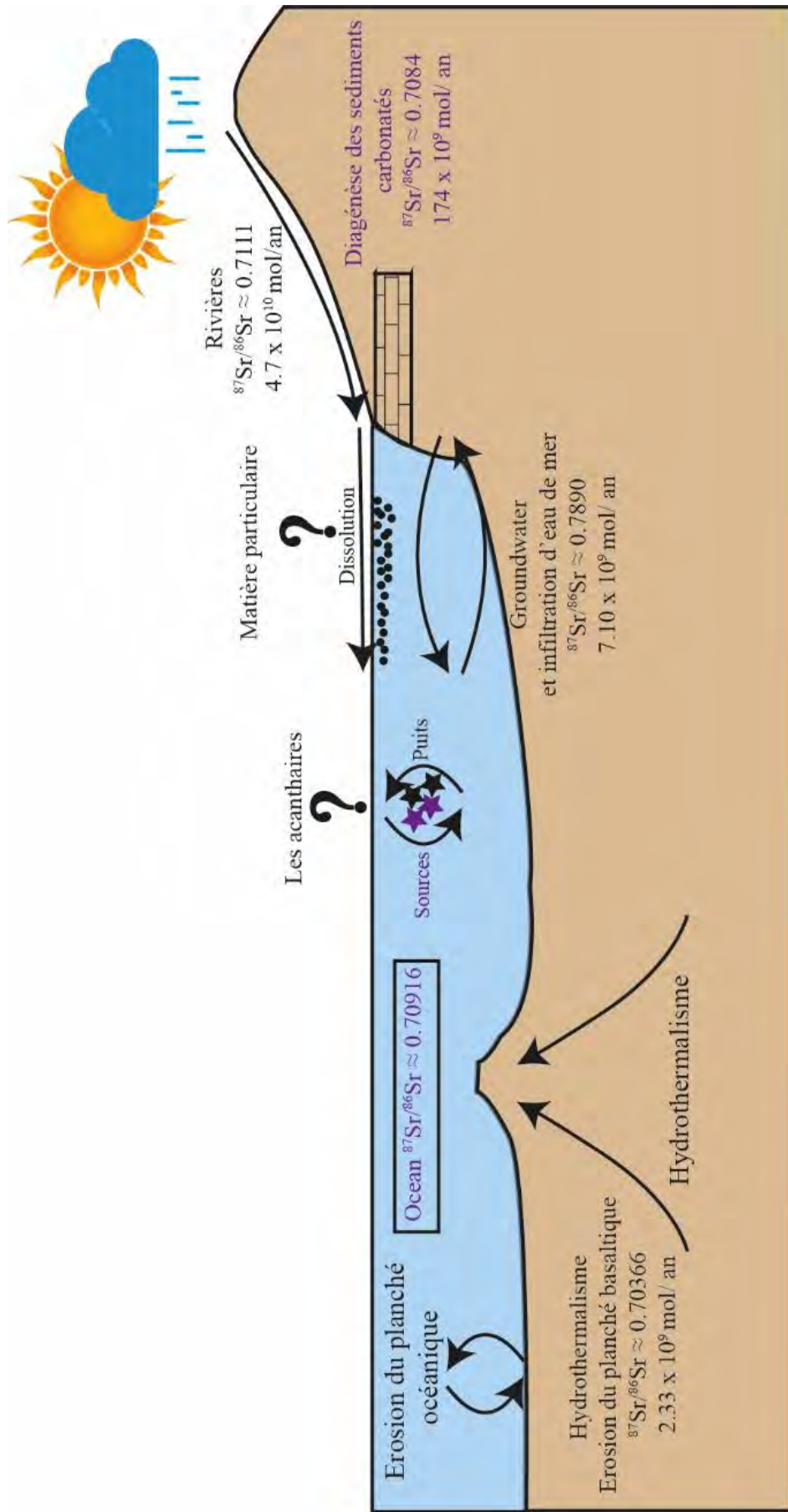


Figure 4 Le cycle du strontium modifié d'après Banner et al. (2004), Davis et al. (2003), Allègre et al. (2010) ; Krabbenhöft et al. (2010), Pearce et al. (2015), Peucker-Ehrenbrink & Fiske. (2019).

II. Rapport $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ de l'océan au cours du temps aux calibrations chemostratigraphiques

1. De grandes archives paléoenvironnementales : les squelettes carbonatés d'organismes marins

a. Généralités

Les coquilles carbonatées de bivalves, de céphalopodes et de brachiopodes fossiles, que nous appellerons squelettes carbonatés d'organismes marins (marine carbonate skeletons : MCS)¹, sont les archives marines les plus exploitées pour retracer la chimie de l'océan au cours du temps. En effet, les isotopes stables du carbone ($\delta^{13}\text{C}$), de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$), les isotopes radiogéniques du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), les concentrations en éléments majeures et traces (e.g. Ca, Mg, Mn, Fe, Li, Sr), ainsi que les rapports Mg/Ca, Sr/Ca, Ba/Ca sont les proxys les plus utilisés par la communauté scientifique pour les reconstitutions chemostratigraphiques, paléoenvironnementales, paléoclimatiques et des cycles biogéochimiques (Whittaker and Kyser, 1993; McArthur, 1994; Klein et al., 1996; Veizer et al., 1997; Freitas et al., 2006; Armendáriz et al., 2008; Thébault et al., 2009; Bau et al., 2010; Azmy et al., 2011; McCoy et al., 2011; Yan et al., 2013). Malgré une très grande utilisation de ces différents proxys, les géologues paléoenvironmentalistes ne cessent jamais de chercher de nouveaux proxys à développer sur ces coquilles carbonatées tels que :

- les isotopes du calcium ($\delta^{44/40}\text{Ca}$) utilisés comme un proxy paléotempérature de l'eau de mer, les isotopes du calcium sont également sensibles aux variations de salinités (Böhm et al., 2006; Hippler et al., 2013; Immenhauser et al., 2005).

¹ MCS : Marine Carbonate Skelton sera utilisé dans l'ensemble du manuscrit de thèse, cette abréviation provient de l'anglais car les 2 articles scientifiques de cette thèse utilisent cette abréviation.

- les isotopes du magnésium ($\delta^{26}\text{Mg}$) utilisés comme proxys paléoenvironnementaux lors de la minéralisation des squelettes carbonatés ou aragonitiques d'organismes marins, néanmoins les isotopes du magnésium ne sont pas sensibles aux variations de salinité et de température (Hippler et al., 2009).
- les isotopes stables du strontium ($\delta^{88/86}\text{Sr}$) sembleraient être un nouveau proxy fiable pour des reconstitutions de paléotempératures des masses d'eau (Rüggeberg et al., 2008, Stevenson et al., 2014).

Ce nombre de techniques ne cesse d'améliorer la résolution des reconstitutions environnementales. Les coquilles de bivalves, céphalopodes, brachiopodes et gastéropodes restent le matériel le plus utilisés par les géologues pour ces reconstitutions, en raison de leurs distributions importantes dans l'espace et au cours des temps géologiques (Immenhauser et al., 2016). De plus, ces coquilles utilisées pour des reconstitutions environnementales, paléoenvironnementales, climatiques, paléoclimatiques et géochimiques peuvent être étudiées sur une large gamme de temps, comme des décennies (e.g. évolution de la concentration dans la coquilles du Mn et du Mg), des siècles, des milliers d'années (e.g. $\delta^{13}\text{C}$) ou encore des millions d'années (e.g. le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) (Jones. 1983 ; Weidman et al., 1994; Veizer et al., 1999 ; Bougeois et al., 2014). Des reconstitutions environnementales saisonnières sont également possibles grâce à l'étude des variations de certains éléments chimiques à l'intérieur même de la coquilles de certains bivalves (e.g. les huîtres, Bougeois et al., 2014).

b. *Le Strontium dans les coquilles*

Le Sr est présent à l'intérieur des matrices carbonatées car le strontium se substitue très bien au calcium (Ca), car ces deux éléments ont des rayons atomiques qui sont très proches (1,13 Å et 0,99 Å pour le Sr et le Ca respectivement; Faure and Powell, 2012). Ce phénomène de substitution à l'intérieur du réseau cristallin est appelé la coprécipitation (Renard, 1984). Les taux d'incorporation à l'intérieur d'une matrice carbonatée des éléments traces (ex : le Sr) sont

fonction du coefficient de partage entre les éléments si les conditions de distribution à l'intérieur du réseau cristallin sont homogènes. La concentration en Sr dans la matrice carbonatée devrait donc être fidèle à la solution dans laquelle les organismes précipitent leurs tests (McIntire, 1963). Néanmoins, la calcite précipitée par les organismes marins montre des concentrations en Sr très différentes (Fig. 5 et 6; Kuznetsov et al., 2012; Immenhauser et al., 2016; Ullmann et al., 2018). Les figures 5 et 6 illustrent que ces différences semblent être la conséquence d'une différence minéralogique. En effet, l'agencement minéralogique orthorhombique de l'aragonite permet une meilleure incorporation du Sr à l'intérieur de la coquille, et de fait les concentrations en Sr sont plus élevées : de l'ordre de 7500 à 10 000 ppm et de l'ordre de 1000 à 3000 ppm pour les coraux et les coquilles aragonitiques respectivement (Brand et al., 2003, 1987; Burke et al., 1982; Kuznetsov et al., 2012, 2011) (Fig. 6) ; alors que l'agencement rhomboédrique de la calcite montre des concentrations en strontium globalement plus faibles de l'ordre de 600 à 1000 ppm pour les coquilles calcitiques (Brand et al., 2003). La minéralogie du squelette carbonaté des organismes en plus d'être propre à l'espèce, peut aussi être influencée par les caractéristiques chimiques de l'environnement dans lequel ils prospèrent. Les périodes de mers calcitiques, dans lesquelles les organismes précipitaient majoritairement de la calcite, et les périodes de mer aragonitiques, dans lesquelles les tests carbonatés des organismes étaient principalement formés par de la calcite hautement magnésienne ou alors de l'aragonite, sont un très bon exemple du forçage que peut avoir l'environnement sur la minéralogie de l'organisme (Timofeeff et al., 2006).

Les différences dans l'incorporation du Sr à l'intérieur de la coquille sont inter-espèces mais également intra-espèces (Dodd, 1967; Crick et al., 1987; Immenhauser et al., 2016). Par exemple, l'incorporation du Sr des coquilles de bivalves est principalement contrôlée par des effets cinétiques liés à la précipitation de la calcite. Elle dépend également du taux de croissance et de l'âge ontogénétique de la coquille, de fait les bivalves n'ont pas tous la même

concentration en Sr (Freitas et al., 2006; Lorrain et al., 2005). D'autre part, la concentration en Sr des coquilles diffère généralement de la calcite abiotique précipitée dans le même environnement (Fig. 5). Cette différence est principalement due à des effets métaboliques et génétiques car les étapes de formations de la coquille sont un phénomène hautement contrôlé par les organismes (Carre et al., 2006; Immenhauser et al., 2016). En effet, c'est un ensemble de gènes propres à chaque organisme qui régissent la minéralisation de la coquille (e.g. Schönitzer and Weiss, 2007). Par ailleurs, certaines études ont montré que l'incorporation du Sr dans les matrices calcitiques biogènes ou abiotiques dépendent aussi de la température du fluide dans lequel la calcite précipite (Tang et al., 2008).

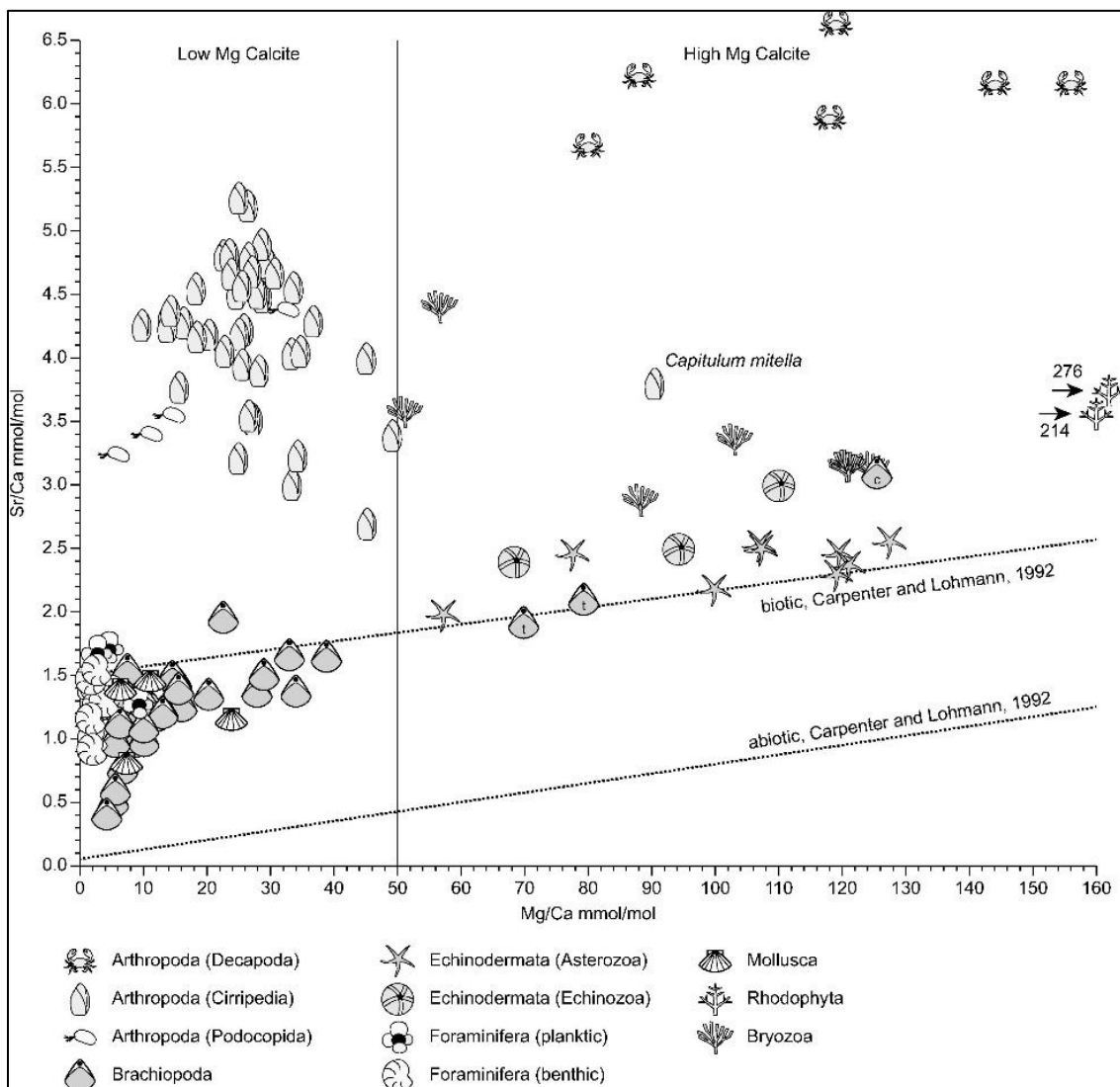


Figure 5 Sr/Ca en fonction de Mg/Ca d'organismes marins fossiles (Thoracien) d'après Ullman et al. (2018)

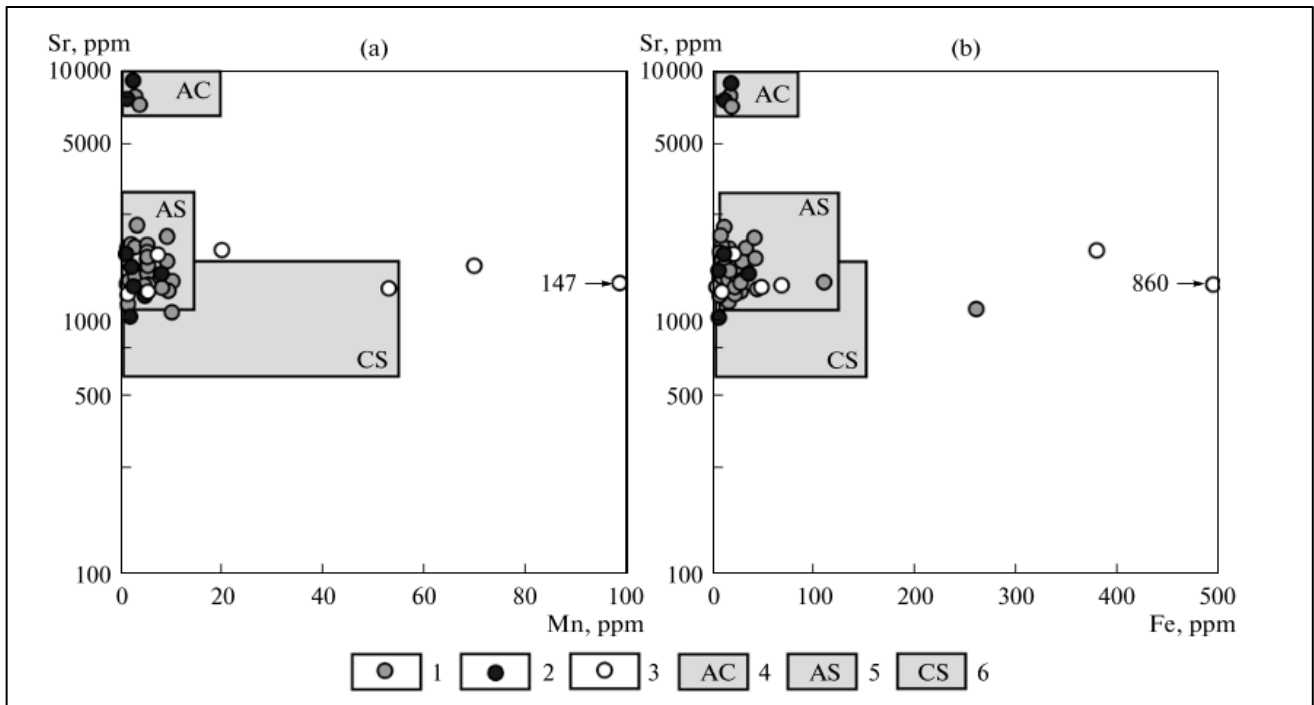


Figure 6 : Les teneurs en Mn, Fe et Sr dans les coquilles et les coraux analysés dans des bassins océaniques présentant des salinités différentes et leur comparaison avec les données publiées sur les coquilles et les coraux marins actuels: (1) mers ouvertes et marginales avec une salinité de 33 à 36‰, (2) mers fermées à salinité élevée 38 à 42‰, (3) mers fermées à salinité réduite de 10 à 18 ‰, (4) coraux aragonitiques (Burke et al., 1982), (5) coquilles aragonitiques (Burke et al., 1982; Brand et al., 1987; Kuznetsov et al., 2011), (6) coquilles calcitiques (Brand et al., 1987, 2003).

c. Le Paléothermomètre Sr/Ca

Le $\delta^{18}\text{O}$ dans les carbonates est l'outil de paléotempérature le plus utilisé sur les matrices carbonatées biologiquement contrôlées ou alors abiotiques. Malheureusement ce proxy varie également avec la salinité, de même pour les rapports Mg/Ca et Sr/Ca sont affectés par les variations de salinité, par la température et donc par la vitesse de calcification de la coquille. Ce sont donc des proxys beaucoup plus fiables pour l'investigation des paléotempératures des masses d'eau. Le Sr et le Mg sont les éléments les plus étudiés pour retracer les températures des océans et mers du passé sur différents groupes taxinomiques comme les brachiopodes (Powell et al., 2009), les coraux (Goodkin et al., 2007), les foraminifères (Nürnberg et al., 1996), les échinides (Pilkey and Hower, 1960), les éponges (Rosenheim et al., 2004), les bivalves (Yan et al., 2013), les bélemnites (McArthur et al., 2007)

et les gastéropodes (Sosdian et al., 2006). Les travaux pionniers de Smith et al. (1979) établissent pour la première fois une équation absolue de paléotempérature pour le rapport Sr/Ca sur des coraux aragonitiques. Néanmoins, certains auteurs soulignent que ces coquilles présenteraient une composition Sr/Ca très influencée par les effets vitaux et la croissance de l'organisme (Purton et al., 1999; Lorrain et al., 2005), alors que d'autres auteurs soutiennent une réelle relation entre la température et les fluctuations du rapport Sr/Ca (Hart & Blusztajn, 1998; Takesue & van Geen, 2004; Schöne et al., 2011). Toutefois, de la même manière que précédemment les organismes qui précipitent un test en aragonite auront des concentrations en Sr/Ca plus importantes que les organismes calcitiques (Tableau 4).

<i>MCS</i>	<i>Minéralogie</i>	<i>Sr/Ca</i> (mmol/mol)	<i>Auteurs</i>
<i>Coraux</i>	Aragonitique	≈ 9	Compilé par Krabbenhöft et al. (2010)
<i>Halimeda</i>	Aragonitique	≈ 11	Delaney et al. (1996)
<i>Coccolithes</i>	Calcitique	≈ 2,2	Stoll and Schrag. (2000)
<i>Foraminifères planctoniques</i>	Calcitique	≈ 1,4	Kisakürek et al. (2008)
<i>Bivalves</i>	Mixte	≈ 6,6	Krabbenhöft et al. (2010)

Tableau 4 Sr/Ca de différents type de MCS en fonction de leurs minéralogies.

d. *Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des MCS actuels*

Les MCS précipitent leurs tests carbonatés à l'équilibre isotopique avec l'eau environnante (Lowenstam, 1964; Peterman et al., 1970; Brand et al., 1987). La signature isotopique en Sr des MCS actuels reflètent donc celle de l'eau de mer (0,7091778) (Veizer and Compston, 1974; Burke et al., 1982; Veizer et al., 1999; Kuznetsov et al., 2012; Mokadem et

al., 2015). De plus elle ne peut pas être influencée par des effets vitaux car la différence de masse entre le Sr^{87} et le Sr^{86} est trop faible (Reinhardt et al., 1999). D'autre part, le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ est stable au cours du temps car le rubidium a un rayon atomique trop important pour s'incorporer dans la matrice carbonatée (Audi et al., 2003). L'étude de Kuznetsov et al. (2012) basée sur la mesure du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de nombreux organismes marins actuels attestent de cette homogénéité. Toutes les études chimostratigraphiques sont justement basées sur le postulat que les organismes carbonatés précipitent leur test à l'équilibre isotopique avec l'océan global (Veizer et al., 1999).

Malgré ce consensus, certaines anomalies dans l'enregistrement du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans la matrice carbonatée de certains organismes actuels et fossiles sont recensées. Les organismes marins carbonatés, utilisés par les scientifiques pour leurs reconstructions paléoenvironnementales, prospèrent dans des environnements côtiers influencés par des apports continentaux (e.g. rivières, eaux souterraines, matières particulaires). Il ne serait donc pas surprenant d'observer des organismes qui présentent un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ déviant de celui de l'eau de mer. L'étude d'Israelson and Buchardt, (1999) montre que la composition isotopique de bivalves actuels de la baie de Scoresby au Groenland dévie vers des valeurs plus radiogéniques (jusqu'à 0,70945) que celle de l'eau de mer. Des déviations sont également reportées par l'étude de Widerlund and Andersson. (2006) qui enregistrent des signatures très radiogéniques, allant jusqu'à 0,710450, sur des coquilles de mollusque de la mer Baltique. Ces coquilles semblent être influencées par des apports continentaux (rivières et/ou eaux souterraines) reflétant l'érosion des cratons archéens qui ont une signature isotopique en Sr très radiogéniques. Mais, il existe également des coquilles qui enregistrent des valeurs faiblement radiogéniques. Reinhardt et al. (1998) mesurent des rapports sur des coquilles allant de 0,70702 à 0,707667 dans un lagon au nord de l'Égypte. Ces valeurs sont interprétées aussi comme la conséquence d'un apport d'eau douce peu radiogénique provenant du Nil. De tels décalages ne

restent pas observables seulement dans l'actuel, certains sont aussi observés dans le registre fossile (Cochran et al., 2003; Wierzbowski et al., 2012; Eidvin et al., 2014).

Le consensus de l'homogénéité de la signature isotopique en Sr du matériel carbonaté biologique semble être questionné. En effet, les MCS utilisés par les paléoenvironmentalistes et les chimostratigraphes vivent principalement dans des domaines côtiers parfois très influencés par des apports continentaux. Ces anomalies sont généralement la conséquence d'une influence d'eau douce par les rivières et les eaux souterraines, c'est pourquoi le $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ est aussi utilisé comme traceur de la paléosalinité (Ingram and Sloan, 1992; Bryant et al., 1995; Widerlund and Andersson, 2006).

2. Reconstitution du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'océan au Phanérozoïque

a. Construction de la courbe de référence des variations du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'océan au cours du temps

Les organismes enregistrent la composition isotopique en Sr de l'océan dans lequel ils vivent. C'est ce postulat qui a permis la reconstitution de l'évolution du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'océan au cours des temps géologiques, du Cambrien à l'actuel. Les fluctuations du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'océan sont illustrées par la courbe dite de 'Prokoph' de la figure 7 (Prokoph et al., 2008). La reconstitution de la composition isotopique en strontium de l'océan a été établie sur la mesure du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ d'organismes marins possédant un squelette carbonaté, tels que les brachiopodes, les bivalves, les foraminifères, les conodontes, les bélemnites et les coraux, ainsi que sur l'analyse de la matrice micritique de plateforme carbonatée (Peterman et al., 1970; Burke et al., 1982; Veizer, 1989; McArthur, 1994; Veizer et al., 1999; McArthur et al., 2012; Prokoph et al., 2008). La figure 7 présente la courbe de Prokoph et al. (2008) qui est l'une des courbes de variations du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ la plus exhaustive car elle rassemble l'ensemble des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesurés sur des fossiles et des matrices micritiques du Phanérozoïque.

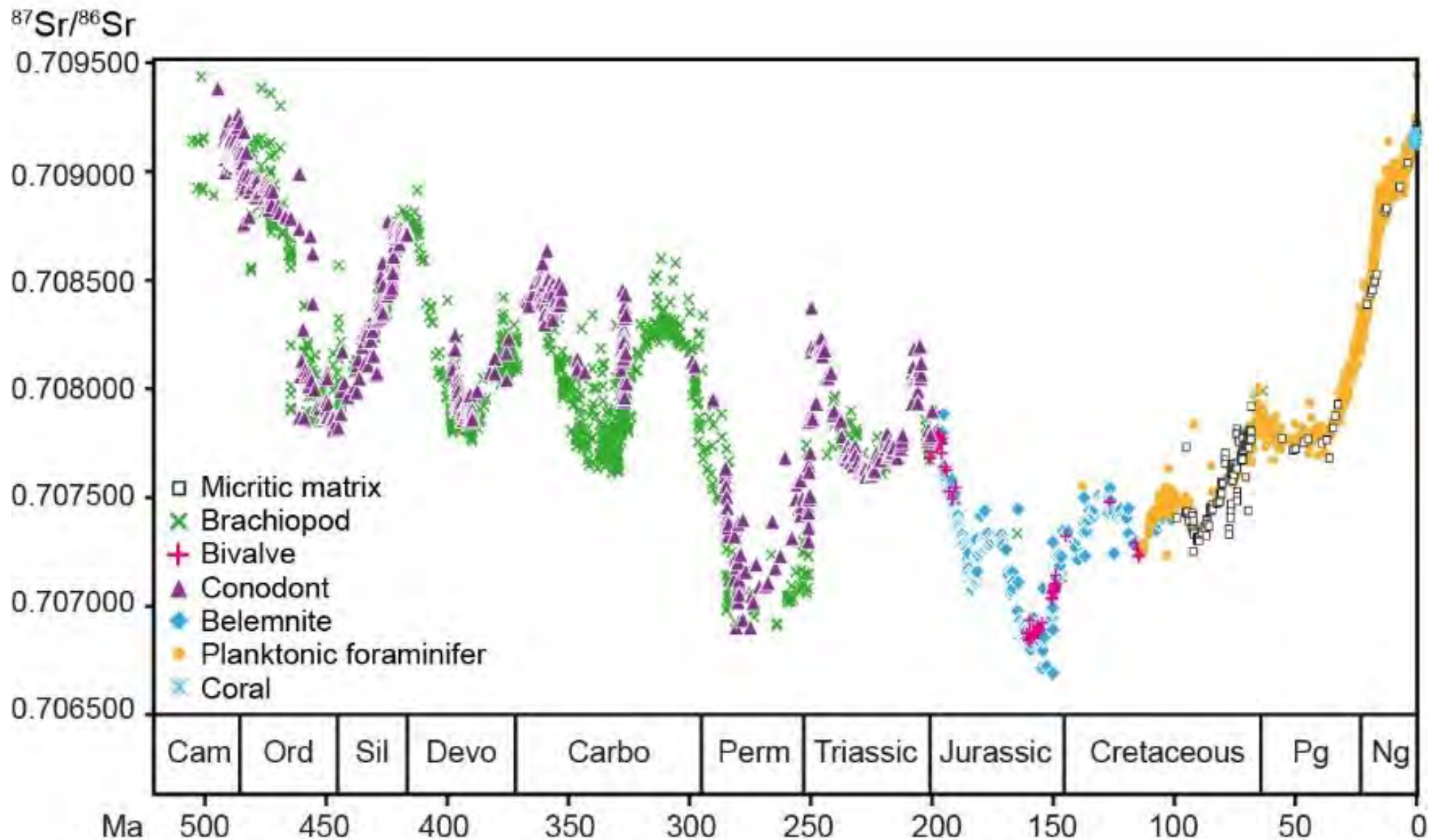


Figure 7 : Variations du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, de l'océan au cours du Phanérozoïque, basées sur la composition isotopique des squelettes carbonatés d'organismes marins et sur la matrice micritique de sédiments carbonatés, modifiées d'après les données de Prokoph et al. (2008).

b. De la courbe de référence à la calibration chimiostratigraphique

Wickman. (1948) propose en premier la possibilité de dater les formations carbonatées basées sur leurs rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Par la suite les études de GAST. (1955) montrent que les variations de la composition isotopique en Sr sont trop faibles pour mesurer de façon fiable le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des squelettes carbonatés d'organismes marins ou encore de la matrice micritique. Ce verrou analytique n'est pas pris en compte, jusqu'à ce que Peterman et al. (1970) alimentent cette base de données en mesurant la composition isotopique en Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) de brachiopodes et de bivalves, de l'Ordovicien au Crétacé. Cette étude permet d'observer les premières fluctuations de la composition isotopique en Sr de l'océan. Par la suite de plus en plus de mesures ont été effectuées afin d'obtenir des variations plus fines du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'océan au cours des temps géologiques (Burke et al., 1982; McArthur, 1994; Veizer et al., 1999; Prokoph et al., 2008).

3. Applications paléoenvironnementales et chimiostratigraphiques

a. Pourquoi de telles fluctuations sont observées ?

Les grandes fluctuations du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau de mer illustrées par la courbe de Prokoph et al. (2008) (Fig. 7) sont expliquées par des processus géodynamiques et climatiques globaux qui modifient la composition isotopique en Sr de l'océan. En effet, comme montré précédemment le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'océan est fonction des sources et des puits. De façon générale, les grandes augmentations du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ observées sur la courbe sont les conséquences d'une érosion continentale marquée qui apporte une source en Sr plus radiogénique (Krabbenhöft et al., 2010; Peucker-Ehrenbrink et al., 2010). A l'inverse, les diminutions sont plutôt la conséquence d'une activité mantellique importante et soulignent de fait une activité hydrothermale intense ainsi qu'une altération importante des basaltes qui apportent à l'océan une source faiblement radiogénique (Palmer and Elderfield, 1985; Korte et

al., 2006). Ces grandes fluctuations sont également corrélées avec des grandes périodes de glaciation (Armstrong, 1971; Blum & Erel, 1995; Palmer & Elderfield, 1985; Vance, 2009), de créations de chaînes de montagnes (Raymo et al., 1988; Krishnaswami et al., 1992; Richter et al., 1992), d'activités volcaniques intenses (mise en place de grandes provinces basaltiques, e.g. les trappes du Décan ; Kent & Muttoni, 2008), de décharges d'eaux souterraines très importantes (Chaudhuri & Clauer, 1986; Allègre et al., 2010; Beck et al., 2013; Trezzi et al., 2017).

b. Principe de la calibration chimiostratigraphique via le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

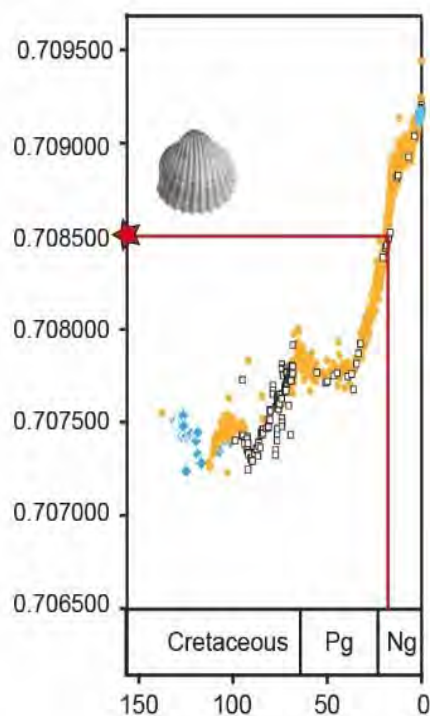


Figure 8 Exemple d'utilisation de la courbe de Prokoph et al. (2008) pour dater un bivalve fossile qui aurait une composition isotopique de 0.708500.

Les isotopes du Sr sur des MCS fossiles ou sur des sédiments carbonatés permettent la datation et la corrélation de différentes séries sédimentaires entre elles. Il faut également souligner qu'au cours de ces trois décennies cette méthode de datation a fait ses preuves et est devenue une méthode haute résolution de datation et de corrélation des successions sédimentaires (McArthur et al., 2012). La figure 8 montre un exemple de datation possible via cette courbe, il suffit simplement de mesurer le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ d'un MCS fossile et de le reporter sur la courbe afin d'obtenir un âge absolu (e.g. ; Kuznetsov

et al., 2012; Wang et al., 2018; Zuo et al., 2018; Garbelli et al., 2019) . Mais malheureusement, cette méthode se base sur le postulat que chaque rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ correspond à un âge absolu précis.

4. *Biais d'interprétation*

a. *La courbe de "Mc Arthur" vs. "Prokoph"*

Les variations de la composition isotopique en Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) de l'océan au cours du temps sont représentées par les courbes de la figure 9. La première courbe (Fig. 9 A) illustre les travaux de compilation de McArthur et al. (2012) lissés via une méthode statistique non-paramétrique appelée "LOWESS". Le traitement statistique établi par Mc Arthur offre une courbe sans vide qui couvre l'entièreté du Phanérozoïque de sorte que pour un ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ donné il y a toujours un âge correspondant. L'intervalle de confiance à 95% de confiance est un avantage considérable pour la fiabilité des datations effectuées sur la base de cette courbe. De plus, point très important étant que tous les ratios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ont été normalisés selon le même standard (NBS 987 = 0,710248), permettant ainsi une compilation homogène et une courbe fiable. De fait, pour obtenir une datation précise via cette courbe tous les échantillons analysés doivent eux aussi être normalisés au même standard. Néanmoins, la fiabilité initiale de cette courbe peut devenir bancale, surtout sur certaines portions de la courbe où les données d'origines sur lesquelles sont calculées les régressions sont rares.

La courbe de Prokoph et al. (2008) (fig. 7 et 9B) est un immense travail de compilation qui regroupe plus de 30 000 signatures en Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) de tests carbonatés fossiles faiblement magnésiens et aragonitiques. De plus, cette compilation représente un signal fiable peu ou pas perturbé par la diagénèse car tous les tests carbonatés ayant une teneur en manganèse supérieur à 350 ppm ont été retirés de la compilation (cf II.4.c.). Cette courbe semble dessiner des variations plus bruitées mais elles sont plus réalistes que celles de la courbe de McArthur et al. (2012), car elles ne sont pas traitées statistiquement.

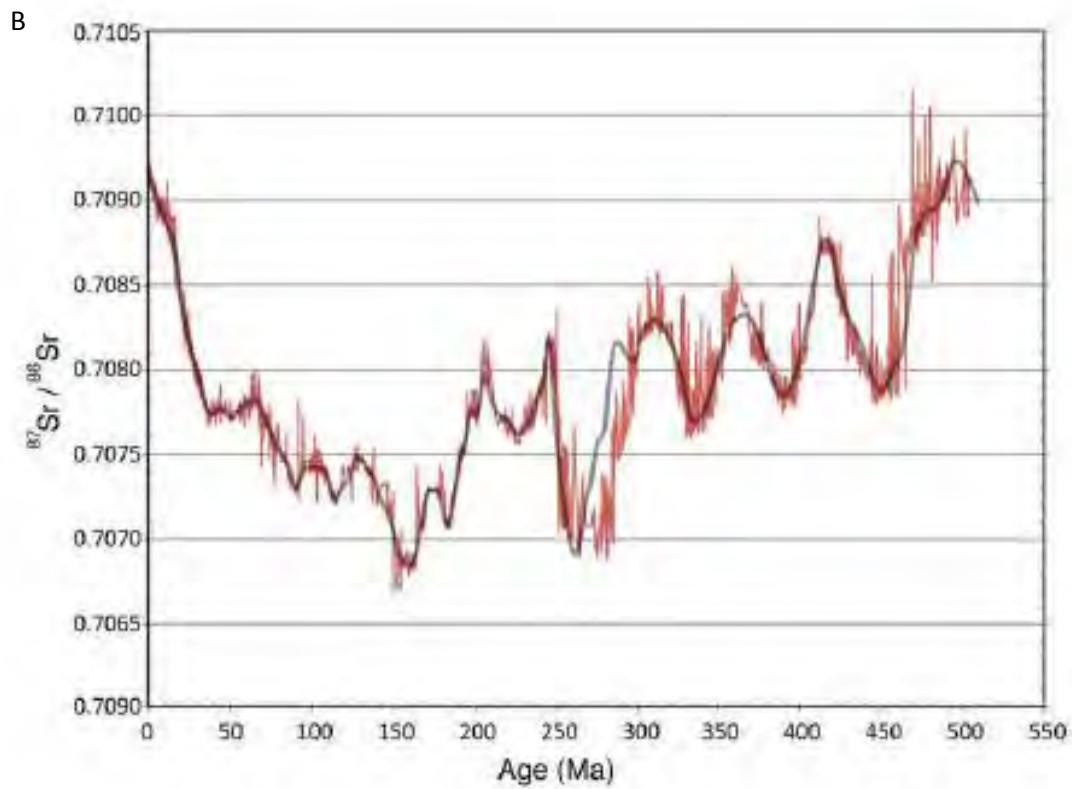
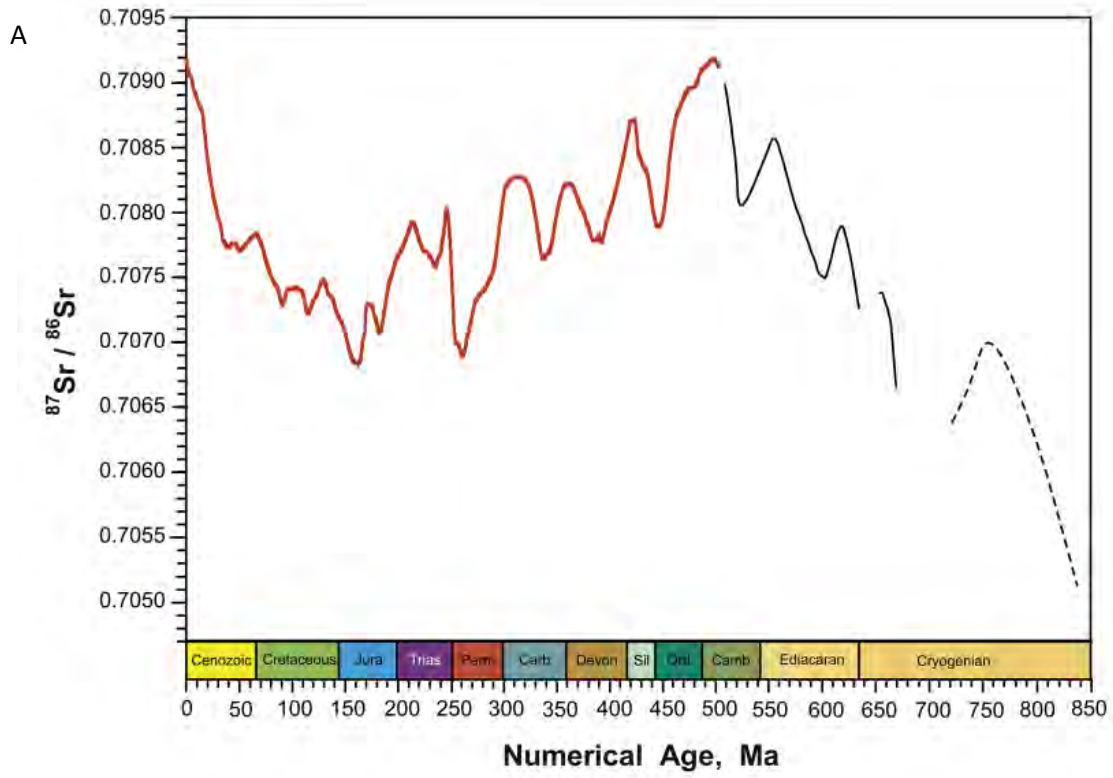


Figure 9 Présente en A: la courbe de Mc Arthur. (2001) traitée statistiquement via un test non-paramétrique appelé LOWESS, et en B: la superposition des courbes de Mc Arthur. (2001) et Prokoph. (2008).

b. *Les courbes de ‘Zaky’, amélioration du signal $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l’océan au cours des temps géologiques*

Les variations du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l’océan, cette fois-ci du Néoprotérozoïque à l’actuel, ont été affinées par l’étude très récente de Zaky et al. (2018)(Fig. 10). Cette étude fait également une compilation d’un grand nombre d’études ayant mesuré le rapport isotopique en Sr du squelette carbonaté d’animaux marins (voir références dans Zaky et al., 2018). La différence avec les autres courbes étant que cette fois si tous les organismes n’ont pas été retenus. Cette courbe est construite sur la signature isotopique de conodontes, de brachiopodes, d’halites et de roches totales dans lesquels seulement la matrice carbonatée a été analysée. L’ensemble du matériel biogénique ou abiotique utilisé a bénéficié d’une étude approfondie afin de s’affranchir des processus diagénétiques pouvant altérer le signal.

L’ensemble de la courbe est contrainte selon l’intervalle des variations isotopiques mesurées sur des brachiopodes modernes (≈ 54 ppm). Le signal est donc encore plus lissé et contraint par une variabilité statistiquement calculée et basée sur la variabilité actuelle enregistrée par des brachiopodes modernes. A l’intérieur de cet intervalle est adoptée une résolution temporelle très fine. Les variations du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sont exprimées avec une résolution de 1 million d’années. A cette résolution la composition isotopique de l’océan est censée être homogène car le temps de résidence du Sr qui varie entre 1 et 5 millions d’années et sera toujours est supérieur au temps de brassage océanique qui lui aurait varié entre 10 000 et 1000 ans (Zacky et al., 2018).

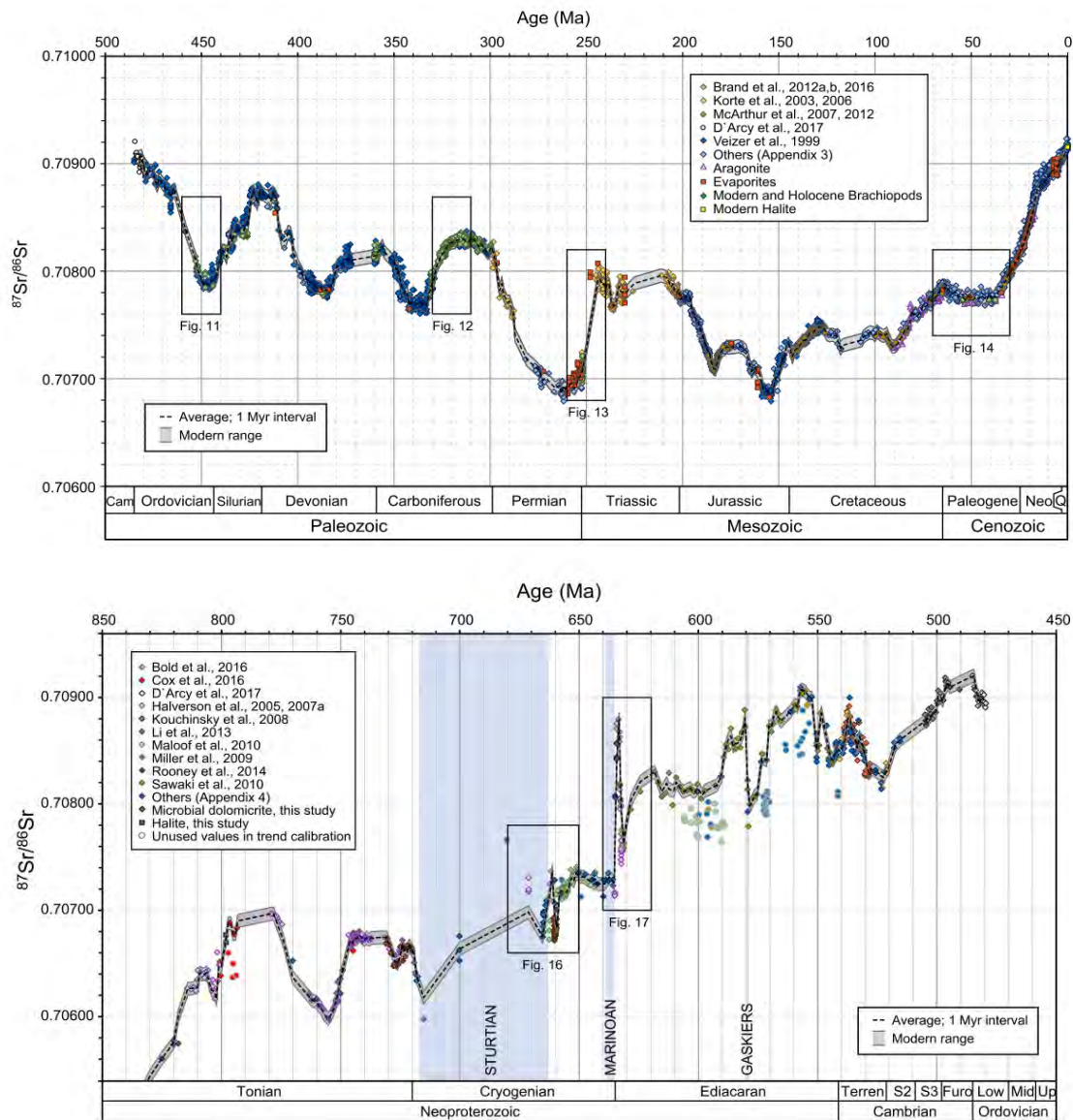


Figure 10 Fluctuation du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Du Néoproterozoïque à l'actuel (pour les références et indications faisant référence à d'autres figures voir Zaky et al., 2018).

c. Problèmes rencontrés en calibration chemostratigraphique

De façon générale, trouver un âge absolu directement avec le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, n'est pas possible comme le montre la figure 11, la question de l'âge de l'échantillon doit donc être abordée de façon plus large en amont de l'analyse isotopique. Ce biais est dû au fait qu'il n'existe pas un seul âge pour une composition isotopique donnée, c'est encore plus problématique que parfois pour une courte période de temps il existe 2 voire plusieurs âges pour la même composition isotopique.

Il existe en plus de cette possibilité "multiple âges", des zones très difficiles à contraindre temporellement parlant. Il s'agit des zones de plateaux. Ces portions de courbe sont des zones, de plus ou moins longues périodes (plusieurs millions d'années), où les variations du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sont tellement faibles qu'il est presque impossible de faire une calibration temporelle précise, en tout cas assez précise pour que l'erreur analytique associée à la mesure soit acceptable. De plus, si cette erreur analytique est couplée avec l'erreur statistique des courbes de "Mc Arthur" et de "Zacky" on augmente encore les chances de se tromper. Les zones de variations très abruptes du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sont donc plus fiables que les zones de plateaux.

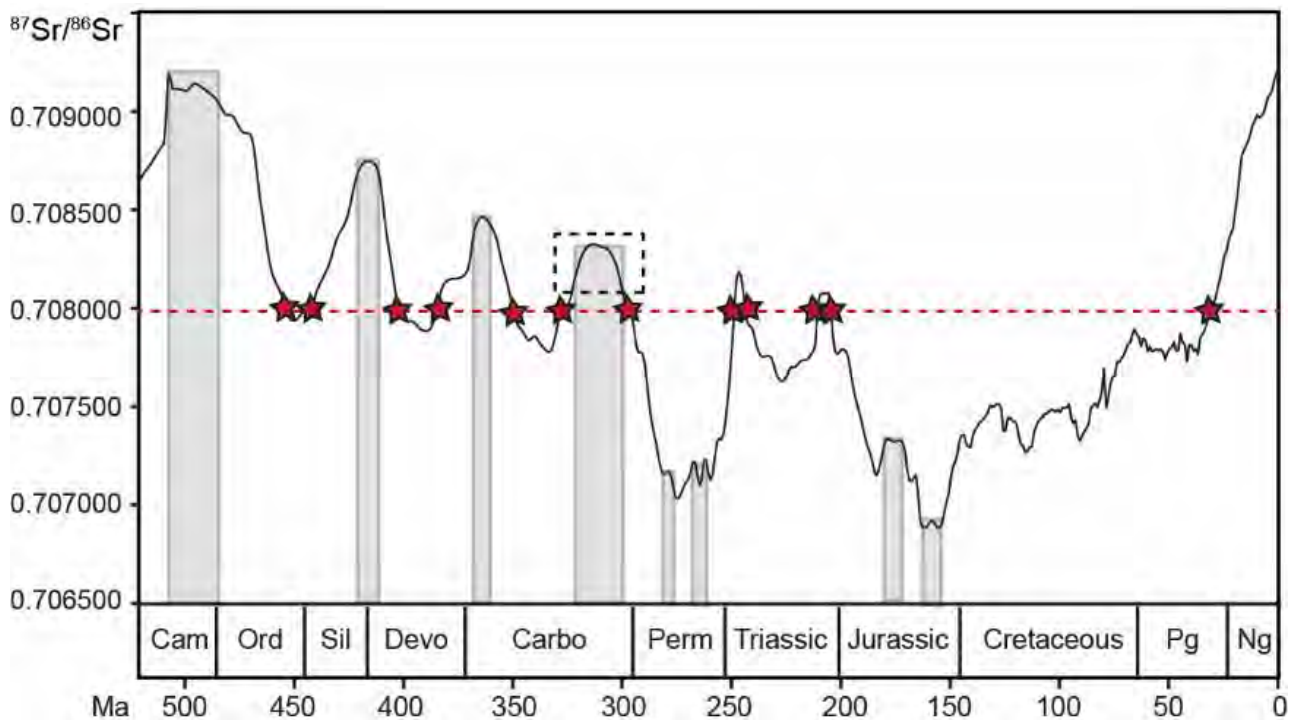


Figure 11 Courbe de Prokoph et al. (2008) simplifiée et illustrée pour montrer que pour une composition isotopique donnée il existe plusieurs âges correspondants (étoiles rouges), elle illustre également les zones de plateaux qui correspondent à des portions de la courbe difficile à dater.

d. Les biais taxinomiques et diagénétiques

Sur la courbe dite de Prokoph et al. (2008), selon les grandes périodes géologiques certains grands groupes dominant (Fig. 7), par exemple les bélemnites du Jurassique au Crétacé. Les bélemnites sont des organismes qui vivent loin des côtes, mais qu'en est-il des organismes

qui vivent près des côtes (e.g. bivalves, brachiopodes ...) et donc potentiellement impacté par des apports continentaux ? Les travaux de Bryant et al. (1995), Ingram and Sloan. (1992), Widerlund and Andersson, (2006) montrent que des organismes actuels exclusivement marins (e.g. *Mytilus edulis*, *Radix Baltica*), en raison d'un apport d'eau douce important, peuvent avoir une signature isotopique différente de celle de l'eau de mer. C'est d'autant plus inquiétant que dans le registre sédimentaire il est très difficile de contraindre la présence et surtout l'importance des apports continentaux, surtout lorsque des organismes connus pour être exclusivement marins peuvent supporter de grandes variations de salinité (Furisch, 1993). C'est pourquoi les coraux, qui sont des organismes sténohalins sont fiables en terme d'interprétation environnementale (Coles and Jokiel, 1992). Les brachiopodes sont aussi considérés comme très fiable car considérés comme résistant aux processus d'altération (Zaky et al., 2018).

En plus du biais écologique, les processus diagénétiques peuvent aussi devenir un biais dans l'interprétation du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sur le registre fossile. Lors de la diagénèse, la calcite et l'aragonite peuvent subir des processus de "diffusion-contrôlée" du Sr entre le matériel altéré et le fluide altérant, ces processus sembleraient modifier la composition isotopique initiale du test carbonaté de l'organisme (Brand, 1991). Néanmoins certaines minéralogies sont plus résistantes que d'autres aux processus d'altération. Les macro-fossiles faiblement magnésiens et aragonitiques sont considérés comme fiables car plus stable vis-à-vis des processus d'altérations alors que la calcite hautement magnésienne semble plus sensible aux processus diagénétiques (Veizer et al., 1997). Il existe des tests permettant d'évaluer la préservation du test carbonaté des organismes : (i) l'étude pétrographique et (ii) l'utilisation du microscope électronique à balayage permettent d'observer à différentes échelles certaines structures et/ou micro-structures, certaines couleurs et certaines cohésions structurales et/ou microstructurales typiques de l'altération, pour finir (iii) la cathodoluminescence permet également d'identifier des phases d'altérations, car elle met en luminescence les teneurs

relatives en fer et manganèse (Denison et al., 1994; Tomašových & Farkaš, 2005; Brand et al., 2012; Gaspard & Nouet, 2016; Ye et al., 2018).

5. Les isotopes du Sr en bio-archéologie, une autre utilisation

Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ n'est pas seulement utilisé en géosciences, les bio-archéologues le manipulent aussi dans leurs études de provenance et de reconstitution du régime alimentaire des anciennes populations humaines et animales. L'utilisation des isotopes du Sr sur l'émail dentaire permet de retracer les migrations et les mouvements des populations dans le passé. Les cours d'eau ont des signaux isotopiques très diversifiés (cf. II.3.a) et influencent la signature isotopique de l'émail dentaire. De fait, il peuvent tracer des populations où même des migrations d'espèces via cette méthode (Evans et al., 2010; Lewis et al., 2017).

III. Conclusion et Problématiques générales

Cet état de l'art du cycle du Sr et de l'utilisation du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ met en relief des inconnus et des verrous analytiques interprétatifs très importants pour la communauté scientifique. Cet état de connaissance met en avant beaucoup de consensus sur les isotopes du Sr et leur utilisation : (i) le $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'océan est homogène (0,7091778) à l'échelle globale car le temps de résidence du Sr (2,5 Ma) est supérieur au temps de brassage océanique (1600 ans), (ii) les MCS précipitent à l'équilibre isotopique en Sr avec l'eau de mer, alors le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des MCS est homogène et fidèle à la signature isotopique de l'eau de mer. L'ensemble de ces consensus n'ont finalement jamais été vérifiés à l'échelle globale. Il existe des études qui décrivent la composition isotopique en Sr des MCS et de l'eau de mer, mais ces études sont très locales et ne font jamais l'objet d'études à plus large échelle. De plus, certaines études montrent que certains MCS actuels et fossiles n'enregistrent pas la composition isotopique en Sr attendu de l'eau de mer. Ce constat n'est pas surprenant car ces organismes vivent dans des

environnements côtiers largement influencés par des apports continentaux tels que les rivières et/ou les eaux souterraines. Finalement, les anomalies de signatures isotopiques observées dans les MCS questionnent sur l'homogénéité de la composition isotopique en Sr de l'océan. Cet état de l'art soulève donc les questions suivantes : (i) la signature isotopique en Sr de l'eau de mer côtière est-elle homogène et fidèle à la composition isotopique connue pour l'océan global ? Les influences continentales (rivières et/ou eau souterraines) perturbent-elles la signature isotopiques en Sr de l'eau de mer côtière ? (ii) Quelle est finalement la signature isotopique en Sr des eaux côtières à l'échelle globale ?

Cet état de l'art montre également un cycle du Sr qui n'est pas à l'équilibre entre les puits et les sources. Les sources amènent deux fois moins de Sr comparé au flux de Sr qui est stocké par la sédimentation carbonatée. Cet état de fait signifie que des sources de Sr semblent encore inconnues. Pour finir, ce premier chapitre montre que le temps de résidence n'a pas été reconsidéré depuis les années 1999, alors que les flux de Sr associés aux sources et aux puits sont de mieux en mieux connus et quantifiés. Il serait donc nécessaire de réévaluer le temps de résidence du Sr.

La figure 12 illustre les problématiques de mon travail de thèse sur le cycle géochimique global du Sr. Ce travail de thèse sera principalement tourné sur le cycle du Sr en domaine côtier et l'enregistrement des isotopes du Sr dans les MCS. Les problématiques de ce travail de thèse seront les suivantes:

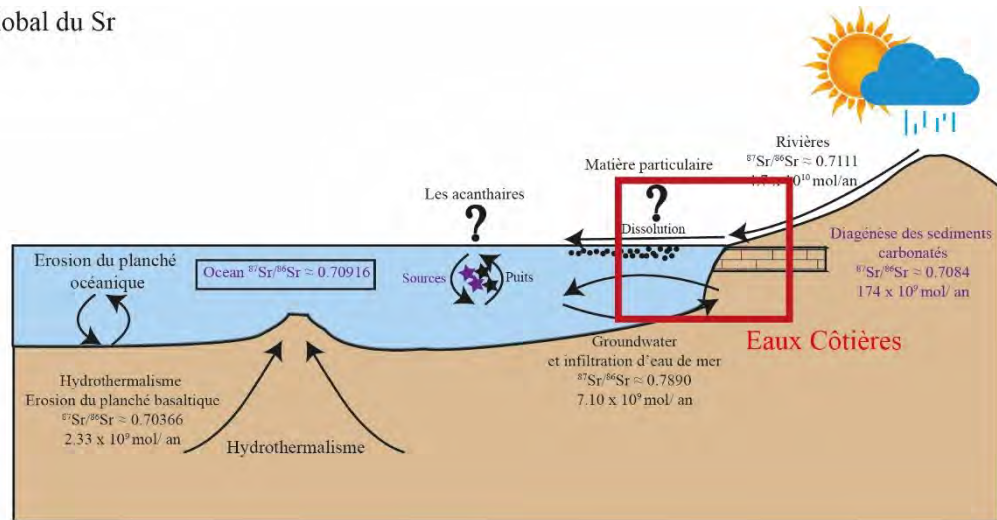
PBQ 1 : Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des MCS actuels est-il homogène à l'échelle globale ?

PBQ 2 : L'écologie, la minéralogie, la taxinomie influent-elles sur la composition isotopique en Sr des MCS ? Quels MCS sont les plus fiables pour des reconstitutions paléoenvironnementales et chimiostatigraphiques ?

PBQ 3 : Quelle est la fiabilité de l'utilisation de la courbe de référence pour des calibrations temporelles ?

PBQ 4 : La composition isotopique en Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) de l'océan est-elle homogène à l'échelle globale ? Qu'en est-il des eaux côtières qui sont influencées par des apports continentaux ? Quels sont les processus qui influencent la composition isotopique en Sr des eaux côtières ?

Cycle Global du Sr



Influences locales des eaux côtières

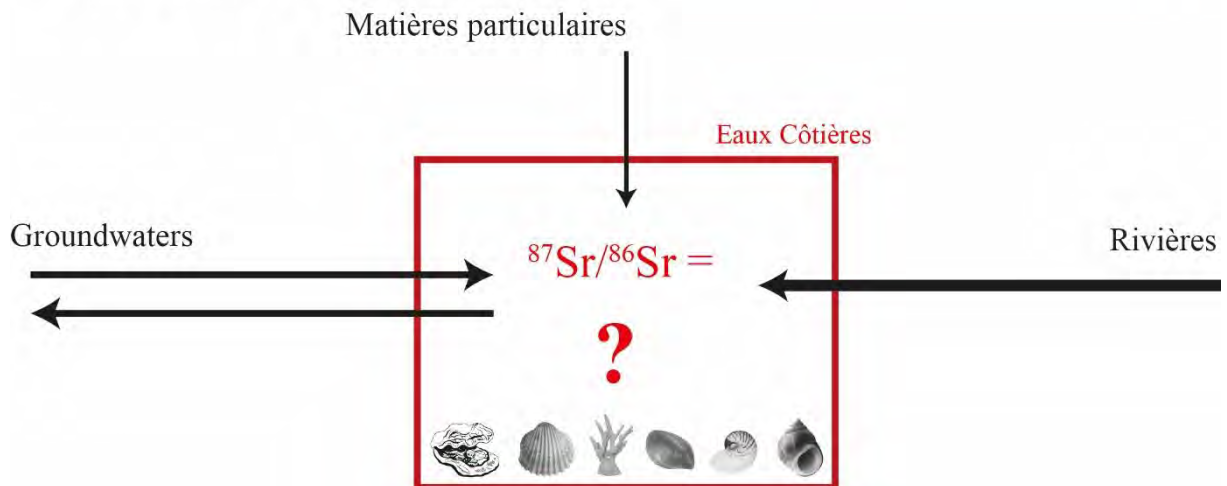


Figure 12 Localisation des problématiques de ce travail de thèse en regard avec le cycle du Sr global.

PBQ 5 : Le temps de résidence du Sr est-il bien de 2,5 Ma ? Le temps de résidence du Sr est-il homogène à l'échelle globale ? Quelles sont les variations du temps de résidence du Sr au cours des temps géologiques ?

PBQ 6 : Existe-il des autres sources et des autres puits de Sr ? Quel est l'impact de ces derniers sur le cycle géochimique du Sr ?

Dans le corps de cette thèse, la majorité des résultats ont fait l'objet de publications scientifiques acceptées et soumises. Il est donc important d'exposer en amont de façon exhaustive l'ensemble du raisonnement scientifique qui a permis de soulever certains verrous de connaissances identifiés dans l'état de l'art. Pour commencer, le chapitre 2 et le chapitre 3 (Matériels et Méthodes) s'attacheront à présenter l'ensemble de la démarche scientifique, les sites d'études et les procédures analytiques mises en place au cours de ce travail de recherche. Le chapitre 4 s'attachera ensuite à comprendre et à quantifier la composition isotopique en Sr des MCS, dont les résultats ont été valorisés dans la revue *Geology* en 2018. Le chapitre 5 évaluera et quantifiera les processus qui contrôlent la composition isotopique en Sr des environnements côtiers. En effet, ces environnements de transfert entre le continent et l'océan sont cruciaux car ils représentent le lieu de vie de la majorité des MCS. Ces différentes investigations du signal isotopique en Sr des MCS et celui des eaux côtières nous permettront de questionner le temps de résidence du Sr dans l'océan et d'identifier de nouveaux processus qui peuvent l'influencer. L'ensemble des résultats de ce chapitre sont en cours de valorisation et soumis à la revue *Chemical Geology*. Pour finir, le Chapitre 6 discutera du cycle du Sr vis-à-vis des reconstitutions paléoenvironnementales, paléocéanographiques et chiostratigraphiques en réévaluant le temps de résidence du Sr au cours des temps géologique et en déterminant une nouvelle source et un nouveau puits du cycle géochimique du Sr.

Bibliographie:

Allègre, C., 2005. Géologie isotopique.

Allègre, C.J., 2008. Isotope geology. Cambridge University Press.

Allègre, C.J., Louvat, P., Gaillardet, J., Meynadier, L., Rad, S., Capmas, F., 2010. The fundamental role of island arc weathering in the oceanic Sr isotope budget. *Earth Planet. Sci. Lett.* 292, 51–56. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.01.019>

Armendáriz, M., Rosales, I., Quesada, C., 2008. Oxygen isotope and Mg/Ca composition of Late Viséan (Mississippian) brachiopod shells from SW Iberia: Palaeoclimatic and palaeogeographic implications in northern Gondwana. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 268, 65–79. <https://doi.org/10.1016/J.PALAEO.2008.07.008>

Armstrong, R.L.E.E., 1971. Glacial erosion and the variable isotopic composition of strontium in sea water. *Nat. Phys. Sci.* 230, 132.

Audi, G., Bersillon, O., Blachot, J., Wapstra, A.H., 2003. The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties. *Nucl. Phys. A.* <https://doi.org/10.1016/j.nuclphysa.2003.11.001>

Averyt, Kristen B., and Adina Paytan. "Empirical partition coefficients for Sr and Ca in marine barite: Implications for reconstructing seawater Sr and Ca concentrations." *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 4.5 (2003).

Azmy, K., Brand, U., Sylvester, P., Gleeson, S.A., Logan, A., Bitner, M.A., 2011. Biogenic and abiogenic low-Mg calcite (bLMC and aLMC): Evaluation of seawater-REE composition, water masses and carbonate diagenesis. *Chem. Geol.* 280, 180–190. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2010.11.007>

Banner, J.L., 2004. Radiogenic isotopes : systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy. *Sedimentology* 65, 141–194. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(03\)00086-2](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(03)00086-2)

Barbieri, M., Boschetti, T., Petitta, M., Tallini, M., 2005. Stable isotope (2H , 18O and $87\text{Sr}/86\text{Sr}$) and hydrochemistry monitoring for groundwater hydrodynamics analysis in a karst aquifer (Gran Sasso, Central Italy). *Appl. Geochemistry* 20, 2063–2081. <https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2005.07.008>

Bart, T.E., 1952. Water service fixture.

Basu, A.R., 2001. Large Groundwater Strontium Flux to the Oceans from the Bengal Basin and the Marine Strontium Isotope Record. *Science* 293, 1470–1473. <https://doi.org/10.1126/science.1060524>

- Bau, M., Balan, S., Schmidt, K., Koschinsky, A., 2010. Rare earth elements in mussel shells of the Mytilidae family as tracers for hidden and fossil high-temperature hydrothermal systems. *Earth Planet. Sci. Lett.* 299, 310–316. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.09.011>
- Beck, A.J., Charette, M.A., Cochran, J.K., Gonnee, M.E., Peucker-Ehrenbrink, B., 2013. Dissolved strontium in the subterranean estuary – Implications for the marine strontium isotope budget. *Geochim. Cosmochim. Acta* 117, 33–52. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2013.03.021>
- Belcher, A., Manno, C., Thorpe, S., Tarling, G., 2018. Acantharian cysts: high flux occurrence in the bathypelagic zone of the Scotia Sea, Southern Ocean. *Mar. Biol.* 165. <https://doi.org/10.1007/s00227-018-3376-1>
- Berndt, M.E., Seyfried, W.E., Beck, J.W., 1988. Hydrothermal alteration processes at midocean ridges: experimental and theoretical constraints from Ca and Sr exchange reactions and Sr isotopic ratios. *J. Geophys. Res.* 93, 4573–4583. <https://doi.org/10.1029/JB093iB05p04573>
- Birck, J.L., Allègre, C.J., 1978. Chronology and chemical history of the parent body of basaltic achondrites studied by the ^{87}Rb - ^{87}Sr method. *Earth Planet. Sci. Lett.* 39, 37–51. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(78\)90139-5](https://doi.org/10.1016/0012-821X(78)90139-5)
- Blum, J.D., Erel, Y., 1995. A silicate weathering mechanism linking increases in marine $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ with global glaciation. *Nature* 373, 415–418. <https://doi.org/10.1038/373415a0>
- Böhm, F., Gussone, N., Eisenhauer, A., Dullo, W.-C., Reynaud, S., Paytan, A., 2006. Calcium isotope fractionation in modern scleractinian corals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 4452–4462. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2006.06.1546>
- Bougeois, L., de Raféllis, M., Reichart, G.J., de Nooijer, L.J., Nicollin, F., Dupont-Nivet, G., 2014. A high resolution study of trace elements and stable isotopes in oyster shells to estimate central asian middle eocene seasonality. *Chem. Geol.* <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.10.037>
- Brand, U., 1991. Strontium isotope diagenesis of biogenic aragonite and low-Mg calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 505–513. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90008-S](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90008-S)
- Brand, U., Jiang, G., Azmy, K., Bishop, J., Montañez, I.P., 2012. Diagenetic evaluation of a Pennsylvanian carbonate succession (Bird Spring Formation, Arrow Canyon, Nevada, U.S.A.) — 1: Brachiopod and whole rock comparison. *Chem. Geol.* 308–309, 26–39. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2012.03.017>
- Brand, U., Logan, A., Hiller, N., Richardson, J., 2003. Geochemistry of modern brachiopods: Applications and implications for oceanography and paleoceanography. *Chem. Geol.* 198, 305–334. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(03\)00032-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00032-9)

- Brand, U., Morrison, J.O., Brand, N., Brand, E., 1987. Isotopic variation in the shells of recent marine invertebrates from the Canadian pacific coast. *Chem. Geol. Isot. Geosci. Sect.* 65, 137–145. [https://doi.org/10.1016/0168-9622\(87\)90069-8](https://doi.org/10.1016/0168-9622(87)90069-8)
- Bryant, J.D., Jones, D.S., Mueller, P.A., 1995. Influence of Freshwater Flux on $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ Chronostratigraphy in Marginal Marine Environments and Dating of Vertebrate and Invertebrate Faunas, Paleontological Society.
- Burke, W. H., Denison, R.E., Hetherington, E.A., Koepnick, R.B., Nelson, H.F., Otto, J.B., 1982. Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time. *Geology* 10, 516–519. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1982\)10<516:VOSSTP>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1982)10<516:VOSSTP>2.0.CO;2)
- Burke, W H, Denison, R.E., Hetherington, E.A., Koepnick, R.B., Nelson, H.F., Otto, J.B., 1982. Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time. *Geology* 10, 516–519. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1982\)10<516](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1982)10<516)
- Carre, M., Bentaleb, I., Bruguier, O., Ordinola, E., Barrett, N.T., Fontugne, M., 2006. Calcification rate influence on trace element concentrations in aragonitic bivalve shells : Evidences and mechanisms 70, 4906–4920. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.07.019>
- Chapman, H., Bickle, M., Thaw, S.H., Thiam, H.N., 2015. Chemical fluxes from time series sampling of the Irrawaddy and Salween Rivers, Myanmar. *Chem. Geol.* 401, 15–27. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.02.012>
- Charlier, B.L.A., Nowell, G.M., Parkinson, I.J., Kelley, S.P., Pearson, D.G., Burton, K.W., 2012. High temperature strontium stable isotope behaviour in the early solar system and planetary bodies. *Earth Planet. Sci. Lett.* 329–330, 31–40. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.02.008>
- Chassery, S., Grousset, F.E., Lavaux, G., Quétel, C.R., 1998. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ measurements on marine sediments by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Fresenius. J. Anal. Chem.* 360, 230–234. <https://doi.org/10.1007/s002160050680>
- Chaudhuri, S., Clauer, N., 1986. Fluctuations of isotopic composition of strontium in seawater during the Phanerozoic Eon. *Chem. Geol. Isot. Geosci. Sect.* 59, 293–303.
- Cochran, J.K., Landman, N.H., Turekian, K.K., Michard, A., Schrag, D.P., 2003. Paleoceanography of the Late Cretaceous (Maastrichtian) Western Interior Seaway of North America: Evidence from Sr and O isotopes. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 191, 45–64. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(02\)00642-9](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(02)00642-9)
- Coles, S.L., Jokiel, P.L., 1992. Effects of salinity on coral reefs. *Pollut. Trop. Aquat. Syst.* 147–166.
- Crick, R.E., Mannt, K.O., Chamberlain, J.A., 1987. Skeletal chemistry of Nautilus and its taxonomic

- significance. *Biochem. Syst. Ecol.* 15, 461–474. [https://doi.org/10.1016/0305-1978\(87\)90062-7](https://doi.org/10.1016/0305-1978(87)90062-7)
- Davis, A.C., Bickle, M.J., Teagle, D.A.H., 2003. Imbalance in the oceanic strontium budget. *Earth Planet. Sci. Lett.* 211, 173–187. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00191-2](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00191-2)
- Decelle, J., Martin, P., Paborstava, K., Pond, D.W., Tarling, G., Mahé, F., de Vargas, C., Lampitt, R., Not, F., 2013. Diversity, Ecology and Biogeochemistry of Cyst-Forming Acantharia (Radiolaria) in the Oceans. *PLoS One* 8, 1–13. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0053598>
- Delaney, M.L., Linn, L.J., Davies, P.J., 1996. Trace and minor element ratios in Halimeda aragonite from the Great Barrier Reef. *Coral Reefs* 15, 181–189. <https://doi.org/10.1007/s003380050040>
- Denison, R.E., Koepnick, R.B., Burke, W.H., Hetherington, E.A., Fletcher, A., 1994. Construction of the Mississippian, Pennsylvanian and Permian seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curve. *Chem. Geol.* 112, 145–167. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90111-2](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90111-2)
- De Villiers, S. De, 1999. Seawater strontium and Sr/Ca variability in the Atlantic and Pacific oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.* 171, 623–634.
- Dickin, A.P., 2018. Radiogenic isotope geology. Cambridge university press.
- Dodd, J.R., 1967. Magnesium and strontium in calcareous skeletons: a review 238, 625–631.
- Dowling, C.B., Poreda, R.J., Basu, A.R., Peters, S.L., Aggarwal, P.K., 2002. Geochemical study of arsenic release mechanisms in the Bengal Basin groundwater. *Water Resour. Res.* 38, 12-1-12–18. <https://doi.org/10.1029/2001WR000968>
- Droxler, J.D.M.A.W., 1996. Neritic and pelagic carbonate sedimentation.pdf 496–504.
- Edmond, J.M., 2012. Himalayan Tectonics , the Strontium Isotope Weathering Processes , and in Marine Record Limestones. *Adv. Sci.* 258, 1594–1597.
- Eidvin, T., Vinzenz, C., Dybkjær, K., Skovbjerg, E., Piasecki, S., 2014. Discrepancy between Sr isotope and biostratigraphic datings of the upper middle and upper Miocene successions Eastern North Sea. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 411, 267–280. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2014.07.005>
- Evans, J.A., Montgomery, J., Wildman, G., Boulton, N., 2010. Spatial variations in biosphere $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in Britain . *J. Geol. Soc. London.* 167, 1–4. <https://doi.org/10.1144/0016-76492009-090>
- Faure, G., Powell, J.L., 2012. Strontium isotope geology. Springer Science & Business Media.
- Faure, G., 1986. Principles of Isotope Geology John Wiley & Sons. Inc., New York.
- Faure, G., Crocket, J., Hueley, P., 1967. Some aspects of the geochemistry of strontium and calcium in

- the Hudson Bay and the Great Lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 451–461. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(67\)90053-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(67)90053-1)
- Faure, G., Hurley, P., Powell, J., 1965. The isotopic composition of strontium in surface water from the North Atlantic Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 29, 209–220. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(65\)90018-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(65)90018-9)
- Fietzke, J., Eisenhauer, A., 2006. Determination of temperature-dependent stable strontium isotope ($^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) fractionation via bracketing standard MC-ICP-MS. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 7. <https://doi.org/10.1029/2006GC001243>
- Fortunato, G., Mamic, K., Wunderli, S., Pillonel, L., Bosset, J.O., Gremaud, G., 2004. Application of strontium isotope abundance ratios measured by MC-ICP-MS for food authentication. *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 227–234.
- Freitas, P.S., Clarke, L.J., Kennedy, H., Richardson, C.A., Abrantes, F., 2006. Environmental and biological controls on elemental (Mg/Ca, Sr/Ca and Mn/Ca) ratios in shells of the king scallop *Pecten maximus*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 5119–5133. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2006.07.029>
- Furisch, F.T., 1993. Paleoecology and evolution of Mesozoic salinity-controlled benthic macroinvertebrate associations. *Lethaia* 26, 327–346. <https://doi.org/10.1111/j.1502-3931.1993.tb01540.x>
- Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., 2003. Trace elements in river waters. *Treatise on geochemistry* 5, 605.
- Garbelli, C., Shen, S.Z., Immenhauser, A., Brand, U., Buhl, D., Wang, W.Q., Zhang, H., Shi, G.R., 2019. Timing of Early and Middle Permian deglaciation of the southern hemisphere: Brachiopod-based $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ calibration. *Earth Planet. Sci. Lett.* 516, 122–135. <https://doi.org/10.1016/J.EPSL.2019.03.039>
- Gaspard, D., Nouet, J., 2016. Hierarchical architecture of the inner layers of selected extant rhynchonelliform brachiopods. *J. Struct. Biol.* 196, 197–205. <https://doi.org/10.1016/J.JSB.2016.07.021>
- GAST, P.W., 1955. Abundance of ^{87}Sr during geologic time. *GSA Bull.* 66, 1449–1454. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1955\)66\[1449:AOSDGT\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1955)66[1449:AOSDGT]2.0.CO;2)
- Goldberg, E.D., Arrhenius, G.O.S., 1958. Chemistry of Pacific pelagic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 13, 153–212. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(58\)90046-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(58)90046-2)
- Goldberg, E.D., Broecker, W.S., Gross, M.G., Turekian, K.K., 1971. Radioactivity in the marine

- environment. Natl. Acad. Sci. Washington, DC 137.
- Goldstein, S.J., Jacobsen, S.B., 1987. The Nd and Sr isotopic systematics of river-water dissolved material: Implications for the sources of Nd and Sr in seawater. *Chem. Geol. (Isotope Geosci. Sect.)* 66, 245–272.
- Goodkin, N.F., Hughen, K.A., Cohen, A.L., 2007. A multicoral calibration method to approximate a universal equation relating Sr/Ca and growth rate to sea surface temperature. *Paleoceanography* 22, 1–10. <https://doi.org/10.1029/2006PA001312>
- Halicz, L., Segal, I., Fruchter, N., Stein, M., Lazar, B., 2008. Strontium stable isotopes fractionate in the soil environments? *Earth Planet. Sci. Lett.* 272, 406–411. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.05.005>
- Hart, S.R., Blusztajn, J., 1998. Clams As Recorders of Ocean Ridge Volcanism and hydrothermal vent field activity 280, 1–5.
- Hippler, D., Buhl, D., Witbaard, R., Richter, D.K., Immenhauser, A., 2009. Towards a better understanding of magnesium-isotope ratios from marine skeletal carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6134–6146. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2009.07.031>
- Hippler, D., Witbaard, R., van Aken, H.M., Buhl, D., Immenhauser, A., 2013. Exploring the calcium isotope signature of *Arctica islandica* as an environmental proxy using laboratory- and field-cultured specimens. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 373, 75–87. <https://doi.org/10.1016/J.PALAEO.2011.11.015>
- Hodell, D.A., Kathryn, V., 1992. Toward a high-resolution stable isotopic record of the southern ocean during the Pliocene-Pleistocene (4.8 to 0.8 Ma). *Antarct. Res. Ser.* 56, 263–310.
- Hodell, D.A., Mead, G.A., Mueller, P.A., 1990. Variation in the strontium isotopic composition of seawater (8 Ma to present) : Implications for chemical weathering rates and dissolved fluxes to the oceans. *Chem. Geol. Isot. Geosci. Sect.* [https://doi.org/10.1016/0168-9622\(90\)90011-Z](https://doi.org/10.1016/0168-9622(90)90011-Z)
- Huang, K.-F., You, C.-F., Chung, C.-H., Lin, I.-T., 2011. Nonhomogeneous seawater Sr isotopic composition in the coastal oceans: A novel tool for tracing water masses and submarine groundwater discharge. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 12, 1–14. <https://doi.org/10.1029/2010GC003372>
- Huang, K.F., You, C.F., 2007. Tracing freshwater plume migration in the estuary after a typhoon event using Sr isotopic ratios. *Geophys. Res. Lett.* 34, 1–5. <https://doi.org/10.1029/2006GL028253>
- Hurley, P.M., Hughes, H., Faure, G., Fairbairn, H.W., Pinson, W.H., 1962. Radiogenic strontium-87 model of continent formation. *J. Geophys. Res.* 67, 5315.

<https://doi.org/10.1029/JZ067i013p05315>

- Immenhauser, A., Nägler, T.F., Steuber, T., Hippler, D., 2005. A critical assessment of mollusk $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, Mg/Ca , and $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ ratios as proxies for Cretaceous seawater temperature seasonality. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 215, 221–237. <https://doi.org/10.1016/J.PALAEO.2004.09.005>
- Immenhauser, A., Schöne, B.R., Hoffmann, R., Niedermayr, A., 2016. Mollusc and brachiopod skeletal hard parts: Intricate archives of their marine environment. *Sedimentology* 63, 1–59. <https://doi.org/10.1111/sed.12231>
- Ingram, B.L., Sloan, D., 1992. Strontium isotopic composition of estuarine sediments as paleosalinity-paleoclimate indicator. *Science*. 255, 68–72.
- Israelson, C., Buchardt, B., 1999. Strontium and oxygen isotopic composition of East Greenland rivers and surface waters: Implication for palaeoenvironmental interpretation. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 153, 93–104. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(99\)00068-1](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(99)00068-1)
- Jeandel, C., 2016. Overview of the mechanisms that could explain the “Boundary Exchange” at the land-ocean contact. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 374, 1–13. <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0287>
- Jeandel, C., Oelkers, E.H., 2015. The influence of terrigenous particulate material dissolution on ocean chemistry and global element cycles. *Chem. Geol.* 395, 50–66. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2014.12.001>
- Jones, M.T., Gislason, S.R., Burton, K.W., Pearce, C.R., Mavromatis, V., Pogge von Strandmann, P.A.E., Oelkers, E.H., 2014. Quantifying the impact of riverine particulate dissolution in seawater on ocean chemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.* 395, 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.03.039>
- Jones, M.T., Pearce, C.R., Oelkers, E.H., 2012. An experimental study of the interaction of basaltic riverine particulate material and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 77, 108–120. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.10.044>
- Kent, D. V., Muttoni, G., 2008. Equatorial convergence of India and early Cenozoic climate trends. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 105, 16065–16070. <https://doi.org/10.1073/pnas.0805382105>
- Khaska, M., Le Gal La Salle, C., Lancelot, J., team, A.S.T.E.R., Mohamad, A., Verdoux, P., Noret, A., Simler, R., 2013. Origin of groundwater salinity (current seawater vs. saline deep water) in a coastal karst aquifer based on Sr and Cl isotopes. Case study of the La Clape massif (southern France). *Appl. Geochemistry* 37, 212–227. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.07.006>

- Kisakürek, B., Eisenhauer, A., Böhm, F., Garbe-Schönberg, D., Erez, J., 2008. Controls on shell Mg/Ca and Sr/Ca in cultured planktonic foraminiferan, *Globigerinoides ruber* (white). *Earth Planet. Sci. Lett.* <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.06.026>
- Klein, R.T., Lohmann, K.C., Thayer, C.W., 1996. Sr/Ca and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in skeletal calcite of *Mytilus trossulus*: Covariation with metabolic rate, salinity, and carbon isotopic composition of seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 4207–4221. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00232-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00232-3)
- Korte, C., Jasper, T., Kozur, H.W., Veizer, J., 2006. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ record of Permian seawater. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 240, 89–107. <https://doi.org/10.1016/J.PALAEO.2006.03.047>
- Krabbenhöft, A., Eisenhauer, A., Böhm, F., Vollstaedt, H., Fietzke, J., Liebetrau, V., Augustin, N., Peucker-Ehrenbrink, B., Müller, M.N., Horn, C., Hansen, B.T., Nolte, N., Wallmann, K., 2010. Constraining the marine strontium budget with natural strontium isotope fractionations ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^*$, $\delta^{88/86}\text{Sr}$) of carbonates, hydrothermal solutions and river waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 4097–4109. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.04.009>
- Krabbenhöft, A., Fietzke, J., Eisenhauer, A., Liebetrau, V., Böhm, F., Vollstaedt, H., 2009. Determination of radiogenic and stable strontium isotope ratios ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$; $\delta^{88/86}\text{Sr}$) by thermal ionization mass spectrometry applying an $^{87}\text{Sr}/^{84}\text{Sr}$ double spike. *J. Anal. At. Spectrom.* 24, 1267–1271. <https://doi.org/10.1039/b906292k>
- Krishnaswami, S., Trivedi, J.R., Sarin, M.M., Ramesh, R., Sharma, K.K., 1992. Strontium isotopes and rubidium in the Ganga-Brahmaputra river system: Weathering in the Himalaya, fluxes to the Bay of Bengal and contributions to the evolution of oceanic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. *Earth Planet. Sci. Lett.* 109, 243–253. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(92\)90087-C](https://doi.org/10.1016/0012-821X(92)90087-C)
- Kuznetsov, A.B., Konstantinova, G. V., Mel'nikov, N.N., Turchenko, T.L., 2011. Sr isotope composition in inland seas of the Mediterranean-Black Sea belt. *Dokl. Earth Sci.* 439, 1026–1029. <https://doi.org/10.1134/s1028334x11070245>
- Kuznetsov, A.B., Semikhatov, M.A., Gorokhov, I.M., 2012. The Sr isotope composition of the world ocean, marginal and inland seas: Implications for the Sr isotope stratigraphy. *Stratigr. Geol. Correl.* 20, 501–515. <https://doi.org/10.1134/s0869593812060044>
- l'Ancien, P., Serbat, G., 1972. *Histoire naturelle. Belles Lettres.*
- Lamb, S., Davis, P., 2003. Cenozoic climate change as a possible cause for the rise of the Andes. *Nature* 425, 792–797. <https://doi.org/10.1038/nature02049>
- Lewis, J., Pike, A.W.G., Coath, C.D., Evershed, R.P., 2017. Strontium concentration, radiogenic ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) and stable ($\delta^{88}\text{Sr}$) strontium isotope systematics in a controlled feeding study. *Sci. Technol. Archaeol. Res.* 3, 45–57. <https://doi.org/10.1080/20548923.2017.1303124>

- Li, C.F., Guo, J.H., Chu, Z.Y., Feng, L.J., Wang, X.C., 2015. Direct High-Precision Measurements of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Isotope Ratio in Natural Water without Chemical Separation Using Thermal Ionization Mass Spectrometry Equipped with $10^{12} \Omega$ Resistors. *Anal. Chem.* 87, 7426–7432. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b01627>
- Linklater, E., others, 1972. voyage of the Challenger.
- Lorrain, A., Gillikin, D.P., Paulet, Y.-M., Chauvaud, L., Le Mercier, A., Navez, J., André, L., 2005. Strong kinetic effects on Sr/Ca ratios in the calcitic bivalve *Pecten maximus*. *Geology* 33, 965–968.
- Lowenstam, H.A., 1964. Sr/Ca ratio of skeletal aragonites from the recent marine biota at Palau and from fossil gastropods.
- Martin, J., Meybeck, M., 1979. Sampling procedures An outline of sampling procedures is given in Table I. Whenever possible, *Mar. Chem.* 7, 173–206.
- McArthur, J.M., 1994. Recent trends in strontium isotope stratigraphy. *Terra Nov.* 6, 331–358. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.1994.tb00507.x>
- McArthur, J.M., Doyle, P., Leng, M.J., Reeves, K., Williams, C.T., Garcia-Sanchez, R., Howarth, R.J., 2007. Testing palaeo-environmental proxies in Jurassic belemnites: Mg/Ca, Sr/Ca, Na/Ca, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 252, 464–480. <https://doi.org/10.1016/J.PALAEO.2007.05.006>
- McArthur, J.M., Howarth, R.J., Shields, G.A., 2012. Strontium Isotope Stratigraphy. *Geol. Time Scale* 2012 1–2, 127–144. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59425-9.00007-X>
- McCoy, S.J., Robinson, L.F., Pfister, C.A., Wootton, J.T., Shimizu, N., 2011. Exploring B/Ca as a pH proxy in bivalves: Relationships between *Mytilus californianus* B/Ca and environmental data from the northeast Pacific. *Biogeosciences* 8, 2567–2579. <https://doi.org/10.5194/bg-8-2567-2011>
- McIntire, W.L., 1963. Trace element partition coefficients—a review of theory and applications to geology. *Geochim. Cosmochim. Acta* 27, 1209–1264. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(63\)90049-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(63)90049-8)
- McMullen, C.C., Fritze, K., Tomlinson, R.H., 1966. The half-life of rubidium-87. *Can. J. Phys.* 44, 3033–3038.
- Meredith, K., Moriguti, T., Tomascak, P., Hollins, S., Nakamura, E., 2013. The lithium, boron and strontium isotopic systematics of groundwaters from an arid aquifer system: Implications for recharge and weathering processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 112, 20–31. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.02.022>

- Milliman, J.D., Meade, R.H., 1983. World-wide delivery of river sediment to the oceans. *J. Geol.* 91, 1–21.
- Minster, J.F., Ricard, L.P., Allègre, C.J., 1979. ^{87}Rb - ^{87}Sr chronology of enstatite meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 44, 420–440. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(79\)90081-5](https://doi.org/10.1016/0012-821X(79)90081-5)
- Mokadem, F., Parkinson, I.J., Hathorne, E.C., Anand, P., Allen, J.T., Burton, K.W., 2015. High-precision radiogenic strontium isotope measurements of the modern and glacial ocean: Limits on glacial–interglacial variations in continental weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* 415, 111–120. <https://doi.org/10.1016/J.EPSL.2015.01.036>
- Moynier, F., Agranier, A., Hezel, D.C., Bouvier, A., 2010. Sr stable isotope composition of Earth, the Moon, Mars, Vesta and meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.* <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.10.017>
- Nürnberg, D., Blima, J., Hemleben, C., 1996. Assessing the reliability of magnesium in foraminiferal as a proxy for water mass temperatures calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 803–814.
- Ohno, T., Komiya, T., Ueno, Y., Hirata, T., Maruyama, S., 2008. Determination of $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mass-dependent isotopic fractionation and radiogenic isotope variation of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the Neoproterozoic Doushantuo Formation. *Gondwana Res.* <https://doi.org/10.1016/j.gr.2007.10.007>
- Palmer, M.R., Edmond, J.M., 1989. The strontium isotope budget of the modern ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 92, 11–26. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(89\)90017-4](https://doi.org/10.1016/0012-821X(89)90017-4)
- Palmer, M. R., Edmond, J.M., 1989. The strontium isotope budget of the modern ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 92, 11–26. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(89\)90017-4](https://doi.org/10.1016/0012-821X(89)90017-4)
- Palmer, M.R., Elderfield, H., 1985. Sr isotope composition of sea water over the past 75 Myr. *Nature* 314, 526.
- Papanastassiou, D.A., Wasserburg, G.J., 2005. Initial strontium isotopic abundances and the resolution of small time differences in the formation of planetary objects. *Earth Planet. Sci. Lett.* [https://doi.org/10.1016/s0012-821x\(68\)80066-4](https://doi.org/10.1016/s0012-821x(68)80066-4)
- Pearce, C.R., Parkinson, I.J., Gaillardet, J., Charlier, B.L.A., Mokadem, F., Burton, K.W., 2015a. Reassessing the stable ($\delta^{88/86}\text{Sr}$) and radiogenic ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) strontium isotopic composition of marine inputs. *Geochim. Cosmochim. Acta* 157, 125–146. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2015.02.029>
- Peterman, Z.E., Hedge, C.E., Tourtelot, H.A., 1970. Isotopic composition of strontium in sea water throughout Phanerozoic time. *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 105–120. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(70\)90154-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(70)90154-7)

- Peucker-Ehrenbrink, B., Fiske, G.J., 2019. A continental perspective of the seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ record: A review. *Chem. Geol.* 510, 140–165. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2019.01.017>
- Peucker-Ehrenbrink, B., Miller, M.W., Arsouze, T., Jeandel, C., 2010. Continental bedrock and riverine fluxes of strontium and neodymium isotopes to the oceans. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 11, 1–22. <https://doi.org/10.1029/2009GC002869>
- Peucker-Ehrenbrink, B., Miller, M.W., 2007. Quantitative bedrock geology of the continents and largescale drainage regions. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 8. <https://doi.org/10.1029/2006GC001544>
- Pilkey, O.H., Hower, J., 1960. The effect of environment on the concentration of skeletal magnesium and strontium in *Dendraster*. *J. Geol.* 68, 203–214.
- Powell, M.G., Schöne, B.R., Jacob, D.E., 2009. Tropical marine climate during the late Paleozoic ice age using trace element analyses of brachiopods. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 280, 143–149. <https://doi.org/10.1016/J.PALAEO.2009.06.003>
- Prokoph, A., Shields, G.A., Veizer, J., 2008. Compilation and time-series analysis of a marine carbonate $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{34}\text{S}$ database through Earth history. *Earth-Science Rev.* 87, 113–133. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2007.12.003>
- Purton, L.M.A., Shields, G.A., Brasier, M.D., Grime, G.W., 1999. Metabolism controls Sr/Ca ratios in fossil aragonitic mollusks. *Geology* 27, 1083–1086. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1999\)027<1083:MCSCRI>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1999)027<1083:MCSCRI>2.3.CO;2)
- Rad, S.D., Allègre, C.J., Louvat, P., 2007. Hidden erosion on volcanic islands. *Earth Planet. Sci. Lett.* 262, 109–124. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.07.019>
- Raymo, M.E., Ruddiman, W.F., Froelich, P.N., 1988. Influence of late Cenozoic mountain building on ocean geochemical cycles. *Geology* 16, 649–653. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1988\)016<0649:IOLCMB>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1988)016<0649:IOLCMB>2.3.CO;2)
- Reinhardt, E.G., Blenkinsop, J., Patterson, R.T., 1999. Assessment of a Sr isotope vital effect ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) in marine taxa from Lee Stocking Island, Bahamas 241–246.
- Reinhardt, E.G., Stanley, D.J., Patterson, R.T., 1998. Strontium isotopic-paleontological method as a high-resolution paleosalinity tool for lagoonal environments. *Geology* 26, 1003–1006. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1998\)026<1003:SIPMAA>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1998)026<1003:SIPMAA>2.3.CO;2)
- Renard, M., 1984. Géochimie des carbonates pélagiques: Mise en évidence des fluctuations de la composition des eaux océaniques depuis 140 Ma. *Essai Chim. Mémoires des Sci. la Terre, Univ. Pierre Marie Curie, Paris* 16–84.

- Richter, F.M., Rowley, D.B., DePaolo, D.J., 1992. Sr isotope evolution of seawater: the role of tectonics. *Earth Planet. Sci. Lett.* 109, 11–23. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(92\)90070-C](https://doi.org/10.1016/0012-821X(92)90070-C)
- Rosenheim, B.E., Swart, P.K., Thorrold, S.R., Willenz, P., Berry, L., Latkoczy, C., 2004. High-resolution Sr/Ca records in sclerosponges calibrated to temperature in situ. *Geology* 32, 145–148.
- Rubey, 1951. Geologic History of Sea Water. *Geol. Soc. Am. Bull.* 62, 417–426. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1951\)62](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1951)62)
- Rüggeberg, A., Fietzke, J., Liebetrau, V., Eisenhauer, A., Dullo, W.-C., Freiwald, A., 2008. Stable strontium isotopes ($\delta^{88/86}\text{Sr}$) in cold-water corals — A new proxy for reconstruction of intermediate ocean water temperatures. *Earth Planet. Sci. Lett.* 269, 570–575. <https://doi.org/10.1016/J.EPSL.2008.03.002>
- Schildgen, T.F., Ehlers, T.A., Whipp, D.M., Van Soest, M.C., Whipple, K.X., Hodges, K. V., 2009. Quantifying canyon incision and Andean Plateau surface uplift, southwest Peru: A thermochronometer and numerical modeling approach. *J. Geophys. Res. Earth Surf.* 114, 1–22. <https://doi.org/10.1029/2009JF001305>
- Schöne, B.R., Zhang, Z., Radermacher, P., Thébault, J., Jacob, D.E., Nunn, E. V., Maurer, A.-F., 2011. Sr/Ca and Mg/Ca ratios of ontogenetically old, long-lived bivalve shells (*Arctica islandica*) and their function as paleotemperature proxies. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 302, 52–64. <https://doi.org/10.1016/J.PALAEO.2010.03.016>
- Schönitzer, V., Weiss, I.M., 2007. The structure of mollusc larval shells formed in the presence of the chitin synthase inhibitor Nikkomycin Z. *BMC Struct. Biol.* 7, 1–24. <https://doi.org/10.1186/1472-6807-7-71>
- Shalev, N., Gavrieli, I., Halicz, L., Sandler, A., Stein, M., Lazar, B., 2017. Enrichment of ^{88}Sr in continental waters due to calcium carbonate precipitation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 459, 381–393. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.11.042>
- Singh, S.K., Kumar, A., France-Lanord, C., 2006. Sr and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in waters and sediments of the Brahmaputra river system: Silicate weathering, CO₂ consumption and Sr flux. *Chem. Geol.* 234, 308–320. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.05.009>
- Smith, S. V., Buddemeier, R.W., Redalje, R.C., Houck, J.E., 1979. Strontium-calcium thermometry in coral skeletons. *Science (80-.)*. 204, 404–407. <https://doi.org/10.1126/science.204.4391.404>
- Sosdian, S., Gentry, D.K., Lear, C.H., Grossman, E.L., Hicks, D., Rosenthal, Y., 2006. Strontium to calcium ratios in the marine gastropod *Conus ermineus*: Growth rate effects and temperature calibration. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 7, 1–17. <https://doi.org/10.1029/2005GC001233>

- Stevenson, E.I., Hermoso, M., Rickaby, R.E.M., Tyler, J.J., Minoletti, F., Parkinson, I.J., Mokadem, F., Burton, K.W., 2014. Controls on stable strontium isotope fractionation in coccolithophores with implications for the marine Sr cycle. *Geochim. Cosmochim. Acta* 128, 225–235. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2013.11.043>
- Stoll, H.M., Schrag, D.P., 2000. Coccolith Sr/Ca as a new indicator of coccolithophorid calcification and growth rate. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 1. <https://doi.org/10.1029/1999GC000015>
- Takesue, R.K., van Geen, A., 2004. Mg/Ca, Sr/Ca, and stable isotopes in modern and Holocene *Protothaca staminea* shells from a northern California coastal upwelling region. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 3845–3861. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2004.03.021>
- Tang, J., Köhler, S.J., Dietzel, M., 2008. Sr²⁺/Ca²⁺ and ⁴⁴Ca/⁴⁰Ca fractionation during inorganic calcite formation: I. Sr incorporation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 3718–3732. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2008.05.031>
- Taylor, J.D., 1969. The shell structure and mineralogy of the Bivalvia. Introduction. *Nuculacea-Trigonacea. Bull. Br. Mus. Nat. Hist.(Zool.)* 3, 1–125.
- Thébault, J., Schöne, B.R., Hallmann, N., Barth, M., Nunn, E. V., 2009. Investigation of Li/Ca variations in aragonitic shells of the ocean quahog *Arctica islandica*, northeast Iceland. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 10. <https://doi.org/10.1029/2009GC002789>
- Timofeeff, M.N., Lowenstein, T.K., da Silva, M.A.M., Harris, N.B., 2006. Secular variation in the major-ion chemistry of seawater: Evidence from fluid inclusions in Cretaceous halites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 1977–1994. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.01.020>
- Tomašových, A., Farkaš, J., 2005. Cathodoluminescence of Late Triassic terebratulid brachiopods: implications for growth patterns. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 216, 215–233. <https://doi.org/10.1016/J.PALAEO.2004.11.010>
- Trezzi, G., Garcia-Orellana, J., Rodellas, V., Masqué, P., Garcia-Solsona, E., Andersson, P.S., 2017. Assessing the role of submarine groundwater discharge as a source of Sr to the Mediterranean Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 200, 42–54. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2016.12.005>
- Ullmann, C.V., Gale, A.S., Huggett, J., Wray, D., Frei, R., Korte, C., Broom-Fendley, S., Littler, K., Hesselbo, S.P., 2018. The geochemistry of modern calcareous barnacle shells and applications for palaeoenvironmental studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* 243, 149–168. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2018.09.010>
- Vance, D., 2009. Nd/Ca ratios in plankton-towed and core top foraminifera: Confirmation of the water

column acquisition of Nd. <https://doi.org/10.1029/2009GC002701>

- Veizer, J., 1989. Strontium isotopes in seawater through time. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 17, 141–167.
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G. a. F., Diener, A., Ebneith, S., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O.G., Strauss, H., 1999. , and evolution of Phanerozoic seawater. *Chem. Geol.* 161, 59–88. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00081-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00081-9)
- Veizer, J., Buhl, D., Diener, A., Ebneith, S., Podlaha, O.G., Bruckschen, P., Jasper, T., Korte, C., Schaaf, M., Ala, D., Azmy, K., 1997. Strontium isotope stratigraphy: Potential resolution and event correlation. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 132, 65–77. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(97\)00054-0](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(97)00054-0)
- Veizer, J., Compston, W., 1974. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ composition of seawater during the Phanerozoic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 1461–1484. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(74\)90099-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(74)90099-4)
- Vlasov, K.A., 1964. Geochemistry, mineralogy, and genetic types of rare element deposits.
- Walling, D.E., 2006. Human impact on land–ocean sediment transfer by the world’s rivers. *Geomorphology* 79, 192–216. <https://doi.org/10.1016/J.GEOMORPH.2006.06.019>
- Wang, Wen-qian, Garbelli, C., Zheng, Q., Chen, J., Liu, X., Wang, Wei, Shen, S., 2018. Permian $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ chemostratigraphy from carbonate sequences in South China. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 500, 84–94. <https://doi.org/10.1016/J.PALAEO.2018.03.035>
- Wei, G., Ma, J., Liu, Y., Xie, L., Lu, W., Deng, W., Ren, Z., Zeng, T., Yang, Y., 2013. Seasonal changes in the radiogenic and stable strontium isotopic composition of Xijiang River water: Implications for chemical weathering. *Chem. Geol.* <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.02.004>
- Whittaker, S.G., Kyser, T.K., 1993. Variations in the neodymium and strontium isotopic composition and REE content of molluscan shells from the Cretaceous Western Interior seaway. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 4003–4014. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90349-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90349-2)
- Wickman, F.E., 1948. Isotope ratios: a clue to the age of certain marine sediments. *J. Geol.* 61–66.
- Widerlund, A., Andersson, P.S., 2006. Strontium isotopic composition of modern and Holocene mollusc shells as a palaeosalinity indicator for the Baltic Sea. *Chem. Geol.* 232, 54–66. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.010>
- Wierzbowski, H., Anczkiewicz, R., Bazarnik, J., Pawlak, J., 2012. Strontium isotope variations in Middle Jurassic (Late Bajocian–Callovian) seawater: Implications for Earth’s tectonic activity and marine environments. *Chem. Geol.* 334, 171–181.

<https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2012.10.019>

- Yan, H., Shao, D., Wang, Y., Sun, L., 2013. Sr/Ca profile of long-lived *Tridacna gigas* bivalves from South China Sea: A new high-resolution SST proxy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 112, 52–65. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2013.03.007>
- Ye, F., Crippa, G., Angiolini, L., Brand, U., Capitani, G., Cusack, M., Garbelli, C., Griesshaber, E., Harper, E., Schmahl, W., 2018. Mapping of recent brachiopod microstructure: A tool for environmental studies. *J. Struct. Biol.* 201, 221–236. <https://doi.org/10.1016/J.JSB.2017.11.011>
- Zaky, A.H., Brand, U., Buhl, D., Blamey, N., Bitner, M.A., Logan, A., Gaspard, D., Popov, A., 2018. Strontium isotope geochemistry of modern and ancient archives: tracer of secular change in ocean chemistry. *Can. J. Earth Sci.* 56, 245–264. <https://doi.org/10.1139/cjes-2018-0085>
- Zuo, F., Heimhofer, U., Huck, S., Bodin, S., Erbacher, J., Bai, H., 2018. Coupled $\delta^{13}\text{C}$ and $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ chemostratigraphy of Kimmeridgian shoal-water deposits: A new composite record from the Lower Saxony Basin, Germany. *Sediment. Geol.* <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2018.07.012>

Chapitre 2

Démarche scientifique et présentation des sites d'études



Sommaire :

CHAPITRE 2	67
DEMARCHE SCIENTIFIQUE ET PRESENTATION DES SITES D'ETUDES	67
I. AVANT-PROPOS	70
II. INVESTIGATION DU RAPPORT $^{87}\text{SR}/^{86}\text{SR}$ DES MCS ACTUELS	72
1. <i>Stratégie d'échantillonnage et matériel disponible</i>	72
2. <i>Création de la base de données du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des MCS actuels</i>	74
I. INVESTIGATIONS DU SIGNAL ISOTOPIQUE EN SR DES ENVIRONNEMENTS COTIERS ET DES MCS	79
1. <i>Présentation des campagnes de terrains et de la stratégie d'échantillonnage</i>	81
a. La lagune de Oualidia	81
b. La lagune de Salses Leucates	85
c. L'atoll de Tatakoto	88
d. Le transect entre Banyuls-sur-Mer et le canyon de Lacaze-Duthiers	90
II. LE TEMPS DE RESIDENCE DU SR : DES SOURCES ET DES PUIITS DE STRONTIUM MAL CONNUS ?	92

Table des figures :

Figure 1 Localités des échantillons de MCS étudiées au cours de cette thèse.....	68
Figure 2 Localisation de l'ensemble des MCS de l'étude et de la base de données.	68
Figure 3 Distribution des côtes influencées par des réseaux hydrographiques à travers le monde d'après.....	68
Figure 4 Carte illustrant la morphologie et la localisation de la lagune de Oualidia. Elle montre également le numéros et les caractéristiques des différents échantillons d'eau prélevés dans la lagune.	68
Figure 5 Coupe géologique simplifiée de l'aquifère karstique du Sahel Côtier de Oualidia Fakir et al., 2002.	68
Figure 6 Carte qui illustre la morphologie et la localisation de la lagune de Salses-Leucate. Elle montre également le numéros et les caractéristiques des différents échantillons d'eau prélevés dans la lagune.	68
Figure 7 Coupe géologique simplifiée des unités géologiques qui composent le karst du Massif des Corbières.	68
Figure 8 Localisation des échantillons prélevés dans l'atoll de Tatakoto.....	68
Figure 9 Carte qui illustre la localisation des échantillons prélevés entre Banyuls-sur-Mer et le Canyon de Lacaze-Duthiers. Elle montre également le numéros et les caractéristiques des différents échantillons d'eau prélevés dans la lagune.....	68

I. Avant-propos

L'océan est censé avoir la même composition isotopique en Sr en tout point du globe. Les squelettes carbonatés d'organismes marins (MCS) précipitent à l'équilibre isotopique en Sr avec l'eau de mer, signifiant que les MCS auront la même composition isotopique en tout point du globe, mais l'état de l'art a montré que ce consensus était bancal. Certaines études montrent un signal homogène de la composition isotopique en Sr à travers le globe, par exemple l'étude de Kuznetsov et al. (2012) analyse un grand nombre de MCS à travers le monde dans des environnements influencés ou non par des apports continentaux de Sr colossaux (e.g. Baie du Gange) et conclu sur une signature isotopique en Sr homogène à travers le monde. A l'inverse, d'autres études montrent que des MCS considérés comme exclusivement marins peuvent avoir des signatures isotopiques en Sr qui dévient très largement de la signature isotopique de l'eau de mer (Reinhardt et al., 1998; Widerlund and Andersson, 2006). De plus, certaines de ces déviations de composition isotopique sont aussi observées dans le registre fossile (Cochran et al., 2003; Wierzbowski et al., 2012; Eidvin et al., 2014). Finalement, l'étude bibliographique conclu sur un questionnement quant à la réelle homogénéité de la composition isotopique en Sr des MCS et de l'océan.

Les MCS sont situés principalement dans des domaines côtiers qui semblent parfois présenter des signatures isotopiques en Sr influencées par les apports continentaux. Malgré ces déviations de la composition isotopique en Sr, la signature isotopique des eaux côtières en relation avec la signature isotopique des MCS actuels n'est pas étudiée, alors que ces environnements côtiers sont probablement le lieu de signatures isotopiques différentes car ils sont généralement influencés par des apports continentaux importants (fleuves et eaux-souterraines). Toutefois, il est important de souligner la complexité de ces environnements sur des questions de terminologies et de typologies actuelles, qui sont multiples et différents d'une

communauté scientifique à une autre. Les océanographes ne déterminent pas de la même façon les caractéristiques morphologiques d'une côte qu'un paléoenvironmentaliste qui travaille dans le registre fossile par exemple. Il est également important de souligner la diversité biologique, minéralogique et écologique des organismes qui peuplent ses domaines côtiers (bivalves, gastéropodes, brachiopodes ...), ceci étant finalement un avantage pour les reconstitutions paléoenvironmentales car ce sont des environnements qui présentent une grande abondance de fossiles. Ils sont très largement utilisés mais que ce soit dans l'actuel et dans le registre fossile, certains MCS vivants dans ces environnements côtiers montrent parfois des déviations de leurs compositions isotopiques en Sr. De façon très générale, les études paléoenvironmentales et chimostratigraphes utilisent généralement des MCS du domaine néritique, alors que le système actuel côtier est affecté à 80 % par des apports continentaux fluviaux (Milliman & Farnsworth, 2013).

Cette thèse s'inscrira donc dans une démarche actualiste qui permettra de contraindre la composition isotopique en Sr des MCS. Puis par la suite, l'eau environnante dans laquelle prospèrent les MCS sera investiguée (cf. II). Cette démarche permettra de comprendre et de contraindre des processus qui sont presque impossibles à quantifier dans le passé tels que l'impact des rivières et des eaux souterraines sur la composition isotopique en Sr des eaux côtières. Pour finir, cette thèse s'attache à utiliser le même matériel carbonaté que les paléoenvironmentalistes et les chimostratigraphes, afin de pouvoir apporter de réelles réponses sur la fiabilité des consensus qu'ils utilisent.

II. Investigation du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des MCS actuels

1. *Stratégie d'échantillonnage et matériel disponible*

Dans un premier temps, de façon à analyser la distribution du rapport de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des MCS à l'échelle globale, 79 MCS ont été récoltés à travers le monde lors de différentes campagnes de terrains antérieures à ce travail de thèse. L'ensemble des analyses géochimiques de ces MCS ont quant à elle été effectuées dans le cadre de cette thèse.

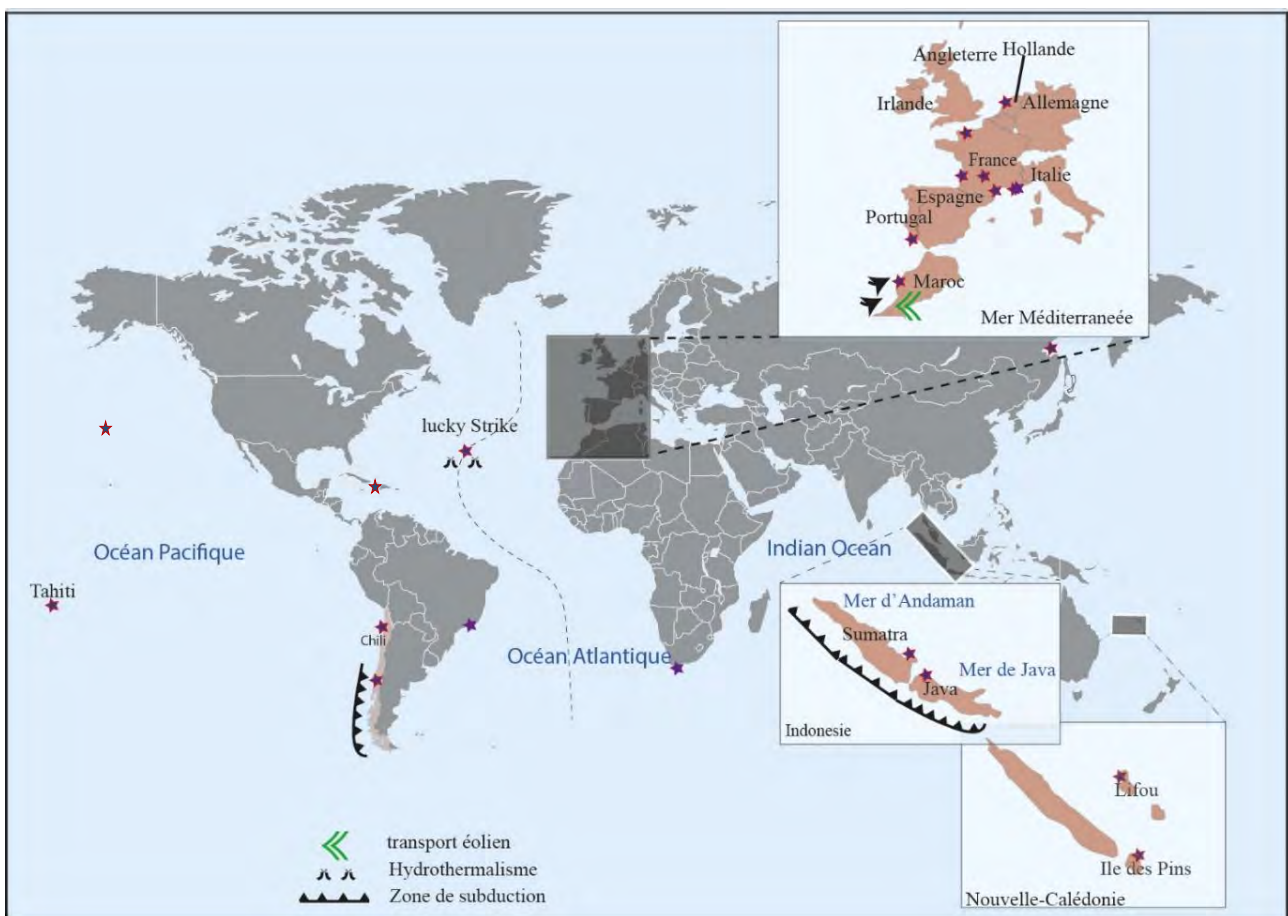


Figure 1 Localités des échantillons de MCS étudiées au cours de cette thèse.

Certaines coquilles ont donc été prélevées lors de campagnes de terrains antérieures au commencement de ce travail de thèse. Une partie des MCS provient de la collection personnelle de Marc de Rafélias (laboratoire GET, Université Toulouse III, Paul Sabatier). Sébastien Carretier, Guillaume Dera (laboratoire GET, Université de Toulouse III Paul Sabatier), Laurent

Husson (Université de Grenoble) et Raphaël Bourillot (Université de Bordeaux) ont récolté les coquilles qui proviennent de la Nouvelle-Calédonie, de Cuba et du Chili. Pour finir, Franck Lartaud (Observatoire Océanologique de Banyuls-sur-Mer) a fourni une partie des coquilles de la région de Banyuls sur mer et d'Hawaï. Valérie Chavagnac a également échantillonné des moules hydrothermales au large des Açores, près de la ride médio-océanique Atlantique. Puis, à la suite de cette grande récolte de MCS à travers le monde, une base de données de la composition isotopique en Sr de MCS mondiaux a été construite (cf I.2).

Le set de coquilles analysé est spatialement très large et couvre des domaines climatiques très différents, du domaine semi-aride (e.g. Maroc) au domaine tropical (e.g. Tahiti) (fig. 1). Des MCS ont aussi été prélevés dans des contextes abyssaux, près des fumées hydrothermales de Lucky Strike. La majeure partie des coquilles sont localisées dans l'hémisphère Nord sur les côtes méditerranéennes, de la mer du Nord et atlantiques. Concernant l'hémisphère Sud, l'Indonésie, la Nouvelle-Calédonie, le Chili, l'Afrique du Sud et la Polynésie Française font également partie des localités étudiées (Fig. 1). Le tableau 1 recense la première partie des espèces analysées au cours de cette thèse et la partie échantillonnée pour chaque organisme. Majoritairement quand cela a été possible c'est le crochet des organismes qui a été analysé, car c'est une partie qui recense l'ensemble des couches carbonatés que l'organisme a synthétisé au cours de sa vie, pour les autres se sont généralement des bulks coquilles qui ont été réalisés.

Ce set d'échantillons se compose majoritairement de bivalves, mais également de gastéropodes, de céphalopodes, de polyplacophores et de chlorophycées. Les bivalves, et surtout les huitres ont majoritairement été sélectionnées car elles sont très largement distribuées, épibenthiques et sténohalines. Les huitres possèdent également des gros crochets avec une quantité de matière très importante, ce qui a permis de pouvoir échantillonner à l'intérieur même des différentes microstructures du crochet. Le set d'échantillons se compose également

d'une large gamme d'organismes aux propriétés écologiques différentes, avec des organismes épibenthiques, endobenthiques et pélagiques, et aux propriétés minéralogiques différentes avec des organismes calcitiques et/ou aragonitiques.

2. Création de la base de données du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des MCS actuels

Les 79 MCS analysés au cours de cette thèse n'étaient pas suffisant pour contraindre globalement la composition isotopique en Sr des MCS à travers le monde, car ce set d'échantillons ne représente pas une résolution spatiale satisfaisante pour contraindre la composition isotopique en Sr des MCS à l'échelle globale. De fait, les signatures isotopiques en Sr de 240 coquilles actuelles à travers le monde ont donc été compilées (Annexes, Table DR1, pour plus de détails sur la construction de la compilation cf. Chapitre 3).

La figure 2 illustre les différentes localités des MCS étudiés au cours de ce travail de thèse. Cette base de données est composée majoritairement de bivalves, mais aussi de gastéropodes, de céphalopodes de brachiopodes de foraminifères, de coraux, d'arthropodes de polyplacophores et d'halimeda. Cette base de données combinée aux échantillons acquis et analysés au cours de cette thèse est une réelle plus-value car elle recense des environnements beaucoup plus diversifiés, allant d'environnements côtiers ouverts influencés ou non par des apports continentaux à des environnements côtiers restreints¹. Cette base de données répertorie également des MCS provenant de mers semi-fermées (mer Méditerranées, mer Baltique, mer des Caraïbes), de mers fermées (mer Caspienne) et des MCS vivant en domaines océaniques francs (Polynésie française, Sud de l'Australie) (fig. 2). Les MCS présentent également des caractéristiques écologiques très différentes avec des organismes épibenthiques,

¹ La typologie des côtes a été déterminée pour chaque MCS de la base données selon les travaux de Dürr et al. (2011), la méthode sera détaillée dans le chapitre 3.

endobenthiques et pélagiques, mais également des minéralogies très différentes (calcitiques et/ou aragonitiques). Cette base de données regroupe également des organismes sténohalins (bivalves) et des organismes euryhalins (coraux, céphalopodes), c'est-à-dire qui supporte ou non de grandes variations de salinité. De fait cette base de données s'associe très bien avec les MCS qui ont été acquis et analysés au cours de cette thèse.

Pour finir, il était nécessaire de construire la compilation la plus précise et tant donné le caractère exploratoire de cette partie qui correspondra au chapitre 4 de cette thèse. Cette stratégie d'intégration des données de cette thèse à une échelle très globale a été réfléchi afin de pouvoir, notamment grâce à des tests statistiques, déterminer quels facteurs influent sur la composition isotopique en Sr des MCS et par conséquent déterminer lesquels sont plus fiables pour les reconstitutions paléoenvironnementales et chémostratigraphiques. De façon générale l'étendue spatiale des MCS étudiés est très vaste, ce genre de compilation sur la composition isotopique des MCS à travers le monde n'a encore jamais été réalisée.

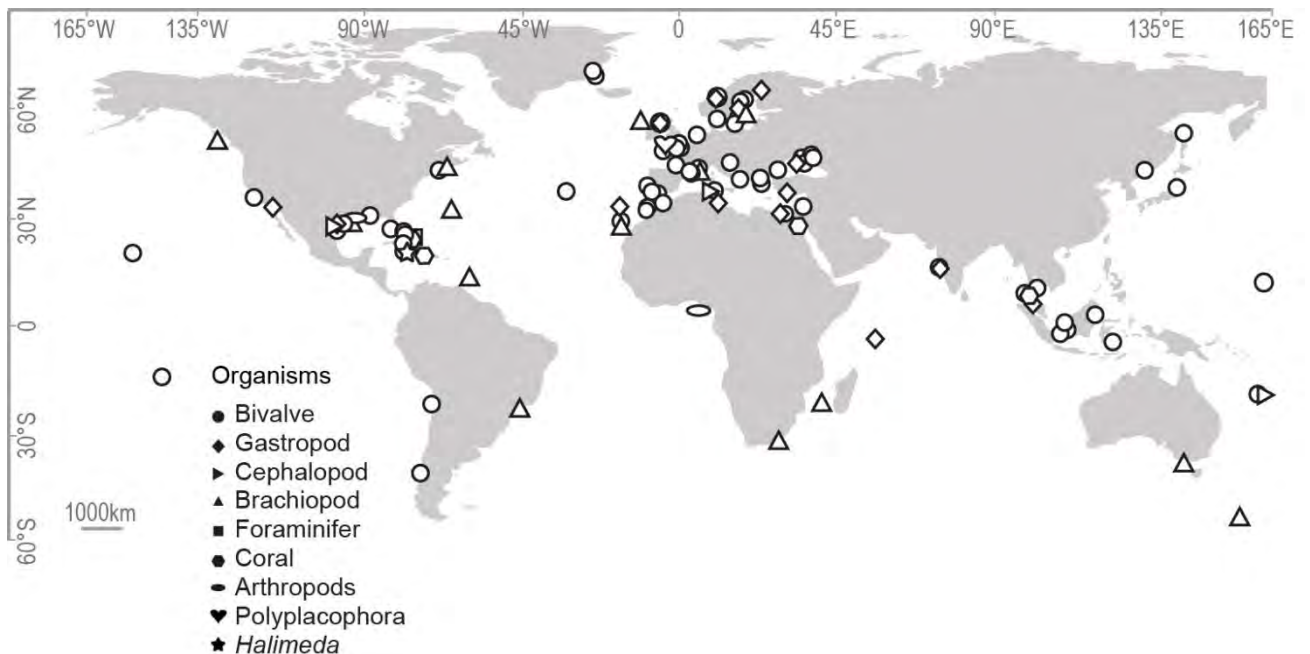


Figure 2 Localisation de l'ensemble des MCS étudiés au cours de ce travail de thèse.

Echantillons	Localisation	Environnement	Groupes	Taxon	Partie échantillonnée
2	Nouvelle Calédonie, Poingam	Côtes ouvertes dominées par les vagues	Bivalve	<i>Isognomon Isognomon</i>	Crochet
3	Nouvelle Calédonie, Poingam	Côtes ouvertes dominées par les vagues	Bivalve	<i>Anadara antiquata</i>	Crochet
4	Nouvelle Calédonie, Poingam	Côtes ouvertes dominées par les vagues	Bivalve	<i>Vasticardium elongatum</i>	Crochet
4	Russie, Shabelskoye	Bassin endoréique	Bivalve	<i>Crassostrea sp.</i>	Bulk coquille
5	Nouvelle Calédonie, Poingam	Côtes ouvertes dominées par les vagues	Bivalve	<i>Saccostrea af. cuculata</i>	Crochet
6	Nouvelle Calédonie, Poingam	Côtes ouvertes dominées par les vagues	Bivalve	<i>Modiolus auriculatus</i>	Bulk coquille
7	Nouvelle Calédonie, île de Lifou, Baie des tortues	Côtes ouvertes dominées par les vagues	Bivalve	<i>Codakia tigerina</i>	Crochet
8	Nouvelle Calédonie, île de Lifou, Baie des tortues	Côtes ouvertes dominées par les vagues	Bivalve	<i>Modiolus auriculatus</i>	Bulk coquille
9	Indonesie, Belitung	Côtes ouvertes dominées par les vagues	Bivalve	<i>Isognomon isognomon</i>	Crochet
10	Indonesie, Ular	Côtes ouvertes dominées par les vagues	Bivalve	<i>Pinctada margaritifera</i>	Crochet
13	Hollande, Texel, Mox	Côtes ouvertes dominées par les vagues	Bivalve	<i>Crassostrea gigas</i>	Crochet
14	France, Arcachon Basin	Petits deltas et système karstique	Bivalve	<i>Crassostrea gigas</i>	Crochet
15	Nouvelle Calédonie, île du Pin	Océan ouvert	Céphalopode	<i>Nautilus macromphalus</i>	Partie juvénile
17	Nouvelle Calédonie, Lifou Island, Baie des tortues	Océan ouvert	Céphalopode	<i>Sepia latimanus</i>	Phragmocone
19	Nouvelle Calédonie, Poingam	Côtes ouvertes dominées par les vagues	Bivalve	<i>Cerastoderma (cardium)</i>	Crochet
20	Nouvelle Calédonie, Poingam	Côtes ouvertes dominées par les vagues	Gastéropode	<i>Lambis Lambis</i>	Bulk coquille
22	Hollande, Texel, Mox	Côtes ouvertes dominées par les vagues	Bivalve	<i>Crassostrea gigas</i>	Crochet
23	Portugal, Ria Formosa	Côtes ouvertes dominées par les vagues	Bivalve	<i>Crassostrea gigas</i>	Crochet
24	France, Normandy, Veys Bay	Petits deltas et système karstique	Bivalve	<i>Crassostrea gigas</i>	Crochet
25	France, Normandy, Veys Bay	Petits deltas et système karstique	Bivalve	<i>Crassostrea gigas</i>	Crochet
26	France, Salses-Leucate	Lagune	Bivalve	<i>Crassostrea gigas</i>	Crochet
27	France, Salses-Leucate	Lagune	Bivalve	<i>Crassostrea gigas</i> <i>Modiolus</i>	Crochet
28	France, Leucate pond	Lagune	Bivalve	<i>galloprovincialis</i>	Bulk coquille
32	France, Lacaze Duthiers Canyon	Océan Ouvert	Bivalve	<i>Pycnodonte</i>	Crochet
33	Bahamas	Lagon	Polyplacophore	<i>Chiton</i>	Bulk coquille
33	New-caledonia, Poingam	Océan ouvert	Céphalopode	<i>Spirula spirula</i>	Bulk coquille
34	Bahamas	Lagon	Chlorophyte	<i>Halimeda</i>	Bulk coquille
35	Bahamas	Lagon	Oolithe	-	Bulk coquille

36	Hawai, Hilo	Côtes ouvertes dominées par les vagues	Bivalve	<i>Mytilus trassilis</i>	Bulk coquille
37	Hawai, Hilo	Côtes ouvertes dominées par les vagues	Bivalve	<i>Isognomon legumen</i>	Crochet
12 (bulk Ma2)	Maroc, lagune de Oualidia	Lagon	Bivalve	<i>Crassostrea gigas</i>	Crochet
15*	Nouvelle Calédonie, île du Pin	Océan ouvert	Céphalopode	<i>Nautilus macromphalus</i>	Partie adulte
16(1)	Nouvelle Calédonie, île du Pin	Océan ouvert	Céphalopode	<i>Sepia latimanus</i>	Rostre
16(2)	Nouvelle Calédonie, île du Pin	Océan ouvert	Céphalopode	<i>Sepia latimanus</i>	Phragmocone
16(3)	Nouvelle Calédonie, île du Pin	Océan ouvert	Céphalopode	<i>Sepia latimanus</i>	Phragmocone
16(5)	Nouvelle Calédonie, île du Pin	Océan ouvert	Céphalopode	<i>Sepia latimanus</i>	Phragmocone
16(6)	Nouvelle Calédonie, île du Pin	Océan ouvert	Céphalopode	<i>Sepia latimanus</i>	Phragmocone
30©	Cuba, Cayo Coco	Lagon	Bivalve	<i>Brachiodontes modiolus</i>	Bulk coquille
34 (B168)	Tahiti, Arutua Atoll	Lagon	Bivalve	<i>Ostrea</i>	Crochet
BDVT A	France, Normandie, Baie du Veys	Petits deltas et système karstique	Bivalve	<i>Crassostrea gigas</i>	Crochet
BDVT B	France, Normandie, Baie du Veys	Petits deltas et système karstique	Bivalve	<i>Crassostrea gigas</i>	Crochet
BR 10	France, Argenton	Petits deltas et système karstique	Bivalve	<i>Crassostrea gigas</i>	Crochet
BR AGcn3-11	France, Argenton	Petits deltas et système karstique	Bivalve	<i>Crassostrea gigas</i>	Crochet
CHI	Chilie, île de Chiloé	Côtes ouvertes dominées par les vagues	Bivalve	<i>Tiostrea chilensis</i>	Crochet
CHILI	Chile, Mejillones	Côtes ouvertes dominées par les vagues	Bivalve	-	Crochet
HO 23	Hollande, Texel, Mox	Côtes ouvertes dominées par les vagues	Bivalve	<i>Crassostrea gigas</i>	Crochet
HO 23 Op	Hollande, Texel, Mox	Côtes ouvertes dominées par les vagues	Bivalve	<i>Crassostrea gigas</i>	Crochet
HO 23 Op	Hollande, Texel, Mox	Côtes ouvertes dominées par les vagues	Bivalve	<i>Crassostrea gigas</i>	Crochet
HO 26	Hollande, Texel, Mox	Côtes ouvertes dominées par les vagues	Bivalve	<i>Crassostrea gigas</i>	Crochet
INDO	Sulawesi, Buton	Côtes ouvertes dominées par les vagues	Bivalve	<i>Crassostrea gigas</i>	Crochet
MA 1 crayeux	Maroc, lagune de Oualidia	Lagon	Bivalve	<i>Crassostrea gigas</i>	Crochet crayeux
MA 1 foliée	Maroc, lagune de Oualidia	Lagon	Bivalve	<i>Crassostrea gigas</i>	Crochet folié
MA 2 crayeux	Maroc, lagune de Oualidia	Lagon	Bivalve	<i>Crassostrea gigas</i>	Crochet crayeux
MA 2 foliée	Maroc, lagune de Oualidia	Lagon	Bivalve	<i>Crassostrea gigas</i>	Crochet folié
MA 2 muscle	Maroc, lagune de Oualidia	Lagon	Bivalve	<i>Crassostrea gigas</i>	Muscle adducteur
Moule 8	Lucky Strike (zone bathyale hydrothermale)	Océan ouvert	Bivalve	<i>Bathymodiolus azoricus</i>	Bulk coquille

Moule 9	Lucky Strike (zone bathyale hydrothermale)	Océan ouvert	Bivalve	<i>Bathymodiolus azoricus</i>	Bulk coquille
PO 28	Portugal, Ria Formosa	Côtes ouvertes dominées par les vagues	Bivalve	<i>Crassostrea angulata</i>	Crochet
PO 30	Portugal, Ria Formosa	Côtes ouvertes dominées par les vagues	Bivalve	<i>Crassostrea angulata</i>	Crochet
TES 2	France, bassin d'Arcachon	Côtes ouvertes dominées par les vagues	Bivalve	<i>Crassostrea gigas</i>	Crochet
TES 2	France, bassin d'arcachon	Côtes ouvertes dominées par les vagues	Bivalve	<i>Crassostrea gigas</i>	Crochet
T1 (A7)	Polynésie Française, lagon de Tatakoto	Lagon	Bivalve	<i>Tridacna gigas</i>	Section latérale
T 2 (A5)	Polynésie Française, lagon de Tatakoto	Lagon	Bivalve	<i>Tridacna gigas</i>	Section latérale
Ba 5	France, Banyuls	Océan Ouvert	Bivalve	<i>Glycimeris</i>	Crochet
BA 6	France, Banyuls	Océan Ouvert	Gastéropode	<i>turitella</i>	Bulk coquilles
BA 7	France, Banyuls	Océan Ouvert	Bivalve		Bulk de fragments de coquilles
T3 (H 1)	Polynésie Française, lagon de Tatakoto	Lagon	Bivalve	<i>Tridacna gigas</i>	Section latérale
T4 (H4)	Polynésie Française, lagon de Tatakoto	Lagon	Bivalve	<i>Tridacna gigas</i>	Section latérale
L eu 1M	France, lagune de Salses-Leucate	Lagune	Bivalve	<i>Mytilus edulis galloprovincialis</i>	Bulk coquille
L eu 4	France, lagune de Salses-Leucate	Lagune	Bivalve	<i>Mytilus edulis galloprovincialis</i>	Bulk coquille
Leu (2) 2	France, lagune de Salses-Leucate	Lagune	Bivalve	<i>Crassostrea angulata</i>	Crochet
Leu 2	France, lagune de Salses-Leucate	Lagune	Bivalve	<i>Crassostrea angulata</i>	Crochet
Leu 4/5	France, lagune de Salses-Leucate	Lagune	Bivalve		Crochet
Leu 7	France, lagune de Salses-Leucate	Lagon	Bivalve	<i>modiolus galloprovincial</i>	Bulk coquille
Mo 1	Polynésie Française, Raiatea	Lagon	Gastéropode		Bulk coquille
OU 1	Maroc, lagune de Oualidia	Lagune	Bivalve	<i>Crassostrea Gigas</i>	Crochet
Ou 2	Maroc, lagune de Oualidia	Lagune	Bivalve	<i>Palourde</i>	Crochet
Ou 3	Maroc, lagune de Oualidia	Lagune	Bivalve	<i>Crassostrea gigas</i>	Crochet
ou 4	Maroc, lagune de Oualidia	Lagune	Bivalve	<i>Solen marginatus</i>	Bulk coquille

Tableau 1 Ensemble des MCS et constituants carbonatés analysés, les planches photos associées à ces échantillons sont à la fin de ce chapitre.

I. Investigations du signal isotopique en Sr des environnements côtiers et des MCS

En regard de l'investigation menée sur les MCS, la signature isotopique de l'eau dans laquelle ils précipitent leurs tests carbonatés devait être également investiguée. Ce travail de thèse s'est également intéressé à la signature isotopique en Sr des MCS et des environnements côtiers ouverts et restreints dans lesquels ils prospèrent.

Les eaux côtières à l'échelle globale sont concernées à 80 % par des apports fluviaux (fig. 3). Cette carte n'illustre pas les groundwaters, car elles sont difficiles à localiser, mais on peut admettre que plus de 80 % des côtes sont impactées par des apports continentaux induits par les eaux souterraines et/ou les rivières. La signature isotopique en Sr des eaux côtières a été étudiée que de façon très locale, mais n'a jamais été étudiées à l'échelle de la Terre alors que ces eaux côtières semblent être sensibles aux apports continentaux (Andersson et al., 1992; Israelson and Buchardt, 1999; Jones et al., 2014, 2012).

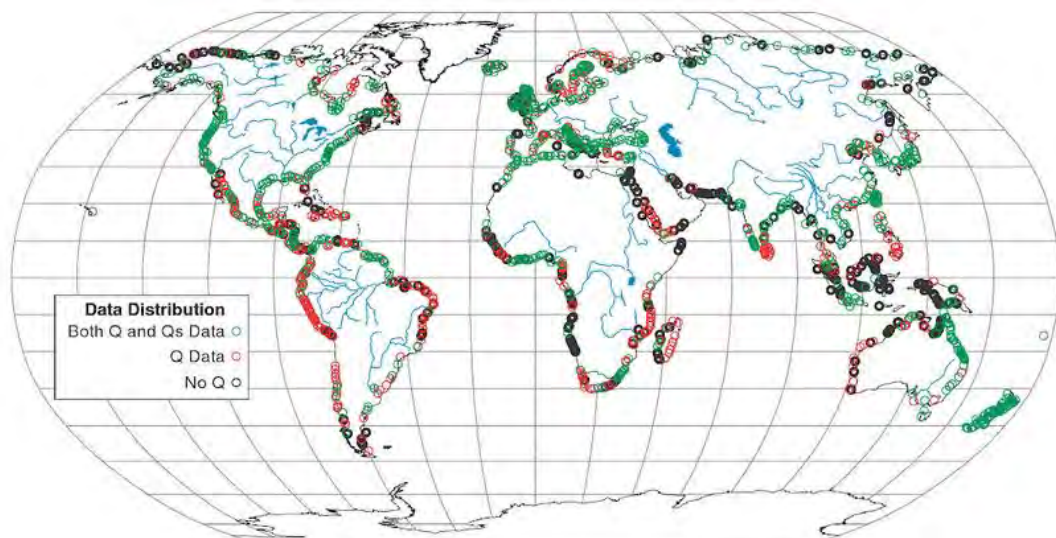


Figure 3 Distribution des côtes influencées par des réseaux hydrographiques à travers le monde d'après Milliman & Farnsworth. (2013).

Le chapitre 5 de ce travail de recherche s'articule donc autour de l'étude de la signature isotopique et des caractéristiques géochimiques (concentrations en éléments majeurs et traces : Ca, Na, K, Mg, SO₄, Br, Cl, Sr, li) de quatre environnements côtiers ouverts et restreints. Parmi ces environnements, un transect réalisé entre Banyuls-sur-Mer et le canyon de Lacaze-Duthiers a permis d'analyser pour la première fois en surface et en profondeur la composition isotopique en Sr de l'eau mer d'une côte ouverte. Deux autres environnements correspondent à des domaines côtiers restreints tous deux bordés et connectés à des aquifères karstiques très importants : la lagune de « méditerranéenne » Salses-Leucates (Pyrénées-Orientales et Aude, France) et la lagune « atlantique » de Oualidia (province de Sidi Bennour, Maroc). Pour finir, l'atoll polynésien de Tatakoto (Archipel des Tuamotu), bordé par une barrière récifale carbonatée, a également été sélectionné car il s'agit d'un environnement restreint, mais cette fois ci en plein domaine océanique. Cet atoll est lui aussi influencé par un système karstique mais de plus petite envergure et sans aucune connexion avec un domaine continental. Ces investigations très régionales décriront donc pour la première fois la composition isotopique en Sr de plusieurs environnements côtiers. Elle a également permis de mettre directement en relation la composition isotopique en Sr de la coquille avec celle de l'eau environnante, et de fait de discuter de la nature exacte du signal isotopique en Sr des MCS.

Ces études très locales qui sont à la fois qualitatives et quantitatives ont besoin de s'inscrire dans un cadre plus global. Pour se faire, 86 rapports ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr correspondant à l'eau de mer oligothrophe et 267 rapports ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr correspondant à de l'eau de mer côtière ont également été compilés et spatialisés. Cette spatialisation des données côtières apparaît également dans le chapitre 5. Cette synthèse décrit pour la première fois la composition isotopique en Sr de l'océan global côtier et oligothrophe.

1. *Présentation des campagnes de terrains et de la stratégie d'échantillonnage*

Les zones d'études ont été décrites en anglais de façon beaucoup moins exhaustive dans l'article soumis du chapitre 5. C'est pourquoi les zones d'études ont été re-décrites ici en français, mais de façons plus exhaustives et que les zones d'études sont, dans cette partie, toutes accompagnées des stratégies d'échantillonnages employées au cours des missions de terrains.

a. *La lagune de Oualidia*

a.1 *Présentation du site d'étude*

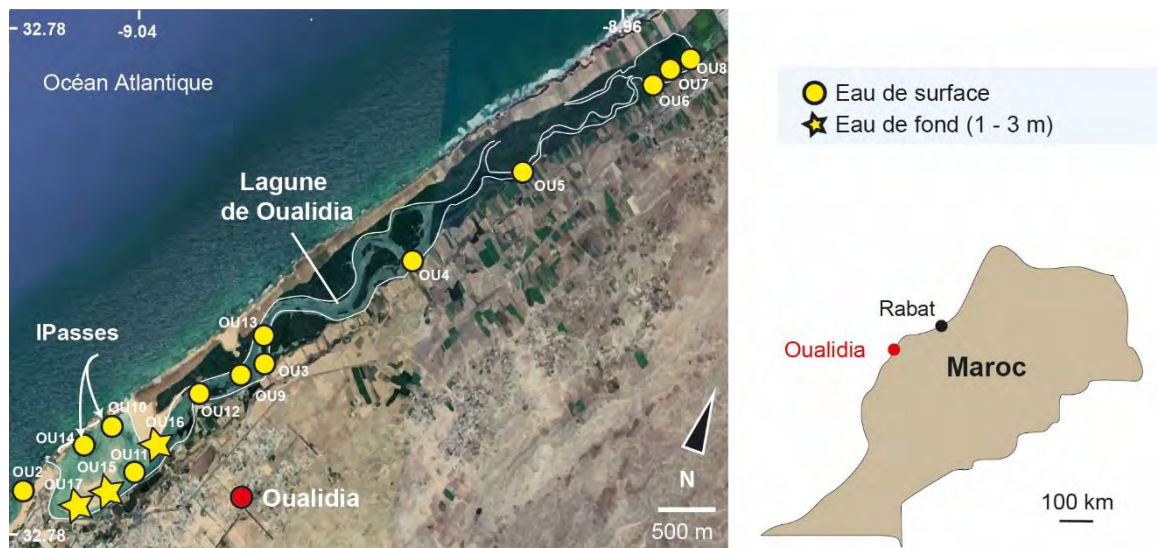


Figure 4 Localisation de la lagune de Oualidia, ainsi que la localisations et les caractéristiques des différents échantillons d'eau prélevés dans la lagune.

La lagune de Oualidia, localisée sur la côte Ouest du Maroc dans la région de Abda Doukkala, appartient à un bassin endoréique appelé le Sahel Côtier de Oualidia (CSO) (fig. 4). Cette petite lagune s'étend sur environ 7 km de long et possède une profondeur moyenne de 4 m pour un volume total d'environ $1,12 \times 10^7 \text{ m}^3$. Cette lagune s'est formée en réponse à une diminution du niveau marin il y a environ 8000 ou 6000 ans (Ballouche & Carruesco, 1986). Cette lagune est organisée autour d'un chenal principal et de chenaux secondaires. La lagune est orientée selon un axe NE-SW et est connectée à l'océan Atlantique par deux passes



Photo 1 la passe de la lagune de Oualidia.

localisées au sud de la lagune (photo 1, fig. 4). La partie nord ne montre aucune ouverture sur l'océan (El Khalidi et al., 2011) et se termine par un marais salant anthropique qui se déverse dans la partie septentrionale de lagune. L'équilibre hydrodynamique de la lagune est influencé par : (1) les apports d'eau de mer de l'océan Atlantique (Hilmi et al., 2017) principalement par l'intermédiaire des passes, (2) les apports d'eaux douces souterraines du karst de l'aquifère côtier du Sahel de Oualidia dont le débit est estimé à $2,3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Hilmi et al., 2017); ainsi que (3) les précipitations et des taux d'évaporation très importants caractéristiques des régions semi-arides (avec des taux de précipitations de $30 \text{ mm} \cdot \text{yr}^{-1}$, (Hilmi et al., 2009). Les déversements d'eau douce dans la lagune sont d'ailleurs assez prononcés surtout en amont de la lagune. Un gradient de salinité très important de 4 ‰ à 36 ‰ observé du Nord au Sud semblent indiquer la présence de résurgence sous-marine (Hilmi et al., 2017), car au cours de la campagne de terrain aucune rivière se déversant dans la lagune n'a été observée. En effet, ces ressources en eaux souterraines proviennent de l'aquifère karstique du Sahel côtier de Oualidia (Fakir et al., 2002; Kaid Rassou et al., 2005; Bouchaou et al., 2017). Sa partie supérieure (la plus exploitée pour la consommation d'eau douce) est composée d'un grès-calcaire d'âge Plio-Quaternaire de 50 m d'épaisseur recouvrant un niveau perméable d'argiles rouges de l'Hauterivien supérieur (Fig. 5). En dessous de cette formation Hauterivienne, la formation calcaire de Dridrate, d'une épaisseur de 30 m, représente l'aquifère inférieur le moins exploité mais présentant la capacité

en eau douce la plus importante (Fakir et al., 2002; Kaid Rassou et al., 2005). Enfin, les marnes supérieures valanginiennes constituent le substrat de l'aquifère de Dridrate, suivi des calcaires

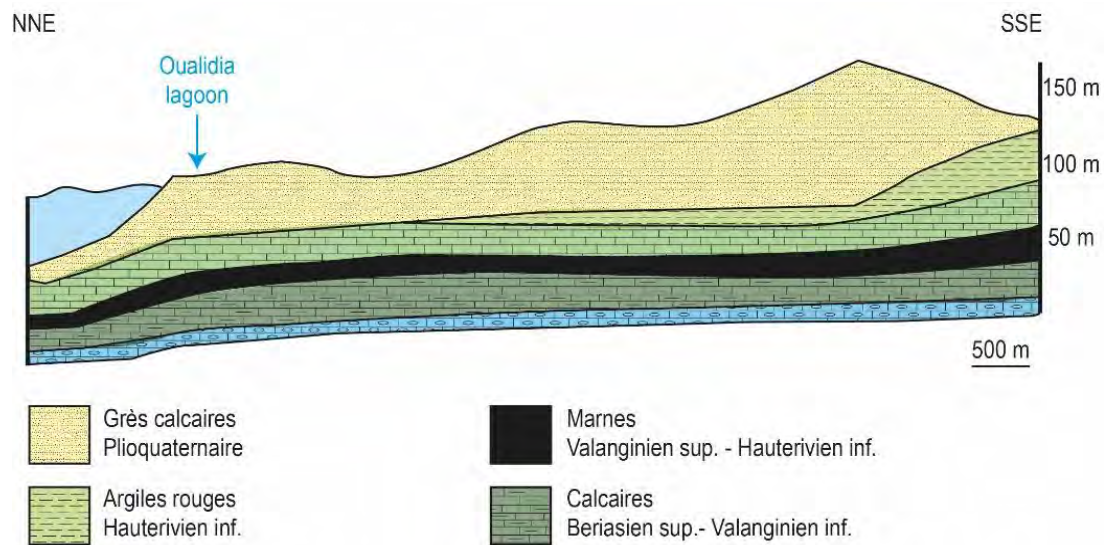


Figure 5 Coupe géologique simplifiée de l'aquifère karstique du Sahel Côtier de Oualidia modifiée d'après Fakir et al., 2002.

berriasiens et des calcaires d'âge Jurassique supérieur. Les calcaires du Jurassique supérieur sont parfois riches en clastes gypseux et minéraux évaporitiques triasiques (Fadili et al., 2015; Fakir et al., 2002).

a.2 Stratégie d'échantillonnage

Une campagne de terrain a été réalisée en mai 2018 dans le cadre de cette thèse et a permis de récolter plusieurs échantillons de coquilles "vivantes", principalement des huîtres *Crassostrea Gigas* directement cueillies chez l'ostréiculteur, ainsi que des palourdes (*Venerupis decussata*) et des couteaux (*Solen marginatus*) (Tableau 2). Ces coquilles ont été choisies car elles présentent des modes de vie et des minéralogies différentes. En effet, les huîtres minéralisent un test en calcite alors que les couteaux et les palourdes synthétisent respectivement un test minéralogiquement mixte (aragonitique et calcitique). Concernant leur mode de vie, les huîtres sont épibenthiques alors que les couteaux et les palourdes sont endobenthiques. Ces organismes ont donc été choisis pour identifier dans leurs coquilles une différence potentielle du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fonction de leur écologie respective : plus isolés

de la colonne d'eau car fousseurs ou accrochés à un substrat et donc au contact direct avec l'eau de mer de la lagune.

L'échantillonnage de l'eau de la lagune a été réalisé en parallèle de celui des coquilles selon un transect Nord-Sud, de façon à échantillonner de la passe jusqu'au marais salant (Fig. 4). La localisation des résurgences sous-marines d'eau douce dans la lagune n'étant pas connues, il était important d'avoir un échantillonnage de l'ensemble de la lagune afin de pouvoir les localiser. Les échantillons OU 3, 4, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17 ont été récoltés via une barque utilisée pour la pêche par les habitants de Oualidia (Fig. 4, Tableau 2). La majorité des échantillons récoltés sont des échantillons d'eau de surface, et 3 échantillons à l'entrée de la lagune ont été prélevés jusqu'à 3 m de fond. Cette stratégie permettra de différencier le signal géochimique et isotopique de part et d'autre de la lagune mais aussi de vérifier la nature de la stratification (géochimique) verticale de la colonne d'eau.

<i>Localité</i>	<i>Localisation</i>	<i>Profondeur (m)</i>	<i>Numéros d'échantillons (Fig. 4)</i>	<i>Numéros échantillons de coquilles</i>	<i>Espèces (Planche photos 1 et 4)</i>
<i>Oualida lagoon, Morocco</i>	Atlantique, plage	0	OU2		
	Eau de lagune	0	OU14		
	Eau de lagune	0	OU10		
	Eau de lagune	3	OU16		
	Eau de lagune	0	OU11		
	Eau de lagune	3	OU15		
	Eau de lagune	3	OU17		
	Eau de lagune	0	OU12	O 3	<i>Venerupis decussata</i>
	Eau de lagune	0	OU9	O 2 et O 4	<i>Crassostrea gigas, Solen marginatus</i>
	Eau de lagune	0	OU13		
	Eau de lagune	0	OU3	O 1	<i>Crassostrea gigas</i>
	Eau de lagune	0	OU4		
	Eau de lagune	0	OU5		
	Eau de lagune	0	OU6		
	Eau de lagune	0	OU7		
	Eau de lagune	0	OU8		
	Eau de lagune	0	OU1		

Tableau 2 : Inventaire des coquilles prélevées dans la lagune de Oualidia, en relation avec l'eau environnante dans laquelle elles vivent (voir Fig. 4).

Certains échantillons présentés dans le tableau 1 proviennent également de la lagune de Oualidia. Ces échantillons ont été récoltés lors d'une campagne de terrain réalisée par Marc de Rafélis en avril 2006 (échantillons Ma 1 et Ma 2, tableau 1), les analyses géochimiques de ces coquilles ont été mesurée au cours de ce travail de thèse. Ces coquilles ont été prélevées dans les différents parcs à huîtres principalement situés autour des points OU3 et OU4 au milieu de la lagune (fig. 4; Rharbi et al., 2001). Cette campagne de terrain a également permis de prélever l'eau environnante de ces coquilles, mais cette fois-ci une dizaine d'années plus tard, afin de déterminer si la composition isotopique en Sr de l'eau a changé au cours de cette période.

b. *La lagune de Salses-leucates*

b.1 *Présentation du site d'étude*

La lagune de Salses-Leucate, formée pendant le Flandrien (soit 15 kyr BP; Arnaud & Raimbault, 1969; Clanzig, 1987), correspond à un bassin côtier peu profond séparé de la mer Méditerranée par une barrière sableuse coupée par trois entrées marines étroites et dispersées (deux d'entre elles sont artificielles) (Ladagnous and Le Bec, 1997; Fig. 6). La lagune s'étend sur 14 km de long et 5 km de large, avec une profondeur d'eau moyenne de 1,7 m atteignant parfois 3,7 m dans ses zones les plus profondes (Stieglitz et al., 2013).



Figure 6 Localisation de la lagune de Salses-Leucates, ainsi que la localisation et les caractéristiques des différents échantillons d'eau prélevés dans la lagune.

La région de Salses-Leucates se caractérise par un climat sec typique du climat méditerranéen, avec des précipitations de 51 mm.an^{-1} et des taux d'évaporations de $1,5 \text{ m.an}^{-1}$ (Ladagnous and Le Bec, 1997). Les courants éoliens contrôlent essentiellement l'équilibre hydrodynamique de la lagune en provoquant des afflux d'eau de mer méditerranéens, tous deux sur-imprimés par des influences de marées modérées (amplitude des marées de 0,40 m) (Ladagnous et le Bec, 1997). La lagune est également alimentée par les apports d'eau douce provenant de deux résurgences dans sa partie occidentale : les résurgences de Font-Dame et Font-Estramar (Leu 10, 11, fig. 6) qui sont responsables de 98% des apports d'eau douce dans la lagune, avec des flux respectifs de 8400 et $12500 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ (Ladagnous et Le Bec, 1997; Stieglitz et al., 2013). Au total, ces différents apports en eau produisent des variations de salinité spatiales et saisonnières dans la lagune allant de 20 ‰ à 30 ‰ (Bejannin et al., 2017). Enfin, il convient de noter que les résurgences de Font Estramar et Font Dame appartiennent au domaine karstique du Massif des Corbières. Ce Massif est principalement composé de calcaires et de dolomies

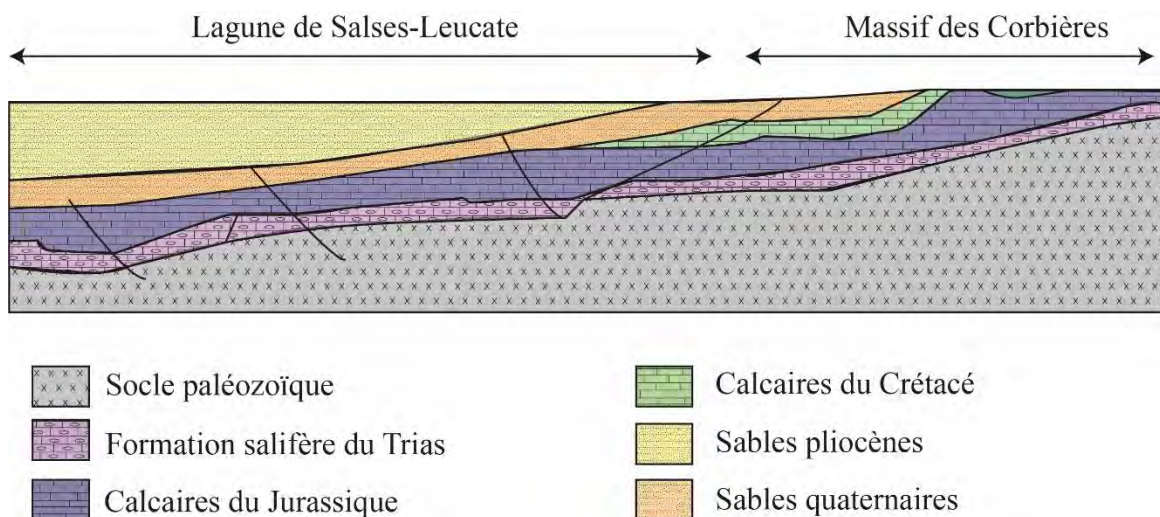


Figure 7 Coupe géologique simplifiée des unités géologiques qui composent le karst du Massif des Corbières.

d'âge Jurassique et Crétacé qui reposent sur un socle paléozoïque. Ces formations carbonatées constituent l'un des plus grands réseaux karstiques d'Europe (Aunay et al., 2003; Fig. 7). La lagune de Salses-Leucate repose essentiellement sur des sables d'âge Quaternaire.

b.2 Stratégie d'échantillonnage

Une campagne de terrain réalisée en avril 2018 avait pour but de prélever simultanément les coquilles et l'eau de la lagune de Salses-Leucates (Tableau 3). L'eau de la lagune au niveau des résurgences a également été prélevée. L'échantillonnage a été réalisé selon un transect Est-Ouest, de la mer vers le continent. Ce transect a été pensé de façon à mesurer le signal isotopique de l'eau de la lagune depuis la passe jusqu'aux résurgences d'eau douce de Font-Dame et Font-Estramar appartenant au système karstique du Massif des Corbières (Fig. 6 et 7). Proche de ces deux résurgences, l'eau de la lagune a été prélevée en surface et en profondeur (jusqu'à 2,50 m), afin de pouvoir, comme pour la lagune de Oualidia, étudier le signal géochimique des eaux de fonds et de surface dans une zone influencée par les résurgences. Les différences de salinité entre la lagune et les résurgences d'eau douce pourraient entraîner une stratification perceptible sur la composition isotopique en Sr et sur la concentration des éléments chimiques. Les coquilles ont été échantillonnées simultanément avec l'eau de la lagune, elles correspondent exclusivement des bivalves épibenthiques (Tableau 3).

<i>Localité</i>	<i>Localisation</i>	<i>Profondeur (m)</i>	<i>Numéros d'échantillons (Fig. 6)</i>	<i>Numéros échantillons de coquilles</i>	<i>Espèces (Planches photos 1 et 4)</i>
<i>Salses-Leucate lagoon, France</i>	Méditerranée, plage	0	LEU9	S1	<i>Modiolus galloprovincialis</i>
	Eau de lagune	0	LEU2	S2	<i>Glycymeris glycymeris</i>
	Eau de lagune	0	LEU3	S3	<i>Crassostrea sp.</i>
	Eau de lagune	0	LEU4	S4	<i>Modiolus galloprovincialis</i>
	Eau de lagune	1,5	LEU5	S5	<i>Modiolus galloprovincialis</i>
	Eau de lagune	0	LEU6	S6	<i>Modiolus galloprovincialis</i>
	Eau de lagune	0	LEU7		
	Eau de lagune	2,5	LEU8		
	Résurgence de Font Estramar	0	LEU11		
	Résurgence de Font Dame	0	LEU10		

Tableau 3 Inventaire des coquilles et échantillons d'eau prélevés dans la lagune de Salses-Leucate (voir Fig. 6)

a. *L'atoll de Tatakoto*

c.1 *Présentation du site d'étude*

L'atoll de Tatakoto est un lagon semi-fermé et isolé situé dans l'archipel des Tuamotu, dans l'océan Pacifique (Fig. 8). Cet archipel s'étale sur 1600 km suivant un axe nord-ouest à sud-est et est caractérisé par 77 atolls dont le socle volcanique datée entre 44 et 37,5 Ma est recouvert par une barrière de récif (Pirazzoli, 1998; Rougerie, 1994). Le climat est tropical et dominé par un régime de précipitations saisonnières de 50-100 mm de juin à octobre et de 100-

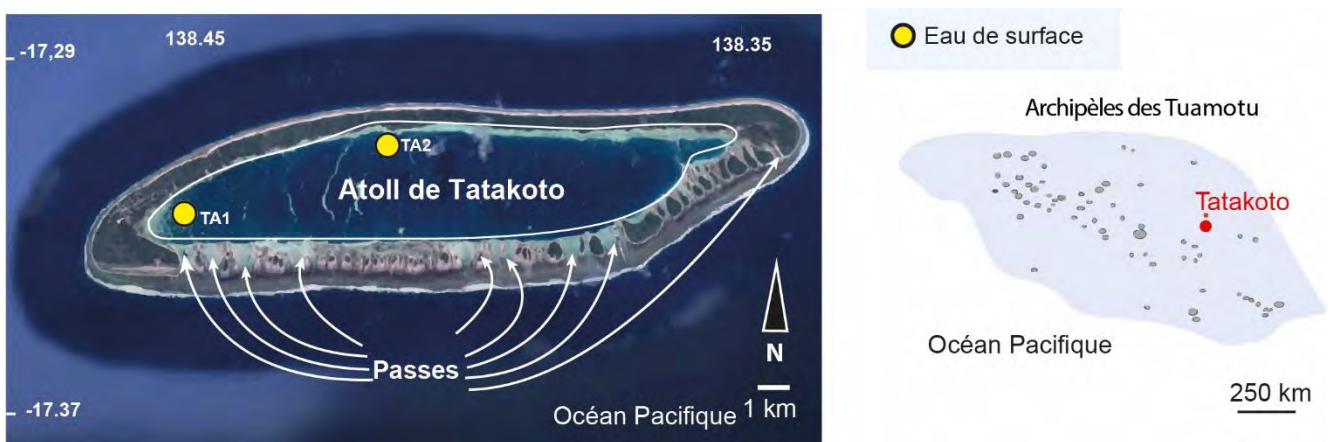


Figure 8 : Localisation de l'atoll de Tatakoto, ainsi que la localisation et les caractéristiques des différents échantillons d'eau prélevés dans le lagon.

200 mm de novembre à mai (Andréfouët et al., 2001). L'atoll de Takatoto s'étend sur environ 12 km de long sur 3 km de large et couvre une superficie de 18 km² avec une profondeur d'eau pouvant atteindre 15 m de profondeur (Andréfouët et al., 2013; Gilbert et al., 2006).

L'atoll est isolé de l'océan par une barrière de récif mais reste connecté à l'eau océanique Pacifique par plusieurs entrées peu profondes situées au sud de l'atoll. Les échanges d'eau de mer entre la partie intérieure de l'atoll et l'océan sont faibles en raison de la faible amplitude de marée (avec une amplitude maximale de 0,2 à 0,35 m). Le mélange avec des eaux océaniques se produit principalement lorsque la hauteur des vagues augmente de janvier à mars dans cette partie de l'océan (Andréfouët et al., 2012), ainsi que par la percolation de l'eau à travers la porosité du récif, qui correspond à 30 - 60 % de l'eau qui circule dans le lagon. Cette circulation d'eau entraîne la dissolution de la barrière carbonatée notamment par des processus de

dissolution et de karstification (Rougerie, 1994). De plus, il faut noter que les eaux océaniques intermédiaires s'écoulent à travers le réseau de porosité de la barrière par convection d'endowelling, conduisant à la formation d'eaux interstitielles qui représenteraient environ 50% du volume de la barrière (Rougerie, 1994). Ainsi, le renouvellement de l'eau dans l'atoll peut demander plusieurs semaines à plusieurs mois en fonction de la morphologie, de la porosité de la barrière et des conditions hydroclimatiques saisonnières (Rougerie, 1994; Tartinville et al., 1997). Tous les processus hydrodynamiques mis en évidence combinés à des taux d'évaporation de 0,5 à 1 m.an⁻¹, entraînent des salinités pouvant être relativement importantes et variables de 30 à 44‰ (Rougerie et al., 1984).

c.2 Stratégie d'échantillonnage

La campagne de terrain réalisée par Chloé Brahmi a permis d'échantillonner des coquilles de bivalves et l'eau du lagon de Tatakoto (tableau 4, fig. 8). Un premier échantillon (T1) a été prélevé proche des passes du lagon et de la barrière récifale tandis que l'autre échantillon (T2) a été prélevé à quelques kilomètres des entrées océaniques. Ces prélèvements permettront d'évaluer si ce type de lagon peut être lui aussi soumis à des apports d'eau dont les caractéristiques géochimiques sont différentes des eaux de l'océan voisin et ce malgré l'absence d'apports continentaux mais peut être en relation avec de potentiels processus de dissolution de la barrière récifale carbonatée.

<i>Localisation</i>	<i>Type d'eau échantillonnée</i>	<i>Numéro échantillons (Fig. 8)</i>	<i>Profondeur (m)</i>	<i>Numéro échantillon de Coquilles</i>	<i>Espèces (Planche photo 1)</i>
Tatakoto lagoon, French Polynesia	Eau de l'atoll	T 1	2	T 1	<i>Tridacna maxima</i>
	Eau de l'atoll	T 1	2	T 2	<i>Tridacna maxima</i>
	Eau de l'atoll	T2	2	T 3	<i>Tridacna maxima</i>
	Eau de l'atoll	T 2	2	T 4	<i>Tridacna maxima</i>

Tableau 4 Ce tableau fait l'inventaire des coquilles prélevées dans l'atoll de Tatakoto, en relation avec l'eau environnante dans laquelle elles vivent (voir Fig. 8).

b. *Le transect entre Banyuls-sur-Mer et le canyon de Lacaze-Duthier*

d.1 *Présentation du site d'étude*

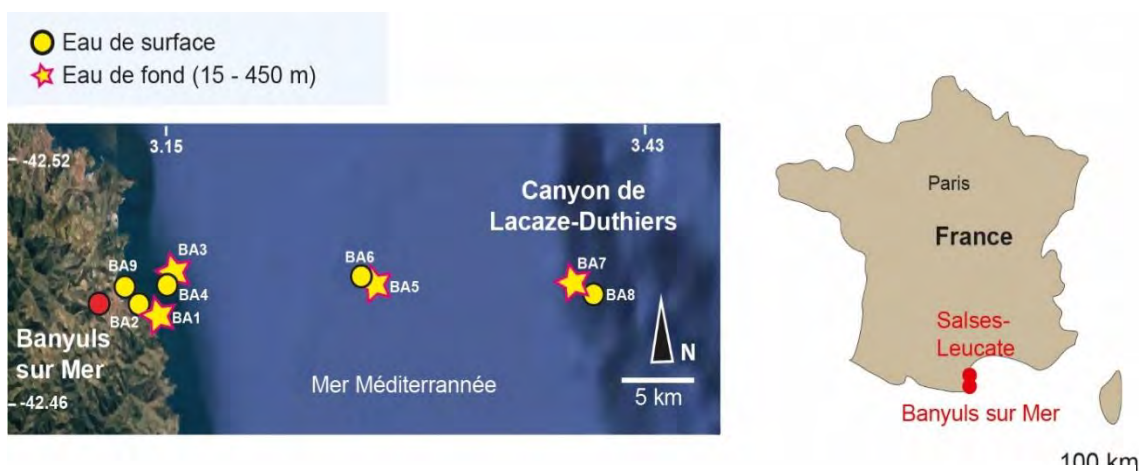


Figure 9 Localisation de la côte de Banyuls-sur-Mer, ainsi que la localisations et caractéristiques des différents échantillons d'eau prélevés au cours du transect entre Banyuls-sur-Mer et le Canyon de Lacaze-Duthier.

La côte de Banyuls-sur-Mer (BSM) est située à l'extrême Est des reliefs pyrénéens (Massif des Albères) où la lithologie du substrat est dominée par des roches continentales métamorphiques d'âge Cambrien (Fig. 9; Got and Stanley, 1974). La côte est influencée par un climat méditerranéen avec des précipitations autour de 575 mm.an^{-1} et ne présente aucun apport important en eau douce, sauf lors d'événements pluviométriques exceptionnels la rivière Baillaury se forme sur la côte. Il s'agit d'un fleuve côtier dont le débit à l'embouchure est nul en période estivale mais qui se réactive lors de pluies intenses. Cette côte est soumise à une marée de faible amplitude ($\sim 0,40 \text{ m}$). Un transect Est-Ouest de 25 km de long a été réalisé en mer jusqu'au Canyon de Lacaze-Duthier (LD) afin de collecter les eaux de surface et de fond (c'est-à-dire jusqu'à 450 m de profondeur dans le canyon). Le canyon de LD est l'un des nombreux canyons du golfe du Lion (Gori et al., 2013), avec une profondeur minimale de 125 m dans sa partie la plus proximale et pouvant aller jusqu'à une profondeur de 600 m dans sa partie la plus distale. Le Canyon de LD est caractérisé par un fort courant de fond qui remobilise les sédiments créant une haute charge sédimentaire en suspension. Ces événements résultent de phénomènes liés à des flux gravitaires saisonniers, telles que des coulées turbides (Gori et al.,

2013). La salinité et la température sont régulièrement mesurées dans le cadre du projet SOLA (Station marine de Banyuls). La salinité en surface varie légèrement entre 37 ‰ et 39 ‰ pour se stabiliser aux environs de 38‰ à 450 m de fond.

d.2 Stratégie d'échantillonnage

Cette campagne en mer a été réalisée en mai 2018 à bord du Néréis II (photo 2) appartenant à la flotte océanographique française. Ce transect a eu pour but d'analyser la composition chimique et isotopique en Sr de l'eau d'une côte ouverte, sans décharge d'eau douce apparente, et ce jusqu'à 450 m de profondeur dans le canyon de Lacaze-Duthier. De plus,



Photo 2 : Le Néréis II appartenant à la flotte océanographique française.

ce dernier était un endroit très important à échantillonner dans la mesure où, à l'intérieur de ces structures, des bouleversements gravitaires, telles que les coulées turbides, se produisent très fréquemment. Ces événements remobilisent les sédiments de fond et par conséquent l'eau de porosité. Il était donc intéressant de vérifier si cette remobilisation avait une incidence sur la composition chimique mais aussi isotopique de l'eau de ce canyon. En parallèle de l'échantillonnage de l'eau, des coquilles et des sédiments ont été dragués jusqu'à 450 m (Tableau 5 ; Fig. 9).

<i>Localisation</i>	<i>Type d'eau échantillonnée</i>	<i>Profondeur (m)</i>	<i>Numéros échantillons (Fig. 9)</i>	<i>Numéros échantillons coquilles</i>	<i>Espèces</i>
<i>Transect entre Banyuls-sur-Mer et le canyon de Lacaze Duthier</i>	Eau de mer	22	B1	B1	Fragments de bivalves
	Eau de mer	40	B3	B2	<i>Turitella communis</i>
	Eau de mer	140	B5	B3	Fragments de MCS
	Eau de mer	450	B7	B4	Fragments de MCS

Tableau 5 Ce tableau fait l'inventaire des coquilles prélevées au cours du transect entre Banyuls-sur-Mer et le canyon de Lacaze-Duthiers, en relation avec l'eau environnante dans laquelle elles vivent (voir Fig. 9).

II. Le temps de résidence du Sr : des sources et des puits de strontium mal connus ?

Le postulat de l'homogénéité repose sur le fait que le temps de résidence du Sr est supérieur au temps de brassage océanique, mais ce temps de résidence n'a pas été recalculé depuis 1999 alors que les sources et les puits sont de mieux en mieux connus et quantifiés depuis ces 40 dernières années (chapitre 1, I. 2-6) (De Villiers, 1999; Krabbenhöft et al., 2010; Peucker-Ehrenbrink et al., 2010; Jones et al., 2012, 2014; Pearce et al., 2015; Peucker-Ehrenbrink and Fiske, 2019). C'est pourquoi dans le chapitre 5 un travail de compilation des sources de Sr à l'océan sera effectué, afin de pouvoir recalculer le temps de résidence du Sr à l'échelle globale.

En plus de cette réflexion sur le temps de résidence à l'échelle globale, les différentes anomalies de la composition isotopique en Sr des eaux côtières questionnent sur des temps de résidence et/ou de brassage océanique qui varieraient selon les bassins océaniques. En effet, certains bassins kilométriques et plurikilométriques semblent être quelque peu isolés de la

circulation océanique globale. Cette isolation plus ou moins importante, que l'on peut observer à l'échelle d'un lagon, d'une lagune ou encore d'une mer semi-fermée, aurait-elle une influence sur le temps de résidence du Sr à l'échelle de ces bassins kilométriques et plurikilométriques et sur la composition isotopique en Sr de l'eau de mer et des MCS de ces environnements côtiers ? Cette interrogation est d'autant plus importante que certaines mers semi-fermées du passés (e.g. le domaine téthysien et par la suite domaine méditerranéen) ont été l'objet de l'étude de la signature isotopique en Sr de carbonates marins (biologique ou abiotique) pour des reconstitutions paléoenvironnementales et chemostratigraphiques (Mutterlose et al., 2014; Huck et al., 2011).

Dans le chapitre 6, du recul sera pris sur le calcul du temps de résidence, car il peut être calculé de différentes façons : soit en se basant sur les flux entrants soit en se basant sur les flux sortants (Bart, 1952). Il existe un déséquilibre entre le Sr qui est stocké par la sédimentation carbonatée et le Sr qui est amené à l'océan par les rivières, les eaux souterraines etc... De fait, la réévaluation globale du temps de résidence calculé à partir des flux entrants dans le chapitre 5 pourra être discutée dans le chapitre 6, mais cette fois ci sur la base des flux sortants qui a l'avantage d'être quantifiable, contrairement aux flux entrants, au cours des temps géologiques (la sédimentation carbonatée). Le temps de résidence actuelle sera donc confronté à une réévaluation du temps de résidence du Sr au cours des temps géologiques. Cette réévaluation sera ensuite comparée aux autres études qui avaient déjà réévaluées le temps de résidence du Sr au cours du temps.

Planche photos 1:

Ostreidae, *Crossostrea gigas*



5 cm



Ostreidae, *Crossostrea gigas*



5 cm



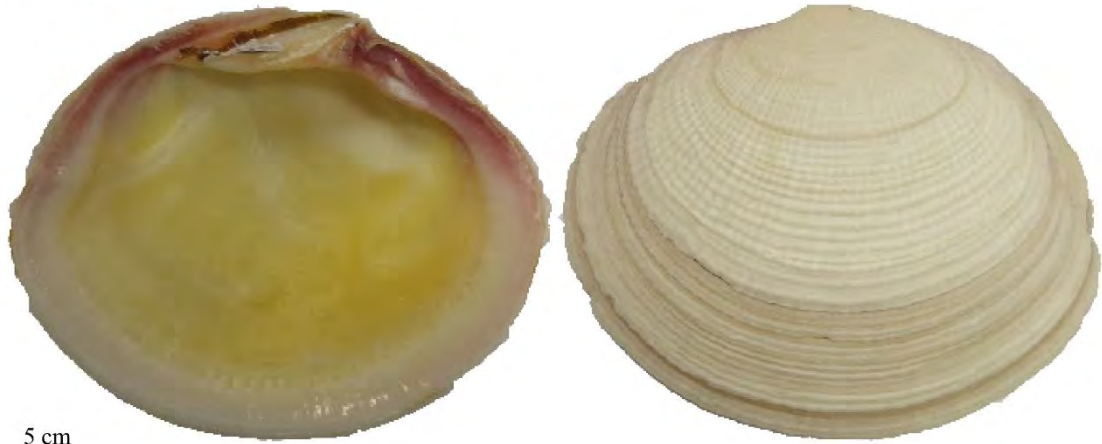
Tridacna, *Tridacna maxima*



5 cm

Planche Photos 2:

Lucinidae, *Codakia tigerina*



Pteriidae, *Isognomon Isognomon*



Arcidae, *Anadara antiquata*



Planche photos 3:

Pteridae, *Pinctada margaritifera*



5 cm



Ostreidae, *Crassostrea angulata*



5 cm



Lambis, *Lambis*



5 cm



Planche Photos 4:

Mytilidae, *Modiolus galloprovincialis*



5 cm



Gryphaeidae, *Pycnodonte*



5 cm



Solenidae, *Solen marginatus*



5 cm

Veneridae, *Venerupis decussata*



5 cm

Planche photo 5:

Mytilidae, *Bathymodiolus azoricus*



5 cm



Veneroidae, *Codakia*



5 cm



Planche photo 6:

Ostreidae, *Tiostrea chilensis*



5 cm



Mytilidae, *Mytilus trassilis*



5 cm



Pteridae, *Isognomon legumen*



5 cm



Planche photo 7

Ostreidae, *Crassostrea gigas*



5 cm



Ostreidae, *Crassostrea gigas*



5 cm



Nautilidae, *Nautilus macromphalus*



5 cm



Planche Photo 8:

Cardidae, *Vesticardium elongatum*



5 cm



Ostreidae, *Saccostrea af. cuculata*



5 cm



Mytilidae, *Modiolus auriculatus*

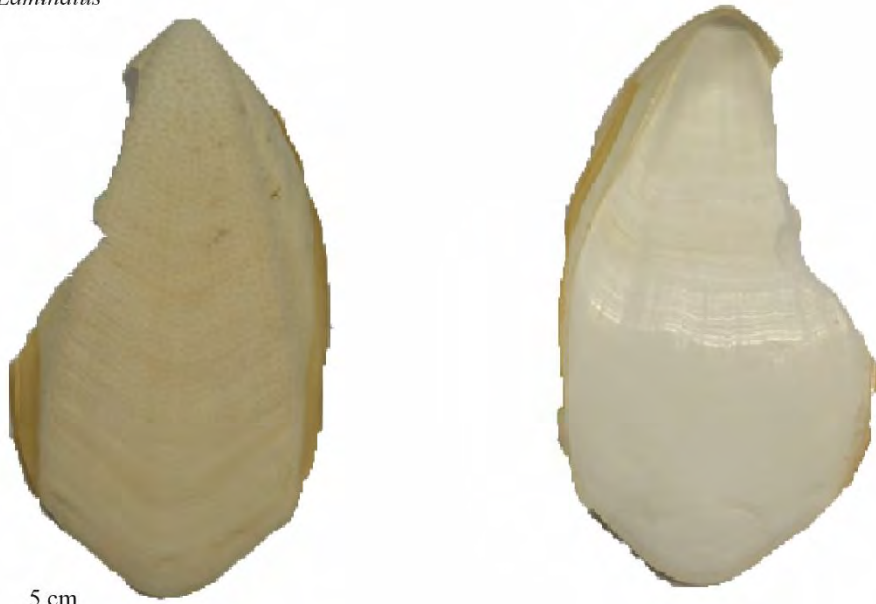


5 cm



Planche photo 9 :

Sepia, *Laminatus*



5 cm

Chamidae, *Chama asperella*



5 cm

Bibliographie :

- Andersson, P.S., Wasserburg, G.J., and Ingri, J., 1992, The sources and transport of Sr and Nd isotopes in the Baltic Sea: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 113, p. 459–472, doi: 10.1016/0012-821X(92)90124-E.
- Andréfouët, S., Van Wynsberge, S., Gaertner-Mazouni, N., Menkes, C., Gilbert, A., and Remoissenet, G., 2013, Climate variability and massive mortalities challenge giant clam conservation and management efforts in French Polynesia atolls: *Biological Conservation*, v. 160, p. 190–199, doi: 10.1016/j.biocon.2013.01.017.
- Andréfouët, S., Ardhuin, F., Queffeuilou, P., and Le Gendre, R., 2012, Island shadow effects and the wave climate of the Western Tuamotu Archipelago (French Polynesia) inferred from altimetry and numerical model data: *Marine Pollution Bulletin*, v. 65, p. 415–424, doi: 10.1016/j.marpolbul.2012.05.042.
- Andréfouët, S., Pagès, J., and Tartinville, B., 2001, Water renewal time for classification of atoll lagoons in the Tuamotu Archipelago (French Polynesia): *Coral Reefs*, v. 20, p. 399–408, doi: 10.1007/s00338-001-0190-9.
- Arnaud, P., and Raimbault, R., 1969, The Salses-Leucate pond. Its principal physiochemical characteristics and their variations (in 1955-1956 and from 1960-1968): *Rev. Trav. Inst. Peches. Mar.* 23 : 355-44.
- Aunay, B., Strat, P. le, and Duvail, C., 2003, Méthode d'analyse géologique sur la karstification des Corbières orientales et influence des évènements néogènes (tortonno-messiniens): *Hydrology of the Mediterranean and semiarid Regions*, p. 124–129, http://iahs.info/redbooks/a278/iahs_278_124.pdf.
- Ballouche, A., and Carruesco, C., 1986, Evolution holocène d'un écosystème lagunaire : la lagune de Oualidia (Maroc atlantique): *Revue de géologie dynamique et de géographie physique*, v. 27, p. 113–118.
- Bart, T.E., 1952, Water service fixture:
- Bejannin, S., van Beek, P., Stieglitz, T., Souhaut, M., and Tamborski, J., 2017, Combining airborne thermal infrared images and radium isotopes to study submarine groundwater discharge along the French Mediterranean coastline: *Journal of Hydrology: Regional Studies*, v. 13, p. 72–90, doi: 10.1016/j.ejrh.2017.08.001.
- Bouchaou, L., Warner, N.R., Tagma, T., Hssaisoune, M., and Vengosh, A., 2017, The origin of geothermal waters in Morocco: Multiple isotope tracers for delineating sources of water-rock

- interactions: *Applied Geochemistry*, v. 84, p. 244–253, doi: 10.1016/j.apgeochem.2017.07.004.
- Clanzig, S., 1987, Inventaire des invertébrés d'une lagune méditerranéenne des côtes de France, biocénoses et confinement: l'étang de Salses-Leucate (Roussillon).
- Cochran, J.K., Landman, N.H., Turekian, K.K., Michard, A., and Schrag, D.P., 2003, Paleooceanography of the Late Cretaceous (Maastrichtian) Western Interior Seaway of North America: Evidence from Sr and O isotopes: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 191, p. 45–64, doi: 10.1016/S0031-0182(02)00642-9.
- De Villiers, S. De, 1999, Seawater strontium and Sr/Ca variability in the Atlantic and Pacific oceans: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 171, p. 623–634.
- Dürr, H.H., Laruelle, G.G., van Kempen, C.M., Slomp, C.P., Meybeck, M., and Middelkoop, H., 2011, Worldwide typology of nearshore coastal systems: defining the estuarine filter of river inputs to the oceans: *estuaries and coasts*, v. 34, p. 441–458, doi: 10.1007/s12237-011-9381-y.
- Eidvin, T., Vinzenz, C., Dybkjær, K., Skovbjerg, E., and Piasecki, S., 2014, Discrepancy between Sr isotope and biostratigraphic datings of the upper middle and upper Miocene successions (Eastern North Sea): *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 411, p. 267–280, doi: 10.1016/j.palaeo.2014.07.005.
- Fadili, A., Mehdi, K., Riss, J., Najib, S., Makan, A., and Boutayab, K., 2015, Evaluation of groundwater mineralization processes and seawater intrusion extension in the coastal aquifer of Oualidia, Morocco: hydrochemical and geophysical approach: *Arabian Journal of Geosciences*, v. 8, p. 8567–8582, doi: 10.1007/s12517-015-1808-5.
- Fakir, Y., El Mernissi, M., Kreuser, T., and Berjami, B., 2002, Natural tracer approach to characterize groundwater in the coastal Sahel of Oualidia (Morocco): *Environmental Geology*, v. 43, p. 197–202, doi: 10.1007/s00254-002-0644-6.
- Gilbert, A., Andréfouët, S., Yan, L., and Remoissenet, G., 2006, The giant clam *Tridacna maxima* communities of three French Polynesia islands: comparison of their population sizes and structures at early stages of their exploitation: *ICES Journal of Marine Science*, v. 63, p. 1573–1589, doi: 10.1016/j.icesjms.2006.07.001.
- Gori, A., Orejas, C., Madurell, T., Bramanti, L., Martins, M., Quintanilla, E., Marti-Puig, P., Lo Iacono, C., Puig, P., Requena, S., Greenacre, M., and Gili, J.M., 2013, Bathymetrical distribution and size structure of cold-water coral populations in the Cap de Creus and Lacaze-Duthiers canyons (northwestern Mediterranean): *Biogeosciences*, v. 10, p. 2049–2060, doi: 10.5194/bg-10-2049-2013.
- Got, H., and Stanley, D.J., 1974, Sedimentation in two Catalonian canyons, northwestern

Mediterranean: Marine Geology, v. 16, p. 91.

- Hilmi, K., Makaoui, A., Ettahiri, O., Idrissi, M., Larissi, J., Abdellaoui, B., El Ouehabi, Z., and Obri, A., 2017, Fonctionnement Hydrodynamique De La Lagune De Oualidia (Maroc) Avant L'Amenagement De La Souille.: International Journal of Advanced Research, v. 5, p. 2015–2027, doi: 10.21474/ijar01/4937.
- Hilmi, K., Orbi, A., and Lakhdar Idrissi, J., 2009, Hydrodynamisme de la lagune de Oualidia (Maroc) durant l 'été et l 'automne 2005: Bulletin de l'Institut Scientifique, Rabat, section Sciences de la Terre, p. 29–34.
- Huck, S., Heimhofer, U., Rameil, N., Bodin, S., and Immenhauser, A., 2011, Strontium and carbon-isotope chronostratigraphy of Barremian-Aptian shoal-water carbonates: Northern Tethyan platform drowning predates OAE 1a: Earth and Planetary Science Letters, doi: 10.1016/j.epsl.2011.02.031.
- Israelson, C., and Buchardt, B., 1999, Strontium and oxygen isotopic composition of East Greenland rivers and surface waters: Implication for palaeoenvironmental interpretation: Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 153, p. 93–104, doi: 10.1016/S0031-0182(99)00068-1.
- Jones, M.T., Gislason, S.R., Burton, K.W., Pearce, C.R., Mavromatis, V., Pogge von Strandmann, P.A.E., and Oelkers, E.H., 2014, Quantifying the impact of riverine particulate dissolution in seawater on ocean chemistry: Earth and Planetary Science Letters, v. 395, p. 91–100, doi: 10.1016/j.epsl.2014.03.039.
- Jones, M.T., Pearce, C.R., Jeandel, C., Gislason, S.R., Eiriksdottir, E.S., Mavromatis, V., and Oelkers, E.H., 2012, Riverine particulate material dissolution as a significant flux of strontium to the oceans: Earth and Planetary Science Letters, v. 355–356, p. 51–59, doi: 10.1016/J.EPSL.2012.08.040.
- K. Kaid Rassou, Y. Fakir, M. Bahir, K. Zouari, M. Marah, J.P.M., 2005, Apport des analyses isotopiques à la compréhension du fonctionnement des aquifères cotiers du bassin hydrologiques de la lagune d'Oualidia (Ocean Atlantique marocain): Comuniceções Geológicas, p. 129–142.
- El Khalidi, K., Bendahhou, Z., and Aajjane, A., 2011, Evolution récente de la morphologie de delta de flot et son effet sur la dynamique hydro-sédimentaire de la lagune de Oualidia (Côte Atlantique, Maroc): Approche par photographie aérienne.: Estudos do Quaternario, v. 7, p. 73–78.
- Krabbenhöft, A., Eisenhauer, A., Böhm, F., Vollstaedt, H., Fietzke, J., Liebetrau, V., Augustin, N., Peucker-Ehrenbrink, B., Müller, M.N., Horn, C., Hansen, B.T., Nolte, N., and Wallmann, K., 2010, Constraining the marine strontium budget with natural strontium isotope fractionations ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^*$, $\delta^{88}/^{86}\text{Sr}$) of carbonates, hydrothermal solutions and river waters: Geochimica et

- Cosmochimica Acta, v. 74, p. 4097–4109, doi: 10.1016/j.gca.2010.04.009.
- Ladagnous, H., and Le Bec, C., 1997, Direction de l'environnement et de l'aménagement du littoral: la lagune de Salses-Leucate. BRGM report.
- Milliman, J.D., and Farnsworth, K.L., 2013, River discharge to the coastal ocean: a global synthesis: Cambridge University Press.
- Mutterlose, J., Bodin, S., and Fähnrich, L., 2014, Strontium-isotope stratigraphy of the Early Cretaceous (Valanginian-Barremian): Implications for Boreal-Tethys correlation and paleoclimate: Cretaceous Research, doi: 10.1016/j.cretres.2014.03.027.
- Pearce, C.R., Parkinson, I.J., Gaillardet, J., Charlier, B.L.A., Mokadem, F., and Burton, K.W., 2015, Reassessing the stable ($\delta^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) and radiogenic ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) strontium isotopic composition of marine inputs: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 157, p. 125–146, doi: 10.1016/J.GCA.2015.02.029.
- Peucker-Ehrenbrink, B., and Fiske, G.J., 2019, A continental perspective of the seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ record: A review: Chemical Geology, v. 510, p. 140–165, doi: 10.1016/J.CHEMGEO.2019.01.017.
- Peucker-Ehrenbrink, B., Miller, M.W., Arsouze, T., and Jeandel, C., 2010, Continental bedrock and riverine fluxes of strontium and neodymium isotopes to the oceans: Geochemistry, Geophysics, Geosystems, v. 11, p. 1–22, doi: 10.1029/2009GC002869.
- Pirazzoli, P.A., 1998, Sur la vitesse des variations du niveau de la mer, in Annales de Géographie, p. 220–232.
- Reinhardt, E.G., Stanley, D.J., and Patterson, R.T., 1998, Strontium isotopic-paleontological method as a high-resolution paleosalinity tool for lagoonal environments: Geology, v. 26, p. 1003–1006, doi: 10.1130/0091-7613(1998)026<1003:SIPMAA>2.3.CO;2.
- Rharbi, N., Ramdani, M., Berraho, A., and Idrissi, J.L., 2001, Caractéristiques hydrologiques et écologiques de la lagune de Oualidia : milieu paralique de la côte atlantique marocaine: Marine life, v. 11, p. 3–9.
- Rougerie, F., 1994, Nature et fonctionnement des atolls des Tuamotu (Polynésie Française): Oceanologica Acta, v. 18, p. 61–78.
- Rougerie, F., Ricard, M., Mazaury, E., Des, D., and Iagonalres, E., 1984, Dynamique et échanges lagon-océan modèle de circulation interne à travers le socle corallien.:
- Stieglitz, T.C., van Beek, P., Souhaut, M., and Cook, P.G., 2013, Karstic groundwater discharge and seawater recirculation through sediments in shallow coastal Mediterranean lagoons, determined

from water, salt and radon budgets: *Scientific Reports*, v. 8, p. 73–84, doi: 10.1016/j.marchem.2013.05.005.

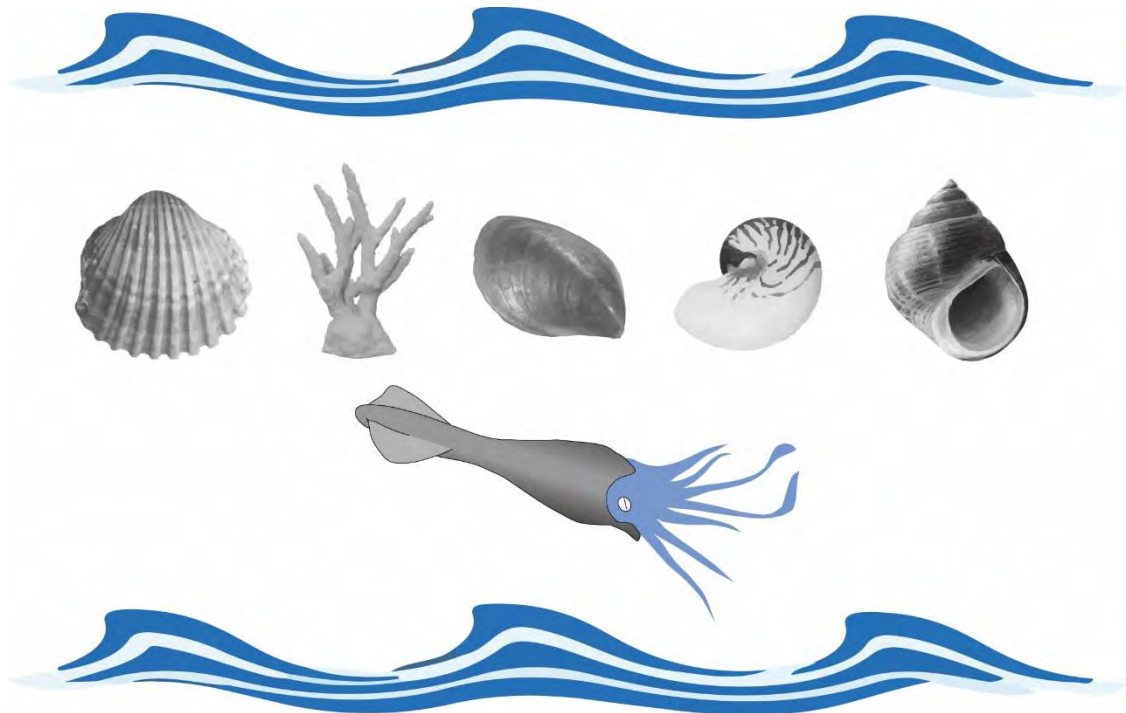
Tartinville, B., Deleersnijder, E., and Rancher, J., 1997, The water residence time in the Mururoa atoll lagoon: Sensitivity analysis of a three-dimensional model: *Coral Reefs*, v. 16, p. 193–203, doi: 10.1007/s003380050074.

Widerlund, A., and Andersson, P.S., 2006, Strontium isotopic composition of modern and Holocene mollusc shells as a palaeosalinity indicator for the Baltic Sea: *Chemical Geology*, v. 232, p. 54–66, doi: 10.1016/j.chemgeo.2006.02.010.

Wierzbowski, H., Anczkiewicz, R., Bazarnik, J., and Pawlak, J., 2012, Strontium isotope variations in Middle Jurassic (Late Bajocian–Callovia) seawater: Implications for Earth's tectonic activity and marine environments: *Chemical Geology*, v. 334, p. 171–181, doi: 10.1016/J.CHEMGEO.2012.10.019.

Chapitre 3

Matériel et Méthodes



Sommaire :

CHAPITRE 3	109
MATERIELS ET METHODES	109
I. ACQUISITION ET IDENTIFICATION DES MCS	111
II. METHODES ANALYTIQUES	112
1. <i>Préparations des échantillons</i>	<i>112</i>
a. Prélèvement des coquilles	112
b. Prélèvement à l'intérieur de crochet de <i>Crassostrea gigas</i>	113
c. Prélèvement de l'eau	114
2. <i>Mesure du rapport isotopique du strontium</i>	<i>116</i>
a. Extraction du Sr des MCS et de l'eau	117
b. Mesure du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	118
c. Fiabilité des mesures isotopiques	119
3. <i>Analyse ICP-OES et chromatographie ionique</i>	<i>120</i>
a. Analyse ICPOES	120
b. Chromatographie ionique	121
4. <i>Identification minéralogique</i>	<i>122</i>
III. COMPILATIONS ET INTEGRATION DU MATERIEL D'ETUDE A L'ECHELLE GLOBALE	125
1. <i>Compilations</i>	<i>125</i>
2. <i>Traitement statistiques</i>	<i>127</i>

Table de Figures :

Figure 1 Protocole d'extraction du crochet d'une valve gauche (vue interne) de la coquille (photo Thibault Cardone).	109
Figure 2 Schéma du protocole de séparation du Sr sur colonne.	109
Figure 3 Coefficient de correction appliqué sur les ions chlorures, bromures et sulfates illustré par les courbes de calibration donné par le Dionex ICS 2000 au cours de l'analyse.	109
Figure 4 Exemple d'un diffractogramme de DRX obtenu pour la poudre de l'échantillon LEU 1 (cf. Chapitre 2, Tableau 1).....	109
Figure 5 Typologie côtière appliquée à la compilation (Chapitre 2, tableau 1 ; Annexes, Table DR1) d'après Dürr et al. (2011).	109

I. Acquisition et identification des MCS

Ce travail de thèse a permis d'analyser les éléments majeurs et traces (Sr, Ca, Fe, Mn, Ba) ainsi que la composition isotopique en Sr de 79 coquilles de mollusques et autres organismes à tests carbonatés actuels. L'échantillonnage est composé de 4 céphalopodes, d'oolithes, d'un polyplacophore, de 3 gastéropodes, de chlorophycées et de 70 bivalves. Les coquilles ont été prélevées vivantes où alors directement sur les plages. Afin de s'assurer que les coquilles prélevées sur la plage n'avaient pas plusieurs centaines voire plusieurs milliers d'années, ce sont les coquilles qui présentaient des tests colorés et un périostracum intacte qui ont été choisies. En effet, la couleur des coquilles est un indicateur temporel qui permet de discriminer si les organismes sont actuels ou alors fossiles. Les caractéristiques taxinomiques des squelettes carbonatés d'organismes marins (MCS), de la classe au nom de l'espèce, ont été identifiées grâce à WORMS¹ (World Register of Marine Species). Les caractéristiques écologiques ont été définies par observation morphologique de l'organisme pour certains bivalves. En effet, la forme du sinus palléal nous indique si le bivalve est épibenthique où alors endobenthique. Les environnements de vie des organismes et leurs écologies ont aussi été déterminés par le mémoire de Stanley. (1970) et le site internet "paleobiobd"². L'identification minéralogique des échantillons a été effectuée par méthode de diffraction a rayon X (DRX ; voir partie II. 4, Annexes).

Ce travail de thèse présente des analyses chimiques mais aussi dans un grand travail de compilation de 240 compositions isotopiques en Sr de squelettes carbonatés d'organismes marins (MCS) (Annexe Table DR1, "MCS Dataset"). Les données acquises au cours de cette thèse ont été intégrées dans la compilation. L'ensemble des caractéristiques environnementales,

¹<http://www.marinespecies.org/>

²<https://paleobiobd.org/navigator/>

écologiques et minéralogiques n'était pas forcément indiqué dans les publications. De la même façon que pour les coquilles de mollusque de cette étude, l'écologie a été déterminée par Stanley. (1970) et le site internet "paleobiobd". Les caractéristiques taxinomiques ont pu être déterminées par WORMS. Les études de Taylor. (1969), (1973) et Taylor and Reid. (1990) ont permis d'identifier la minéralogie de l'ensemble des MCS de cette compilation.

II. Méthodes analytiques

1. *Préparations des échantillons*

a. *Prélèvement des coquilles*

Chacun des échantillons de MCS a été préalablement nettoyé dans un bain d'acide acétique (99 %) afin d'enlever le periostracum, car la fine pellicule organique la plus externe de la coquille était contact direct avec l'environnement extérieur (Fig. 1 (1)). Cette précaution permet de s'assurer que les prélèvements effectués sur les MCS ne seront pas contaminés par des impuretés piégées dans ce dernier. Les coquilles de bivalves ont dans un premier temps été

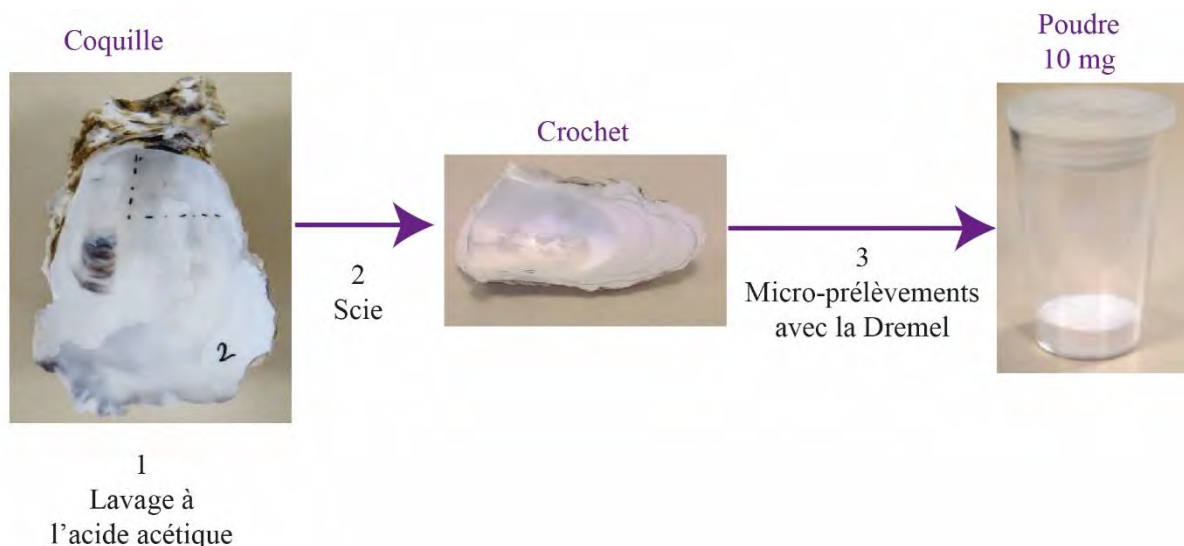


Figure 1 Protocole d'extraction du crochet d'une valve gauche (vue interne) de la coquille (photo Thibault Cardone).

sciées dans la longueur, en passant par le milieu du crochet (Fig. 1 (2)). Ensuite, des micro-

prélèvements ont été effectués avec une Dremel munie de têtes diamantées, d'un diamètre de 250/300 μm le long du crochet, car cette partie de l'organisme recense l'intégralité des couches carbonatées synthétisées au cours de sa vie. Les micro-prélèvements ont été effectués jusqu'à prélever 10 mg de poudre (Fig. 1 (3)). Les fraises ont été rincées à l'acide acétique (99 %) entre chaque échantillon. Néanmoins, l'ensemble des coquilles de bivalves échantillonnées n'avait pas assez de matière au sein de leurs crochets. C'est pourquoi l'intégralité de la coquille (référéncée comme « bulk », Annexe table DR1, "MCS dataset") a été broyée dans un mortier en agate. Concernant d'autres genres d'MCS tels que les céphalopodes différentes parties de l'organisme ont été prélevées et broyées dans un mortier en agate. Le Tableau 1 du Chapitre 2 indique les parties échantillonnées de tous les MCS de cette étude.

b. Prélèvement à l'intérieur de crochet de *Crassostrea gigas*

Pour deux coquilles d'huitre de type *Crassostrea gigas* de la lagune de Oualidia au Maroc, des prélèvements ont été réalisés à l'intérieur même du crochet. Une huitre est monominérale, elle synthétise un test seulement calcitique, mais à l'intérieur de la coquille plusieurs structures microcristallines s'alternent (fig. 2). L'habitus cristallin d'une huitre est composé de calcite crayeuse et de calcite foliée (fig. 2, Lartaud et al., 2010). L'objectif a été de faire des micro-prélèvements de ces 2 types de minéralogies et de les observer au microscope

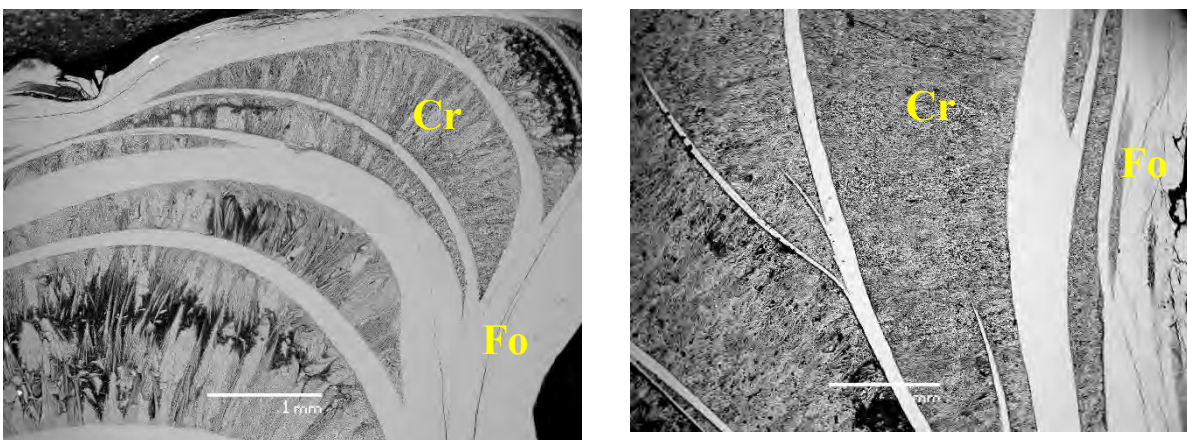


Figure 2 Image MEB du crochet d'une coquille d'huitre de la lagune de Oualidia (x 25), avec Fo et Cr correspondant respectivement à la calcite foliée et crayeuse.

électronique à balayage (MEB). Les micro-prélèvements à l'intérieur de ces coquilles ont

également été prélevés avec une Dremel munie de têtes diamantées, d'un diamètre de 250/300 μm le long du crochet. Ces micro-prélèvements vont par la suite permettre de comparer la composition isotopique en Sr de ces deux types de microstructures.

c. Prélèvement de l'eau

Au cours des différentes campagnes de terrains, l'eau a été prélevée dans des bouteilles en plastique de 1 L, préalablement lavées en salle blanche (Photo 1). Celles-ci ont été lavées 3 fois à l'eau milliQ, puis 3 fois à l'HCL 1N bi-distillé, et pour finir rincées 3 fois à l'eau milliQ. L'eau prélevée dans ces bouteilles a été filtrée *in situ* à l'aide d'une seringue en plastique stérile et de filtres Millipore 251 de 0,2 μm . De fait, tous les échantillons d'eau ne contiennent aucune microparticule organique et inorganique, car ces dernières peuvent modifier la composition en éléments chimiques et en isotopie du Sr au cours des procédures analytiques. Les échantillons



Photo 1 : Prélèvement de l'eau de la résurgence de Font Estramar, près de la lagune de Salses-Leucates, France.

d'eau ont ensuite été stockés dans une chambre froide à 4 °C en attendant les analyses complémentaires et isotopiques.

2. *Mesure du rapport isotopique du strontium*

a. *Extraction du Sr des MCS et de l'eau*

Pour isoler le Sr de la matrice des MCS et de l'eau, l'ensemble des étapes du protocole décrit ci-dessous s'est déroulé dans la salle blanche du GET de l'Université de Toulouse III, Paul Sabatier. Pour les MCS, 10 mg de poudre sont préalablement pesés en salle blanche via une balance d'analyse "Mettler-Toledo MS 205 Du" de précision 0,01 mg. Les 10 mg sont ensuite disposés dans des savilex en teflon propres. Concernant les échantillons d'eau de mer et d'eau douce, 1 ml d'eau est prélevé directement dans les bouteilles en plastique propres utilisées lors de l'échantillonnage. Le prélèvement est ensuite disposé dans des savilex en téflon propre (voir protocole de lavage des savilex ci-dessous).

Protocole de lavage des savilex (1) :

- (1) L'intérieur des savilex doit être nettoyé à l'acétone technique avec un papier "kimtech" propre, puis rincés 3 fois avec l'eau MilliQ.
- (2) Les savilex sont ensuite plongés dans un bain d'extran à 5% dans un bécher en pirex ou en téflon pendant 12 h à 120°C
- (3) Afin d'enlever l'extran, les savilex sont rincer 3 fois à l'eau MiliQ
- (4) Les savilex sont ensuite rempli au ¼ du savilex avec une solution d'eau régale (1/3 HNO₃ et 2/3 HCL) et ensuite chauffés à 120 °C pendant 12 H.
- (4) Pour finir, les savilex sont rincés 3 fois à l'eau MiliQ, puis rempli avec de l'eau MiliQ et mis à chauffer pendant 12H sur plaque chauffante 120 °C.

Une fois les 10 mg de poudre disposés dans les savilex, le matériel carbonaté est dissous avec 1ml d'HNO₃ 1N bi-distillé puis disposé 12 H sur une plaque chauffante à 120 °C. Fréquemment, la dissolution n'est pas totale en raison de la présence de certains résidus de matière organique, d'oxydes, ou de silicates. Les échantillons sont donc centrifugés afin de séparer la solution du matériel en suspension. Ensuite, le surnageant est reversé dans les savilex et les échantillons sont évaporés 12H sur une plaque chauffante à 70 °C. Pour finir, le résidu

séché est remobilisé dans du HNO₃ 2N bi-distillé. Les échantillons d'eau sont quant à eux évaporés sur une plaque chauffante puis le résidu est remobilisé dans une solution d'HNO₃ 2N bi-distillé. Le Sr est ensuite isolé de la matrice (eau + MCS) par élution par voie chimique en utilisant des colonnes contenant une résine Eichrom Sr-Spec, échangeuse d'ions et spécifique à la séparation du Sr. La séparation du Sr des différents échantillons suit le protocole (2) d'élution suivant et la figure 3:

Préparation de la résine Sr-Spec pour l'extraction du Sr :

- (1) 150 µl de résine Sr-Spec est déposé dans chaque colonne

La résine doit être lavée avant le placement de l'échantillon, le lavage suit les étapes suivantes :

- (2) Lavage des colonnes avec 1 mL de HCl 6N
- (3) Lavage des colonnes à deux reprises avec 2 mL de HNO₃ 0,05N

La résine doit ensuite être conditionnée à la même molarité que l'échantillon remobilisé dans du HNO₃ 2N :

- (4) Conditionnement des colonnes à deux reprises avec 0,5 mL de HNO₃ 2 N, car la résine doit avoir la même molarité que l'échantillon lors de son dépôt.
- (5) dépôt de 0,5 mL d'échantillon

La résine est ensuite éluee par des acides aux molarités différentes afin de séparer les éléments chimiques les uns après les autres:

- (6) Elution des colonnes à deux reprises avec 0,2 mL de HNO₃ 2 N
- (7) Elution des colonnes à deux reprises avec 0,25 mL de HNO₃ 7 N
- (8) Elution des colonnes avec 1 mL HNO₃ 7N
- (9) Elution des colonnes à 3 reprises avec 0,1 mL de HNO₃ 2 N

Récupération du Sr :

- (10) Placer un bécher propre pour récupérer le Sr
- (11) élution à deux reprises avec 0,25 mL de HNO₃ 0,05 N
- (12) Récupération du Sr : Elution avec 0,5 mL HNO₃ 0,05 N

La solution de récupération du Sr est ensuite évaporée sur une plaque chauffante à 70 °C (fig. 3). Le résidu sera par la suite analysé par spectrométrie de masse à source solide pour les rapports isotopiques du Sr.

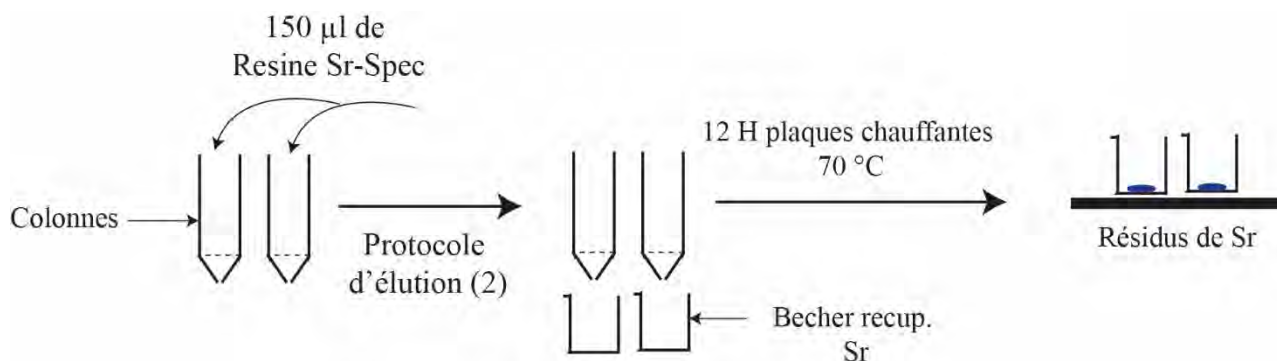


Figure 3 Schéma du protocole de séparation du Sr sur colonne.

b. Mesure du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Une fois que le Sr est séparé des échantillons, les rapports entre le ^{87}Sr et le ^{86}Sr peuvent être mesurés par le spectromètre de masse à ionisation thermique (TIMS) Thermo Triton Plus au laboratoire GET de l'université de Toulouse III, Paul Sabatier (Photo 2). Pour ce faire, les échantillons sont dans un premier temps remobilisés via une solution de mélange d'acide chlorhydrique et phosphorique (1/6 HPO_4 0.02 N, 5/6 de HCl 1N). Une fois le Sr remobilisé, 1 µl de solution est prélevé et disposé sur des filaments de tungstène, sur lequel est préalablement disposé un activateur d'oxyde de tantale. Les échantillons ainsi que le standard international NBS 987 sont déposés sur le barillet et insérés dans le TIMS. Le Sr présent sur les filaments de tungstène est ionisé et séparé en fonction de la masse avec un secteur magnétique. Les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ont été définis comme la moyenne de 150 mesures d'intensités ioniques. Ce mode de collecte multiple est accompagné par une correction du fractionnement de masse. Cette correction est effectuée sur le rapport stable du $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ d'une valeur de 0,1184. D'autre part, la valeur donnée par le TIMS est une valeur de mesure qui n'est pas corrigée. Des déviations de mesures sont observées entre les machines. Pour pallier à ces déviations et surtout pour pouvoir comparer les résultats isotopiques

donnés par le TIMS avec la communauté scientifique, les résultats obtenus sont ajustés à la valeur certifiée du standard NBS 987 = 0,710250.



Photo 2: TIMS Thermo Triton Plus du laboratoire GET (Université de Toulouse III, Paul Sabatier).

c. Fiabilité des mesures isotopiques

L'ensemble des mesures isotopiques effectuées sur les échantillons est donc réajusté à la valeur certifiée du standard international NBS 987. Sur l'ensemble des séries, l'erreur à 2σ de mesure du standard est de 14.97 ppm ($n = 80$). Pour tester la fiabilité des mesures isotopiques sur l'eau des standards internationaux d'eau de mer ont été analysés : le NASS-6 et le IAPSO donne respectivement des valeurs de standard de 0,709172 ($n=2$; ± 5 ppm) et 0,709171 ± 4 ppm ($n=2$). Les valeurs attendues des standards IAPSO et NASS-6 étaient 0.709168 et 0.709179 respectivement (e.g. Neymark et al., 2014; Krabbenhöft et al., 2009). Le standard international d'eau douce Super 5 donne une valeur de 0,714836 ± 4 ppm ($n = 1$). Pour la fiabilité sur les mesures de MCS, le standard international JcT-1 (coquille de *Tridacna gigas*) donne une valeur de 0.709162 ± 5 ppm ($n=2$), la valeur attendu pour ce standard était de 0.709150 (Weber et al., 2018). Par ailleurs, en plus de l'erreur (2σ) sur la reproductibilité des standards, la reproductibilité de certains échantillons et

de standards choisis aléatoirement entre et au sein d'une même série de séparation du Sr ont été mesurée via des dupliquas et tripliquas d'échantillons (Tableau 1 et 2).

Standards	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Normalisés	Erreur (2σ) ppm	Ecart maximal entre les reliquats ppm
IAPSO (inter)	0,709203	0,7091714	4	9
IAPSO (inter)	0,709216	0,7091830	4	9
IAPSO (inter)	0,709207	0,7091740	4	9
NASS 66 (intra)	0,709208	0,7091764	5	8.4
NASS 66 (intra)	0,709201	0,7091680	5	8.4

Tableau 1 Présente l'écart maximum de la mesure du rapport isotopique des répliques des standards IAPSO et NASS-6 entre les série (inter) et à l'intérieur d'une même série (intra)

Echantillons	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Normalized $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Erreur (2σ) ppm	Ecart maximum entre les répliques ppm
Leu9 (intra)	0,708433	0,7084014	4	0.4
Leu9 (intra)	0,708434	0,708401	4	0.4
Leu4 surf (inter)	0,709187	0,7091554	4	9.4
Leu4 surf (inter)	0,709179	0,709146	4	9.4
Leu2 surf plage (inter)	0,709202	0,709202	4	34
Leu2 surf plage (inter)	0,709201	0,709168	4	34
OU13 (inter)	0,709208	0,709175	4	22
OU 13 (inter)	0,709197	0,709197	4	22
Ma 2 (inter)	0,708924	0,708938	4	23
Ma 2 (inter)	0,708947	0,708961	4	23

Tableau 2 Reproductibilité inter et intra série effectué sur des échantillons choisis de façon aléatoire.

Les tableaux 1 et 2 montrent un écart maximum entre 2 répliques de 34 ppm. La reproductibilité des échantillons et des standards entre et au sein des séries analysées témoigne de la fiabilité des mesures isotopiques de l'ensemble de cette thèse.

3. Analyse ICP-OES et chromatographie ionique

a. Analyse ICPOES

Les concentrations des éléments majeurs et traces (Mg, Ca, Sr, Fe et Mn) ont été quantifiées sur les échantillons de MCS qui présentaient le plus de matière. Les échantillons ont été dissous en salle blanche avec du HNO₃ 2N puis dilués 100 fois pour déterminer la concentration en Ca et Mg et 10 fois pour les concentrations en Sr, Fe et Mn. Les éléments majeurs (Ca, Na, K et Mg) et les éléments traces (Sr, Li) ont également été mesurés sur les échantillons d'eau de mer et d'eau douce. Pour quantifier les éléments majeurs, l'eau de mer a été diluée 100 fois. A l'inverse, la mesure des éléments traces a été effectuée directement sur les solutions pures. Les différentes concentrations en solution pure et en solution diluée 100 ou 30 fois ont été mesurées via l'ICP-OES Ultima Expert-Horiba. Cet appareil offre une précision analytique supérieure à 2%. Les concentrations ont ensuite été corrigées par rapport au blanc et ensuite ajustées aux facteurs de dilutions correspondants. Les différents paramètres de réglage et les caractéristiques du plasma de l'ICP-OES lors des analyses de l'ensemble des échantillons sont exposés ci-dessous (Tableau 3):

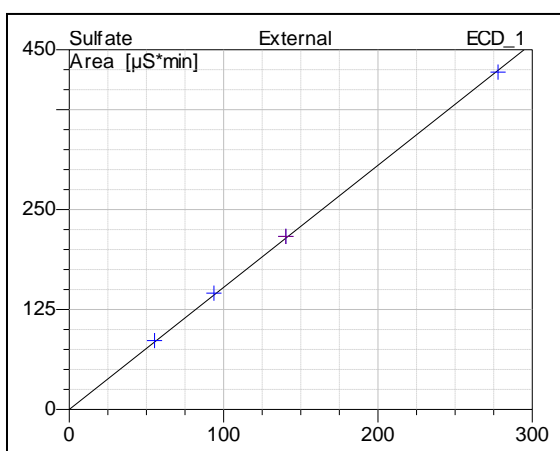
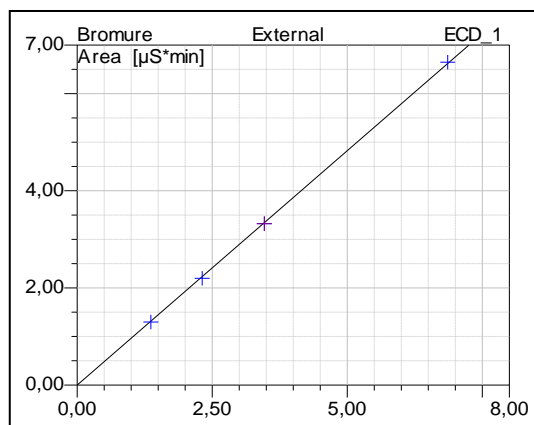
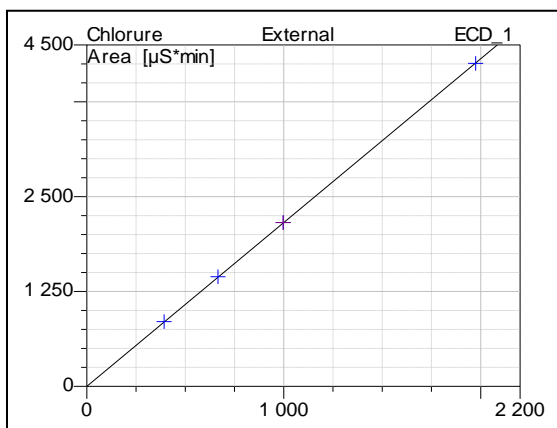
<i>Paramètres du plasma</i>	<i>Réglages</i>
<i>Puissance</i>	1200 V
<i>Vitesse de pompe</i>	20 s
<i>Débit de gaz plasmagène</i>	PL1
<i>Débit de gaz de gainage</i>	G1
<i>Débit de gaz auxiliaire</i>	0
<i>Temps de stabilisation</i>	15 s
<i>Débit de nébulisation</i>	0,87
<i>Puissance de nébulisation</i>	9,97 bar

<i>Paramètres de la méthode</i>	<i>Réglages</i>
<i>Mode d'analyse</i>	Normal
<i>Temps de rinçage</i>	Fixe de 120 s
<i>Vitesse de pompe en rinçage</i>	Vitesse rapide
<i>Temps de transfert</i>	50 s
<i>Temps de stabilisation</i>	20 s
<i>Vitesse de pompe en transfert</i>	Vitesse rapide
<i>Stopper la pompe durant l'analyse</i>	Non

Tableau 3 Récapitulatif des paramètres de réglages de l'ICPO-OES.

b. Chromatographie ionique

La concentration des anions (Cl, SO₄ et Br) des échantillons d'eau de mer et d'eau douce a été déterminée par chromatographie ionique sur le Dionex ICS 2000. La chromatographie ionique est un procédé qui permet la séparation des ions au sein d'une phase mobile généralement aqueuse. La séparation est effectuée sur des colonnes échangeuses d'ion et la détection des différents anions s'effectue par conductimétrie. Pour l'analyse, les échantillons ont été dilués 25 fois. Les résultats ont été corrigés selon la déviation au standard calculée (drift) et également calibrés par les facteurs de dilution associés à chaque échantillon. La précision analytique des mesures, c'est-à-dire le coefficient de correction associé aux concentrations en Cl, SO₄ et Br des standards IAPSO et NASS 6, est inférieur à 1%. Les rapports de calibration de la mesure du Dionex ICS 2000 sur le standard IAPSO sont exposés ci-dessous pour le chlorure (A), le Bromure (B) et les sulfates (C) (fig. 4). Ces rapports sont essentiels car ils permettent de s'assurer de la fiabilité de l'outil de mesure et donc de la fiabilité des résultats obtenus.



<i>Eléments</i>	<i>Coefficients de corrections</i>
<i>Chlorure</i>	100 %
<i>Bromure</i>	99.999
<i>Sulfates</i>	99.998

Figure 4 Coefficient de correction appliqué sur les ions chlorures, bromures et sulfates illustré par les courbes de calibration donné par le Dionex ICS 2000 au cours de l'analyse.

4. Identification minéralogique

La minéralogie des MCS est variable. Ils peuvent soit être mixtes (aragonite + calcite), ou alors mono-minéralogique (aragonitique ou calcitique). Il est intéressant de regarder la minéralogie des organismes car la concentration en Sr varie en fonction de celle-ci. Les MCS qui présentaient une quantité suffisante de matière ont donc été analysés via la méthode de diffraction des rayons X (DRX) sur poudre, afin de connaître les phases minéralogiques qui les composent. La DRX est une méthode très largement utilisée en géosciences pour identifier les phases minérales présentes au sein d'un échantillon de roche. Les poudres non orientées des tests carbonatés des MCS ont été analysées sur la DRX BRUKER D2 PHASER. Les analyses ont été réalisées sur une gamme de 0 à 80° avec un pas angulaire de 0.02° et un temps

d'acquisition de 0.5 secondes par pas angulaire mesuré en "théta/2théta". Le résultat proposé par une analyse DRX est un diffractogramme, représentant les positions angulaires des pics de diffractions des plans cristallographiques de chaque espèce minéralogique présente (en intensité relative). Chaque minéral a une signature au diffractogramme qui lui est propre et qui est la

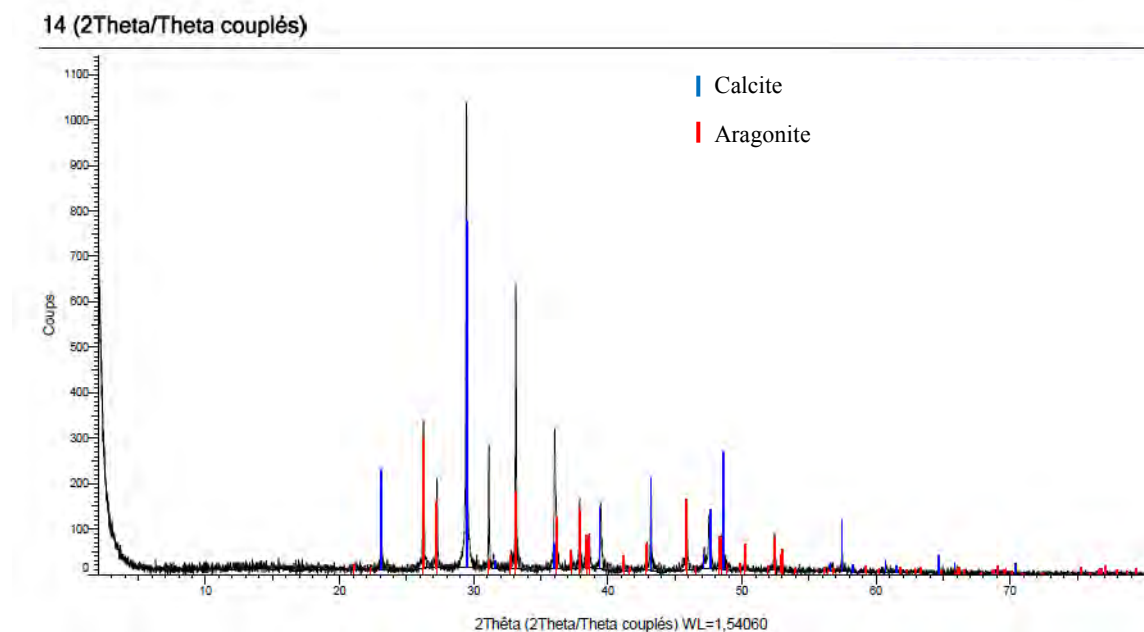


Figure 5 Exemple d'un diffractogramme de DRX obtenu pour la poudre de l'échantillon LEU 1 (cf. Chapitre 2, Tableau 1).

conséquence de son agencement cristallographique. Par conséquent, cette technique nous permettra facilement d'identifier les phases minéralogiques présentes dans les MCS. La figure 5 montre un exemple de spectre obtenu pour l'analyse de l'échantillon LEU 1. Cet échantillon présente des raies caractéristiques des phases minérales de la calcite et de l'aragonite (Tableau 4).

Minéral	2 θ	Minéral	2 θ
Calcite	23,022	Aragonite	26,213
Calcite	29,406	Aragonite	27,216
Calcite	39,402	Aragonite	33,128

Tableau 4 Exemple de raies caractéristiques de la calcite et de l'aragonite en théta/2théta

III. Compilations et intégration du matériel d'étude à l'échelle globale

1. *Compilations*

Cette thèse s'appuie sur plusieurs bases de données. En effet, 240 rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de MCS actuels exclusivement marins ont été répertoriés dans sept publications qui s'étendent sur un intervalle de temps d'une vingtaine d'années. L'ensemble des valeurs a été normalisé par rapport au standard international NBS 987 = 0,71050. Cette normalisation par rapport au même standard permet la comparaison des valeurs de la littérature avec les valeurs mesurées de cette thèse (Annexe Table DR1 "MCS dataset"). D'autre part, la base de données a été alimentée par les caractéristiques taxinomiques, environnementales, écologiques et minéralogiques de chaque MCS qui composent la base de données. Néanmoins, la détermination des environnements de vie est assez difficile car selon les communautés scientifiques, les environnements ne sont pas distingués de la même manière. C'est pourquoi, les environnements de vie de chaque MCS ont été également normalisés grâce aux travaux de Dürr et al. (2011), qui présentent un aperçu global des différents types de côtes et de leurs caractéristiques

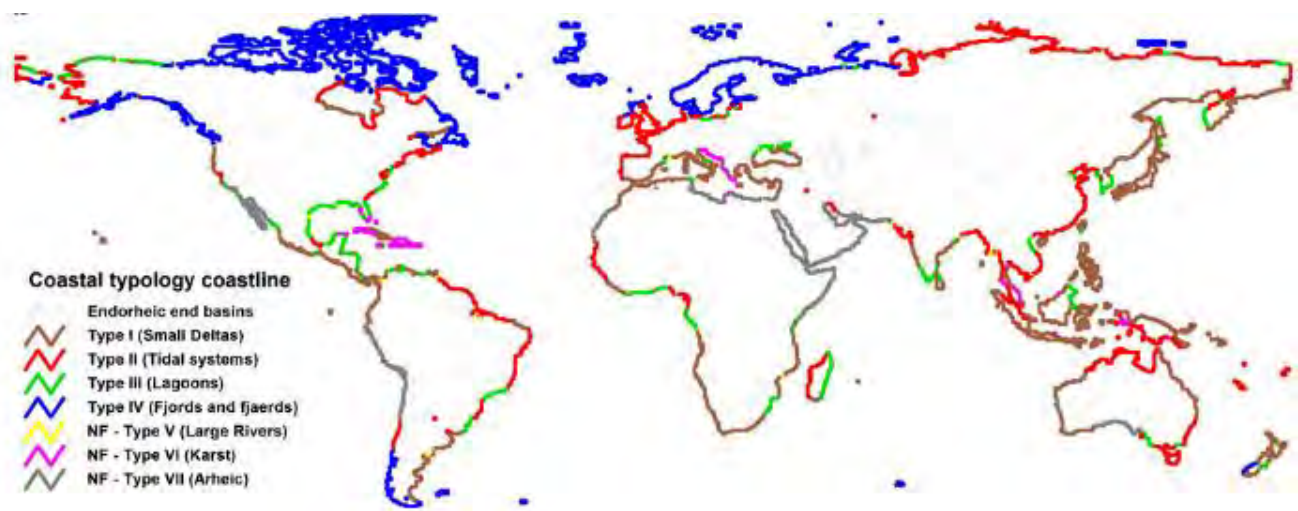


Figure 6 Typologie côtière appliquée à la compilation (Chapitre 2, tableau 1 ; Annexes, Table DR1) d'après Dürr et al. (2011).

géomorphologiques (fig. 6). Les côtes ont donc été définies selon 6 grands types d'environnements illustrés dans la figure 6: les lagons, les océan ouverts, les petits deltas et les systèmes karstiques, les côtes ouvertes dominées par les vagues et les vents, les fjords et les bassins endoréiques.

Bien que les isotopes du Sr soient très utilisés (voir chapitre 1) aucune compilation de la composition isotopique en Sr de l'océan, des eaux côtières, des eaux de rivières et des eaux souterraines n'a jamais été réalisée. De fait, afin de contraindre au mieux les flux de Sr et leurs influences sur la composition isotopique en Sr, 236 et 513 signatures isotopiques en Sr ont été répertoriées pour les eaux souterraines et les eaux de rivières, respectivement. Pour agrémenter cette compilation sur les signatures des eaux continentales, le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 240 eaux côtières et de 86 eaux océaniques oligotrophiques à travers le monde a été compilé (Annexe Table DR1 "Water Dataset"). De la même manière, l'ensemble des mesures a été normalisé par rapport au standard international NBS 987 = 0,710250. Cette compilation de grande ampleur concerne 31 publications scientifiques étendues sur un intervalle de temps d'une trentaine d'années.

D'autre part, pour contraindre l'influence continentale sur les lagunes de Salses-Leucate et la lagune de Oualidia les caractéristiques géochimiques et isotopiques ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) des eaux souterraines du karst du Massif de corbières et du karst du Sahel côtier de la lagune de Oualidia ont également été compilés (Annexe Table DR3 "Groundwaters"). Les signatures isotopiques en Sr ont également été normalisées par rapport au NBS 987 = 0,710250. Cette compilation concerne en tout 202 caractéristiques géochimiques et isotopiques des eaux souterraines du Sahel côtier de la lagune de Oualidia et du Massif des corbières, cette compilation sera ensuite comparée aux caractéristiques géochimiques et isotopiques de l'eau et des MCS de la lagune de Oualidia et de Salses-Leucate.

2. *Traitement statistiques*

Cette thèse rassemble un grand nombre de données issues de nouvelles analyses et de la littérature. De façon générale, la compréhension d'un set de données nécessite l'utilisation de tests statistiques lorsque l'on veut répondre de façon robuste à certaines problématiques. Des tests statistiques de comparaisons de médianes et de variances des catégories étudiées sont les principaux tests utilisés dans cette étude. Par exemple, la composition isotopique en Sr a été comparée entre les différents organismes, leur écologie, leur environnement et leur taxinomie. Pour pouvoir comparer ces différentes variables quantitatives et qualitatives, il est nécessaire de tester la normalité de la distribution car celle-ci détermine le choix des tests ultérieurs de comparaisons. La normalité a été testée statistiquement avec le test de normalité de Shapiro-Wilk. Dans l'hypothèse d'une distribution non-normale au sein de chaque groupe, le test de Kruskal-Wallis implémenté d'une correction de Bonferroni a été utilisée dans l'optique de comparer les médianes de plusieurs groupes (>2) simultanément. Ce résultat est ensuite affiné grâce au test de Mann-Whitney qui compare les médianes des différents groupes deux à deux. Pour finir, les variances des distributions des différentes variables sont comparées entre elles grâce à un test de Fisher avec permutation Monte Carlo de façon à montrer si certains groupes montrent plus de variabilité isotopique que d'autres. Ce test augmente la significativité du test de Fisher car il permet de vérifier que les valeurs d'une variable sont le résultat d'un processus aléatoire. Si cette hypothèse est rejetée, alors la p-value donnée par le test de Fisher est considérée comme significative.

Bibliographie:

- Dürr, H.H., Laruelle, G.G., van Kempen, C.M., Slomp, C.P., Meybeck, M., and Middelkoop, H., 2011, Worldwide Typology of Nearshore Coastal Systems: Defining the Estuarine Filter of River Inputs to the Oceans: *Estuaries and Coasts*, v. 34, p. 441–458, doi: 10.1007/s12237-011-9381-y.
- Krabbenhöft, A., Fietzke, J., Eisenhauer, A., Liebetrau, V., Böhm, F., and Vollstaedt, H., 2009, Determination of radiogenic and stable strontium isotope ratios ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$; $\delta^{88/86}\text{Sr}$) by thermal ionization mass spectrometry applying an $^{87}\text{Sr}/^{84}\text{Sr}$ double spike: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 24, p. 1267–1271, doi: 10.1039/b906292k.
- Lartaud, F., de Rafelis, M., Ropert, M., Emmanuel, L., Geairon, P., and Renard, M., 2010, Mn labelling of living oysters: Artificial and natural cathodoluminescence analyses as a tool for age and growth rate determination of *C. gigas* (Thunberg, 1793) shells: *Aquaculture*, v. 300, p. 206–217, doi: 10.1016/J.AQUACULTURE.2009.12.018.
- Neymark, L.A., Premo, W.R., Mel'Nikov, N.N., and Emsbo, P., 2014, Precise determination of $\delta^{88}\text{Sr}$ in rocks, minerals, and waters by double-spike TIMS: A powerful tool in the study of geological, hydrological and biological processes: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 29, p. 65–75, doi: 10.1039/c3ja50310k.
- Stanley, S.M., 1970, Relation of shell form to life habits of the Bivalvia (Mollusca): *Geological Society of America*, v. 125.
- Taylor, J.D., 1969, The shell structure and mineralogy of the Bivalvia. Introduction. Nuculacea-Trigonacea: *Bull. Br. Mus. Nat. Hist.(Zool.)*, v. 3, p. 1–125.
- Taylor, J.D., 1973, The shell structure and mineralogy of the Bivalvia II: Lucinacea-Clavagellacea, conclusions.: *Bull. Brit. Mus. Nat. Hist., Zool.*, v. 22, p. 255–294.
- Taylor, J.D., and Reid, D.G., 1990, Shell microstructure and mineralogy of the Littorinidae: ecological and evolutionary significance, *in* *Progress in Littorinid and Muricid Biology*, Springer, p. 199–215.
- Weber, M., Lugli, F., Jochum, K.P., Cipriani, A., and Scholz, D., 2018, Calcium Carbonate and Phosphate Reference Materials for Monitoring Bulk and Microanalytical Determination of Sr Isotopes: *Geostandards and Geoanalytical Research*, v. 42, p. 77–89, doi: 10.1111/ggr.12191.

Chapitre 4

La signature isotopique en Sr des MCS actuels : implications chimiostratigraphiques

Sommaire :

CHAPITRE 4	129
LA SIGNATURE ISOTOPIQUE EN SR DES MCS ACTUELS : IMPLICATIONS CHIMIOSTRATIGRAPHIQUES	129
I. INTRODUCTION	138
II. MATERIAL AND METHODS	139
III. RESULTS	140
IV. DISCUSSION	140
1. <i>Homogeneity versus heterogeneity of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values</i>	140
2. <i>Biologic and environmental biases</i>	144
3. <i>Chronostratigraphic Implications</i>	147
V. RÉSULTATS SUPPLÉMENTAIRES ET DISCUSSION	149
1. <i>Influence de la minéralogie sur le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des MCS</i>	149
2. <i>Biais géographique</i>	153
VI. CONCLUSION GENERALE	157

Tables des figures :

Figure 1 A: Box-and-whisker plots and mean (X) and median (M) of compiled $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ data for river water, coastal groundwater (CGW), shelf water, and oligotrophic oceanic water (OOW). Boxes delimit the first and third quartiles (Q), and whiskers end at largest data point with value <1.5 times interquartile range (IQR) from each box side. Outliers are represented by dots. B: Measured marine carbonate skeleton $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values compared to range of OOW values (internal precision measurement on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios was reported as error bars; $3-23 \times 10^{-6}$, $2\sigma\text{D}$). Moroccan CGW data are from Vinson et al. (2013)..... 130

Figure 2 Worldwide distribution of marine carbonate skeleton (MCS) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values (new and published), with corresponding Miocene, Pliocene, and Quaternary (Quat.) ages calibrated to Phanerozoic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curve of Veizer et al. (1999). Box-and-whisker plots show compiled $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ data for oligotrophic oceanic water (OOW) and marine carbonate skeletons (MSC) without outliers. 130

Figure 3 Comparison of marine carbonate skeleton (MCS) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values according to taxonomy, ecology, and life environments of taxa. Box-and-whiskers plots are defined for each subcategory as in Figure 1. Outliers are represented by dots, and bold values correspond to the median. 130

Figure 4 Phanerozoic seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations (white line) and corresponding time calibration accuracy (blue) calculated from data of Veizer et al. (1999) smoothed with Gaussian filter (Prokoph et al., 2013). Data are adjusted to strontium carbonate NIST standard reference NBS 987 value of 0.710250. Numbers and arrows represent published isotopic shifts between past oligotrophic oceanic water (OOW) and fossil marine carbonate skeletons (MCSs) likely related to river water (RW) and coastal groundwater (CGW) influences: 1—Wierzbowski et al. (2012); 2—Cochran et al. (2003); 3—Eidvin et al. (2014). Cam—Cambrian; Ord—Ordovician; Sil—Silurian; Devo—Devonian; Carbo—Carboniferous; Perm—Permian; Pg—Paleogene; Ng—Neogene..... 130

Figure 5 Box-plots qui représentent la composition isotopique en Sr des MCS en fonction de leur minéralogie, avec ‘‘M’’ qui représente la médiane, ‘‘n’’ le nombre d’individus et OOW qui signifie océan oligotrophe. 130

Figure 6 Image MEB (x25) du crochet de *Crassostrea gigas* OU4 (Table 1, Chapitre 2) 130

Figure 7 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des différentes microstructures foliées, crayeuse et du muscle adducteur de l’huître *Crassostrea gigas* de la lagune de Oualidia (Maroc). 130

Figure 8 Représentation de la composition isotopique des MCS et oolithes en fonction de la latitude..... 130

Figure 9 Evolution de la composition isotopique du mélange entre des rivières qui lessivent de socles précambriens et des sédiments phanérozoïques appartenant aux bassins versants qui bordent la mer Baltique. Les compositions isotopiques et la concentration en Sr des rivières et des eaux côtières sont d’après Widerlund & Andersson, (2006) et les valeurs correspondant à l’eau océanique sont d’après Meredith et al. (2017)..... 130

L'article sera accompagné d'une introduction détaillée et d'un abstract en français. Il sera également accompagné de résultats supplémentaires et d'une conclusion générale en français.

Introduction générale :

La composition isotopique en Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) de l'océan est homogène à l'échelle globale, car le temps de résidence du Sr, de l'ordre de 2 Ma, est supérieur au temps de brassage océanique de 1600 ans (Mokadem et al., 2015). La reconstruction de la composition isotopique en Sr de l'océan global ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,709178$) au cours des temps géologiques est possible grâce à l'analyse de la composition isotopique en Sr des tests carbonatés des organismes marins (MCS) (Burke et al., 1982; Prokoph et al., 2008; Veizer et al., 1999, Mokadem et al., 2015). Cette reconstruction se base sur le consensus que les MCS précipitent leurs tests carbonatés à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer environnante (Mokadem et al., 2015). Par conséquent, le signal isotopique en Sr des MCS est considéré à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer environnante, donc représentatif du signal de l'eau océanique qui est homogène à l'échelle globale (Kuznetsov et al., 2012). Ce consensus peut paraître surprenant puisque les MCS vivent majoritairement en milieux côtiers influencés par des apports continentaux provenant des rivières et/ou des résurgences sous-marines, qui affichent des signatures isotopiques en Sr très différentes comparées à celles de l'eau océanique (Beck et al., 2013; Krabbenhöft et al., 2010; Milliman and Farnsworth, 2013; Peucker-Ehrenbrink et al., 2010; Peucker-Ehrenbrink and Fiske, 2019; Trezzi et al., 2017).

En effet, ce consensus est potentiellement remis en cause par quelques anomalies du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ enregistrées dans des MCS actuels, mais également dans des MCS fossiles, dont les signatures isotopiques dévient du signal de l'eau de mer de l'époque. Par exemple, Cochran et al. (2002) montrent que des coquilles de mollusques bien préservées (sans aucune évidence optique ou géochimique d'effets diagénétiques) du Crétacé du bassin du Western Interior présentent des signatures isotopiques plus radiogéniques que la composition isotopique

en Sr considérée pour l'océan à cette période. L'étude de Wierzbowski et al. (2012) montre également des signatures isotopiques en Sr différentes entre la composition isotopique en Sr entre des bélemnites et des ammonites au sein de mêmes niveaux datés du Jurassique moyen (i.e., Bajocien supérieur à Callovien). Les ammonites montrent systématiquement des valeurs plus radiogéniques que les bélemnites qui sont considérées comme plus fiables que les ammonites pour les reconstructions de la composition isotopique de l'eau de mer au Jurassique, car les ammonites sont en aragonites donc plus sensibles aux processus diagénétiques que les bélemnites qui sont en calcites donc plus résistantes. Ces deux études interprètent les déviations de la composition isotopique des MCS fossiles comme la conséquence d'apport d'eau douce par les rivières qui perturberait la composition isotopique de l'eau mer côtière. Par ailleurs, ces déviations sont également observées dans l'actuel. L'étude de Widerlund & Andersson (2006) montre que des gastéropodes de la mer Baltique affichent des signatures très radiogéniques, pouvant aller jusqu'à 0,710483. Ces déviations de grande ampleur de l'ordre de 1311 ppm comparé à la composition isotopique en Sr de l'eau de mer observées à la fois sur des MCS fossiles et modernes, interprétées comme la conséquence de décharges d'eau douce provenant des rivières, interrogent donc sur le consensus d'une composition isotopique en Sr des MCS systématiquement fidèle à celle de l'océan global.

Les environnements côtiers qui constituent l'environnement de vie des MCS représentent une interface de transfert entre un océan oligotrophique (sans apports continentaux ; OOW) et la surface continentale émergée. En effet, il a été montré que certains environnements côtiers, malgré des conditions euhalines normales (35 ‰) peuvent présenter des fluctuations de la composition isotopique en Sr. Ces fluctuations sont là aussi interprétées par Huang et al. (2011) comme étant induites par des apports d'eau douce par les rivières et les eaux souterraines. De plus, les processus de dissolution de matières particulières amenées par les rivières appelés 'boundary exchange' peuvent entraîner un relargage de Sr dans l'eau de

mer côtière (Jones et al., 2012). Ces apports de matières particulaires montrant actuellement des taux de dissolution qui sont variables dans le temps (pouvant atteindre plusieurs mois) peuvent modifier la composition isotopique en Sr des eaux côtières. Ces processus de ‘‘boundary exchange’’ sont très peu étudiés et quantifiés, mais Jones et al. (2012) ont montré que ces apports de matières particulaires sont une composante très importante du cycle du Sr à l’échelle globale. Ce processus, bien que très peu étudié, peut influencer localement la composition des eaux côtières de l’ensemble des côtes érodées par des rivières.

Au vu de tous ces éléments qui perturbent la composition isotopique en Sr de MCS actuels et fossiles considérés comme exclusivement marins, il s’agira dans un premier temps de vérifier si les MCS enregistrent bel et bien un signal global homogène et fidèle à la valeur de référence (0,7091778) ou alors un signal d’eau de mer très local influencé par des apports continentaux (e.g. eaux de rivières, eaux souterraines et dissolution de matière particulaire). Pour ce faire le rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ a été mesuré sur 62 coquilles de mollusques marins. Ces coquilles de mollusques ont été choisies car elles sont des organismes marins spatialement très répandus qui présentent des caractéristiques écologiques, environnementales et minéralogiques très variées similaires aux caractéristiques des MCS fossiles utilisés par les paléoenvironmentalistes et les chimiostratigraphes. Les résultats seront ensuite inclus dans une compilation spatialement très large qui recense les compositions isotopiques en Sr publiées de 312 MCS modernes. Cette étude à l’échelle mondiale permettra d’étudier la distribution spatiale de la signature isotopique en Sr des MCS actuels à travers le monde. Elle permettra également de déterminer les caractéristiques taxinomiques, environnementales et écologiques les plus représentatives de la composition isotopique en Sr de l’océan global.

D’autre part, cette étude basée dans l’actuel permet de s’affranchir des biais diagénétiques et des biais d’interprétations paléoenvironmentales par une détermination rigoureuse avec toujours la même dénomination du type de côte des différents environnements

de vie des MCS. Ceci permet une interprétation solide sans biais interprétatifs liés aux appellations variées des différents types de côte par les différentes communautés scientifiques présentes en géosciences.

Cette étude proposera également une réévaluation de la composition isotopique de l'eau de mer. La gamme de variabilité de la composition isotopique en Sr des MCS et de l'eau de mer permettront de tester la fiabilité des résolutions temporelles concernant les datations chimiostratigraphiques établies via la courbe Prokoph et al. (2008). Ce chapitre s'articule autour de résultats, d'interprétations et de discussions valorisées dans la revue *Geology*. Cette publication sera agrémentée par des résultats supplémentaires et une conclusion générale à la fin de ce chapitre.

Résumé :

La reconstruction de la variabilité temporelle du rapport isotopique en strontium de l'eau de mer ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) à partir des organismes carbonatés marins (MCS) repose sur l'hypothèse que la composition isotopique du Sr de l'océan est homogène à l'échelle mondiale. Cependant, les tests carbonatés fossiles proviennent principalement des domaines côtiers dont le budget en Sr est reconnu pour être très sensible aux flux de Sr continentaux. Leur fiabilité en tant qu'outils chiostratigraphiques peut donc être remise en question, notamment parce qu'aucune évaluation formelle des biais biologiques et environnementaux n'a été réalisée à l'échelle mondiale. Nous fournissons ici les nouvelles valeurs du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de MCS actuels qui présentent des caractéristiques environnementales, écologiques et taxinomiques très différentes. Ces caractéristiques et leur influence sur la composition isotopique en Sr sera évalué statistiquement en regard aux compilations précises du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de MCS actuels, des eaux océaniques, des eaux de rivières et des eaux souterraines. Cette étude montre que la plupart des valeurs MCS $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ se situent dans l'intervalle de variation de l'eau océanique ($0,709172 \pm 23$). Néanmoins d'autres MCS, sur 30% des localités étudiées, peuvent présenter des déviations légères et considérables par rapport à la signature $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau de mer actuelle ($\pm 250 \times 10^{-6}$). Ces anomalies concernent principalement les bivalves et les gastéropodes, ou plus généralement les organismes épibenthiques et eurytopiques, issus de domaines côtiers restreints, à faible salinité ou soumis à des apports continentaux très importants (fjords, lagons, bassins endoréiques). Au-delà des influences classiques des eaux de rivières, les rejets d'eaux souterraines sous-marines peuvent conduire à une signature isotopique en Sr moins radiogénique des MCS. Ces diminutions de la composition isotopique en Sr peuvent se produire dans des lagunes aux conditions euhalines (par exemple, la lagune d'Oualidia, Maroc). Tous les biais considérés nécessitent une certaine prudence dans la datation relative, car nous calculons que la moitié des valeurs de la courbe phanérozoïque $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ne peut pas fournir une précision d'étalonnage temporel supérieure à ± 3 Ma. Les calibrations temporelles effectuées via les isotopes du Sr sont souvent d'une plus faible résolution que 3 Ma.

Sr isotope ratios of modern carbonate shells: Good and bad news for chemostratigraphy

S. El Meknassi^{1,*}, G. Dera¹, T. Cardone¹, M. De Rafélis¹, C. Brahm², and V. Chavagnac¹

¹Géosciences Environnement Toulouse (GET), Université de Toulouse, CNRS, IRD, UPS, F-31400 Toulouse, France

²Université de la Polynésie Française, UMR 241 EIO, Faa'a - Tahiti, French Polynesia

Abstract

The reconstruction of past variations in seawater strontium isotope ratios ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) from marine carbonate skeletons (MCSs) is based on the assumption that the Sr isotope composition of oceans is homogeneous worldwide. However, fossil materials are mainly from shelf domains whose modern Sr budget is known to be very sensitive to continental Sr fluxes. Their reliability as chemostratigraphic tools or weathering proxies may thus be questioned, especially because no formal appraisal of biological and environmental biases has been done on a global scale. Here, we provide new modern MCS $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values from various marine environments that we analyze statistically in regards to extensive compilations of MCS and water data. We show that most MCS $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values fall within the range of those of modern oceanic waters (0.709172 ± 23). Others, concerning ~30% of studied localities, may display slight to considerable offsets compared to the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature of modern seawater ($\pm 250 \times 10^{-6}$). These patterns mainly concern bivalves and gastropods, or more generally epibenthic and eurytopic organisms, from coastal domains with water mass restriction, low salinity, or strong continental supplies (fjords, lagoons, endorheic basins). Beyond classical fluvial freshwater influences, submarine groundwater discharges may lead to a less radiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature of MCSs even in lagoons with euhaline conditions (e.g., Oualidia lagoon, Morocco). All biases considered, this calls for caution in relative dating, as we calculate that half the values of the Phanerozoic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curve cannot provide time calibration accuracy better than ± 3 m.y., which is necessary to discriminate the shorter stages.

I. Introduction

The seawater Sr isotope ratio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) recorded by marine carbonate skeletons (MCSs) is widely used for dating marine sedimentary series lacking suitable biostratigraphic markers (McArthur et al., 2012). This approach relies on the assumption that in spite of heterogeneous continental and hydrothermal Sr fluxes in space and time, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of world's oceans is homogeneous because the residence time of Sr in the ocean (~ 2.5 m.y.) is longer than the global ocean mixing duration (Mokadem et al., 2015). As MCSs do not contain rubidium, their Sr isotope ratio does not change through time and can thus be correlated to past seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations reconstructed from Phanerozoic MCS data compiled over 50 yr (Veizer et al., 1999). Within the limits of analytical uncertainties, this method was supported by the apparent uniformity between the present-day $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of worldwide oceans and coastal marine organisms (DePaolo and Ingram, 1985; Kuznetsov et al., 2012). However, this paradigm has been regularly challenged over the years by high $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values recorded by mollusc shells from estuarine domains influenced by river freshwater inputs (Ingram and Sloan, 1992; Bryant et al., 1995; Widerlund and Andersson, 2006). More problematic is that Huang et al. (2011) have recently shown that, even in normal marine salinity conditions, shelf seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values significantly fluctuate according to perennial to punctual surface runoff and submarine groundwater discharges. This isotopic scatter could be strengthened by particle-seawater interaction and particulate dissolution rates much faster than previously expected along the continent-ocean continuum (Jones et al., 2012). Hence, the chemostratigraphic reliability of some Sr isotope data measured in neritic fossil shells may be questioned. Here, we provide new $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios measured on living MCSs from various environments. Our new data set combined with a worldwide compilation allow statistical testing of the chemostratigraphic impact of potential biological and environmental biases.

II. Material and methods

We analyze 62 modern MCSs including bivalves, gastropods, cephalopods, chitons, and calcifying algae from worldwide coastal domains and from one deep hydrothermal site. The samples were abraded, cleaned with Suprapur® acetic acid, and rinsed in Milli-Q water to remove external impurities and periostracum. Smaller samples were entirely crushed with an agate mortar, whereas only the inner parts of the umbo were microdrilled, for larger bivalve shells. Carbonate powder (~10 mg) was dissolved in 2N HNO₃ on a hot plate, and any residual fraction was discarded through centrifugation. Strontium was isolated from the matrix using an Eichrom Sr-Spec column. The Sr isotopic composition was measured using Thermo Triton Plus and Finnigan MAT 261 thermal ionization mass spectrometers at the laboratory GET (Toulouse, France). The ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios were defined as the average of 150 measurements of ion intensities following the static multicollection mode normalized to ⁸⁶Sr/⁸⁸Sr = 0.1194. During the measurement period, internal precision on ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios ranged from 3 × 10⁻⁶ to 23 × 10⁻⁶ and strontium standard reference NBS 987 gave values of 0.710245 ± 19 (2σD error deviation, n = 12).

Furthermore, we compiled an extensive data set of ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr values illustrating the worldwide isotopic variability of present-day waters and MCSs. This isotope data set is composed of 312 MCS samples, 513 river water samples (RW), 237 coastal groundwater samples (CGW), 208 shelf water samples (SW), and 84 oligotrophic oceanic water samples (OOW). All ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr values were adjusted to a certified NBS 987 value of 0.710250. For MCS data, we specified the taxonomy and ecology of organisms as well as their life environment using the coastal nomenclature of Dürr et al. (2011). Fisher, Kruskal- Wallis, and Mann-Whitney tests applying Bonferroni corrections were used to compare the variance and median

of each group. Data sets and statistics (Tables DR1 and DR2) are available in the GSA Data Repository1 (Annexes Table DR1 and DR2).

III. Results

Our compilation shows that OOWs have a narrow range of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values around a mean and median value of 0.709172 ± 21 (95% confidence interval) (Fig. 1A). Values for SWs are statistically identical in terms of median (0.709177) but display a larger dispersion over a 6.01×10^{-3} range. River waters generally have higher $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values (median of 0.713100) with extremes between 0.703939 and 0.921700 according to the nature and age of weathered rocks. Values of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ for CGW are also heterogeneous but have a lower median (0.708945) owing to the rapid dissolution of carbonate rocks recording past seawater values.

The measured $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of MCSs varies from 0.708900 to 0.709250, with 76% of values within the OOW variability range (Fig. 1B). Eight oyster shells from Holland, France, Portugal, and Chile record slightly more radiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios (0.709192 – 0.709247), whereas one oyster from the Leucate lagoon (France) shows a less radiogenic ratio at 0.709141. Oyster shells from the Oualidia lagoon (Morocco) display the least radiogenic values of all measured MCSs at 0.708904–0.708986, among which the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of the chalky calcite of the umbo and the aragonite of the muscular region are more radiogenic than those of the foliated calcite of the umbo.

IV. Discussion

1. *Homogeneity versus heterogeneity of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values*

By compiling the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variability of new and published MCS data at the global scale (Fig. 2), we observe a median MCS value of 0.709174, with ~70% of studied localities

systematically within the OOW variability range. This median value is statistically identical to those of OOW and SW (Mann-Whitney, $p > 0.32$; Table DR2). Even bivalves living on basaltic substrata and in the vicinity of deep hydrothermal vents, at Hawaii (North Pacific) and Lucky Strike (Mid-Atlantic Ridge) respectively, fit this trend in spite of possible unradiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ supplies from volcanic and hydrothermal activities (Fig. 1B). As a result, direct Sr exchanges between shells and substratum are limited during the lifespan of organisms, as mollusks incorporate water Sr^{2+} cations by metabolic processes (Carré et al., 2006). Only a few mollusk shells record $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios outpacing the OOW variability, although SW where these organisms live may be influenced by RW, which generally exhibits radiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signatures (Fig. 1A; Palmer and Edmond, 1992). Two explanations are proposed: (1) considerable freshwater supplies leading to a seawater salinity drop below 12‰ are required to induce a shift of SW Sr isotope ratios (Bryant et al., 1995); and (2) most mollusks optimally produce their shell during the warm season (Rhoads and Lutz, 1980), at a time period with limited freshwater influxes to SW. Hence, episodic RW influences are buffered during the shell growth, which makes the shells relevant proxies of the Sr isotope composition of oceans, even in coastal domains.

Yet, rare anomalous MCS $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values occur across the world. In most cases, they are interpreted as being due to unbalanced ratios between OOW and local RW fluxes. For example, the extremely radiogenic Sr isotope signatures recorded by mollusks from the Baltic coasts are due to huge land and river inflows draining Archean cratons and discharging in a shallow, low-salinity (< 7 ‰) and semi-enclosed sea (Fig. 2; Widerlund and Andersson, 2006). Considerable freshwater inflows from the Nile River also explain the very unradiogenic values recorded in the Manzala lagoon (Egypt; Reinhardt et al., 1998).

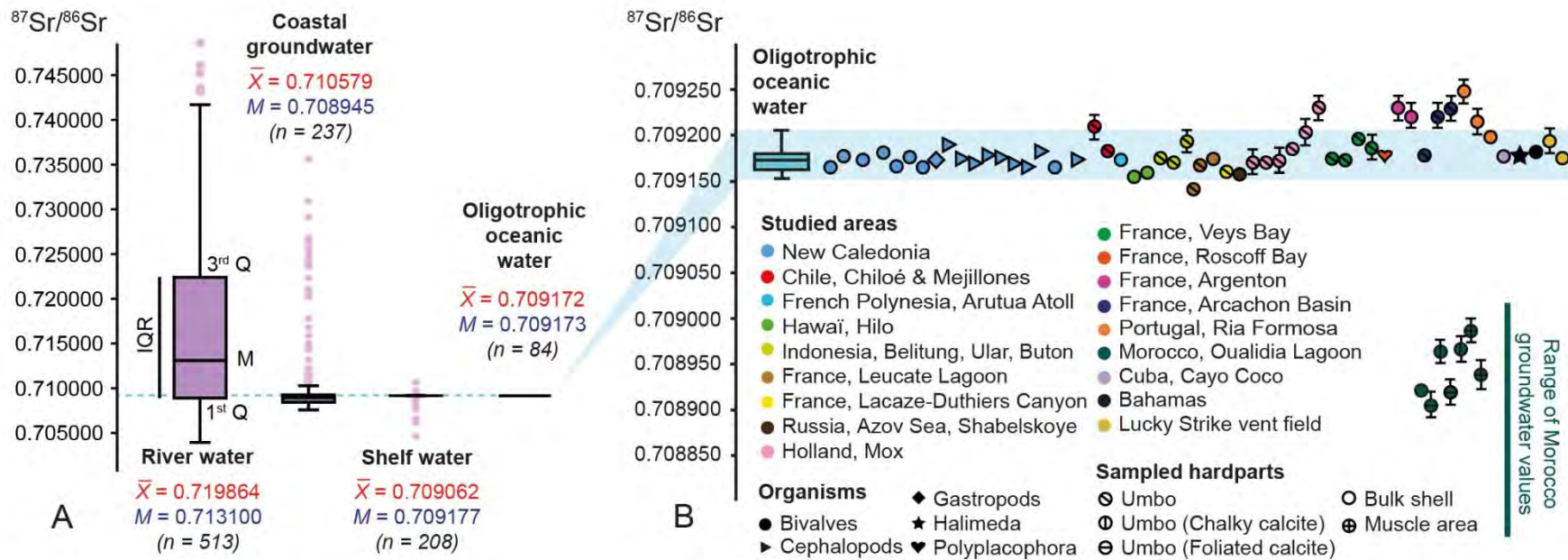


Figure 1 A: Box-and-whisker plots and mean (\bar{X}) and median (M) of compiled $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ data for river water, coastal groundwater (CGW), shelf water, and oligotrophic oceanic water (OOW). Boxes delimit the first and third quartiles (Q), and whiskers end at largest data point with value <1.5 times interquartile range (IQR) from each box side. Outliers are represented by dots. B: Measured marine carbonate skeleton $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values compared to range of OOW values (internal precision measurement on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios was reported as error bars; $3-23 \times 10^{-6}$, $2\sigma D$). Moroccan CGW data are from Vinson et al. (2013).

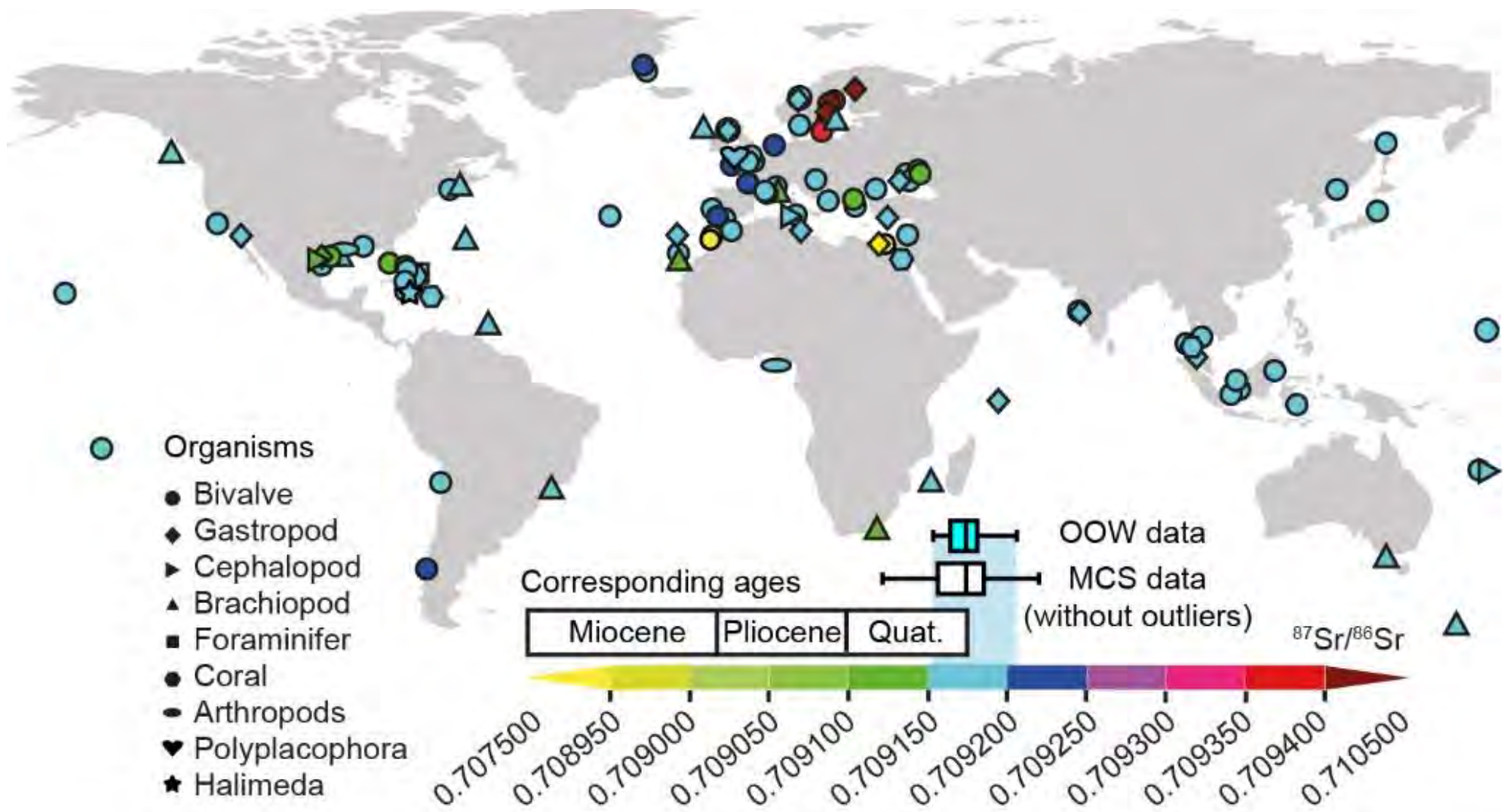


Figure 2 Worldwide distribution of marine carbonate skeleton (MCS) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values (new and published), with corresponding Miocene, Pliocene, and Quaternary (Quat.) ages calibrated to Phanerozoic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curve of Veizer et al. (1999). Box-and-whisker plots show compiled $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ data for oligotrophic oceanic water (OOW) and marine carbonate skeletons (MSC) without outliers.

However, our results from North Atlantic coasts, complemented by those from Black Sea, Mediterranean Sea, and Texan (southern United States) shelves (Burke et al., 1982; Kuznetsov et al., 2012), reveal that even organisms inhabiting euhaline (30 ‰ – 40 ‰) or brachyhaline (18 ‰ – 30 ‰) waters may present $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values deviating from those of OOW (Figs. 1B and 2). In particular, oysters from the Oualidia lagoon (Morocco) record the least-radiogenic values (~ 0.708950 ; Fig. 1B) ever reported in a coastal system without RW influence. However, autumnal CGW resurgences with heterogeneous Sr concentrations have been reported (Fakir et al., 2002; Hilmi et al., 2005). The isotopic ratio of CGWs from the Oualidia lagoon is unknown but the measured MCS values are in the range of Moroccan CGW, which exhibits the Sr signature of regional Cenozoic and Cretaceous aquifer systems (Vinson et al., 2013). The $\sim 50 \times 10^{-6}$ scatter in $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios between the chalky and foliated calcite can represent erratic stress conditions, as the CGW signal may rapidly fluctuate according to residence time in aquifers and the relative contribution of dissolved rocks (Barbieri et al., 2005). Hence, this highlights the importance of taking into consideration the role of CGW discharges on global SW Sr budgets, especially because their high Sr concentrations do not imply salinity decreases and considerable inputs to shift seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values (Beck et al., 2013).

2. Biologic and environmental biases

To further appraise biases in the Sr isotope record, we decompose our MCS data set according to the taxonomy, ecology, and environment of the organisms (Fig. 3; Table DR2). Cephalopods and coral skeletons represent the best proxies for obtaining the oceanic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio, with median values ($p > 0.68$) and variances ($p > 0.28$) equal to those of OOW data. Brachiopods display slightly but significantly lower values (i.e., -16×10^{-6} ; $p < 10^{-7}$), whereas bivalves and gastropods have a similar median ($p = 1$) but a wider dispersal ($p < 10^{-4}$). These differences likely result from unequal ecological tolerances of taxa, as bivalves and gastropods are eurytopic organisms less sensitive to freshwater influxes and salinity variations (Fürsich,

1993), in line with their large isotopic dispersal. Conversely, brachiopods, cephalopods, and corals all require stenohaline conditions for thriving, limiting isotopic variations. Special emphasis should be placed on life habits, as epibenthic species have a wider isotopic scatter compared with endobenthic and nektonic taxa (Fig. 3B). This is because epibenthic species cannot escape from freshwater influxes, while endobenthic and nektonic species are protected in more stable pore-water conditions or move during adverse conditions, respectively. Finally, MCS data compiled according to the environmental setting indicate that organisms from restricted bays (i.e., fjords, lagoons, endorheic basins) represent the worst oceanic proxies because they display either diverging medians or wider dispersals than OOW as well as MCSs from open coasts (i.e., small deltas, karst-dominated coasts, tide- and wave-dominated shelves, open ocean). Indeed, bays restricted by geographical barriers are prone to water mass stratification and reduced water mixing with the open ocean. The latter is essential for homogenizing SW $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values in areas influenced by RW and/or CGW inputs (e.g., Israelson and Buchardt, 1999). Moreover, higher evaporation rates in shallow restricted shelf settings may shift the salinity threshold above which freshwater Sr fluxes are buffered (12‰) toward euhaline conditions (Flecker et al., 2002). Meanwhile, significant SW $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ shifts may occur in evaporation-dominated lagoons and bays without considerable RW or CGW supplies and salinity drops. This could explain why some MCS data from dry Mediterranean and Texan coasts have low $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values compatible with CGW (Fig. 2). Addressing the physiographic and climatic constraints of shelves is thus primordial to interpreting past MCS $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ data.

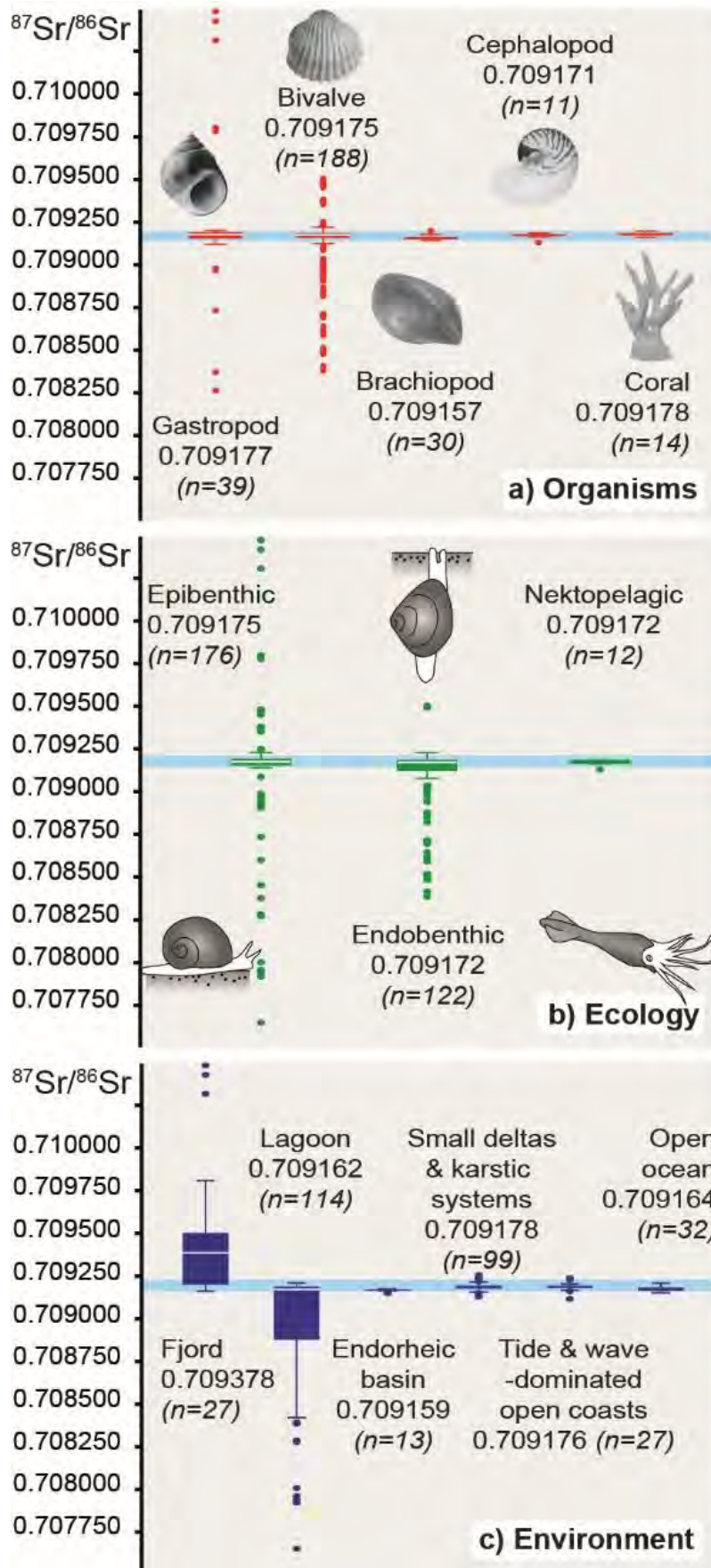


Figure 3 Comparison of marine carbonate skeleton (MCS) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values according to taxonomy, ecology, and life environments of taxa. Box-and-whiskers plots are defined for each subcategory as in Figure 1. Outliers are represented by dots, and bold values correspond to the median.

3. *Chronostratigraphic Implications*

Despite similar median $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios between modern MCSs, SW, and OOW, all biases addressed above have substantial impacts on chemostratigraphic studies, as they may significantly shift neritic MCS $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values from the OOW signal used for time calibration. For example, the anomalous values measured on modern oyster shells from the Oualidia lagoon would suggest spurious Tortonian or Messinian ages (5–11 Ma; Fig. 2). Such chemostratigraphic offsets ($\pm 250 \times 10^{-6}$) are compatible with numerous anomalies reported through time in fossils of mollusks yet thriving in euhaline waters (Fig. 4; Cochran et al., 2003; Wierzbowski et al., 2012; Eidvin et al. 2014). Discharges of CGW could be responsible, but direct extrapolations are difficult because, beyond mixing rate problems, the long term evolution of both oceanic Sr contents and isotopic ratios (Ullmann et al., 2013) have likely modulated the ability of coastal MCSs to buffer or record RW and CGW disturbances through time. To better account for these biases, we advocate using at least a minimal 95% confidence interval of $\pm 50 \times 10^{-6}$ (i.e., modern MCS variability without outliers) to the Phanerozoic Sr isotope curve (Fig. 4). By applying this criterion, we computed the best time calibration expected through time by calculating the minimal duration of successive time bins (every 0.5 m.y.) with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variation amplitude exceeding twice this threshold (Fig. 4). This shows that only 10%, 33%, and 52% of the Phanerozoic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curve can provide time calibration with respective accuracies of ± 1 , ± 2 and ± 3 m.y., hence obscuring most dating at the scale of the shorter Phanerozoic stages. This definitely proves that the MCS $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ calibration is not suitable for the Quaternary.

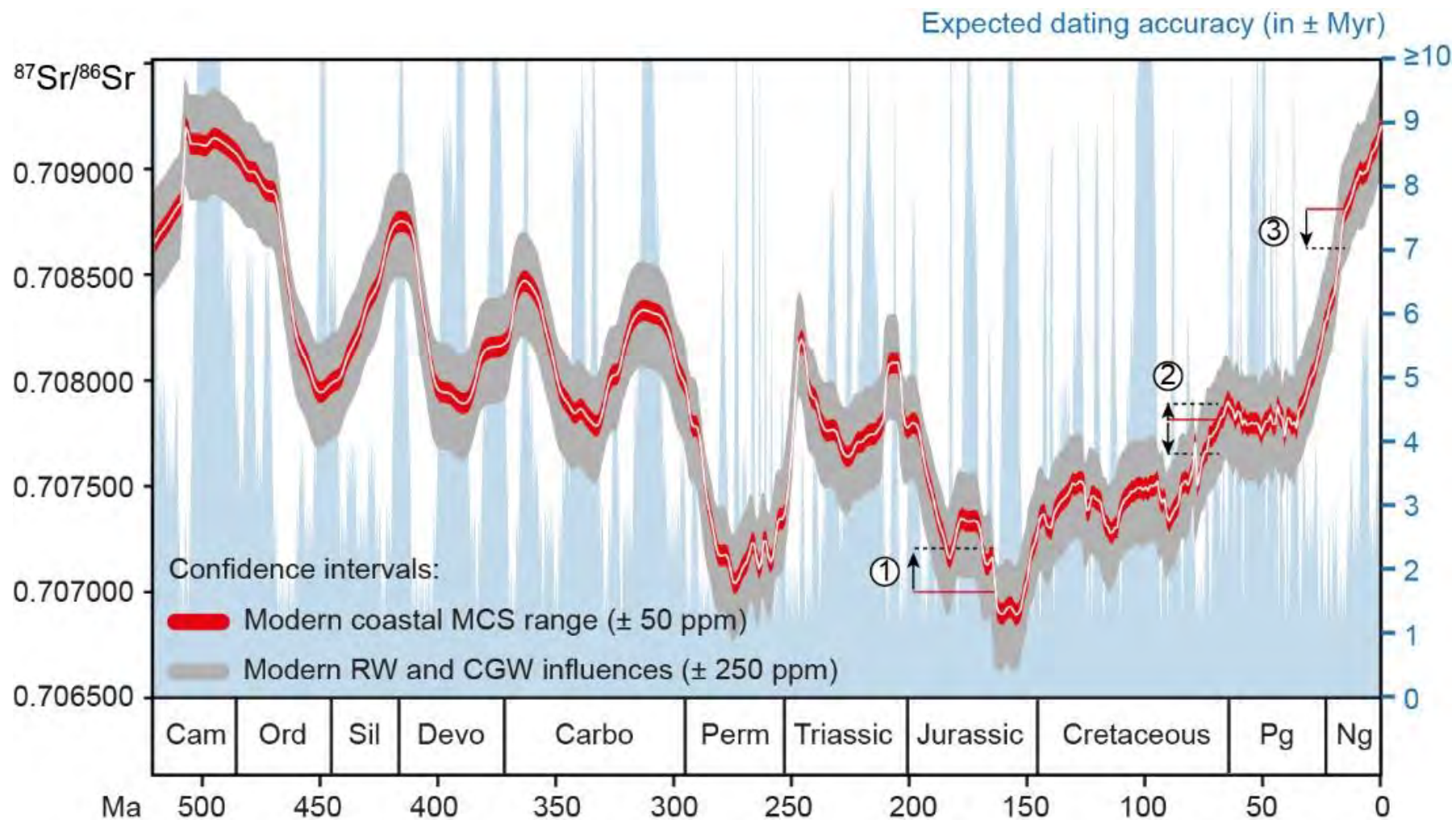


Figure 4 Phanerozoic seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations (white line) and corresponding time calibration accuracy (blue) calculated from data of Veizer et al. (1999) smoothed with Gaussian filter (Prokoph et al., 2013). Data are adjusted to strontium carbonate NIST standard reference NBS 987 value of 0.710250. Numbers and arrows represent published isotopic shifts between past oligotrophic oceanic water (OOW) and fossil marine carbonate skeletons (MCSs) likely related to river water (RW) and coastal groundwater (CGW) influences: 1—Wierzbowski et al. (2012); 2—Cochran et al. (2003); 3—Eidvin et al. (2014). Cam—Cambrian; Ord—Ordovician; Sil—Silurian; Devo—Devonian; Carbo—Carboniferous; Perm—Permian; Pg—Paleogene; Ng—Neogene.

Acknowledgement

This work was funded by the Les Enveloppes Fluides et l'Environnement – l'Institut national des sciences de l'Univers (LEFE-INSU) program. We thank S. Carretier, L. Husson, R. Bourillot, F. Lartaud, C. Conand, and I. Bundeleva for providing shells, and J. Totman Parrish, T. Franck, G. Suan, and one anonymous reviewer for their insightful comments.

V. Résultats supplémentaires et discussion

1. Influence de la minéralogie sur le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des MCS

a. Entre les espèces

Comme nous avons pu le montrer dans cet article, l'environnement, l'écologie et la taxinomie des MCS sont des paramètres primordiaux quant à la fiabilité de l'enregistrement de la composition isotopique en Sr comme représentative de celle de l'eau de mer. La minéralogie est elle aussi une caractéristique qui varie d'une espèce de MCS à une autre. Les MCS synthétisent soit des tests totalement calcitiques ou aragonitiques, mais peuvent aussi combiner les deux (dans ce cas, nous utiliserons le terme de « minéralogie mixte »). Ces minéralogies incorporent de façon différente le Sr. L'aragonite incorpore en moyenne 2500 ppm de Sr alors que la calcite en incorpore en moyenne 1500 ppm. Malgré une concentration 2 fois moins élevée dans la calcite comparée à l'aragonite, ces variations de concentration ne devraient pas influencer le rapport isotopique en Sr et ne devraient pas avoir d'influence sur la composition isotopique selon la minéralogie (Reinhardt et al., 1999).

Les box plots de la figure 5 représentent graphiquement les distributions de la composition isotopique en Sr, tous organismes confondus, en fonction de la minéralogie. Statistiquement, il n’y a aucune différence entre les médianes des rapports isotopiques en Sr des MCS aragonitiques, calcitiques et mixtes (Kruskal Wallis test ; p-value < 0,05). Les box-

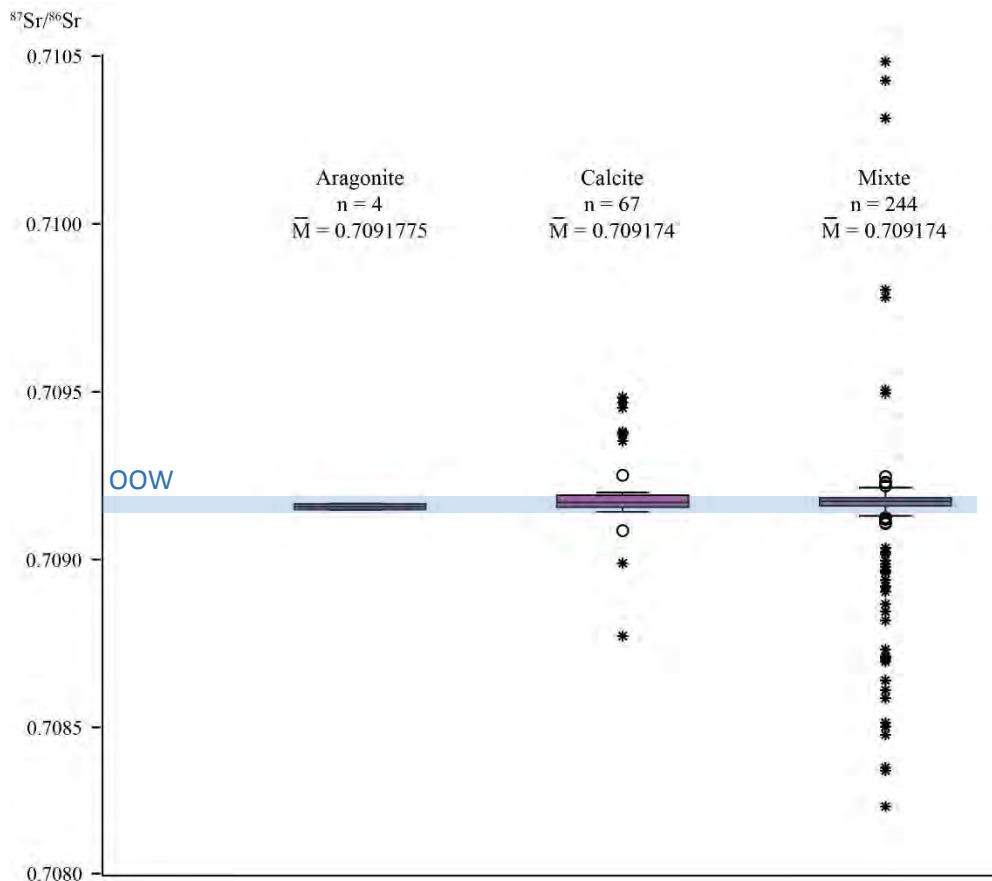


Figure 5 Box-plots qui représentent la composition isotopique en Sr des MCS en fonction de leur minéralogie, avec ‘M’ qui représente la médiane, ‘n’ le nombre d’individus et OOW qui signifie océan oligotrophe.

plots montrent néanmoins que les coquilles mixtes présentent une dispersion des rapports isotopiques en Sr plus importante que les coquilles monominérales, car elles regroupent un plus grand nombre d’organismes, notamment des organismes à minéralogie mixte de la lagune de Oualidia et des gastéropodes de la mer Baltique qui tirent largement le signal isotopique de part et d’autre de la médiane (El Meknassi et al., 2018; Widerlund and Andersson, 2006). Dans ce cas de figure, on ne peut pas conclure sur un effet minéralogique, car les minéralogies calcitiques et mixtes présentent toutes les deux de part et d’autre de la médiane de forte

dispersions vers des signatures plus radiogéniques ou moins radiogéniques que l'eau de mer. L'aragonite quant à elle est supportée par trop peu d'organismes pour être comparée aux autres. Ces résultats ne permettent pas de conclure directement sur un effet minéralogique de l'enregistrement de la composition en Sr dans les tests carbonatés des MCS.

a. *Au sein d'une même espèce*

Bien que l'huître *Crassostrea gigas* soit seulement calcitique, elle présente plusieurs textures minéralogiques au sein de son crochet : (i) la calcite crayeuse, et (ii) la calcite foliée (MacDonald et al., 2010, fig. 6). L'image MEB de la figure 6 illustre cette différence microtexturale de la calcite au sein du crochet. La calcite crayeuse est beaucoup moins dense que la calcite foliée qui présente un aspect pulvérulent ou fibreux. L'origine de ces changements microtexturaux est discutée dans la littérature. Il apparaît que la calcite crayeuse est énergétiquement plus économique à produire que la calcite foliée. Ces changements texturaux

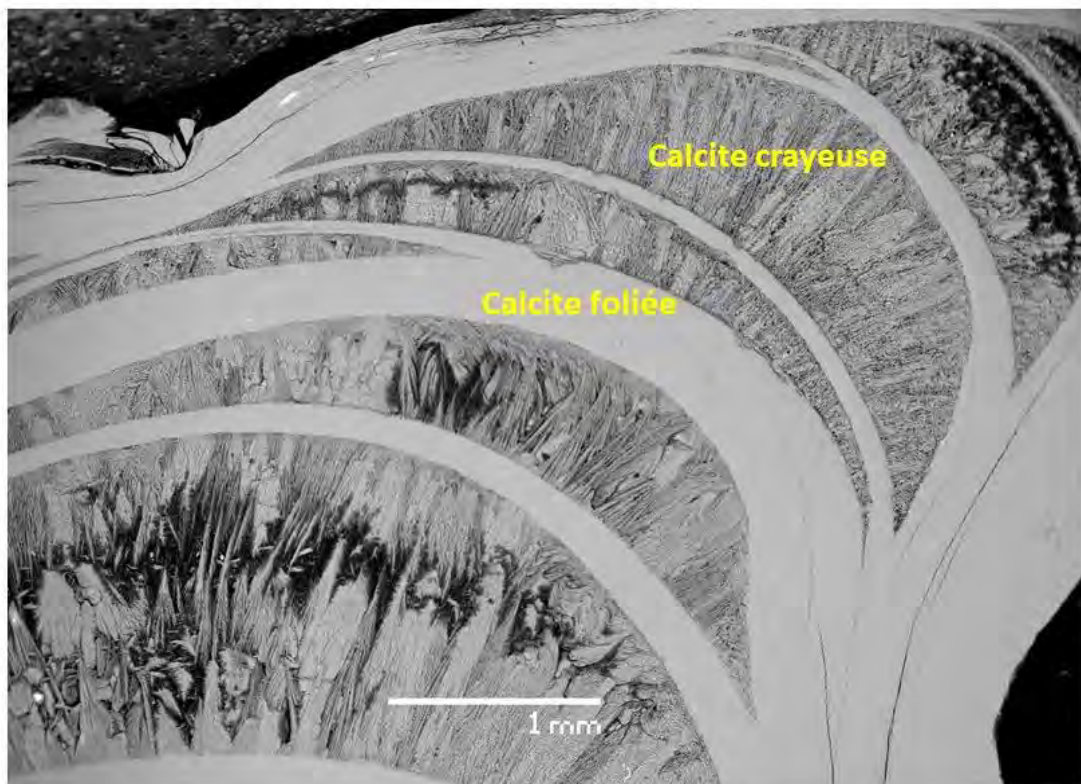


Figure 6 Image MEB (x25) du crochet de *Crassostrea gigas* OU4 (Table 1, Chapitre 2)

semble être plutôt reliés à des stress environnementaux tels que des changements de températures et de salinités. Ces textures sont généralement associées à des variations saisonnières (Surge et al., 2001), mais ces modifications texturales sont également discutées comme étant la conséquence d'un changement métabolique dont les causes ne sont pas identifiées (Surge et al., 2001). L'étude de Lartaud et al. (2010) appuierait cette hypothèse de saisonnalité dans la mesure où le $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite du crochet d'une *Crassostrea gigas* varierait de façon très marquée entre les périodes hivernales et estivales. Néanmoins, dans une étude non publiée (de Rafélis, communication personnelle), les zones crayeuses et foliées de *Crassostrea gigas* élevées en milieu suivis (température, chlorophylle-a, salinité et pH) et marquées in-vivo au MnCl_2 se développent sans liens saisonniers ni environnementaux. La seule évidence de cette étude réside dans le taux de croissance coquillère plus élevé dans les parties crayeuses que foliées, répondant probablement à une nécessité vitale de croissance rapide.

La figure 7 illustre graphiquement la composition isotopique en Sr des différentes microstructures calcitiques de deux *Crassostrea gigas* de la lagune de Oualidia. Systématiquement, la calcite crayeuse a une composition isotopique en Sr plus radiogénique que la calcite foliée et le bulk de la coquille. La calcite du muscle adducteur a quant à elle une

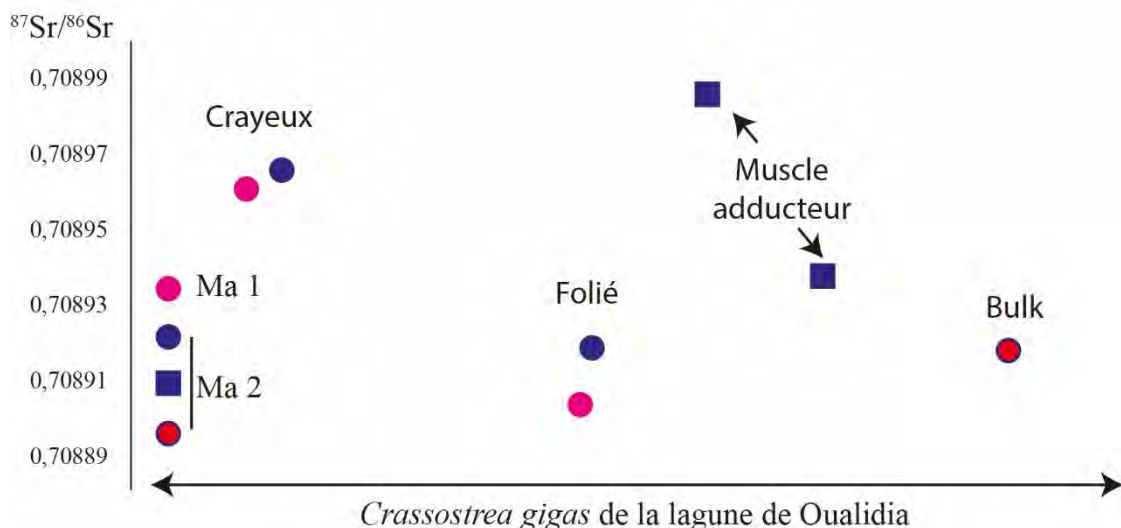


Figure 7 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des différentes microstructures foliées, crayeuses et du muscle adducteur de l'huître *Crassostrea gigas* de la lagune de Oualidia (Maroc).

composition intermédiaire entre la calcite foliée et la calcite crayeuse.

Il y a une différence très nette entre la composition isotopique des différentes micro-textures au sein de la coquille. On pourrait supposer, malgré que les différentes textures ne soient pas fonction de la croissance de l'organisme, que c'est la composition isotopique de l'eau qui varie au cours de la vie de l'organisme. En effet, le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de ces coquilles est interprété comme influencé par des résurgences souterraines faiblement radiogéniques qui se déversent dans la lagune de Oualidia. De plus, la dynamique d'écoulement de l'eau dans les aquifères est directement conséquence des variations du climat (Fadili et al., 2016). Ces différences isotopiques entre les différentes textures pourraient donc être dues à des variations de la dynamique hydrogéologique de l'aquifère. Ces variations de dynamique d'écoulement des eaux dans l'aquifère, qui sont la conséquence de variations climatiques, influeraient sur la composition isotopique en Sr de la lagune de Oualidia. Cette hypothèse suggère que la composition isotopique en Sr d'un environnement côtier restreint peut être dynamique (elle varie en fonction du temps) et non stationnaire comme l'océan oligotrophe (composition homogène à l'échelle globale). Pour vérifier cette hypothèse, il est nécessaire de mesurer la composition isotopique de la lagune et de nouvelles coquilles afin de contraindre au mieux l'anomalie du signal isotopique de cette lagune. Ces mesures seront décrites dans le prochain chapitre.

2. Biais géographique

a. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des MCS en fonction de la latitude

La figure 8 présente la composition isotopique en Sr des MCS en fonction de la latitude. La spatialisation de la composition isotopique des MCS à travers le monde laisse apparaître que les hautes latitudes présentent les valeurs les plus radiogéniques. Les organismes qui sont proches de l'équateur semblent afficher des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ plus stables. A l'inverse, les plus hautes latitudes sont concernées par des décalages de la composition isotopique en Sr des MCS comparé à l'océan global. Les MCS qui affichent des valeurs faiblement radiogéniques à 35° N

correspondent aux coquilles de la lagune de Oualidia, qui voient leur composition isotopique influencée par des décharges d'eaux souterraines faiblement radiogéniques (El Meknassi et al., 2018). Les organismes qui vivent dans les hautes latitudes sont eux aussi concernés par des grands décalages, mais cette fois-ci vers des signatures isotopiques en Sr très radiogéniques. Les MCS concernés par ces décalages de plus de 2000 ppm prospèrent dans la mer Baltique.

b. La mer Baltique des caractéristiques géochimiques particulières

Les MCS concernés par des déviations colossales (supérieur à 2000 ppm) de la

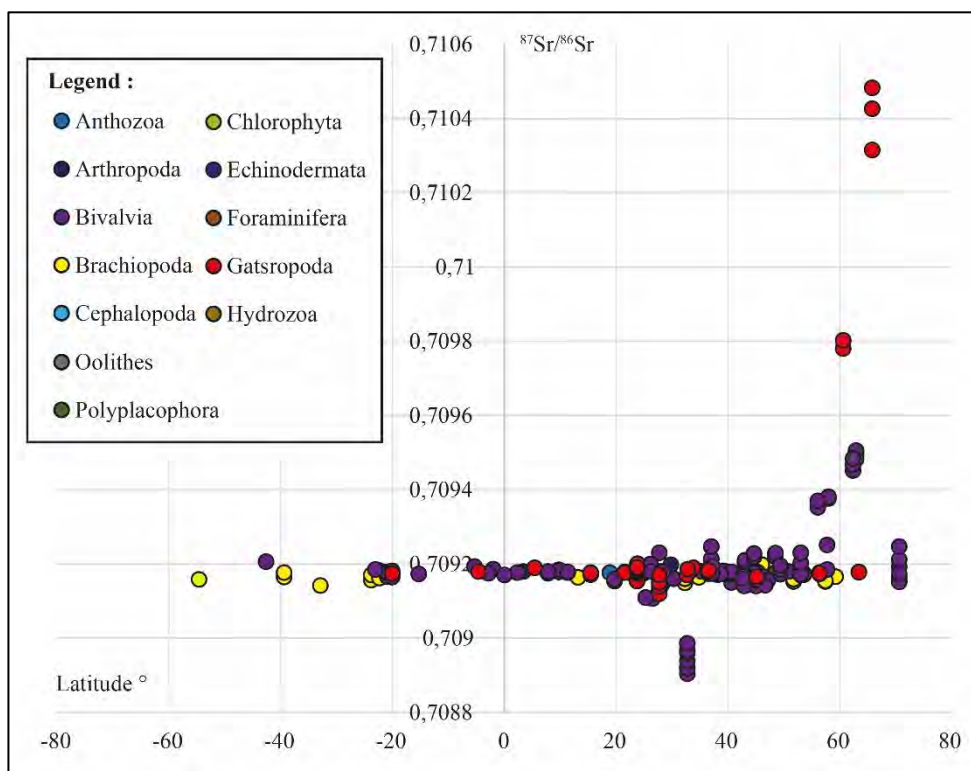


Figure 8 Représentation de la composition isotopique des MCS et oolithes en fonction de la latitude.

composition isotopique en Sr vers des valeurs très radiogéniques par rapport à l'eau océanique prospèrent dans la mer Baltique. L'hydrodynamisme de la mer Baltique est dominé par des fjords qui entraînent des décharges d'eau douce très importantes (Dürr et al., 2011). La mer Baltique est certes dominée par des apports d'eau douce très importants, mais les concentrations en Sr des eaux douces qui s'y déversent sont très faibles. En effet, la concentration en Sr des eaux de rivières varient entre 0,566 et 3 ppm pour une composition isotopique en Sr de

0,709609 contre 8 ppm et 0,709172 attendues pour l'océan global, tandis que la composition isotopique des rivières est caractérisée par des signatures très radiogéniques pouvant aller jusqu'à 0,74515 pour des concentrations de 0,04 ppm (Löfvendahl et al., 1990; Andersson et al., 1992; Meredith et al., 2013). Ces rivières très radiogéniques mais peu concentrées en Sr enregistrent la composition isotopique en Sr des cratons archéens qu'elles érodent et qui composent les bassins versants qui bordent la mer Baltique (Widerlund and Andersson, 2006). De fait, pour impacter la composition isotopique des eaux côtières, l'influence des rivières sur le bassin Baltique doit être très importante en raison de leurs faibles concentrations. Les eaux côtières de la mer Baltique quant à elles vont vers des valeurs plus radiogéniques que l'eau de mer, mais elles restent toujours inférieures à la signature des eaux de rivières. Des équations de mélange isotopique entre l'océan global et les rivières qui se déversent dans la mer Baltique ont été effectuées afin de comprendre l'influence des rivières sur la composition des eaux côtières de la mer Baltique. Le modèle de mélange entre deux fluides aux compositions isotopiques et aux concentrations en strontium différentes suit l'équation suivante d'après les travaux d'Albarède. (1996):

$$\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}(\text{mix}) = \left(\frac{\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}(\text{ow}) * [\text{Sr}]_{(\text{ow})} * \%(rv)}{[\text{Sr}]_{(\text{mix})}} \right) + \left(\frac{\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}(fv * [\text{Sr}]_{(\text{ow})} * \%(rv)}{[\text{Sr}]_{(\text{mix})}} \right)$$

Cette équation de mélange correspond aux variations du rapport isotopique en Sr (${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}_{\text{mix}}$) du mélange entre 2 fluides aux compositions isotopiques et aux concentrations en Sr connues. Dans cette étude, c'est le mélange entre la composition isotopique des eaux de rivières (${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}_{\text{Rv}}$) qui alimentent la mer Baltique et l'eau océanique (${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}_{\text{ow}}$) qui a été calculée suivant une incrémentation de 10% de la concentration en Sr du mélange ($[\text{Sr}]_{\text{mix}}$). La figure 9 illustre l'évolution du mélange entre la composition isotopique de l'eau océanique et des rivières de la mer Baltique (tableau 1). Cette figure montre que les rivières qui drainent les cratons précambriens et les rivières qui drainent des sédiments phanérozoïques, tous deux plus

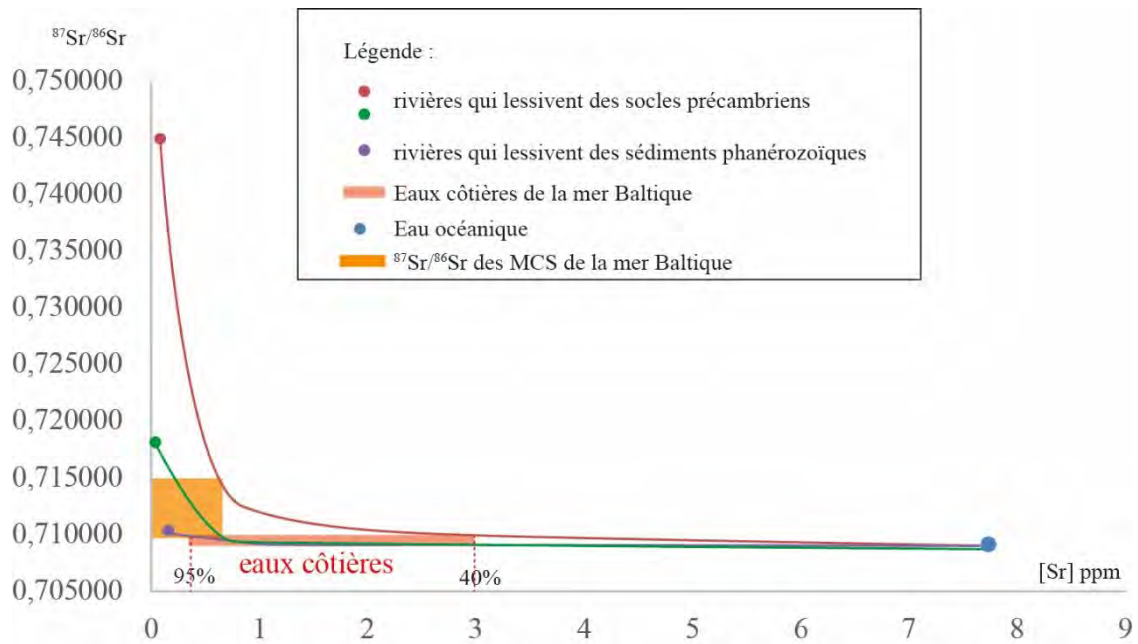


Figure 9 Evolution de la composition isotopique du mélange entre des rivières qui lessivent de socles précambriens et des sédiments phanérozoïques appartenant aux bassins versants qui bordent la mer Baltique. Les compositions isotopiques et la concentration en Sr des rivières et des eaux côtières sont d'après Widerlund & Andersson, (2006)(tableau 1) et les valeurs correspondant à l'eau océanique sont d'après Meredith et al. (2017).

radiogéniques que l'océan global, sont responsables respectivement de 40 % et 95 % de la composition isotopique et de la concentration en Sr des eaux côtières. La mer Baltique est donc très largement influencée par la dynamique hydrogéologique des fjords. C'est donc l'influence très importante des décharges d'eaux douces aux compositions isotopiques très radiogéniques qui influent sur la composition isotopique en Sr des gastéropodes de la mer Baltique. En effet, comme le montre la figure 9, la composition isotopique des MCS semble refléter un mélange entre la composition isotopique des eaux côtières et celles des eaux de rivières. Finalement, ces gastéropodes reflètent la composition isotopique d'un mélange entre l'eau océanique et les eaux de rivières qui alimentent la mer Baltique.

<i>types de roches</i>	<i>$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ rivières</i>	<i>[Sr] ppm</i>
<i>roches précambriennes</i>	0,745	0,02
<i>roches précambriennes</i>	0,718	0,08

<i>sédiments phanérozoïques</i>	0,71	0,3
---------------------------------	------	-----

Tableau 1 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et concentration en Sr de rivières qui se déversent dans la mer Baltique d'après Widerlund & Andersson. (2006), valeurs qui ont permis de construire les courbes de mélanges de la figure 9.

Le biais géographique observé dans la figure 8 ne peut donc pas être interprété comme tel. En effet, les variations du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des MCS semblent être causées par des décharges d'eau douces apportées par les rivières et les eaux souterraines. De plus, la dynamique hydrologique des fjords, des rivières et des eaux souterraines au sens large sont gouvernés par le climat et c'est la nature lithologique des bassins versants qui contrôle la composition isotopique des eaux de rivières et des eaux souterraines. De fait, en plus des caractéristiques taxinomiques, écologiques et environnementales, le climat et la géologie sont également des facteurs primordiaux dans le contrôle de la composition isotopique en Sr des eaux côtières.

VI. Conclusion générale

Cette étude permet de contraindre avec précision la composition isotopique en Sr de l'océan oligotrophique à $0,709172 \pm 25$ ppm. Elle montre également une variabilité importante des signatures isotopiques en Sr des eaux côtières sur une gamme de 6010 ppm. Ces variabilités sont généralement interprétées comme le résultat de l'impact des eaux rivières et/ou des eaux souterraines sur l'eau de mer oligotrophe. Cette variabilité du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ enregistré dans les MCS est inquiétante pour le géologue qui travaille sur le registre fossile car il ne peut pas contraindre avec précision l'environnement de vie des MCS fossiles qu'ils étudient. Ils ne peuvent pas toujours contraindre l'apport continental (e.g. rivières, résurgences sous-marines) dans les environnements côtiers et son influence sur la composition isotopique en Sr des MCS.

En effet, certains MCS pourtant considérés comme exclusivement marins montrent des déviations de la composition isotopique en Sr pouvant aller jusqu'à 1311 ppm comparé à la composition isotopique l'eau de mer. Il se trouve que les organismes porteurs de ces déviations sont des organismes eurytopes qui peuvent prospérer dans des environnements très variés et supporter de grandes variations de salinité. Ils peuvent donc prospérer dans des environnements saumâtres très influencés par des apports continentaux qui modifient la composition isotopique en Sr de l'eau de mer dans laquelle ils vivent. Ces organismes représentent donc un biais pour les paléoenvironmentalistes qui les considèrent comme exclusivement marins. D'autre part, les processus généralement identifiés pour expliquer, dans le passé et dans l'actuel, les anomalies d'enregistrement du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sont les apports d'eau douce par les rivières. Or, cette étude semble montrer pour la première fois l'impact des eaux souterraines sous-marines (GW), globalement peu radiogéniques, sur l'enregistrement de la composition isotopique en Sr de coquilles d'huîtres de la lagune d'Oualidia. Le processus de calibration chiostratigraphique qualifierait les huîtres de Oualidia d'âge Tortonien alors qu'elles sont actuelles. En extrapolant, l'ensemble des MCS très radiogéniques de la mer Baltique indiquerait des âges potentiellement futurs car ils enregistrent des signatures isotopiques en Sr supérieures à toutes les valeurs enregistrées pour l'océan au Phanérozoïque. D'autre part, les variabilités mesurées de l'eau de mer et des MCS appliquées à la courbe de Prokoph et al. (2008) montrent que seulement 10% de la courbe peut être datée avec une résolution temporelle de 1 Ma. Cette étude conclut donc sur une fiabilité plus importante des brachiopodes, des coraux et des céphalopodes pour les reconstructions du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'océan au cours des temps géologiques si leur environnement de vie était identique à celui de leurs représentants modernes.

Pour finir, l'ensemble des résultats de cette étude interroge sur l'homogénéité de l'océan global à travers l'hétérogénéité de la composition isotopique en Sr observée sur les MCS. D'autre part, les nouveaux résultats ajoutés à cet article qui comparent la composition

isotopique des différentes microtextures calcitiques au sein d'un même échantillon montrent qu'à l'intérieur d'une même coquille la calcite n'a pas la même composition isotopique en Sr. Par conséquent, ceci suggérerait que la composition isotopique de l'eau environnante peut varier, avec des amplitudes plus importantes que la variabilité de la signature de l'océan global (50 ppm), au cours de la vie des organismes. Pour pouvoir répondre aux différents points soulevés par cette étude, il faudrait analyser la composition isotopique en Sr de l'eau et des coquilles de différents environnements influencés par des apports continentaux afin de pouvoir confronter les deux signatures et conclure sur les processus qui modifient le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des coquilles dans certains environnements.

Pour conclure ce chapitre, cette étude est d'autant plus importante qu'elle pourra intéresser et apporter des éléments de réponse aux biais rencontrés par la communauté des chemostratigraphes et des paléoenvironmentalistes qui utilisent le même matériel pour leurs études.

Points importants :

- L'eau de mer oligotrophe désigne l'océan qui n'est pas impacté par les apports continentaux.
- Le rapport de l'eau de mer oligotrophe varie entre 0.709175 et 0.709200 (= 50 ppm de variation) avec une signature réévaluée de 0.709172.
- Les eaux côtières (SW) présentent une variabilité maximum de 6010 ppm.
- Les eaux souterraines (GW) et les eaux de rivières (FW) semblent être la cause de la variabilité de la composition isotopique en Sr des eaux côtières.
- 30 % des localités présentent des MCS qui dévient de la composition de l'eau de mer oligotrophe.
- La taxinomie, l'écologie et les caractéristiques environnementales influent sur la composition isotopique en Sr des organismes.
- Les céphalopodes, les coraux et les brachiopodes qui vivent dans des environnements côtiers ouverts sont plus fiables pour reconstituer la composition isotopique en Sr de l'océan au cours du temps
- Cette étude montre pour la première fois l'influence des eaux souterraines sur la composition isotopique en Sr de MCS provenant de la lagune de Oualidia.
- Cette étude amène à faire la différence entre un océan oligotrophe homogène et des eaux côtières hétérogènes.

Bibliographie :

- Albarède, F., 1996. Introduction to geochemical modeling. Cambridge University Press.
- Andersson, P.S., Wasserburg, G.J., Ingri, J., 1992. The sources and transport of Sr and Nd isotopes in the Baltic Sea. *Earth Planet. Sci. Lett.* 113, 459–472. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(92\)90124-E](https://doi.org/10.1016/0012-821X(92)90124-E).
- Barbieri, M., Boschetti, T., Petitta, M., and Tallini, M., 2005, Stable isotope (2H , 18O and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) and hydrochemistry monitoring for groundwater hydrodynamics analysis in a karst aquifer (Gran Sasso, Central Italy): *Applied Geochemistry*, v. 20, p. 2063–2081, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.07.008>.
- Beck, A.J., Charette, M.A., Cochran, J.K., Gonnesa, M.E., and Peucker-Ehrenbrink, B., 2013, Dissolved strontium in the subterranean estuary: Implications for the marine strontium isotope budget: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 117, p. 33–52, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.03.021>.
- Bryant, J.D., Jones, D.S., and Mueller, P.A., 1995, Influence of freshwater flux on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ chronostratigraphy in marginal marine environments and dating of vertebrate and invertebrate faunas: *Journal of Paleontology*, v. 69, p. 1–6, <https://doi.org/10.1017/S002233600002686X>.
- Burke, W.H., Denison, R.E., Hetherington, E.A., Koepnick, R.B., Nelson, H.F., and Otto, J.B., 1982, Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time: *Geology*, v. 10, p. 516–519, [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1982\)10<516:VOSSTP>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1982)10<516:VOSSTP>2.0.CO;2).
- Carré, M., Bentaleb, I., Bruguier, O., Ordinola, E., Barrett, N.T., and Fontugne, M., 2006, Calcification rate influence on trace element concentrations in aragonitic bivalve shells: Evidences and mechanisms: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 70, p. 4906–4920, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.07.019>.
- Cochran, J.K., Landman, N.H., Turekian, K.K., Michard, A., and Schrag, D.P., 2003, Paleoceanography of the Late Cretaceous (Maastrichtian) Western Interior Seaway of North America: Evidence from Sr and O isotopes: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 191, p. 45–64, [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(02\)00642-9](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(02)00642-9).
- DePaolo, D.J., and Ingram, B.L., 1985, High-resolution stratigraphy with strontium isotopes: *Science*, v. 227, p. 938–941, <https://doi.org/10.1126/science.227.4689.938>.
- Dürr, H.H., Laruelle, G.G., van Kempen, C.M., Slomp, C.P., Meybeck, M., and Middelkoop, H., 2011, Worldwide typology of nearshore coastal systems: Defining the estuarine filter of river inputs to the oceans: *Estuaries and Coasts*, v. 34, p. 441–458, <https://doi.org/10.1007/s12237-011-9381-y>.
- El Meknassi, S. El, Dera, G., Cardone, T., Rafélis, M. De, Brahmi, C., Chavagnac, V., 2018. Sr isotope ratios of modern carbonate shells : Good and bad news for chemostratigraphy 46, 1–4.

- Eidvin, T., Ullmann, C.V., Dybkjær, K., Skovbjerg, E., and Piasecki, S., 2014, Discrepancy between Sr isotope and biostratigraphic datings of the upper middle and upper Miocene successions (Eastern North Sea Basin, Denmark): *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 411, p. 267–280, <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2014.07.005>.
- Fadili, A., Najib, S., Mehdi, K., Riss, J., Makan, A., Boutayeb, K., Guessir, H., 2016. Hydrochemical features and mineralization processes in coastal groundwater of Oualidia, Morocco. *J. African Earth Sci.* 116, 233–247. <https://doi.org/10.1016/J.JAFREARSCI.2016.01.014>
- Fakir, Y., El Mernissi, M., Kreuser, T., and Berjami, B., 2002, Natural tracer approach to characterize groundwater in the coastal Sahel of Oualidia (Morocco): *Environmental Geology*, v. 43, p. 197–202, <https://doi.org/10.1007/s00254-002-0644-6>.
- Flecker, R., de Villiers, S., and Ellam, R.M., 2002, Modelling the effect of evaporation on the salinity– $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relationship in modern and ancient marginal-marine systems: The Mediterranean Messinian Salinity Crisis: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 203, p. 221–233, [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(02\)00848-8](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00848-8).
- Fürsich, F.T., 1993, Palaeoecology and evolution of Mesozoic salinity-controlled benthic macroinvertebrate associations: *Lethaia*, v. 26, p. 327–346, <https://doi.org/10.1111/j.1502-3931.1993.tb01540.x>.
- Hilmi, K., Koutitonsky, V.G., Orbi, A., Lakhdar, J.I., and Chagdali, M., 2005, Oualidia lagoon, Morocco: An estuary without a river: *African Journal of Aquatic Science*, v. 30, p. 1–10, <https://doi.org/10.2989/16085910509503828>.
- Huang, K.-F., You, C.-F., Chung, C.-H., and Lin, I.-T., 2011, Nonhomogeneous seawater Sr isotopic composition in the coastal oceans: A novel tool for tracing water masses and submarine groundwater discharge: *Geochemistry Geophysics Geosystems*, v. 12, Q05002, <https://doi.org/10.1029/2010GC003372>.
- Ingram, B.L., and Sloan, D., 1992, Strontium isotopic composition of estuarine sediments as paleosalinity- paleoclimate indicator: *Science*, v. 255, p. 68–72, <https://doi.org/10.1126/science.255.5040.68>.
- Israelson, C., and Buchardt, B., 1999, Strontium and oxygen isotopic composition of East Greenland rivers and surface waters: Implication for palaeoenvironmental interpretation: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 153, p. 93–104, [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(99\)00068-1](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(99)00068-1).
- Jones, M.T., Pearce, C.R., Jeandel, C., Gislason, S.R., Eiriksdottir, E.S., Mavromatis, V., and Oelkers, E.H., 2012, Riverine particulate material dissolution as a significant flux of strontium to the oceans: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 355–356, p. 51–59, <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.08.040>.
- Krabbenhöft, A., Eisenhauer, A., Böhm, F., Vollstaedt, H., Fietzke, J., Liebetrau, V., Augustin, N., Peucker-Ehrenbrink, B., Müller, M.N., Horn, C., Hansen, B.T., Nolte, N., Wallmann, K., 2010.

- Constraining the marine strontium budget with natural strontium isotope fractionations ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^*$, $\delta^{88/86}\text{Sr}$) of carbonates, hydrothermal solutions and river waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 4097–4109. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.04.009>
- Kuznetsov, A.B., Semikhatov, M.A., and Gorokhov, I.M., 2012, The Sr isotope composition of the world ocean, marginal and inland seas: Implications for the Sr isotope stratigraphy: *Stratigraphy and Geological Correlation*, v. 20, p. 501–515, <https://doi.org/10.1134/S0869593812060044>.
- Lartaud, F., de Rafelis, M., Ropert, M., Emmanuel, L., Geairon, P., Renard, M., 2010. Mn labelling of living oysters: Artificial and natural cathodoluminescence analyses as a tool for age and growth rate determination of *C. gigas* (Thunberg, 1793) shells. *Aquaculture* 300, 206–217. <https://doi.org/10.1016/J.AQUACULTURE.2009.12.018>
- Löfvendahl, R., Åberg, G., Hamilton, P.J., 1990. Strontium in rivers of the Baltic Basin. *Aquat. Sci.* 52, 315–329. <https://doi.org/10.1007/BF00879760>.
- MacDonald, J., Freer, A., Cusack, M., 2010. Alignment of crystallographic c-Axis throughout the four distinct microstructural layers of the oyster *Crassostrea gigas*. *Cryst. Growth Des.* 10, 1243–1246. <https://doi.org/10.1021/cg901263p>.
- McArthur, J.M., Howarth, R.J., and Shields, G.A., 2012, Strontium isotope stratigraphy, in Gradstein, F., et al., eds., *The Geologic Time Scale 2012*: Oxford, UK, Elsevier, p. 127–144, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59425-9.00007-X>.
- Meredith, K., Moriguti, T., Tomascak, P., Hollins, S., Nakamura, E., 2013. The lithium, boron and strontium isotopic systematics of groundwaters from an arid aquifer system: Implications for recharge and weathering processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 112, 20–31. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.02.022>.
- Milliman, J.D., Farnsworth, K.L., 2013. *River discharge to the coastal ocean: a global synthesis*. Cambridge University Press.
- Mokadem, F., Parkinson, I.J., Hathorne, E.C., Anand, P., Allen, J.T., and Burton, K.W., 2015, Highprecision radiogenic strontium isotope measurements of the modern and glacial ocean: Limits on glacial-interglacial variations in continental weathering: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 415, p. 111–120, <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.01.036>.
- Palmer, M.R., and Edmond, J.M., 1992, Controls over the strontium isotope composition of river water: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 56, p. 2099–2111, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90332-D](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90332-D).
- Peucker-Ehrenbrink, B., Fiske, G.J., 2019. A continental perspective of the seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ record: A review. *Chem. Geol.* 510, 140–165. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.01.017>
- Peucker-Ehrenbrink, B., Miller, M.W., Arsouze, T., Jeandel, C., 2010. Continental bedrock and riverine fluxes of strontium and neodymium isotopes to the oceans. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 11, 1–22. <https://doi.org/10.1029/2009GC002869>

- Prokoph, A., El Bilali, H., and Ernst, R., 2013, Periodicities in the emplacement of large igneous provinces through the Phanerozoic: Relations to ocean chemistry and marine biodiversity evolution: *Geoscience Frontiers*, v. 4, p. 263–276, <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2012.08.001>.
- Reinhardt, E.G., Stanley, D.J., and Patterson, R.T., 1998, Strontium isotopic-paleontological method as a high-resolution paleosalinity tool for lagoonal environments: *Geology*, v. 26, p. 1003–1006, [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1998\)026<1003:SIPMAA>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1998)026<1003:SIPMAA>2.3.CO;2).
- Reinhardt, E.G., Blenkinsop, J., Patterson, R.T., 1999. Assessment of a Sr isotope vital effect ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) in marine taxa from Lee Stocking Island, Bahamas 241–246.
- Rhoads, D., and Lutz, R.A., eds., 1980, *Skeletal Growth of Aquatic Organisms*: New York, Plenum Press, 750 p.
- Surge, D., Lohmann, K.C., Dettman, D.L., 2001. Controls on isotopic chemistry of the American oyster, *Crassostrea virginica*: Implications for growth patterns. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 172, 283–296. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(01\)00303-0](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(01)00303-0).
- Trezzi, G., Garcia-Orellana, J., Rodellas, V., Masqué, P., Garcia-Solsona, E., Andersson, P.S., 2017. Assessing the role of submarine groundwater discharge as a source of Sr to the Mediterranean Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 200, 42–54. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2016.12.005>
- Ullmann, C.V., Hesselbo, S.P., and Korte, C., 2013, Tectonic forcing of Early to Middle Jurassic seawater Sr/Ca: *Geology*, v. 41, p. 1211–1214, <https://doi.org/10.1130/G34817.1>.
- Veizer, J., et al., 1999, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ and evolution of Phanerozoic seawater: *Chemical Geology*, v. 161, p. 59–88, [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00081-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00081-9).
- Vinson, D.S., Tagma, T., Bouchaou, L., Dwyer, G.S., Warner, N.R., and Vengosh, A., 2013, Occurrence and mobilization of radium in fresh to saline coastal groundwater inferred from geochemical and isotopic tracers (Sr, S, O, H, Ra, Rn): *Applied Geochemistry*, v. 38, p. 161–175, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.09.004>.
- Widerlund, A., and Andersson, P.S., 2006, Strontium isotopic composition of modern and Holocene mollusc shells as a palaeosalinity indicator for the Baltic Sea: *Chemical Geology*, v. 232, p. 54–66, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.010>.
- Wierzbowski, H., Anczkiewicz, R., Bazarnik, J., and Pawlak, J., 2012, Strontium isotope variations in Middle Jurassic (Late Bajocian–Callovian) seawater: Implications for Earth’s tectonic activity and marine environments: *Chemical Geology*, v. 334, p. 171–181, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.10.019>.

Chapitre 5

Hétérogénéité de la signature
isotopique en Sr des
environnements côtiers
restreints et implications sur le
temps de résidence du Sr

Sommaire :

CHAPITRE 5	165
HETEROGENEITE DE LA SIGNATURE ISOTOPIQUE EN SR DES ENVIRONNEMENTS COTIERS RESTREINTS ET IMPLICATIONS SUR LE TEMPS DE RESIDENCE DU SR	165
I. INTRODUCTION	178
II. GEOLOGICAL SETTINGS	181
1. Oualidia Lagoon	181
2. Salses-Leucate Lagoon (South of France)	184
3. Banyuls-sur-Mer transect (South of France)	184
4. The Tatakoto lagoon (French Polynesia, Pacific Ocean)	185
III. MATERIAL AND METHODS	186
1. Water and mollusk sampling	186
2. Chemical composition of waters and shells	190
3. Sr isotopic compositions	190
4. Chemical composition database of water samples	191
IV. RESULTS	192
1. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature of waters and shells	192
2. Geochemical composition of waters	195
3. Lagoon vs aquifer waters	198
V. DISCUSSION	199
1. Variable $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signatures of waters in coastal domains	199
2. Constraints on the seawater Sr isotope ratios of lagoons	204
3. Coastal Sr residence time and paleoenvironmental perspectives	209
VI. CONCLUSION	215
VII. CONCLUSIONS GÉNÉRALES	216

Tables des figures :

Figure 1 Location of studied sites showing the position of sampled seawater, resurgence water, and bivalve shell samples.	166
Figure 2 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of seawater and freshwater samples collected in the different studied sites.	166
Figure 3 Comparisons between shell and seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values collected at a same position. The errors bars applied to the equilibrium line correspond to a range of ± 25 ppm for OOW and ± 50 ppm for MCS (El Meknassi et al., 2018).	166
Figure 4 Salinity (in ‰) and elemental concentrations of analyzed water samples normalized to those of standard seawater composition (Millero et al., 2008). Data are shown as a function of the distance from the oceanic inlet (i.e., Oualidia, Salses-Leucate, and Tatakoto lagoons) or the coast (i.e., Banyuls-sur-Mer).	166
Figure 5 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values and elemental concentrations of analyzed seawater and resurgence waters compared with groundwater data from the Coastal Sahel of Oualidia and the Corbières Massif (Petelet et al., 1998; Fakir et al., 2002; Kaid Rassou et al., 2005; Fadi.....	166
Figure 6 Worldwide distribution of new and published $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values measured in brachyhaline to euryhaline coastal waters and oligotrophic oceanic waters (OOW). If locally variable, the maximal and minimal $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values are represented by two colours. Box-and-whisker plot corresponds to the OOW $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variability range published by El Meknassi et al. (2018). Synthesis based on data from this study and those published by Müller et al. (1990a), Müller et al. (1990b), Andersson et al. (1992), Ingram and Sloan (1992), Winter et al. (1997), Israelson and Buchardt (1999), Clauer et al. (2000), Jørgensen and Banoeng-Yakubo (2001), Peckmann et al. (2001), Négrel et al. (2005), Major et al. (2006), Huang and You (2007), Jørgensen et al. (2008), Huang et al. (2011), Rahaman and Singh (2012), Beck et al. (2013), Wang and You (2013), Jones et al. (2014), Mokadem et al. (2015), Pearce et al. (2015), Eissa et al. (2016), Petelet-Giraud et al. (2016), Trezzi et al. (2017), Shao et al. (2018), Teichert et al. (2018) and Casse et al. (2019).	166
Figure 7 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values and Sr concentrations of the Salses-Leucate (A) and Oualidia (B) lagoon waters plotted in mixing diagrams between seawater and different groundwaters from the karstic Corbières aquifer (A) and the Coastal Sahel of Oualidia (B). The curves show the mixed $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values according to 10 % increments. Groundwater end-member data from Petelet-Giraud et al. (2016) and Bouchaou et al. (2017).	166

Figure 8 Synthetic scheme of different factors influencing the seawater Sr isotope composition in the Salses-Leucate lagoon (A), along the Banyuls-sur-Mer transect (B), and the Oualidia lagoon (C). 166

Figure 9 Comparison of Sr residence times and water renewal times calculated for basins ranging from the global ocean to large restricted seas and coastal lagoons (see Table 5). The ratio between these two parameters explains the homogeneity vs. heterogeneity of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values. Upper ocean data are from De Villiers (1999). 166

Introduction générale :

Les rivières et les eaux souterraines sont les premiers vecteurs de transfert des éléments chimiques dissous du continent vers les océans (Milliman and Farnsworth, 2013). Malgré leurs signatures isotopiques qui s'étendent sur une large gamme de variations allant de 0,703500 à 0,740000, l'océan est considéré comme homogène à l'échelle globale ($0,709172 \pm 23$ ppm; El Meknassi et al., 2018; Peucker-Ehrenbrink and Fiske, 2019). Cette homogénéité a été vérifiée seulement en domaine marin hauturier, mais n'a finalement jamais été vérifiée en domaine côtier, car elle repose sur le simple fait que le temps de résidence du Sr (2 Ma) est supérieur au temps de brassage océanique (1600 ans) (Basu et al., 2001). Malgré certaines anomalies de la signature isotopique en Sr de l'eau de mer de certains environnements côtiers par rapport à la signature isotopique de l'océan oligotrophe, les études chimiostratigraphes et paléoenvironnementales basent leurs raisonnements scientifiques sur le consensus que les MCS enregistrent la composition isotopique en Sr d'un environnement marin hauturier qui aura la même signature en tout point du globe pour une période donnée (Saelen et al., 2016). Néanmoins, l'hétérogénéité observée du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ enregistrée dans les MCS de l'étude précédente remet en question cette homogénéité de la composition isotopique en Sr de l'océan, et plus particulièrement en domaine néritique.

Les coquilles qui vivent principalement dans des milieux marins côtiers très influencés par des apports continentaux tels que les fjords, les baies ou les estuaires, montrent une composition isotopique en Sr qui présentent des décalages par rapport à l'eau de mer (jusqu'à 2848 ppm ; Reinhardt et al., 1999; Widerlund and Andersson, 2006; El Meknassi et al., 2018). De plus, l'hétérogénéité du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ enregistrée dans les MCS refléterait alors l'hétérogénéité de la signature isotopique des eaux côtières, car les coquilles sont censées précipiter et incorporer le Sr à l'équilibre avec l'eau de mer environnante. D'autre part, le chapitre précédent montre également que la signature isotopique en Sr au sein d'une coquille

peut varier au cours de la vie de l'organisme, c'est-à-dire sur une dizaine d'années seulement. A ce titre, Burla et al., (2009) discutent également de la variabilité de la composition isotopique en Sr au sein de coquilles d'huîtres du Crétacé (variabilité d'environ 30 ppm), en suggérant des conséquences directes de variations climatiques à très courte échelle de temps (quelques années), car ces variations climatiques modifieraient les taux d'érosion et de fait les caractéristiques géochimiques de l'eau environnante dans laquelle les coquilles vivaient. Au vu de tous ces éléments, la signature isotopique en Sr de l'océan est donc questionnée dans l'espace avec des coquilles qui présentent des signatures isotopiques hétérogènes et dans le temps car la variabilité de la composition isotopique en Sr semble pouvoir se retrouver à l'intérieur même de la coquille.

De manière générale, 80 % de l'eau de mer côtière est influencée par les produits de l'érosion continentale (Milliman and Farnsworth, 2013). Cette influence continentale est parfois visible dans la composition isotopique en Sr des eaux côtières. En effet, certaines eaux côtières situées en mer Baltique, au Groenland ou encore dans la baie du Gange affichent des signatures isotopiques en Sr très radiogéniques pouvant aller jusqu'à 0,710248 (Rahaman and Singh, 2012). À l'inverse, certaines eaux côtières portent des signatures très faiblement radiogéniques comme en Islande, ou encore dans une lagune de la baie de San Francisco (Ingram and Sloan, 1992; Jones et al., 2014). Les apports de Sr dissous par les rivières expliquent ces déviations et l'hétérogénéité des signatures observée dans les environnements côtiers, car ces rivières présentent des signatures isotopiques variables en fonction de la lithologie et de l'âge des substrats rocheux qu'elles drainent. Les rivières ne transportent pas seulement du matériel dissous mais aussi de la matière en suspension. La matière particulaire peut intensifier les anomalies en Sr observées dans les milieux côtiers par des processus de "boundary exchange". Ces processus, encore mal connus et quantifiés, impliquent un relargage de Sr par dissolution de la matière particulaire dont la composition isotopique en Sr dépend de

la lithologie érodée. De fait, ces processus de “boundary exchange” peuvent modifier la composition isotopique en Sr de l’eau des environnements côtiers. Par ailleurs, ces processus peuvent s’étendre de plusieurs jours à plusieurs mois et donc modifier la composition isotopique en Sr de l’eau côtière sur des périodes de temps variables (Jeandel and Oelkers, 2015). Ces processus et leurs incidences sur la composition isotopique en Sr des eaux côtières est encore impossible à contraindre dans le passé, contrairement aux réseaux hydrographiques qui eux laissent des indices sédimentaires. De façon générale, l’incidence des apports continentaux sur la composition isotopique en Sr des eaux côtières est principalement discutée à travers des études très locales. Néanmoins, elle reste très mal connue à l’échelle globale, alors que 80 % des côtes sont concernées par ces apports (Milliman and Farnsworth, 2013).

Les rivières ne sont pas les seuls acteurs du transport de strontium dissous des continents vers l’océan. Les eaux souterraines transportent 10 à 30% du Sr dissous vers l’océan (Beck et al., 2013). Contrairement aux rivières, les eaux souterraines portent une signature isotopique en Sr moyenne de 0,70894 inférieure à la signature de l’eau de mer, car les systèmes karstiques sont à l’origine de 40% des flux d’eau souterraines à l’océan (El Meknassi et al., 2018 ; Beck et al., 2013). Cette signature faiblement radiogénique est majoritairement provoquée par la dissolution karstique de carbonates marins ayant enregistré la signature en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des eaux au cours du Phanérozoïque (moins radiogénique qu’à l’actuel). D’autre part, la concentration des eaux souterraines qui lessivent des carbonates ($[\text{Sr}] \approx 10 \mu\text{M}$) est 20 fois plus importante que celle des eaux de rivières qui lessivent les roches granitiques de la croûte continentale (0,71 μM) (Beck et al., 2013; Peucker-Ehrenbrink and Fiske, 2019). Par exemple, Beck et al. (2013) mettent en évidence l’influence d’apports d’eaux souterraines faiblement radiogéniques, car circulant dans un immense système karstique Crétacé de la région du Yucatan, sur l’eau du lagon de Celestun au Mexique. Néanmoins, l’influence du lessivage des carbonates par les eaux

souterraines (0,70894) sur les domaines côtiers et son incidence sur la chimie de l'océan (0,709172) global restent assez mal contraint (Beck et al., 2013 ; El Meknassi et al., 2018)

De manière générale, la composition isotopique en Sr des eaux côtières reste mal connue et peu décrite, surtout en ce qui concerne l'impact des eaux souterraines car les résurgences sous-marines sont souvent difficiles à localiser. De fait, un environnement côtier sans apport d'eau douce par les rivières peut voir sa composition isotopique varier. La lagune de Oualidia, appelée un estuaire sans rivière, est le parfait exemple pour illustrer ce modèle car elle ne présente aucun apport d'eau douce par les rivières (Hilmi et al., 2015). La composition isotopique en Sr de la lagune ne devrait donc pas présenter de variations. Or, les coquilles qui prospèrent dans cette lagune montrent des déviations pouvant aller jusqu'à 250 ppm comparé à la valeur de l'océan global de 0,709172. Ce décalage est provoqué par des décharges d'eaux souterraines qui présentent des signatures faiblement radiogéniques (El Meknassi et al., 2018). En comparaison, seules quelques études suggèrent que, malgré des apports fluviaux limités ou inexistant, les domaines côtiers restreints présentent des signatures isotopiques en Sr variables (El Meknassi et al., 2018), comme la lagune de Venise en Italie, les lagunes de Coorong dans le sud de l'Australie, Abou Dhabi ou encore comme le lagon de Celestun au Mexique (Müller et al. 1990b; Beck et al., 2013; Shao et al., 2018). Les caractéristiques géochimiques de ces environnements côtiers restreints semblent être sensibles aux apports de Sr dissous par les eaux souterraines (Stieglitz, 2005; van Beek et al., 2017; Rodellas et al., 2018).

Aujourd'hui, le cycle du Sr présente un déséquilibre entre les sources et les puits de $10,45 \times 10^{10}$ mol/an (Basu et al., 2001; Krabbenhöft et al., 2010; Rahaman et Singh, 2012; Beck et al., 2013; Trezzi et al., 2017; Chakrabarti et al., 2018). Ce déséquilibre pourrait provenir d'une sous-estimation des flux de Sr dissous transportés par les eaux souterraines, en particulier dans les domaines karstiques (Beck et al., 2013). Cette sous-estimation pourrait expliquer l'hétérogénéité de la signature isotopique de certaines eaux côtières.

Afin d'améliorer nos connaissances sur ces environnements côtiers ouverts ou restreints, l'eau de mer et les coquilles de 4 environnements côtiers ou ouverts aux propriétés géomorphologiques différentes ont été étudiés. Dans un premier temps, un transect a été réalisé entre Banyuls-sur-Mer (France) et le canyon de Lacaze-Duthier (Méditerranée) afin de mesurer le signal isotopique en Sr d'une côte ouverte, à la fois en surface et en profondeur (jusqu'à 450 m). Ensuite, 3 environnements restreints ont été sélectionnés pour investiguer la composition isotopique en Sr de l'eau et des coquilles : (i) l'atoll de Tatakoto (Polynésie Française) dépourvu d'apports continentaux, (ii) la lagune de Oualidia (Maroc) et (iii) la lagune de Salses-Leucate (France). Les deux derniers environnements côtiers sont bordés et alimentés par un important système karstique. Les lagunes de Salses-Leucate et de Oualidia permettront de quantifier l'influence des eaux-souterraines karstiques sur l'eau de mer de ces environnements côtiers restreints. Ces études très locales seront ensuite discutées à une échelle plus globale grâce à la spatialisation d'une très large compilation du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des eaux côtières à travers le monde. Le temps de résidence du Sr sera réévalué dans le temps et dans l'espace car il n'a pas été réévalué, et ce malgré les hétérogénéités isotopiques et élémentaires observées dans l'océan de surface (0 – 400 m de profondeur ; De Villier et al. 1999).

Résumé :

La signature isotopique en strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) des eaux océaniques oligotrophes (OOW) est considérée comme homogène sur Terre car le temps de résidence du Sr dans les océans est supérieur au temps de brassage océanique global (1600 ans). Néanmoins, cette homogénéité globale a été très largement questionnée dans le chapitre précédent, et la connaissance des processus environnementaux et géochimiques agissant sur le budget isotopique en Sr des domaines côtiers marins restent très mal connue. Afin de mieux contraindre ces paramètres, nous avons mesuré le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et les concentrations en éléments majeurs et traces sur des squelettes carbonatés d'animaux marins (MCS) ainsi que sur de l'eau. L'eau et les coquilles ont été prélevées dans 3 lagons Atlantique, Méditerranéen et Pacifique (i.e. Oualidia, Salses-Leucates et Tatakoto) mais également le long d'un transect sur la côte Méditerranéenne (i.e. Banyuls-Sur-Mer). Le résultat de ces campagnes de terrains a été combiné à une compilation exhaustive de la composition isotopique en Sr des eaux de plateaux, et malgré l'environnement et le contexte les environnements côtiers n'attestent pas à l'échelle globale d'un budget en Sr qui est à l'équilibre. Effectivement, ces domaines côtiers reflètent une variabilité de l'ordre de 8000 ppm alors que l'eau de mer (OW) présente une signature de 0,709172 avec une variabilité de $\pm 25\text{ppm}$. Cette très grande variabilité est cependant prédominante dans des environnements particuliers tels que les fjords, les estuaires, les baies. Les domaines côtiers restreints affichent un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ homogène comme observé dans la lagune de Salses-Leucates, sauf vers les résurgences d'eau douce du karst du massif des Corbières, alors que l'eau de la lagune de Oualidia présente une tendance à évoluer vers des valeurs faiblement radiogéniques vers l'intérieur de la lagune. Une tendance similaire est également observée à l'échelle méditerranéenne, avec un rapport isotopique en Sr homogène, fidèle à la composition isotopique de l'eau de mer, sauf dans la partie très proximale de la côte (i.e. la plage de Banyuls-Sur-Mer) qui présente un rapport plus radiogénique de 50 ppm. Quelle

que soit l'échelle, ces déviations de la signature isotopique en Sr de ces bassins océaniques côtiers restreints sont imputées à leur morphologie qui est soit ouverte, restreinte ou choquée mais également aux décharges d'eaux souterraines. Ces décharges présentent des signatures isotopiques et des concentrations en Sr qui reflèteraient la dissolution de carbonates et de gypses dans des aquifères karstiques. Globalement, cette hétérogénéité spatiale des rapports isotopiques du Sr dans l'eau de mer, ainsi que les variations temporelles enregistrées dans les coquilles, remettent en question le temps de résidence du strontium dans le domaine côtier. Des estimations récentes des sources du Sr nous ont permis de réévaluer cette durée à 1.78 Ma pour l'océan global. Des estimations inférieures allant de quelques centaines à des milliers d'années ont été calculées pour la mer Méditerranée, la mer Baltique et la mer Noire, et jusqu'à quelques jours pour les lagons et lagunes de cette étude. En comparaison aux durées de renouvellement de l'eau locale des différents bassins, ces temps de résidence plus faibles expliquent les configurations homogènes ou hétérogènes du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau de mer des bassins côtiers restreints et semi-fermés, ce qui remet en question certaines interprétations chimostratigraphiques ou paléoenvironnementales de la composition isotopique en Sr de données fossiles.

Evidence of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ heterogeneity of seawater of coastal and restricted environments: reassessment of Sr residence time at different spatial scales¹

Sofia El Meknassi^{1*}, Guillaume Dera¹, Marc De Rafélis¹, Chloé Brahmi³, Franck Lartaud², Florent Hodel¹, Catherine Jeandel⁴, Ludovic Menjot¹, Stéphanie Mounic¹, Manuel Henry¹, Philippe Besson¹, Valérie Chavagnac¹

¹ Géosciences Environnement Toulouse (GET), Université Paul Sabatier Toulouse 3, CNRS UMR 5563, IRD, Toulouse, France

² Sorbonne Université, CNRS UMR 8222, Laboratoire d'Ecogéochimie des Environnements Benthiques (LECOB), Observatoire Océanologique de Banyuls, Banyuls-sur-Mer, France

³ Université de la Polynésie Française, UMR 241 Ecosystèmes Insulaires Océaniques (EIO), Faa'a – Tahiti, French Polynesia

⁴ Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales (LEGOS), Université Paul Sabatier Toulouse 3, CNRS UMR 5566, IRD, Toulouse, France

*Corresponding author: Sofia.elmeknassi@get.omp.eu

Highlights:

- New $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ data of seawater and shells from coastal domains are presented
- We highlight an important heterogeneity of coastal $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values at global scale
- Groundwater discharges variously impact the seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature of semi-enclosed areas according to geomorphologic and hydrodynamic constraints
- The global Sr residence time is reappraised at 1.78 Myr but decreases from a couple of days to thousand years in restricted areas

¹ Article soumis à la revue Chemical Geology le 12/07/2019
Numéro de soumission : CHEMGE12486

Abstract

We analyzed the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios and the major and trace element concentrations of waters and bivalve shells collected in three lagoons from the Atlantic, Mediterranean, and Pacific domains and along a Mediterranean open shelf transect. Combined to an extensive data compilation, our new results show that, whatever the environmental and geographic context, the Sr budget of coastal domains display isotopic deviations covering a 8000 ppm range from the Oligotrophic Oceanic Water (OOW) values of 0.709172. These deviations mainly prevail in fjords, estuaries, and bays influenced by radiogenic riverine Sr fluxes. However, we highlight an equally considerable variability of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values both between and within semi-enclosed marine domains not directly supplied by river inputs. In details, homogeneous seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values typical of OOW are reported in a French Mediterranean lagoon, whereas those from a Moroccan Atlantic lagoon display a gradient toward less radiogenic values in inner parts. A similar trend is reported for the first time at the whole Mediterranean scale, with normal OOW values to the west and values lower by 50 ppm to the east. Whatever the scale, these Sr isotopic differences are imputed to interplays between regional oceanic homogenization linked to the leaky, restricted or choked geomorphology of semi enclosed areas and Coastal Submarine Ground Water (CSGW) inputs whose $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature and Sr concentration up to 2.5 times higher than the OOW value in Oualidia mainly depend on carbonates and evaporites dissolved in the karstic aquifer. Overall, the spatial heterogeneity of seawater Sr isotope ratios, together with temporal variations recorded in shells, question the long residence time of strontium in coastal domain. Using updated estimates of Sr inputs, we reappraised this duration to 1.78 Myr at the global scale. Lower estimates ranging from a few hundred to thousands years are calculated for the Mediterranean, Baltic, and Black seas, and down to a couple of days for the studied lagoons. Compared to local water renewal durations, these low Sr residence times can explain the homogeneous or heterogeneous seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ patterns of semi-enclosed basins, questioning thus some chemostratigraphical or paleoenvironmental interpretations of fossil $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ data.

I. Introduction

Although the Sr isotopic composition ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) of worldwide river waters and submarine hydrothermal sources varies between ~ 0.711600 and ~ 0.703400 (Banner, 2004; Chavagnac et al., 2018), the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature of oceans remains globally homogeneous at 0.709172 ± 0.000021 (El Meknassi et al., 2018). This is due to the long residence time of Sr in the ocean (i.e., ~ 2.5 Myr) compared to the global ocean mixing duration ranging from 1000 to 2000 years (Hodell et al., 1990; DeVries and Primeau, 2011). However, this oceanic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio varied considerably through geological time in response to large-scale geodynamic and climatic events, either by impacting the amount of terrestrial and hydrothermal supplies to oceans (McArthur et al., 2012), or by modifying the exposition of rocks of different lithology and age to continental weathering (Bataille et al., 2017; Godd ris et al., 2017; Peucker-Ehrenbrink and Fiske, 2019). Over the last fifty years, the past seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations have been especially well documented based on numerous Sr isotope analyses of marine fossils and bulk carbonates, defining now a complete geochemical curve for the last 850 Myr. This curve is widely used by the scientific community for chemostratigraphic calibration, paleoenvironmental reconstructions or estimates of global oceanic Sr fluxes related to geodynamic events through geological time (Peterman et al., 1970; Veizer, 1989; Burke et al., 1982; McArthur, 1994). Nevertheless, several studies reported significant offsets, whether more or less radiogenic, between well-dated fossil values and the Phanerozoic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ oceanic curve (Cochran et al., 2003; Sessa et al., 2012; Wierzbowski et al., 2012; Eidvin et al., 2014; Schildgen et al., 2014). While potential methodological and diagenetic biases were reported and discriminated (Martin and Scher, 2004; Marcano et al., 2015; Bellefroid et al., 2018; Zaky et al., 2018), these deviations from the oceanic Sr isotope curve were mainly interpreted as a direct consequence of freshwater Sr contributions in proximal domains (i.e. where these

organisms thrived). This hypothesis was recently comforted by the recent study of El Meknassi et al. (2018) who showed that ~30% $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of modern coastal shells display ~50 to ~250 ppm deviation from the OOW value according to: (1) the presence of riverine as well as groundwater discharges, (2) the open or restricted configuration of the coast, (3) the climatic context, and (4) the ecological tolerance of selected taxa. Moreover, once combined to Sr isotope analyses of surrounding waters (e.g., Huang et al., 2011), the deviation can reach up to ~6010 ppm of full dispersion range due to the important variability of shelf water $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signatures. These results clearly question the reliability of some chemiostratigraphic calibrations (El Meknassi et al., 2018).

Overall, the variable Sr isotopic compositions of worldwide shelf waters were mainly related to dissolved Sr supplies delivered by local river waters (RW) which exhibit distinctive Sr concentrations and isotopic signatures according to the lithology and age of weathered bedrocks (Palmer and Edmond, 1989, 1992; Peucker-Ehrenbrink et al., 2010). Whether characterized by very radiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios like in the Baltic sea, Greenland, and Ganges Bay or much less radiogenic ones like in the San Francisco Bay, Iceland coast, Caribbean Sea, Black Sea, Caspian Sea, and Aegean Sea, this terrestrial Sr contribution was especially well documented in estuaries, fjords, and bays, where shift of Sr isotope signatures follows salinity gradients along the land-ocean continuum (Andersson et al., 1992; Ingram and Sloan, 1992; Israelson and Buchardt, 1999; Major et al., 2006; Beck et al., 2013; Wang and You 2013). These abrupt shifts could be intensified by boundary exchange processes which involve the local contribution of particles presenting dissolution rates much faster than previously expected (Jones et al., 2014; Jeandel and Oelkers, 2015; Jeandel, 2016). However, to date, little is known about the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ gradients and processes acting in coastal marine domains without noticeable river contributions, or on the isotopic record of environmental conditions by marine carbonate skeletons (MCS) thriving in these conditions. In particular, seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios from

restricted domains (e.g. coastal lagoons and isolated oceanic platforms) or open clastic - rocky coasts with brachyhaline and euhaline conditions remain poorly documented. A few studies propose that, despite limited or absent river inputs, restricted lagoons exhibit heterogeneous Sr isotopes signatures either within or outside the oceanic variability range (El Meknassi et al., 2018), like the Venice lagoon (Italy) on the one hand and the Coorong (southern Australia), Abu Dhabi or Celestun (Mexico) lagoons on the other hand (Müller et al. 1990b; Beck et al., 2013; Shao et al., 2018). Today, the modern oceanic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ budget is accounted by ~13 to 30% of Coastal Submarine GroundWater discharges (CSGW) but it is still out of balance (Basu et al., 2001; Krabbenhöft et al., 2010; Rahaman and Singh, 2012; Beck et al., 2013; Trezzi et al., 2017; Chakrabarti et al., 2018). We anticipate that this newly identified Sr source could be responsible for this heterogeneous Sr isotope signature of restricted marine coastal areas, and especially in karstic domains (Beck et al., 2013). In particular, lagoon represents sensitive domain where the CSGW flux can be significant (Stieglitz, 2005; van Beek et al., 2017; Rodellas et al., 2018), hence hampering potentially and locally the homogenization of oceanic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature.

The aim of this study is to better document the variability and/or stability of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in coastal areas, which are not influenced by major river supplies and to assess whether MCS record this coastal $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature. In such marine domains, several parameters might be at play: (1) water mass restriction imposed by littoral barriers preventing oceanic circulation; (2) waves and tides influencing the balance between terrestrial (i.e., RW and CSGW) and marine supplies; and (3) evaporation acting on elements concentration and to the extreme salt super-saturation (Bird, 1994; Müller et al., 2018). To this end, we measured $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of coastal seawaters and shells collected in three marine restricted domains from Atlantic, Mediterranean and Pacific contexts in comparison to an open coastal Mediterranean transect. The objectives are to better constrain the environmental and geochemical processes

acting on coastal seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ patterns and local Sr residence times impacting the Sr isotopic record of MCS.

II. Geological Settings

The seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature of three restricted lagoons exhibiting different geomorphological, hydrogeological, hydrodynamical and climatic conditions is investigated in the present study (Fig. 1): 1) The Tatakoto atoll lagoon in the eastern Tuamotu Archipelago French Polynesia in the southern part of the Pacific Ocean domain; 2) the Salses-Leucate lagoon (France) in the northwestern Mediterranean domain; and 3) the Oualidia lagoon (Morocco) in the North Atlantic domain. These three sites were chosen because they are under the influence of littoral (or reefal) barrier, water resource issued from karstic reservoir, waves and different tide forcing variability overprinted by different climatic conditions. Moreover, El Meknassi et al. (2018) already investigated these three domains by measuring the Sr isotope compositions of bivalve shells collected there, thus defining an ideal framework to compare Sr isotope signatures between environmental conditions and biological record. The results from Oualidia notably showed that the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of oyster shells collected in 2006 systematically deviate towards less radiogenic signature by 250 ppm compared to the oceanic signature of 0.709172 (El Meknassi et al. 2018). To get a comparison with an open coast domain, sampling was also realized in the Mediterranean Sea along a 25 km-long transect from the rocky coastline of Banyuls-sur-Mer to the submarine Lacaze-Duthiers Canyon (western part of the Gulf Lion; Fig. 1).

1. *Oualidia Lagoon*

Formed around 8000 – 6500 BP (Ballouche and Carruesco, 1986), the Oualidia coastal lagoon is located on the western coast of Morocco (Abda Doukkala region) (Fig. 1 A) and

belongs to a coastal endorheic basin called the Coastal Sahel of Oualidia. The lagoon is 7km long, 400m wide, and 4m water deep during the high tide season (Kaid Rassou et al., 2005). It is organized around a main channel of 180m wide parallel to the coast and separated from the Atlantic Ocean by a Plio-Quaternary shoal (Ballouche and Carruesco, 1986). The lagoon is connected to the ocean by two inlets to the south (130 and 70 m wide) (El Khalidi et al., 2011). Note that recent anthropic developments have been realized at the northern part of the lagoon for salt exploitation and eutrophication prevention (i.e., salt marsh and inner dams; Hilmi et al., 2009). Its hydrodynamic balance is influenced by: 1) downstream Atlantic marine flows linked to an important semi-diurnal tidal dynamics (i.e., amplitude average of 0.97 m and main currents $>1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; Hilmi et al., 2005; 2009) , 2) upstream submarine groundwater supplies estimated at $2.3 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ (Hilmi et al., 2005), and 3) evaporation rates of 1.3 to $1.5 \text{ m}\cdot\text{yr}^{-1}$ characteristic of semi-arid conditions in this region (with precipitation rates of $30 \text{ mm}\cdot\text{yr}^{-1}$) (Hilmi et al., 2009). Along seasonal climatic and hydrodynamic conditions, the recurrent groundwater discharge to the lagoon is highlighted by a net salinity gradient ranging from 4 to 36 along a north to south transect (Hilmi et al., 2017). These groundwater supplies are predominantly linked to the extended karstic aquifer of the Coastal Sahel of Oualidia (Fakir et al., 2002; Kaid Rassou et al., 2005; Bouchaou et al., 2017). Its upper part (i.e., the most exploited for freshwater consumption) is composed of a 50m thick Plio-Quaternary limestone-sandstone overlying a less permeable level of upper Hauterivian red clays. Below, the 30m thick Dridrate limestone formation represents the lower aquifer which is less exploited but still provide the most abundant freshwater resources (Fakir et al., 2002; Kaid Rassou et al., 2005). Finally, the upper Valanginian marls constitute the substratum of the Dridrate aquifer and covers the Berriasian limestones, the upper Jurassic limestones rich in gypsum levels, and Triassic evaporites (Fakir et al., 2002; Fadili et al., 2015).

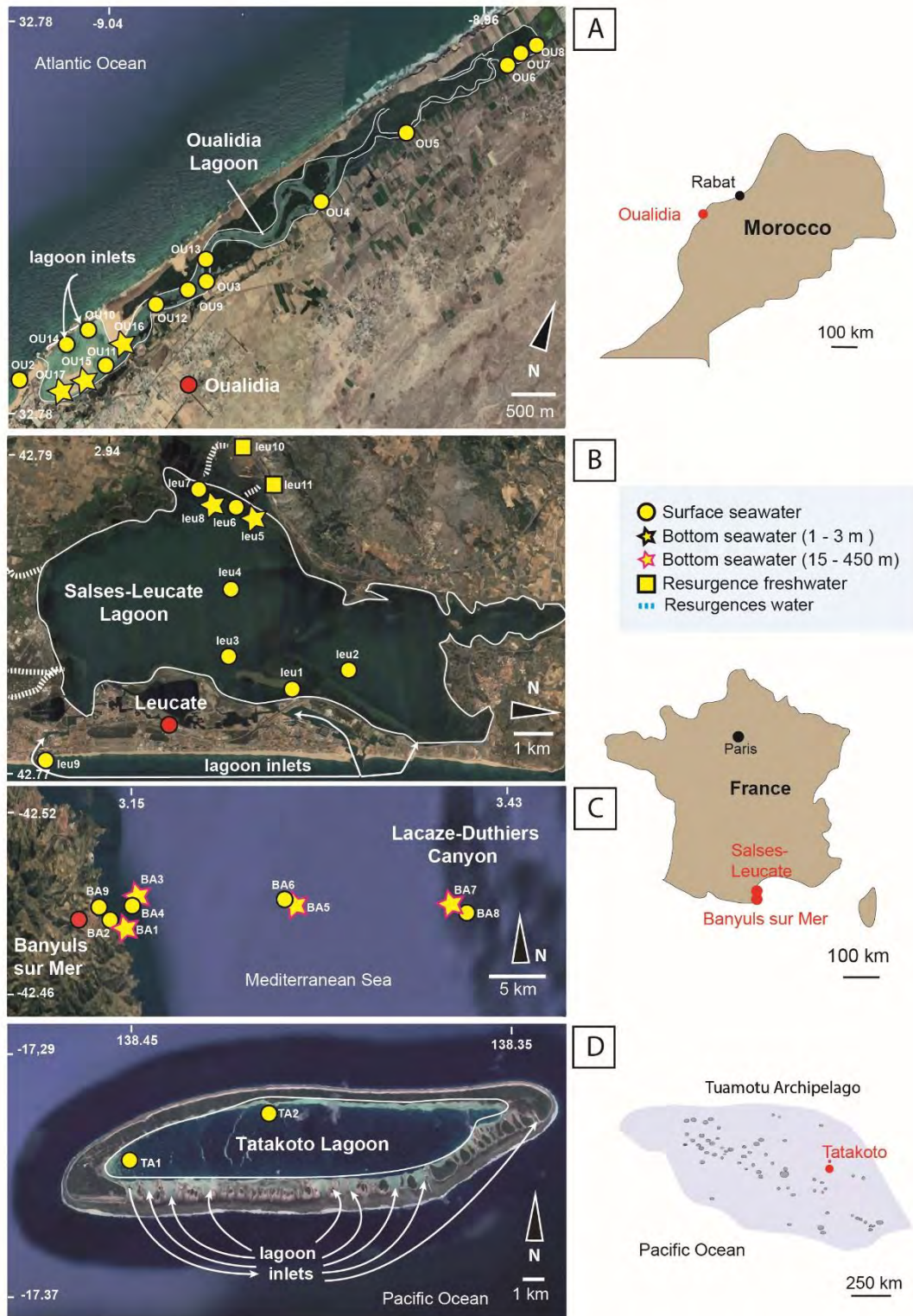


Figure 1 Location of studied sites showing the position of sampled seawater, resurgence water, and bivalve shell samples.

2. Salses-Leucate Lagoon (South of France)

The Salses-Leucate lagoon formed during the Flandrian (i.e., 15 kyr BP; Arnaud and Raimbault, 1969; Clanzig, 1987). It corresponds to a shallow coastal basin separated from the Mediterranean Sea by a sandy barrier interrupted by three narrow and dispatched marine inlets (two of them are artificial ones) (Ladagnous and Le Bec, 1997; Fig. 1 B). The lagoon is 14 km long and 5 km wide, with an average water depth of 1.7 m reaching 3.7 m in its deepest areas (Stieglitz et al., 2013). The region of Salses-Leucate is characterized by a dry season typical of the Mediterranean climate, with rainfalls of $51 \text{ mm}\cdot\text{yr}^{-1}$ and evaporation rates of $1.5 \text{ m}\cdot\text{yr}^{-1}$ (Ladagnous and LeBec, 1997). Basically, wind-driven currents control the hydrodynamic balance of the lagoon by provoking lagoon outflows and Mediterranean seawater inflows, both of them overprinted by moderate tidal influences (i.e., tidal range of 0.40 m; Ladagnous and le Bec, 1997). The lagoon hydrology is affected by freshwater inputs from two main karstic resurgence systems (Barremian and Aptian limestone) in its southwestern parts (i.e. Font Dame and Font Estramar) that are responsible for 98% of freshwater inputs into the lagoon, with fluxes of 8400 and $12500 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ respectively (Ladagnous and Le Bec, 1997; Stieglitz et al., 2013). Altogether, these parameters produce spatial and seasonal salinity variations in the lagoon ranging from 20 to 30 (Bejannin et al., 2017). Finally, it is worth noting that the Font Estramar and Font Dame karstic resurgences belong to the well-studied Corbières karstic domain, which is composed of Jurassic and Cretaceous dolomites, limestone and marls, covering Triassic evaporites, and constitutes one of the biggest karstic network from Europe (Aunay et al., 2003).

3. Banyuls-sur-Mer transect (South of France)

The Banyuls-sur-Mer (BSM) coast is located on the most eastern part of the Pyrenean reliefs (i.e., Massif des Albères) where the substratum lithology is dominated by metamorphic and crystalline continental rocks of Cambrian age (Fig. 1 C; Got and Stanley, 1974). Influenced

by a Mediterranean climate (with rainfalls of 575 mm.yr^{-1}), this open rocky coast displays no major freshwater input apart from the Baillaury river that can show very important freshwater discharges in rainy season. BSM is characterized by a low tidal range with an average of 0.40 m. From the BSM beach, a 25 km-long W-E transect was realized at sea up to the Lacaze-Duthiers (LD) Canyon in order to collect surface and bottom seawater (i.e., up to 450 m water depth in the canyon). The LD canyon is one of the numerous canyons of the Gulf of Lion, with a strong bottom current and high-suspended sediment supplies from seasonal gravity flow events (Gori et al., 2013). The salinity and temperature of seawater is regularly measured in the framework of the SOLA programm from the laboratory of Banyuls-sur-Mer, the surface seawater salinity varies between 38 and 34 whereas bottom seawater varies between 37 and 39. The salinity at 450 m depth fluctuates slightly around 38 (Durrieu de Madron et al., 2013).

4. The Tatakoto lagoon (French Polynesia, Pacific Ocean)

The Tatakoto lagoon is a remote semi-enclosed and isolated lagoon located in the eastern Tuamotu Archipelago in the Pacific Ocean (Fig. 1 D). This archipelago spreads over 1600 km and is characterized by 77 atolls whose reef-barrier caps volcanic basement dated between 44 and 37.5 Myrs (Rougerie, 1994; Pirazzoli, 1998). The climate is tropical and dominated by a seasonal rainfall regime of 50 to 100 mm from June to October and 100 to 200 mm from November to May (Andréfouët et al., 2001). The Tatakoto Atoll is about 12 km long and 3 km large, and covers an area of 18 km^2 with an average water depth of 8-10 m (Gilbert et al., 2006; maximal depth measured at 18 m, C. Brahmi unpublished data). The atoll rim is closed in the northern part, semi-opened in the southern part, but the lagoon is still connected to the Pacific Ocean by several shallow inlets on the southern side of the atoll (Van Wynsberge et al., 2017). The seawater exchanges between the atoll inner parts and ocean are weak, owing to the low tidal range (with a maximum amplitude of 0.2 to 0.35 m). Oceanic seawater mixing mainly occurs through increasing wave heights occurring from January to March in this part of

the ocean (Andréfouët et al., 2012), as well as water percolation through the reef porosity (i.e., 30 to 60%) linked to erosion-dissolution and karstification processes (Rougerie, 1994). Note that intermediate oceanic seawaters flow through the porosity network of the barrier by endo-upwelling convection, leading to the formation of interstitial waters representing ~50% of the barrier volume (Rougerie, 1994). Thus, the renewal of the atoll seawater volume may request several weeks up to several months depending on the morphology, the porosity of the barrier and the seasonal hydroclimatic conditions (Rougerie, 1994; Tartinville et al., 1997). Combined to evaporation rates of 0.5 to 1 m.yr⁻¹, all these processes impose lagoonal salinities fluctuating from 30 to 44 (Rougerie et al., 1984).

III. Material and Methods

1. Water and mollusk sampling

In order to check the spatial ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr signature of seawater in coastal domains, 38 water samples and 18 mollusk carbonate shells (benthic fauna) were collected at the four studied sites (Fig. 1; Table 1, 2). When and where possible, we collected both the surface and bottom seawater together with mollusks.

In the field, the seawater samples were collected in 1L LDPE plastic bottles previously cleaned with ultrapure 1N HCl, filtered *in situ* using 60 ml sterile plastic syringes with 0.2 µm Millipore filters. All water samples are void of any microparticles, usually found as suspended particle matter in the natural environment. They were stored at 4°C in a cold room prior to any sample preparation in a clean laboratory for chemical analyses. In the semi-enclosed Oualidia and Salses-Leucate lagoons, the water samples were collected (in April and June 2018, respectively) from 0 to 2 m water depth by diving from a semi-rigid renting boat at various locations from landward parts affected by freshwater resurgences to marine inlets and beaches

facing the open marine realm (Fig. 1A, B). Bivalve shells from the Oualidia lagoon include *Crassostrea gigas*, *Venerupis decussata*, and *Solen marginatus*, whereas those from Salses-Leucate correspond to *Mytilus galloprovincialis*, *Crassostrea sp.*, and *Glycymeris glycymeris*. Note that it was possible to collect directly the groundwaters from the Font-Dame and Font-Estramar resurgences at Salses-Leucate lagoon. However, the submarine resurgences in the Oualidia lagoon are sparse and difficult to locate without *in-situ* chemical measurement indicating for example variable salinity values.

In the Tatakoto lagoon, two water samples and four *Tridacna maxima* shells have been all collected at 2 m depth (in April 2017) from two locations: one close to the southern oceanic inlets (TA1) and the other one in the northern quiescent part of the inner lagoon (TA2; Fig. 1D).

Finally, a proximal-distal transect between the BSM beach and LD Canyon was realized in May 2018 using the oceanographic research ship *Néréis II* (Station research vessel of Banyuls-sur-Mer, TGIR French Oceanographic Fleet; Fig. 1C), with a regular sampling of both surface and bottom seawater (down to 540 m below sea level) as well as shells (encompassing unidentified bivalves fragments, *Mytilus galloprovincialis* and one gastropod *Turritella communis*) using a sediment grab.

<i>Location</i>	<i>Water type</i>	<i>Distance from the pass</i>	<i>Water depth (mbsl)</i>	<i>Sample</i>	<i>Ca mmol/l</i>	<i>Mg mmol/l</i>	<i>Na mmol/l</i>	<i>K mmol/l</i>	<i>SO4 mmol/l</i>	<i>Cl mmol/l</i>	<i>Li μmol/l</i>	<i>Br μmol/l</i>	<i>Sr μmol/l</i>	<i>⁸⁷Sr/⁸⁶Sr</i>	<i>±2s E</i>
<i>Oualida lagoon, Morocco</i>	Seawater standard		-	-	10,28	54,1	468	10,21	28,3	545	24,6	838	87	0,709172	-
	Beach Atlantic seawater	0	0	OU2	11,47	59,23	566,53	9,97	30,51	580,59	45,37	864,73	67,37	0,709158	4
	Lagoon water	0,05	0	OU14	11,54	58,44	591,35	10,41	30,38	577,53	44,75	855,74	65,82	0,709162	4
	Lagoon water	0,1	0	OU10	11,16	57,34	586,19	10,08	30,49	579,95	44,57	861,64	65,73	0,709168	4
	Lagoon water	0,67	3	OU16	11,51	57,00	601,46	10,22	30,26	575,00	43,76	846,20	65,44	0,709152	4
	Lagoon water	0,69	0	OU11	11,38	58,32	580,39	10,09	30,10	571,06	42,86	861,96	63,47	0,709165	4
	Lagoon water	0,88	3	OU15	11,34	57,23	597,76	10,20	30,47	578,94	46,13	854,79	65,48	0,707957	4
	Lagoon water	0,97	3	OU17	11,76	58,65	599,73	10,26	30,35	575,59	43,84	833,07	66,71	0,709159	4
	Lagoon water	0,99	0	OU12	11,60	53,28	542,11	9,34	29,12	531,97	40,56	786,39	66,57	0,709022	4
	Lagoon water	1,6	0	OU9	11,83	53,14	535,09	9,37	28,53	517,16	40,08	767,68	67,13	0,708989	4
	Lagoon water	1,73	0	OU13	11,61	52,32	523,54	9,04	28,53	513,52	39,14	762,13	66,40	0,708962	4
	Lagoon water	1,82	0	OU3	12,08	47,85	452,64	7,83	26,33	447,69	33,78	667,24	68,70	0,708772	4
	Lagoon water	3,6	0	OU4	11,99	42,47	399,11	6,96	25,01	405,89	29,57	596,67	68,23	0,708682	4
	Lagoon water	5,18	0	OU5	11,84	30,88	275,61	4,85	20,92	288,88	21,62	420,14	65,80	0,708389	4
	Lagoon water	6,8	0	OU6	12,53	18,48	138,48	2,60	17,19	155,15	14,72	222,81	71,34	0,709156	4
Lagoon water	7,42	0	OU7	17,09	71,32	652,62	11,55	38,13	633,85	50,40	1012,17	89,84	0,708738	4	
Lagoon water	7,55	0	OU8	20,49	92,47	753,50	15,36	48,51	752,99	74,12	1302,20	105,93	0,708736	4	
<i>Salses-Leucate lagoon, France</i>	Beach Mediterranean seawater	0	0	LEU9	11,95	61,04	598,35	10,71	30,82	586,30	43,52	871,29	64,74	0,709170	4
	Lagoon water	2,6	0	LEU2	11,50	57,25	578,89	10,39	29,71	563,20	44,03	849,37	65,51	0,709170	4
	Lagoon water	4,15	0	LEU3	11,69	59,52	592,81	10,61	30,75	583,83	45,31	879,62	67,60	0,709161	4
	Lagoon water	5,31	0	LEU4	11,82	56,83	576,48	9,95	28,17	531,17	40,71	785,68	65,50	0,709155	4
	Lagoon water	7,21	1,5	LEU5	11,61	54,76	553,06	9,65	27,25	512,05	37,55	762,43	65,45	0,709169	4
	Lagoon water	7,21	0	LEU6	11,85	54,75	556,24	9,67	26,97	507,21	39,41	746,32	62,41	0,709132	4
	Lagoon water	8,38	0	LEU7	6,82	20,23	185,99	3,25	10,93	184,60	10,76	235,20	31,82	0,708903	4
	Lagoon water	8,4	2,5	LEU8	10,33	44,94	454,01	7,73	22,79	422,47	28,61	617,74	58,08	0,709109	4
	Font Estramar resurgence	9,58	0	LEU11	3,49	6,83	39,01	1,07	4,52	67,25	4,39	85,88	17,57	0,708401	4
	Font Dame Resurgence	9,66	0	LEU10	3,71	4,37	8,57	0,62	3,78	42,50	2,56	50,68	15,59	0,708618	4

Banyuls-sur-Mer transect, France	Open coast seawater	1,31	22	BA1	12,15	60,73	622,08	10,57	31,29	595,48	45,09	894,25	72,56	0,709174	4
	Open coast seawater	1,31	0	BA2	11,76	58,50	601,66	10,25	30,94	590,13	48,45	884,22	72,25	0,709167	4
	Open coast seawater	2,84	40	BA3	11,60	59,69	588,25	10,46	31,49	600,19	47,76	913,49	74,04	0,709167	5
	Open coast seawater	2,84	0	BA4	11,24	59,91	586,39	10,33	31,14	593,02	45,55	893,17	73,56	0,709173	4
	Open coast seawater	24,09	140	BA5	11,43	59,52	579,40	10,40	31,66	603,26	49,06	899,76	70,73	0,709170	4
	Open coast seawater	24,09	0	BA6	11,75	60,35	593,77	10,60	31,58	600,97	49,11	913,58	73,19	0,709176	4
	Open coast seawater	28,94	510	BA7	12,17	63,26	614,61	11,19	31,91	607,96	47,80	904,11	69,03	0,709166	4
	Open coast seawater	28,94	0	BA8	11,71	60,22	611,85	10,75	31,64	602,80	45,40	910,68	68,60	0,709174	4
	Beach Mediteranean seawater	0	0	BA9	8,27	42,21	431,51	7,40	21,87	411,56	28,91	605,14	56,11	0,709206	4
Tatakoto lagoon, French Polynesia	Lagoon water	0,33	2	T1	11,73	61,81	598,53	10,84	30,75	586,84	47,29	888,72	66,68	0,709165	4
	Lagoon water	2,1	2	T2	12,02	62,77	618,54	11,16	30,75	585,12	46,56	886,63	67,68	0,709171	4

Tableau 1 : $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values and elemental concentrations of surface and bottom seawater of the studied sites.

2. Chemical composition of waters and shells

All the analytical steps have been performed at the Geosciences Environnement Toulouse laboratory (France). First, the collected water samples were prepared in a clean laboratory for chemical analyses including major (Mg, Ca, Na, K) and trace (Sr) element concentrations as well as the anion (Cl, SO₄, Br) concentrations. Anions were determined by anionic chromatography calibrated with an IAPSO seawater standard solution that was diluted at different proportion with MQ-H₂O to cover the entire range of anion concentrations. The IAPSO solution is a seawater standard solution provided by OSIL (UK) and certified for its salinity. The major and trace elements (Ca, Mg, Na, K, Sr) concentrations were measured using an Inductively Coupled Plasma optical emission spectrophotometer (ICP-OES), Horiba Jobin Yvon Ultima 2. We used the IAPSO standard solution to calibrate the instruments (Besson et al., 2014).

The shell samples were abraded, cleaned with Suprapur® acetic acid, and rinsed in Milli-Q water to remove external impurities and periostracum. Smaller samples were entirely crushed with an agate mortar to get a powder, whereas only the inner parts of the umbo were microdrilled for larger shells. For major element concentrations of mollusks, we dissolved 10 mg of sample using bi-distilled 1 M HNO₃ on a hot plate at 70°C. After evaporation of the solution to dryness, it was dissolved in 2N HNO₃ and diluted 100 times with MQ-H₂O. The solution was then analyzed for major and trace element concentrations (Mg, Ca, Sr) using an ICP-OES. For both water and shell analyses, analytical precision is better than 2% and the concentrations are drift and blank corrected prior to dilution correction.

3. Sr isotopic compositions

To determine the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios, 1ml of water samples was transferred in a savillex beaker prior to evaporation on a hot plate at 70 °C and the residue was dissolved in 0.5 ml of

2N HNO₃. For the shells, ~10 mg of powder were dissolved in a savilex beaker with 2N HNO₃ on a hot plate at 70°C and centrifuged to exclude any residual fraction. Strontium was isolated from resulting solutions using Eichrom Sr-Spec column. The Sr isotopic composition was measured using a Thermo Triton Plus thermal ionization mass spectrometer. The ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios were defined as the average of 150 measurements of ion intensities following the static multi-collection mode normalized to ⁸⁶Sr/⁸⁸Sr = 0.1194. During the measurement period, the standard NBS 987 gave ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr values of 0.710280 ± 0.000003 (2σD error deviation, n = 5). We also analyzed the strontium isotopic ratio of seawater international standards for IAPSO and NASS-6 at 0.709171 ± 0.000004 (n = 3) and 0.709172 ± 0.000005 (n = 2), respectively. The strontium isotopic signature for freshwater SUPER 5 gave a value of 0.714836 ± 0.000004 (n = 2). For the bivalve shells, we analyzed the Jct-1 international standard (a giant clam *Tridacna gigas*) at 0.709162 ± 0.000005 (n = 2). All ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios measured on our samples were adjusted to the NBS 987 standard reference value of 0.710250.

4. *Chemical composition database of water samples*

To better depict potential influences of CSGW in the Oualidia and Salses-Leucate lagoons, we finally compiled a dataset of published major and trace elements concentrations (Ca, Mg, Na, K, SO₄, Cl, Br and Sr) and 199 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios corresponding to groundwaters from aquifers of the Coastal Sahel of Oualidia (Morocco) and the Corbières Massif (France) (see supplementary material, [Annexe Table DR 3](#)). As for our samples, all ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios reported in the literature were adjusted according to the deviation between their measured NBS 987 standard reference value and the certified value of 0.710250.

IV. Results

1. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature of waters and shells

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature of lagoon waters and shells are reported in Table 1 and 2, respectively. First, at the Tatakoto lagoon, waters and shells exhibit $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values at 0.709165 - 0.709171 and 0.709164 – 0.709182, respectively, which are both indistinguishable from the OOW value of 0.709172 (El Meknassi et al., 2018; Figs. 2C and 3). Similarly, at the BSM transect, waters collected at different water depths present a slight dispersion ranging from

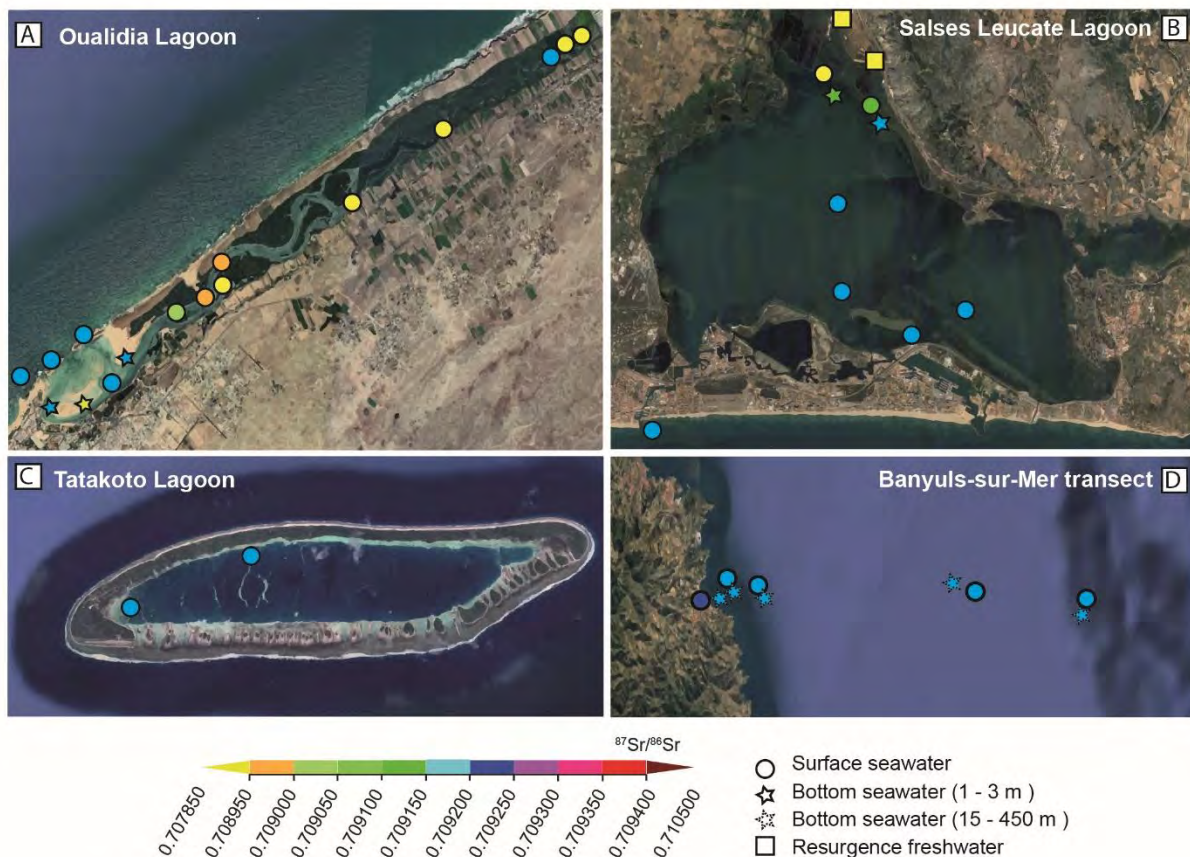


Figure 2 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of seawater and freshwater samples collected in the different studied sites.

0.709166 to 0.709176, but still around the OOW value (Table 1, Fig. 2D). Mollusks collected there present Sr isotopic compositions between 0.709164 and 0.709175, identical to those of

the surrounding water environment (Table 2, Fig. 3). There is, nevertheless, one exception with the water sample collected at the Banyuls beach, which presents a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature of 0.709206, significantly more radiogenic than the OOW value (Table 1, Fig. 2D).

Location	Shell sample	Species	Normalized $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Mg (ppm)	Sr (ppm)	Ca (ppm)	Corresponding water sample	Normalized $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ value of water
Oualida lagoon, Morocco	O 1	<i>Crassostrea gigas</i>	0,709174	3888	1091	369979	OU 3	0,708772
	O 2	<i>Crassostrea gigas</i>	0,709173	1361	575	371344	OU 9	0,708989
	O 3	<i>Venerupis decussata</i>	0,709179	118	1689	334248	OU 12	0,709022
	O 4	<i>Solen marginatus</i>	0,708939	268	2797	361152	OU 9	0,708989
Salses-Leucate lagoon, France	S1	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	0,709143	483	746	353710	LEU 9	0,709164
	S2	<i>Glycymeris glycymeris</i>	0,709125	na	na	na	LEU 2	0,709170
	S3	<i>Crassostrea sp.</i>	0,709136	na	na	na	LEU 3	0,709170
	S4	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	0,709174	945	969	363610	LEU 4	0,709155
	S5	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	0,709158	1291	932	377710	LEU 5	0,709169
	S6	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	0,709177	135	1511	349152	LEU 6	0,709170
Banyuls-sur-Mer, France	B 1	Bivalves fragments	0,709174	792	1513	359890	B 1	0,709174
	B 2	<i>Turritella communis</i>	0,709173	413	1645	362244	B 3	0,709167
	B 3	MCS fragments	0,709165	na	na	na	B 5	0,709170
	B 4	MCS fragments	0,709171	11554	2214	381460	B 7	0,709166
Tatakoto lagoon, French Polynesia	T 1	<i>Tridacna maxima</i>	0,709178	na	na	na	T1	0,709165
	T 2	<i>Tridacna maxima</i>	0,709164	810	1587	364649	T2	0,709165
	T 3	<i>Tridacna maxima</i>	0,709182	na	na	na	T 3	0,709171
	T 4	<i>Tridacna maxima</i>	0,709172	205	1644	356727	T 4	0,709171

Tableau 2 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of shells and surrounding seawater.

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of Salses-Leucate waters ranging from 0.709155 and 0.709170 depict seawater signature that is mainly within the OOW variability range. In contrast, waters (LEU 6, 7, 8) sampled to the western part of the lagoon close to the karstic resurgences display less radiogenic values at 0.708903 to 0.709132, below the OOW variability range but trending towards the signatures of the Font Dame and Font Estramar (LEU 10, 11) resurgences at 0.708618 and 0.708401, respectively (Table 1; Fig. 2B). In that case, the least Sr isotopic composition is measured for the bottom water sample (LEU 8) compared to the surface one

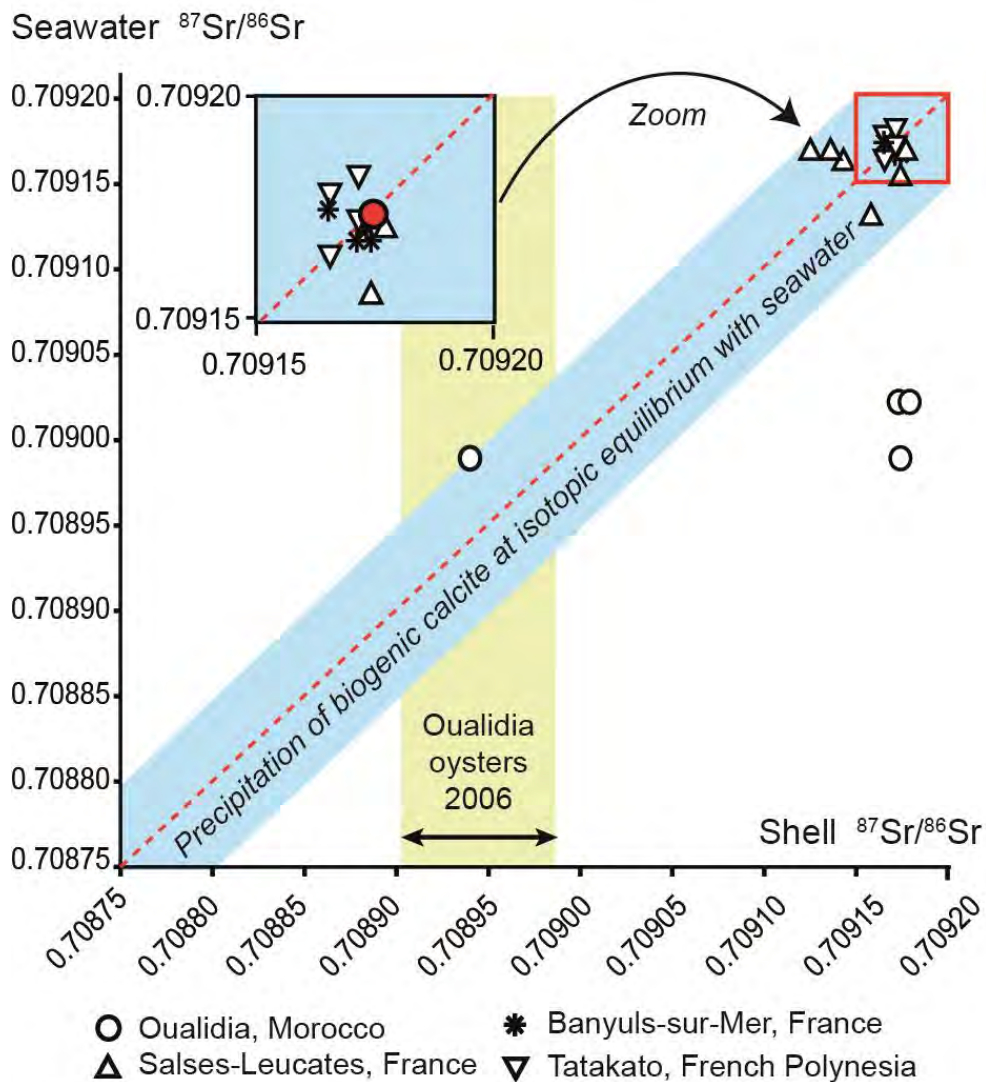


Figure 3 Comparisons between shell and seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values collected at a same position. The errors bars applied to the equilibrium line correspond to a range of 25 ppm for OOW and 50 ppm for MCS (El Meknassi et al., 2018).

(LEU 7). Marine carbonate organisms thriving in this environment present variable $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios varying between 0.709125 and 0.709177, being either similar or less radiogenic than the OOW value (Table 2; Fig. 3).

At the Oualidia lagoon, both waters and molluscs display highly variable $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signatures ranging from 0.707957 to 0.709168 and 0.708939 to 0.709179, respectively (Tables 1, 2; Figs. 2A and 3). Downstream, close to Atlantic seawater incursions by the inlet, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of waters stay within the OOW variability range, whereas they became less and less radiogenic upstream between the OU12 and OU8 locations (Table1, Figs. 1 and 2). Note

however that the least radiogenic value of 0.707957 comes from a 3 m deep water sample (OU 15) collected to the south (Fig. 2A).

2. *Geochemical composition of waters*

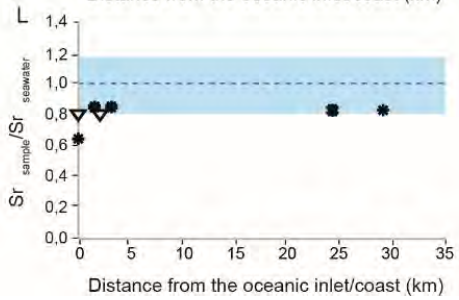
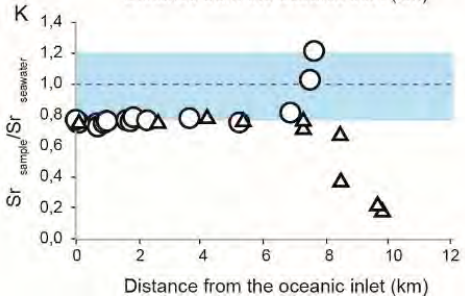
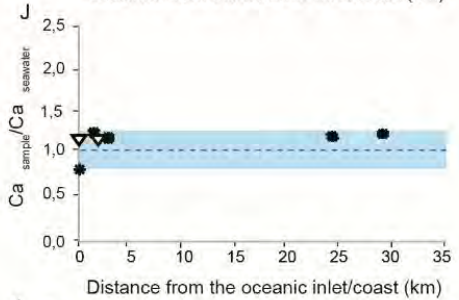
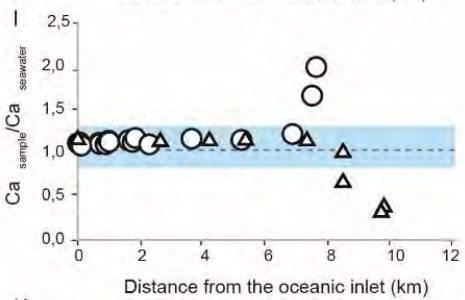
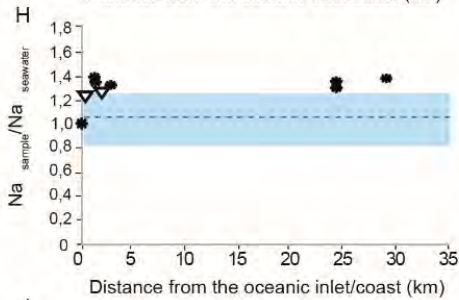
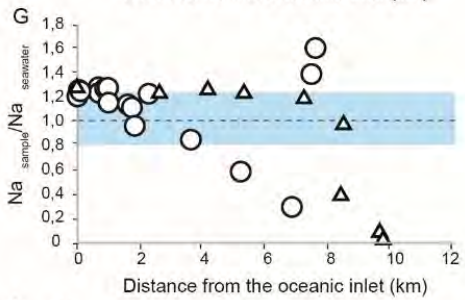
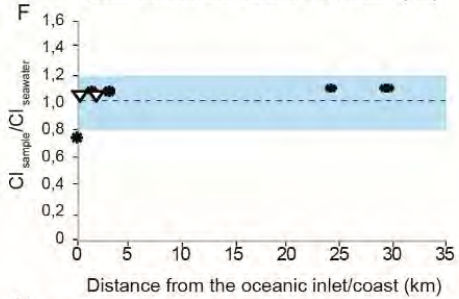
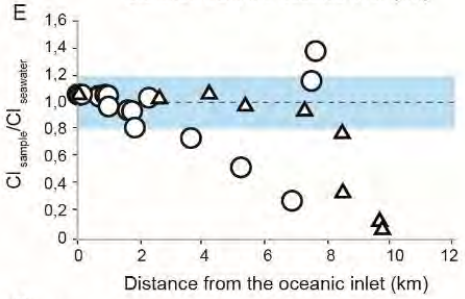
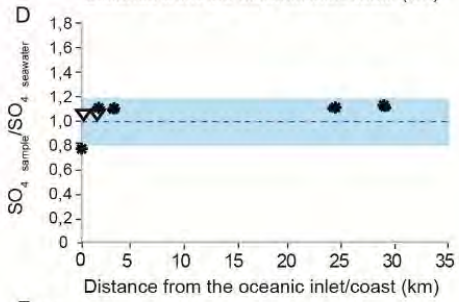
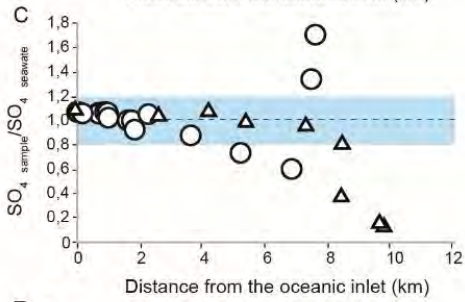
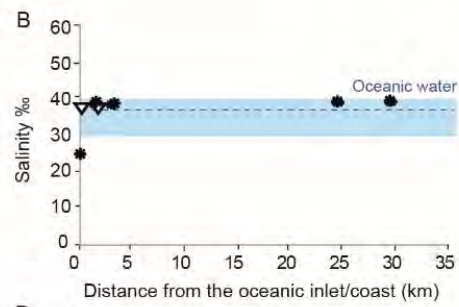
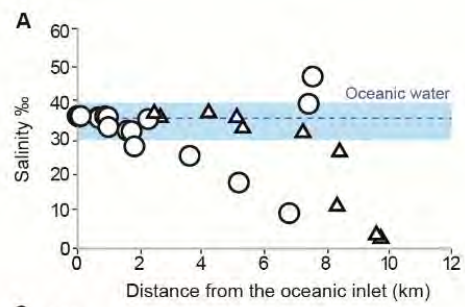
All concentrations of anions and major and trace elements measured on the collected waters are reported in Table 1. We normalized all concentrations to those of standard seawater composition reported in Millero et al. (2008). In order to better illustrate homogeneous and/or heterogeneous chemical compositions of the collected samples oceanic to oceanic seawater ones, these ratios are plotted as function of the distance away from ocean inlet for the Oualidia, Salses-Leucate, and Tatakoto lagoons or from the ocean coast for Banyuls (Fig. 4).

At Tatakoto, the waters present normal euhaline salinity values of 37.2 (Fig. 4B). These water samples exhibit geochemical features similar at 10 - 20% to OOW but towards higher concentrations as evidenced for example by $Ca_{\text{sample}}/Ca_{\text{seawater}}$ values of 1.14 - 1.17 (Fig. 4J). The exceptions concern the Na and Sr concentrations, which are respectively higher ($\sim 0.62 \text{ mol.l}^{-1}$) and lower ($\sim 70 \mu\text{mol.l}^{-1}$) than the expected OOW values of 0.468 mol.l^{-1} and $87 \mu\text{mol.l}^{-1}$, respectively (Meredith et al., 2013; Fig. 4H, L).

Regarding the waters from the less restricted marine domains of the BSM transect, the salinity moderately fluctuates around normal euhaline conditions from 37.8 to 38.9, apart from the beach water with a much lower salinity of 26.4 (Fig. 4B). Once more, all BSM waters collected from an open coast setting display geochemical characteristics similar at 10-20% to OOW but towards higher concentrations (except for Sr and Na; Fig. 4L), as the Tatakoto waters do. There are no significant chemical differences between the surface and deep waters, at least for the chemical element considered here. In addition, the BSM beach water collected in close vicinity of the coast exhibits systematically lower element concentrations compared to those of OOW (Fig. 4B, D, F, H, J, L and N).

Waters from the restricted domains of Oualidia and Salses-Leucate lagoons display a more complicated distribution of elemental concentrations away from the ocean inlet towards the inner parts of the lagoon (Fig. 4). Three different and distinctive trends are presented with geochemical features similar at 10 – 20% or higher and lower to those of OOW. At Oualidia lagoon, waters (e.g. OU 2, Table 1) collected in close vicinity of the ocean inlet exhibit geochemical characteristics of OOW whatever the element is, whereas those collected up to 6.5 km upstream (e.g. OU 4 or OU 5) display systematic lower element concentrations, apart from Ca and Sr which remain in the OOW range (Figs. 1 and 4A, C, E, G, I, K, M). These decreasing element concentrations away from the ocean inlet are associated with decreasing salinity values from 37.2 down to 9.9 nearby resurgence areas (Fig. 4A). The two water samples (OU 7 and OU 8) located in the most upstream parts of the lagoon close to the salt marshes display systematically higher element concentrations for all elements compared to OOW. Note in particular that their chloride and sulfate concentrations (i.e. salt and evaporation indicator, respectively) are 16 – 38% and 35 to 71% higher than the expected value of OOW (Fig. 4C, E).

At the Salses-Leucate lagoon, most of the collected water samples display stable element concentrations similar at 10 – 20% to OOW, whether they are located nearby the Mediterranean inlet (e.g. LEU 9) or within the lagoon interior (e.g. LEU 4; Figs. 1 and 4A, C, E, G, I, K, M). Nevertheless, waters (LEU 7 and LEU 8) collected in vicinity of the two karstic resurgences (i.e., Font Dame and Font Estramar) exhibit lower element concentrations than those of OOW. This is even more exacerbated for the bottom sample (LEU 8), whose element concentrations are 40 to 70% lower than OOW. These variations of element concentrations fluctuate alongside and conjointly with the salinity gradient, which decreases from 37.6 (LEU 1) down to 11.8 (LEU 8; Fig. 4A). The two karstic resurgences are the least charged of all solutions and present the lowest salinity content at 2.7 (LEU 10) and 4.3 (LEU 11) (Fig. 4A).



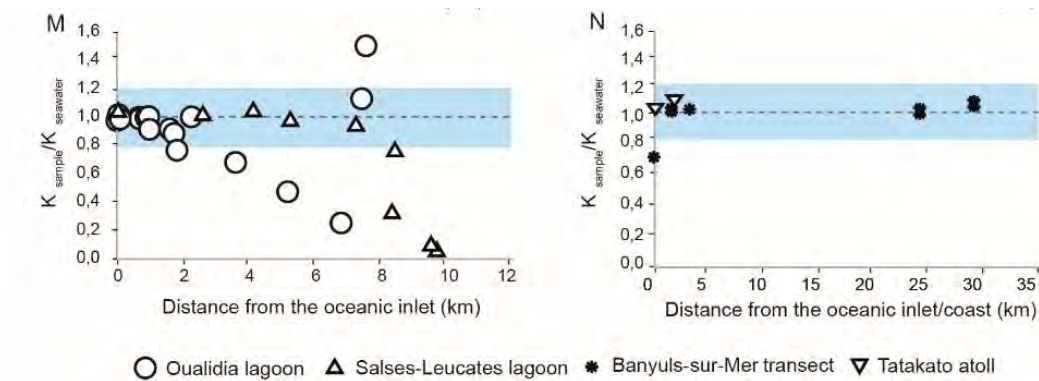


Figure 4 Salinity (in ‰) and elemental concentrations of analyzed water samples normalized to those of standard seawater composition (Millero et al., 2008). Data are shown as a function of the distance from the oceanic inlet (i.e., Oualidia, Salses-Leucate, and Tatakoto lagoons) or the coast (i.e., Banyuls-sur-Mer).

3. Lagoon vs aquifer waters

To better illustrate the influence of freshwater resurgences on the seawater Sr isotope records in the Oualidia and Salses-Leucate lagoons, the geochemical compositions and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of coastal submarine groundwaters (CSGW) supplying the aquifer systems of these regions, respectively the Coastal Sahel of Oualidia and the Corbières aquifers, are reported in Figure 5 (and see supplementary data, [Annexe Table DR3](#)).

Regarding to salinity proxies (Fig. 5A), the groundwaters of these two karstic areas both display relatively low Cl contents (~ 100 to 7500 mg.l^{-1}) typical of brackish-salt waters (Meredith et al., 2013). However, they strongly differ in their sulfate contents, with very low SO_4 concentrations ($< 500 \text{ mg.l}^{-1}$) in the Corbières aquifer system while higher with more variability in concentration range (up to 3000 mg.l^{-1}) in the Oualidia area. Notwithstanding, the water samples collected at Salses-Leucate fit within the variability range of chlorine, sulfate, calcium and strontium concentrations of the karstic aquifer located within the Jurassic and Cretaceous limestones. This also implies that the distinct decrease of element concentrations reflects the effect of freshwater karstic resurgences onto the Salses-Leucate lagoon waters (Fig. 5 A, C). In contrast, the water samples collected at the Oualidia lagoon exhibit decreasing Cl

and SO_4 contents towards the concentration range of the Coastal Sahel of Oualidia aquifer while maintaining very homogeneous Sr and Ca concentrations (apart two samples), close to the seawater values (Fig. 5).

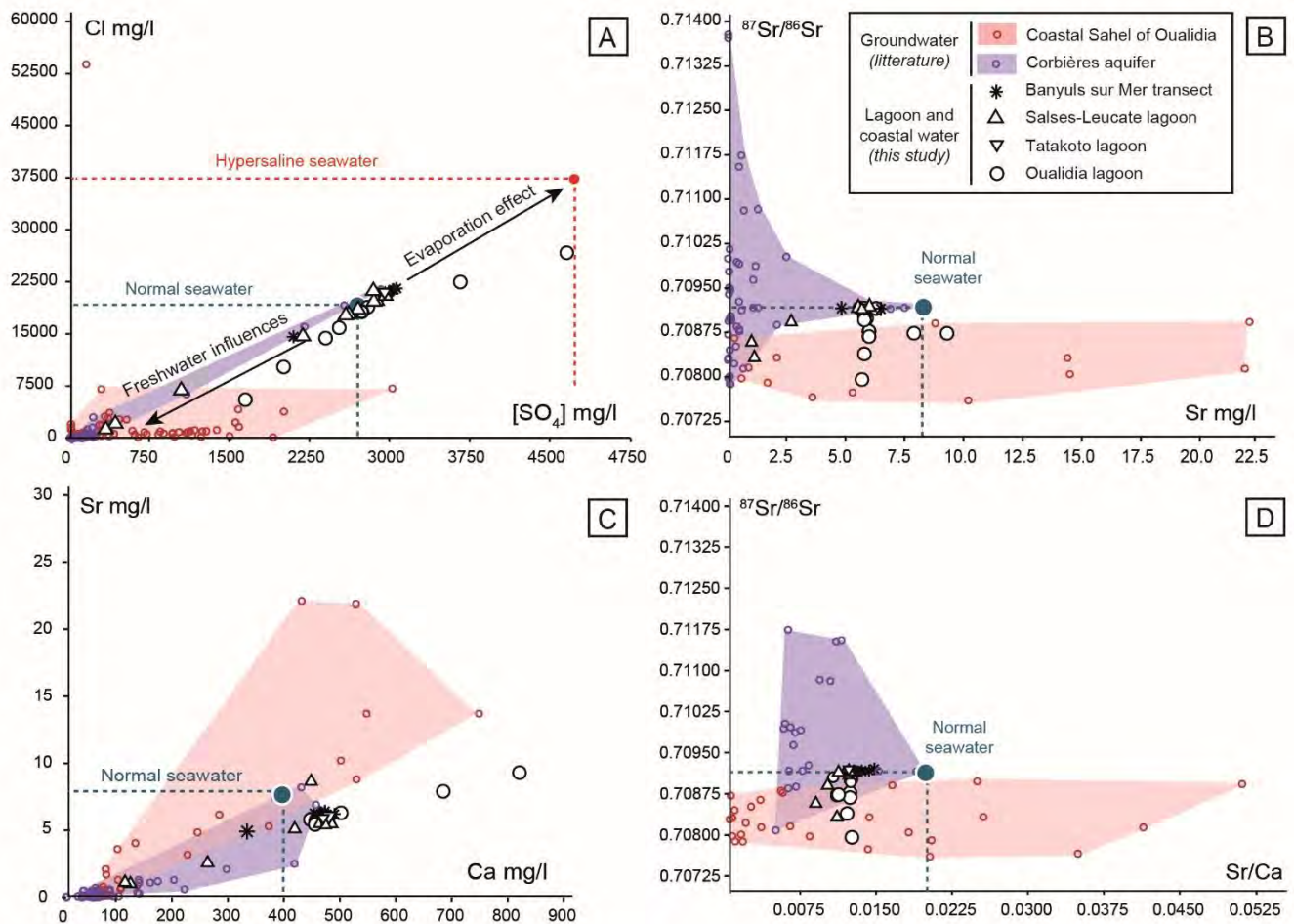


Figure 5 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values and elemental concentrations of analyzed seawater and resurgence waters compared with groundwater data from the Coastal Sahel of Oualidia and the Corbières Massif (Petelet et al., 1998; Fakir et al., 2002; Kaid Rassou et al., 2005; Fadi

V. Discussion

1. Variable $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signatures of waters in coastal domains

Recent studies with high analytical resolution have confirmed that modern oceanic oligotrophic waters (OOW), without terrestrial inputs have a homogeneous $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of

0.709172 ± 25 ppm at the global scale (Andersson et al., 1992; Winter et al., 1997; Huang and You, 2007; Huang et al., 2011; Mokadem et al., 2015; Pearce et al., 2015; Trezzi et al., 2017; El Meknassi et al., 2018). We report in Fig. 6 our lagoon water results combined to published water data for both coastal domains (e.g. bay/estuary, fjord, lagoon, open shelf) and oligotrophic ocean. We observe that whatever the environmental and geographic context, the Sr budget of coastal domains is far to be a steady state system. Although some shelf water $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ data (i.e., BSM transect, NE Spain coast, NE USA, Panama) are similar to the global OOW value (Beck et al., 2013; Trezzi et al., 2017; this study), many others display a worldwide variability range of 8000 ppm higher or comparable with the pattern depicted from shell Sr isotope values (El Meknassi et al., 2018). The largest isotopic deviations from the OOW value are generally observed in fjords (e.g. Baltic Sea, Greenland), estuaries or bays (e.g. Ganges Bay, San Francisco Bay, Gulf of Saint Lawrence, Gaoping River estuary, Gulf of Guinea, Aqaba Gulf) that connect the ocean with continental coastline whose substratum varies from very old cratons to more recent sedimentary or crystalline silicate rocks (Andersson et al., 1992; Ingram and Sloan, 1992; Jørgensen and Banoeng-Yakubo, 2001; Négrel et al., 2005; Jørgensen et al., 2008; Beck et al., 2013; Wang and You, 2013; Eissa et al., 2016; Casse et al., 2019). These results are mainly imputed to considerable Sr supplies from RW whose drainage area covers weathered bedrocks exhibiting $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values radically distinctive from OOW value (Palmer and Edmond, 1989; Peucker-Ehrenbrink et al., 2010). Despite the low Sr content of RW (i.e., 0.5 to 1.2 μM compared to 87.4 μM on average for OOW, Beck et al. 2013), this freshwater isotopic signal is imprinted on coastal seawater because salinity gradients, estuarine currents, and basinal restriction hamper oceanic intrusions, water mixing, and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ homogenization (e.g. Israelson and Buchardt, 1999).

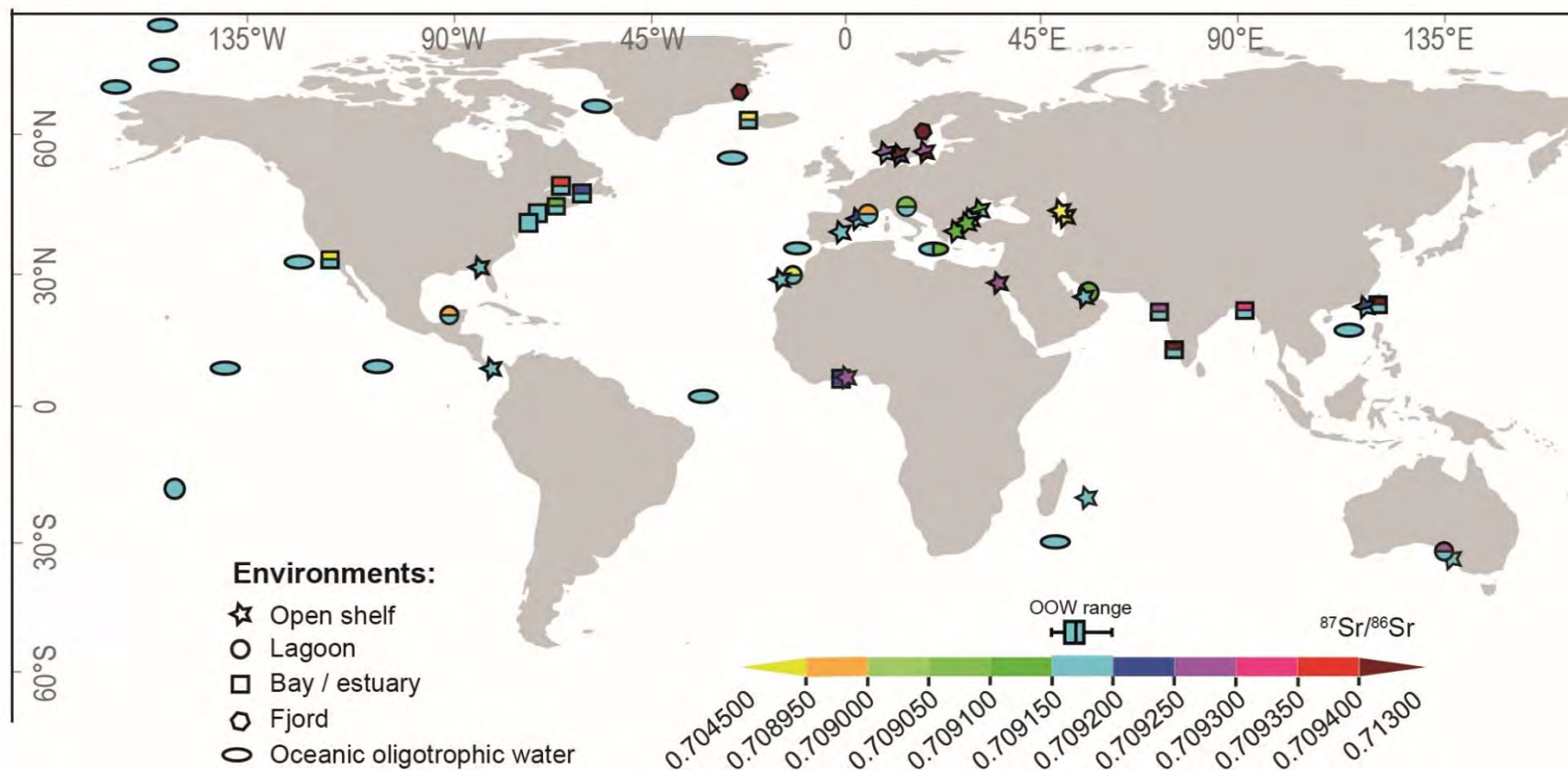


Figure 6 Worldwide distribution of new and published $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values measured in brachyhaline to euryhaline coastal waters and oligotrophic oceanic waters (OOW). If locally variable, the maximal and minimal $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values are represented by two colours. Box-and-whisker plot corresponds to the OOW $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variability range published by El Meknassi et al. (2018). Synthesis based on data from this study and those published by Müller et al. (1990a), Müller et al. (1990b), Andersson et al. (1992), Ingram and Sloan (1992), Winter et al. (1997), Israelson and Buchardt (1999), Clauer et al. (2000), Jørgensen and Banoeng-Yakubo (2001), Peckmann et al. (2001), Négrel et al. (2005), Major et al. (2006), Huang and You (2007), Jørgensen et al. (2008), Huang et al. (2011), Rahaman and Singh (2012), Beck et al. (2013), Wang and You (2013), Jones et al. (2014), Mokadem et al. (2015), Pearce et al. (2015), Eissa et al. (2016), Petelet-Giraud et al. (2016), Trezzi et al. (2017), Shao et al. (2018), Teichert et al. (2018) and Casse et al. (2019), (see supplementary material, Annexe Table DR3).

More astonishing is that coastal systems without major river contributions (i.e., open coasts or lagoons) can display slight to significant Sr isotope deviations from OOW value, both within and between domains, as illustrated in Figs. 2 and 6. In this context, the role of CSGW is of foremost importance as a terrestrial water source can still be delivered to the ocean. Notwithstanding that this terrestrial CSGW source exhibits much higher Sr concentrations (i.e., 2.9 to 28 μM) and less radiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values (i.e., around 0.708900) than RW (Beck et al., 2013; Trezzi et al., 2017). Their atypical elemental and Sr isotopic signatures are attributed to the fast dissolution rates of ancient carbonates recording past seawater features rather than weathering signatures of crystalline or siliciclastic bedrocks as it is often the case for RW supply. The terrestrial Sr fluxes linked to CSGW would account for 13 - 30% of the global Sr ocean budget (Basu et al., 20013; Krabbenhöft et al., 2010; Beck et al., 201), but this contribution could be much higher in some restricted domains. In particular, the semi-enclosed Mediterranean Sea is very interesting to this respect as dissolution of carbonates by meteoric water prevailing all around this karstic area provides an unradiogenic Sr isotopic signature of 0.707800 - 0.708000 and elevated Sr concentrations of 5 - 12 μM to regional CSGW in comparison to the global CSGW values of 2.9 μM (Trezzi et al. 2017). This regional CSGW influence seems spatially contrasted as once combined with the compiled literature data, we observe a noticeable gradient of shelf water $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values from western to eastern Mediterranean areas. By excluding the samples collected close to CSGW resurgences in the Salses-Leucate and Venice lagoons as well as at the Banyuls beach, the shelf water $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values are similar to OOW value to the west (i.e., eastern Spain, BSM transect, Salses-Leucate lagoon and coast, Venice lagoon) but different to the east (this study; Beck et al., 2013; Petelet-Giraud et al., 2016; Trezzi et al., 2017). In the restricted or isolated basins of the eastern Mediterranean domain (i.e., Bannock Basin, Aegean Sea, Marmara Sea, Caspian Sea, Black Sea), the shelf waters exhibit less radiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios by ~25 to ~200 ppm than OOW

value (Müller et al. 1990a; Clauer et al., 2000; Peckmann et al. 2001; Major et al., 2006; Teichert et al. 2018). In summary, we highlight for the first time a longitudinal gradient of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in the semi-enclosed Mediterranean Sea which is consistent with the regional isotopic variability of water masses illustrated by the Nd isotopes (Lacan et al., 2012). As CSGW discharges uniformly prevail from western to eastern parts of the northern Mediterranean margin (Rodellas et al., 2015), we propose that the Sr isotope signatures of shelf waters are better homogenized on the western Mediterranean side due to Atlantic OOW inflows. Indeed, the renewal time of intermediate and deep waters is estimated to be 2.5 to 5 times faster in the western Mediterranean basin than it is in its eastern part (owing to the Sicily Strait; (Tanhua et al., 2013). This efficient mixing rate is clearly evidenced along the 25km-long BSM transect and sustained by the homogeneous Sr isotope signature of surface and bottom (up to 400 m water depth) seawater at 0.709171 ± 0.000008 identical within analytical error to 0.709172 of OOW (Fig. 2). Only one sample collected on the Banyuls-sur-Mer beach has a more radiogenic value of 0.709206, which is incompatible with the average Sr signature of regional CSGW of 0.708100 – 0.708600, i.e. all less radiogenic than the measured value for this particular sample (Trezzi et al. 2017). As RW and CSGW influences can be ruled out, we hypothesize that this more radiogenic Sr offset could be related to local boundary exchange processes acting in the wave-beating zone. Indeed, particle resuspension (mainly sands derived from metamorphic rocks) accelerates the release of some elements from coastal sediments (Kalnejais et al., 2010 Jeandel, 2016; Jessop-Fabre and Sonnenschein, 2019). In the Mediterranean area, aquifers hosted in siliciclastic and granitic lithologies display Sr concentration and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios at $2.5 \mu\text{mol.l}^{-1}$ and 0.710500 and $0.5 \mu\text{mol.l}^{-1}$ and 0.713000, respectively (Trezzi et al., 2017). Therefore, interstitial waters present within the sandy beach (i.e., the main mineral constituent of the siliciclastic and granitic reservoirs) can imprint the

local seawater by radiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios, as it is observed for the aquifers hosted in these lithologies.

2. Constraints on the seawater Sr isotope ratios of lagoons

From large semi-enclosed Mediterranean and Baltic domains to smaller restricted basins, and outside first-order influence of RW supplies, the interplay between oceanic water and CSGW influxes is determinant in the spatial homogenization of regional seawater Sr isotope ratios. In this context, coastal and oceanic isolated lagoons, such as those presented here, are good case studies to unravel these two parameters. Here, we show clear evidence that lagoon waters display variable spatial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ patterns (Fig. 2): 1) very homogenous seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values typical of OOW like in the Tatakoto lagoon, 2) waters dominated by oceanic signatures except in close vicinity of CSGW resurgences (i.e., Venice or Salses-Leucate lagoons), and 3) waters with net $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ gradients ranging from typical OOW values at oceanic inlets to very unradiogenic or radiogenic signals in the most internal parts (i.e., Oualidia and Coorong lagoons, respectively).

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ heterogeneities observed within and between lagoons that are not supplied by RW first relies on the geochemical and hydrodynamical characteristics of CSGW (e.g., Beck et al., 2013; Shao et al., 2018). Indeed, the impact of the CSGW discharges on lagoon water geochemistry can be highly variable according to their $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signatures and Sr concentrations. These two characteristics depend of the age and nature of weathered rocks but also the amount of seawater intrusions into coastal aquifers and the climatic regimes modulating both the meteoric recharges and water residence time in the aquifer (e.g., Négrel et al., 2003; Fadili et al., 2016, 2015; Santoni et al., 2016). This is especially evidenced by comparing the Salses-Leucate (France) and Oualidia (Morocco) lagoons. In the former, the low salinities and the low Cl, SO_4 and Sr concentrations of Font d'Estramar and Font Dame resurgence waters suggest that CSGW are mainly meteoric waters similar to those percolating through the karstic

Corbières aquifer (Figs. 4 and 5). Their low $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values corresponds to the lowest signatures of regional groundwaters and indicate a preferential dissolution of Jurassic and Cretaceous carbonates with unradiogenic signals compared to the Pliocene and Quaternary silicates marked by more radiogenic values (Fig. 5B; Aquilina et al., 2002; Khaska et al., 2013; Petelet-Giraud et al., 2016). To further address this issue, we use the isotopic mixing equations (Albarède, 1996):

$$\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}(\text{mix}) = \left(\frac{\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}(\text{sw}) * [\text{Sr}]_{(\text{sw})} * \%(\text{gw})}{[\text{Sr}]_{(\text{mix})}} \right) + \left(\frac{\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}(\text{gw}) * [\text{Sr}]_{(\text{sw})} * \%(\text{gw})}{[\text{Sr}]_{(\text{mix})}} \right)$$

Where the mixed water $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(\text{mix})}$ ratio varies between the seawater (SW) and groundwater (GW) end members of given Sr concentrations and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values, using mixed water Sr concentration $[\text{Sr}]_{(\text{mix})}$ calculated from cumulative 10% increments of GW to SW. Given Sr concentrations of $7.7 \mu\text{mol.l}^{-1}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of 0.707853 for the Mesozoic GW endmember (Khaska et al., 2018), our results suggest that the CSGW contribution to the lagoon seawater Sr budget is inferior to 15% despite local CSGW fluxes outpacing $20000 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ (Figs. 7 A and 8, Table 3; Ladagnous and Le Bec, 1997; Stieglitz et al., 2013). This <15% CSGW contribution based on Sr elemental and isotopic signature is consistent with the major element concentration measured on the lagoons waters which are similar to normal seawater chemical composition at 10 – 20 % (Fig. 4).

<i>Lagoon</i>	<i>Water Type</i>	<i>Aquifer</i>	<i>$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$</i>	<i>Sr mg.l⁻¹</i>	<i>References</i>
<i>Salses-Leucate (A)</i>	GW	Pliocene	0,71055	0,7	Petelet-Giraud et al., 2016
	GW	Quaternary	0,709157	1,8	
	GW	Jurassic	0,70832	0,073	
	GW	Upper Cretaceous	0,707853	0,6786	
	SW		0,709172	6,9	
<i>Oualidia (B)</i>	GW	Triassic	0,70818	14,45	Bouchaou et al., 2017
	GW	Miocene	0,708927	22,1	
	GW	Jurassic			
	GW	Cretaceous	0,707992	6,87	
	SW		0,709172	5,9	

Tableau 3 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios and Sr concentrations used for mixing model of Fig. 7, of groundwater from the Corbières Massif and from the Coastal Sahel of Oualidia (Petelet et al., 1998; Fakir et al., 2002; Kaid Rassou et al., 2005; Fadili et al., 2015; Petelet-Giraud et al., 2016; Bouchaou et al., 2017; Najib et al., 2017).

Contrastingly, the progressive decreases of salinity and Cl concentrations (and to a lesser extent SO₄) below the OOW variability range suggest a more important contribution of CSGW from the karstic aquifer of Oualidia into the lagoon, especially in its upstream parts (Fig. 4). Based on literature data, these groundwaters exhibit very variable but generally high Sr and Ca concentrations reaching 2 to 2.5 times the OOW value, as well as high SO₄ amounts (Fakir et al. 2002; Hilmi et al. 2005; Fig. 5). Even if minor oceanic water influences have been reported in the coastal aquifer, these specific elemental excesses are potentially related to preferential dissolution of carbonates but also gypsum and celestite (SrSO₄) present in the Cretaceous and Jurassic limestones (Fakir et al., 2002; Hilmi et al., 2005). This hypothesis is in agreement with the unradiogenic ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr values of lagoon waters down to 0.707957 (compared to 0.709172 for OOW), and confirms a foremost contribution of groundwater percolating through the Cretaceous and Jurassic aquifers and to a lesser extent in Cenozoic levels (Bouchaou et al., 2017; Vinson et al., 2013). Using isotopic mixing equation (Fig. 7 B), we estimate that these CSGW dissolving Mesozoic carbonates and sulphates spatially contribute from ~10 to 50 % to the lagoon Sr budget (higher Sr concentrations reported in the northern parts being related to high evaporation rates in the salt marshes). Hence, the Oualidia lagoon is atypical in the sense that waters are dominated by a net contribution from a Sr-enriched karstic aquifer (Fakir et al., 2002; Kaid Rassou et al., 2005; Bouchaou et al., 2017). Importantly, at Salses-Leucate and Oualidia localities, lagoon waters exhibiting the lowest salinities are essentially powered by groundwater characterized by less radiogenic ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios than modern seawater.

Compared with regional CSGW influences (here estimated from ~10 to 50 % in the two previous examples), seawater fluxes circulating through oceanic inlets should classically be the main Sr sources to the lagoon waters. If these oceanic inputs are maintained and dominant

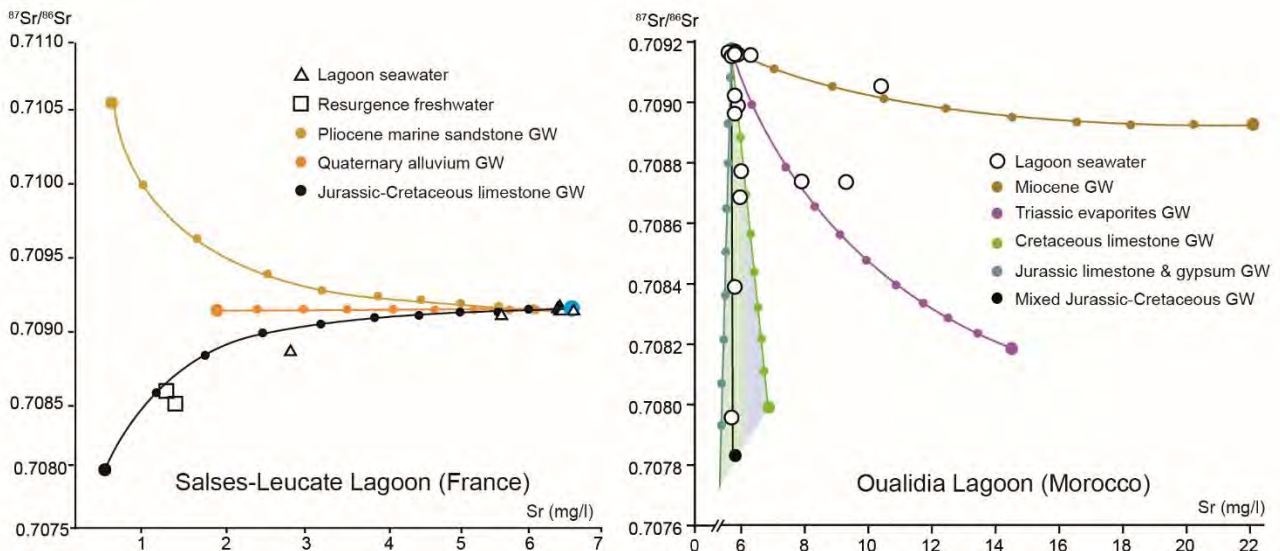


Figure 7 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values and Sr concentrations of the Salses-Leucate (A) and Oualidia (B) lagoon waters plotted in mixing diagrams between seawater and different groundwaters from the karstic Corbières aquifer (A) and the Coastal Sahel of Oualidia (B). The curves show the mixed $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values according to 10 % increments. Groundwater end-member data from Petelet-Giraud et al. (2016) and Bouchaou et al. (2017)

through time, spatially homogeneous OOW $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values close to 0.709172 would be expected. This is clearly illustrated in the isolated Tatakoto lagoon where Pacific seawater is the dominant Sr source, first provided by endo-upwelling convection through the reef porosity, then by surface currents flowing through the numerous inlets to the south (Rougerie, 1994). Importantly, meteoric infiltrations responsible for fossil reef karstification and possibly volcanic basement weathering, both important in the Tuamotu archipelago (Guy et al., 1992; Waljeski, 2003), do not seem to disturb the OOW Sr signature (at least in the sampled areas). On the contrary, restricted coastal lagoons are more isolated from the global ocean circulation and the local OOW renewal is therefore more or less regular and important depending on the leaky, choked or restricted geomorphology of lagoons (Kjerfve and Magill, 1989; Kjerfve, 2013; Umgiesser et al., 2014). Basically, leaky lagoons are parallel to the coast and present numerous inlets that allow an efficient oceanic water turnover (e.g. every one to a few days) driven by tidal dynamics (Kjerfve, 2013; Umgiesser et al., 2014). Therefore, we anticipate that lagoon waters exhibit a homogeneous $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature close to the OOW one, as in the Venice lagoon (Beck et al. 2013). In comparison, restricted lagoons present much less oceanic inlets,

while oceanic water renewal still remains efficient owing to the tidal and wind forcing (Kjerfve, 1986). These hydrodynamic characteristics describe relatively well the Salses-Leucate context and can account for the relatively homogeneous $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ patterns observed in this lagoon (Fig. 8). The extreme context corresponds to choked lagoons which are characterized by only one or two oceanic inlets with a dominant wind forcing, implying several days to several months for a total water renewal in the lagoon (Kjerfve, 1986; Umgisser et al., 2014). This situation pictures the context of Oualidia lagoon, with the exception that tides are an important factor in the spatial hydrodynamics there (Hilmi et al. 2017). Based on tidal currents at Oualidia, the time necessary for full lagoon water renewal was estimated to be one or few days in close vicinity of oceanic inlet increasing up to 15 to 30 days in the upstream channel and salt marshes, respectively (Hilmi et al., 2005, 2009, 2017). As a result, the duality and rhythmicity between CSGW discharges and seawater tidal influxes can explain the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ gradient observed in the Oualidia lagoon from the oceanic inlet towards the interior of the lagoon.

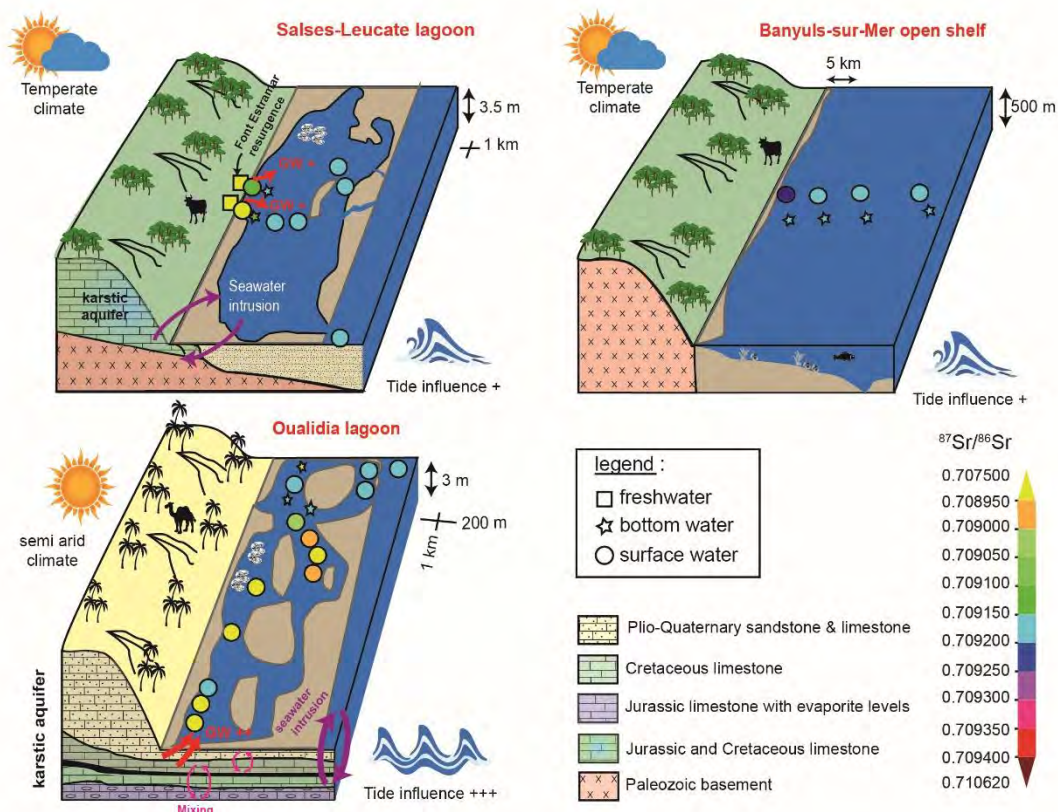


Figure 8 Synthetic scheme of different factors influencing the seawater Sr isotope composition in the Salses-Leucate lagoon (A), along the Banyuls-sur-Mer transect (B), and the Oualidia lagoon (C).

3. Coastal Sr residence time and paleoenvironmental perspectives

At the global scale, the homogeneous $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature of OOW is based on the long residence time of Sr in the ocean superior to the global ocean mixing time of 1000 to 2000 yr. Basically, this oceanic residence time may be calculated using the equation of Bart (1952) modified here for Sr:

$$\tau_{(\text{Sr})} = Q_{\text{tot}(\text{Sr})} / F_{\text{tot}(\text{Sr})}$$

Where $\tau_{(\text{Sr})}$ is the residence time of Sr, $Q_{\text{tot}(\text{Sr})}$ is the total Sr amount in the oceanic reservoir and $F_{\text{tot}(\text{Sr})}$ represents the total estimated Sr fluxes entering or leaving the oceanic reservoir (i.e., source vs. sink oriented approaches; Li, 1982). At the ocean scale, this Sr residence time was first calculated at 16 Myr using estimates of Sr sinks related to pelagic sedimentation rates (Goldberg and Arrhenius, 1958). By calculating the global riverine Sr flux, this duration was then reappraised at 4 Myr, but without consideration of other potential Sr sources (Goldberg et al., 1971). Finally, a value of 2.5 Myr, commonly accepted by the scientific community, was obtained by Hodell et al. (1990) using a non-equilibrium model integrating riverine, hydrothermal, and sediment dissolution Sr sources. However, this value is not without controversy because modern global Sr fluxes of different origins are constantly reassessed over the years (for recent papers see Beck et al., 2013; Pearce et al., 2015). Considering the most recent Sr fluxes for rivers, low and high temperature hydrothermal fluids, SCGW, dissolution of particulate material and mud volcanoes (Davis et al., 2003; Aloisi et al., 2004; Beck et al., 2013; Jones et al., 2014; Peucker-Ehrenbrink and Fiske, 2019), we calculate here a modern oceanic Sr residence time of 1.78 Myr (Table 4). However, temporal variations in the Sr fluxes likely modulate the oceanic Sr residence time through geological periods (Hodell et al., 1989). Meanwhile, a better consideration is also paid to biogenic Sr sinks such as *Acantharia*, which is a group of celestite (SrSO_4)-secreting radiolarians. Indeed, De Villiers (1999) suggests that the occurrence of such organism in the water column can diminish the Sr residence time down

to 5800 - 700000 yr in the upper 400 m of the water column, taking into consideration that important latitudinal variations may impact vertical Sr fluxes (Decelle et al., 2013). If true, these new estimates close to global ocean mixing rates of 1000 to 2000 yrs (DeVries and Primeau, 2011), should potentially induce slight variations of OOW $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values both in space and water depth.

<i>Sr sources</i>	<i>Sr flux (10^{10} mol/yr)</i>	<i>References</i>
<i>Rivers</i>	4,7	Peucker et al., 2019
<i>Submarine groundwater discharges</i>	0,71	Beck et al., 2013
<i>Hydrothermal (High temperature)</i>	0,18	Davis et al., 2003
<i>Hydrothermal (Arc related)</i>	0,07	Davis et al., 2003
<i>Hydrothermal (Low temperature A)</i>	0,87	Davis et al., 2003
<i>Hydrothermal (Low temperature B)</i>	0,08	Davis et al., 2003
<i>Mud volcanoes</i>	0,0000074	Aloisi et al., 2004
<i>Particulate materials</i>	0,338	Jones et al., 2014
<i>Total Sr inputs</i>	6,95	
<i>Global ocean parameters</i>		
<i>Sr concentration (mg/l)</i>	7,8	Millero et al., 2008
<i>Total volume (km^3)</i>	$1,33 \times 10^6$	Eakins and Sharman, 2010
<i>Calculated Sr residence Time (Myr)</i>	1,787	

Tableau 4 Reassessment of the strontium residence time in the global ocean using updated estimates of strontium fluxes to the ocean.

At the scale of marine coastal domains, it is not as straightforward as it seems to consider a homogeneous Sr isotope signature. In the present study, we identify significant $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ deviations from the OOW value in several coastal contexts, which can further challenge the value of the Sr residence time in restricted basins such as lagoons (e.g., Oualidia) or large semi-enclosed seas (e.g., eastern Mediterranean or Baltic seas). For instance, offsets of 401 ppm between the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of oyster shells collected in Oualidia in 2006 (El Meknassi et al., 2018) and those of lagoon waters and shells sampled at the same position in 2018 show that the lagoon Sr isotope composition fluctuates significantly over a 12 years' time interval (Fig. 3).

This rapid change operates on the time scale of living organism but remains insignificant over geological time scale. Thus, this evidence might be of critical importance to chemiostratigraphic studies which are based on the Sr isotope record of lagoonal carbonate organisms. Chemiostratigraphic dating calibrations are based on three different time scale: few years for the life span of MCS, thousands years for global ocean mixing duration and million years for the Sr residence time. Indeed, the difference of the Sr isotopic signature of MCS collected at Oualidia lagoon between 2006 and 2018 suggests that the local Sr residence time could be very short, most likely in the same order of magnitude as the lagoon water renewal time estimated between 1 day and 1 month (Hilmi et al., 2017).

Here, we propose to reappraise the Sr residence time in semi-enclosed marine domains from small lagoons (e.g., Oualidia and Salses-Leucate lagoons) to large semi-restricted seas (e.g., Baltic Sea, Mediterranean Sea, Black Sea) using the equation of Bart (1952). Similarly to the approach of Schneider et al. (2007) assessing local salt and alkalinity residence times, we considered these environments as isolated areas but still dynamic oceanic systems supplied by both terrestrial and oceanic Sr inputs. The different Sr influxes known to date for each case study are reported in Table 5. The calculated values of the Sr residence time are plotted against the water mixing time for each individual case study in Figure 9 in order to elucidate the variability of the Sr isotopic signatures measured on waters and MCS (Fig. 2 and 6). Taking the Mediterranean Sea as an example, the Sr influxes are provided by CSGW (Rodellas et al., 2015; Trezzi et al., 2017), rivers (Peucker-Ehrenbrink and Fiske, 2010) and oceanic inflows (Trezzi et al., 2017), leading to Sr residence time values varying between 124.7 and 3446.5 years. At the Mediterranean scale, these values are higher than the water mixing duration of a couple of 100 years (Tanhua et al., 2013), but lower in the less mixed eastern basins, which can explain the west – east gradient of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values (Fig. 6). Regarding the Black Sea at the most eastern side of the Mediterranean Sea, its Sr source originates from rivers (Peucker-

Ehrenbrink and Fiske, 2010), CSGW (Schubert et al., 2017), oceanic inflow through the Bosphorous strait (Unluata et al., 1990; Trezzi et al., 2017) and mud volcanoes (Aloisi et al., 2004), leading to Sr residence time ranging from 974.9 and 2879.6 yrs. These values are, once more, very close to or higher than the water mixing time as well as comparable to the values calculated for the Mediterranean Sea. As the size of the restricted seas (e.g. the Baltic Sea) diminishes down to lagoon ones (e.g., Salses-Leucate and Oualidia), the calculated Sr residence time diminishes conjointly to 87.2 – 1548.4, 0.004 – 0.049 and 0.0011 – 0.013 years respectively (Fig. 9). These results show that, whatever their spatial extent, basinal restrictions from the ocean are paramount factors which can reduce the local Sr residence time to values inferior to water mixing turnover of the considered area. This is illustrated by $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of lagoon waters that differs significantly from the OOW value, such as the Oualidia lagoon. Moreover, this trend might be further enhanced in very stratified basins like the Black Sea and Baltic Sea, as we calculated that similar Sr fluxes exclusively in the surface water reservoirs considerably decrease the Sr residence time of surface waters (i.e., 0 to 125 m water depth; Fig. 9).

The homogeneous or heterogeneous $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature of seawater can be explained by the relationship between Sr residence time and OOW renewal, in semi-enclosed basins and lagoons (Fig. 8 and 9, Table 5). Therefore, we propose that Sr residence time in coastal domains can be heterogeneous worldwide both at present time and in the past. These results have profound paleoenvironmental and chemostratigraphic implications because past seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values are mainly inferred from analyses of fossil carbonate organisms from shelf domains (El Meknassi et al. 2018). By assuming past semi-enclosed marine domains with low Sr residence time similar to the Mediterranean or Baltic domain estimated here, how can we be ensured that fossil $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values reflect normal OOW signatures? Therefore, semi-enclosed seas and confined coastal lagoons, in particular those surrounded by karstic aquifers and

evaporitic formations, have to be considered with caution for paleoenvironmental reconstructions and chemostratigraphic dating. Notwithstanding that constraining past confined coastal environments remains a difficult task to date, because the fossil fauna of these domains thrive in normal euhaline conditions whereas most of them can still live in environments with strong salinity variations due to terrestrial inputs.

Sea/ lagoon	Fluxes	fluxes m ³ /yr min/max	Sr μmol/L min/max	Seawater renewal time yr	Residence Time yr min/max	Autors
Mediterranean Sea	seawater	1,30 x 10 ¹² to 2,60 x 10 ¹³	90,4	30 to 130	124,71 to 3446,51	Peucker-Ehrenbrink and Fiske. (2010), Tanhua et al. (2013), Rodellas et al. (2015), Trezzi et al. (2017)
	Rivers	4,42 x 10 ¹¹ to 6,22 x 10 ¹¹	4,1			
	Groundwaters	1,20 x 10 ¹¹ to 4,80 x 10 ¹²	5 to 12			
Baltic Sea	seawater	1,58 x 10 ⁷ to 4,73 x 10 ⁷	87,5	1 to 40	87,21 to 1548,40	Reissman et al. (2009), Peucker-Ehrenbrink and Fiske. (2010), Omstedt et al. (2014)
	Rivers	4,26 x 10 ¹¹ to 5,34 x 10 ¹¹	1,3			
Salses- Leucates	seawater	5,55 x 10 ⁹ to 1,78 x 10 ¹⁰	64,7 to 94,1	0,0027	0,0041 to 0,0486	Ladagnous and Le Bec. (1997), Stieglitz et al. (2013)
	Groundwaters	6,31 x 10 ⁷ to 4,73 x 10 ⁸	17,6			
Oualidia	seawater	8,99 x 10 ⁹	67,4	0,0027 to 0,0822	0,011	Hilmi et al. (2005), Himi et al. (2017)
	Groundwaters	7,26 x 10 ⁷	250			
Black Sea	seawater	1,76 x 10 ¹¹ to 3,12 x 10 ¹¹	56 to 94	1,2 to 1055	974,9 to 2879,6	Ünlüata et al. (1990), Lee et al. (2002), Aloisi et al. (2004), Peucker- Ehrenbrink and Fiske (2010), Schubert et al. (2017), Trezzi et al. (2017)
	Rivers	3,92 x 10 ¹¹ to 4,35 x 10 ¹¹	2,7			
	Groundwaters	1,60 x 10 ¹⁰	1,7 to 113,5			
	Mud Volcanoes	9,4 x 10 ⁴	790			

Tableau 5 Sr fluxes and Sr residence time in large semi-enclosed seas and studied lagoons.

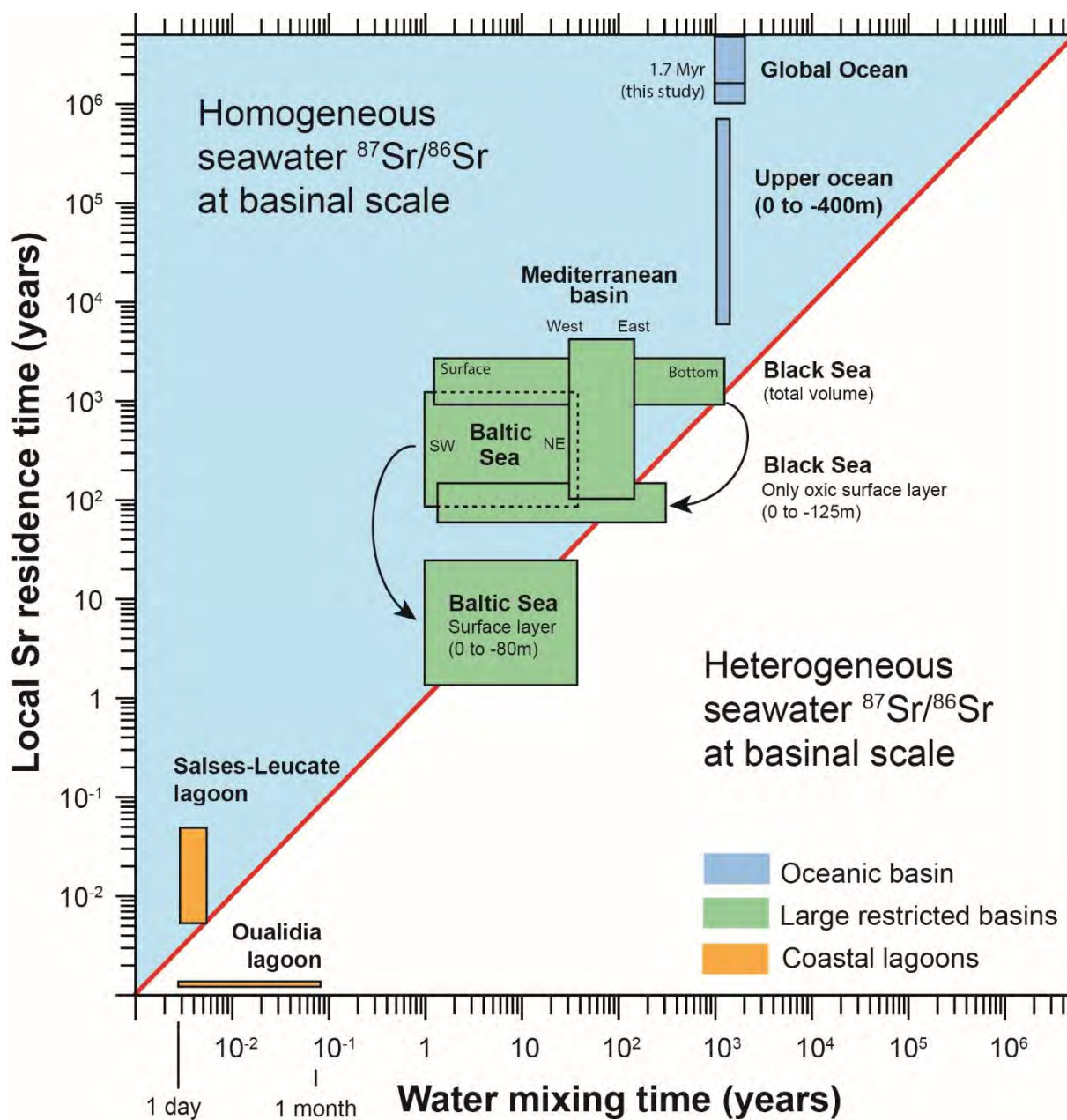


Figure 9 Comparison of Sr residence times and water renewal times calculated for basins ranging from the global ocean to large restricted seas and coastal lagoons (see Table 5). The ratio between these two parameters explains the homogeneity vs. heterogeneity of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values. Upper ocean data are from De Villiers (1999).

VI. Conclusion

In order to better constrain the Sr isotope budget of coastal domains not supplied by river inputs, we determined the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signatures together with the major and trace elements concentrations of waters and bivalve shells from three karstic lagoons (Oualidia in Morocco, Salses-Leucate in France, and Tatakoto in French Polynesia) and an open marine shelf (Banyuls-sur-Mer transect, France). Our results highlight different geochemical patterns marked by: 1) homogeneous $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values typical of OOW (i.e., 0.709172 ± 0.000025) in the isolated Tatakoto lagoon and along the western Mediterranean BSM transect; 2) rather homogenous OOW $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values ranging from 0.709155 to 0.709170 in the Salses-Leucate lagoon, except close to freshwater resurgences where the values drops to 0.708903; 3) heterogeneous $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values in the Oualidia lagoon, decreasing from normal OOW values close to the Atlantic inlet to progressively less radiogenic values of 0.707957 upstream.

Integrated in an extensive data compilation, our data show that the coastal Sr isotope budget is not at steady state. Beyond classical $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ deviations (± 8000 ppm) recorded in fjords, bays, or estuaries influenced by river waters, seawater from semi-enclosed lagoons or seas also present an important isotopic variability with a general trend toward less radiogenic values. These spatial patterns depend on several factors including the leaky, restricted or choked geomorphology of lagoons modulating the oceanic Sr inputs and homogenization, and the groundwater fluxes whose $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signatures and Sr concentrations are highly variable according to the nature of rocks dissolved in karstic aquifer. In Oualidia, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ offsets of -1215 ppm compared to the OOW range are linked to its choked geomorphology of the karstic aquifer and enriched-Sr CSGW fluxes linked to dissolution of Jurassic and Cretaceous carbonates and evaporites.

Based on recent estimates of Sr sources, we reappraised the global Sr residence time in the ocean to 1.78 Myr, which is lower than the currently accepted value of 2.5 Myr. Moreover, we demonstrate that the Sr residence time can be much lower in semi-enclosed basins, with calculated minimal durations of 1.5 and 0.4 days in the Oualidia and Salses-Leucate lagoons and 125, 87, and 974 years in the Mediterranean, Baltic and Black seas respectively. These lower estimates, sometimes shorter than regional water mixing time, explain the spatial heterogeneities of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values such as those described here for the first time at the Mediterranean scale. Moreover, this explain the rapid $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ changes observed in some studied shells, questioning the reliability of the chemostratigraphic tool and paleoenvironmental proxy in restricted domains.

Acknowledgement

This study is a contribution of the MALACO project financed by the French national program LEFE/INSU. We thank the crew of the RV Nereis II and ‘Service at Sea’ from Banyuls Oceanographical Observatory (OOB) for their assistance in fieldwork. We also thanks Christine Destrigneville for her contribution on Sr residence time.

VII. Conclusions générales

Cette étude propose pour la première fois une spatialisation des valeurs en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des eaux côtières et hauturières à travers le monde. Nos résultats mettent en évidence une forte hétérogénéité de la composition isotopique en Sr en domaine néritique, avec des variations entre 0,704638 et 0,712802, soit une variabilité de 8164 ppm plus de 150 fois supérieure à la variabilité de l’eau de mer (= 50 ppm ; El Meknassi et al., 2018).

D’autre part, cette étude décrit également pour la première fois la signature isotopique en Sr d’une côte ouverte sur plus de 25 km, à la fois en surface et en profondeur (450 m de

profondeur). La signature isotopique de l'eau de mer de la côte méditerranéenne est homogène et reste dans l'intervalle de variabilité de l'océan global (OOW : 0,709150 – 0,709200), sauf pour l'eau de mer de la plage de Banyuls-sur-Mer qui présente une signature isotopique légèrement plus radiogénique que la signature attendue de l'océan global. Ce faible décalage est interprété comme étant la conséquence de processus de "boundary-exchange", correspondant à la remobilisation et la dissolution de matière particulaire dans la zone de battement des vagues.

Le lagon de Tatakoto présente une signature isotopique identique à la signature de l'océan global. Pourtant, le lagon est isolé de l'océan Pacifique par une barrière récifale carbonatée et influencé par des processus de dissolution de carbonates éocènes. Malgré ces influences, le lagon ne présente aucune anomalie de la composition isotopique en Sr aussi bien dans les coquilles que dans l'eau de la lagune. A l'inverse, les lagunes de Oualidia et de Salses-Leucate présentent un signal isotopique en Sr de l'eau et des coquilles très variables les unes par rapport aux autres.

L'eau de la lagune de Salses-Leucate présente une signature globalement homogène excepté proche des résurgences de Font-Dame et Font-Estramar. L'eau prélevée proche de ces résurgences présente des déviations de la signature isotopique en Sr de 269 ppm comparées à l'eau de mer. La lagune de Oualidia présente quant à elle des déviations plus importantes, pouvant aller jusqu'à 1214 ppm. La signature isotopique de l'eau de la lagune Oualidia est très hétérogène et systématiquement inférieure à la signature isotopique de l'océan global. A l'inverse, à l'entrée de la lagune la signature isotopique de l'eau reste similaire à celle de l'océan global car influencée majoritairement par les entrées strictement marine de l'océan Atlantique.

De façon générale, ces deux environnements côtiers retraits sont influencés par la dissolution de carbonates faiblement radiogéniques. De fait, les résurgences qui se déversent dans les deux lagunes vont modifier localement la composition isotopique en Sr de l'eau.

Néanmoins, ces dernières ne présentent pas des signatures isotopiques en Sr similaires. La lagune d'Oualidia est affectée de façon plus importante que la lagune de Salses-Leucate. Les résurgences d'eaux souterraines du Sahel Côtier de la lagune de Oualidia constituent entre 10 et 90 % de l'apport de Sr dissous dans la lagune. Les zones les plus influencées par les décharges d'eau souterraines sont des zones très éloignées des passes en amont de la lagune. La composition de la lagune de Oualidia est principalement affectée par la dissolution de carbonates Mésozoïque. A l'inverse, les apports en Sr dissous par les résurgences sont inférieurs à 15 % dans la lagune de Salses-Leucate alors que les résurgences contribuent à 98 % de l'apport en eau douce de cette lagune. Cette contribution est très basse car la lagune est dominée par des flux de Sr méditerranéen. C'est pourquoi la signature en Sr de la lagune de Salses-Leucate est principalement homogène et similaire à la signature de l'océan globale et que c'est seulement proche des résurgences que l'on observe les déviations du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Il a été montré que les différences de signal isotopique en Sr de l'eau dans les lagunes de Oualidia, Salses-Leucate et Tatakoto sont la conséquence de caractéristiques géomorphologiques, hydrodynamiques (temps de renouvellement des eaux) et climatiques. En effet, la lagune de Oualidia présente une morphologie étouffée avec très peu de passes alors que les lagunes de Salses-Leucate et de Tatakoto présentent respectivement des morphologies restreinte et ouverte.

Les coquilles des lagunes de Tatakoto et de Salses-Leucate présentent des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ similaires à l'océan global. A l'inverse, les coquilles de la lagune de Oualidia montrent une hétérogénéité de composition isotopique en Sr. L'analyse de ces coquilles a permis d'identifier que la signature isotopique en Sr de l'eau de la lagune de Oualidia a varié en une dizaine d'années. Cette observation entraine une remise en question du temps de résidence du Sr à l'échelle d'un bassin kilométrique mais également à l'échelle globale. En effet, en réponse à la variabilité importante de la composition isotopique en Sr observée sur les eaux côtières, le temps de résidence du Sr a été recalculé à l'échelle de l'océan global et donne une valeur de

1.787 Ma soit environ 1 millions d'années inférieur à la valeur de référence de 2.5 Ma. Néanmoins, le temps de résidence est toujours supérieur au temps de brassage océanique, le signal de l'eau de mer devrait donc être homogène en tout point du globe. Au vu des hétérogénéités de la composition isotopique en Sr, le temps de résidence du Sr a été calculé à l'échelle de bassins kilométriques (lagune de Salses-Leucate et Oualidia) et plurikilométriques (mer Méditerranée, mer Baltique). Le temps de résidence du Sr est effectivement beaucoup plus court dans des bassins semi fermée, tel que la lagune de Oualidia et de Salses-Leucate qui présentent des temps de résidence calculés entre 1,5 à 0,4 jours, ou encore la Mer Baltique qui présente un temps de résidence minimum de 87 ans. Le temps de résidence en domaine néritique n'est donc pas homogène à l'échelle globale mais peut considérablement varier entre plusieurs bassins et à l'intérieur des bassins.

Points importants :

- L'intervalle de variation des eaux côtières est de 8164 ppm soit 150 fois supérieur à la variabilité de l'océan globale (= 50 ppm).
- La composition isotopique en Sr de l'eau de mer d'environnements côtiers restreints est sensible aux apports de Sr dissous par les eaux souterraines.
- Les lagunes de Oualidia et de Salses-Leucate sont toutes deux influencées par la dissolution de carbonates mésozoïques.
- L'eau de la lagune de Oualidia présente les déviations les plus importantes de la composition isotopique en Sr, avec des décalages pouvant atteindre plus de 1000 ppm comparé à la signature de l'océan globale.
- Le temps de résidence de l'océan global a été réévalué à 1.7 Ma.
- Le temps de résidence a également été montré comme spatialement variable.

Bibliography:

- Albarède, F., 1996. Introduction to geochemical modeling. Cambridge University Press.
- Aloisi, G., Drews, M., Wallmann, K., Bohrmann, G., 2004. Fluid expulsion from the Dvurechenskii mud volcano (Black Sea). Part I. Fluid sources and relevance to Li, B, Sr, I and dissolved inorganic nitrogen cycles. *Earth Planet. Sci. Lett.* 225, 347–363. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.07.006>
- Andersson, P.S., Wasserburg, G.J., Ingri, J., 1992a. The sources and transport of Sr and Nd isotopes in the Baltic Sea. *Earth Planet. Sci. Lett.* 113, 459–472. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(92\)90124-E](https://doi.org/10.1016/0012-821X(92)90124-E)
- Andersson, P.S., Wasserburg, G.J., Ingri, J., 1992b. The sources and transport of Sr and Nd isotopes in the Baltic Sea. *Earth Planet. Sci. Lett.* 113, 459–472. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(92\)90124-E](https://doi.org/10.1016/0012-821X(92)90124-E)
- Andréfouët, S., Arduin, F., Queffeuilou, P., Le Gendre, R., 2012. Island shadow effects and the wave climate of the Western Tuamotu Archipelago (French Polynesia) inferred from altimetry and numerical model data. *Mar. Pollut. Bull.* 65, 415–424. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.05.042>
- Andréfouët, S., Pagès, J., Tartinville, B., 2001. Water renewal time for classification of atoll lagoons in the Tuamotu Archipelago (French Polynesia). *Coral Reefs* 20, 399–408. <https://doi.org/10.1007/s00338-001-0190-9>
- Andréfouët, S., Van Wynsberge, S., Gaertner-Mazouni, N., Menkes, C., Gilbert, A., Remoissenet, G., 2013. Climate variability and massive mortalities challenge giant clam conservation and management efforts in French Polynesia atolls. *Biol. Conserv.* 160, 190–199. <https://doi.org/10.1016/j.biocon.2013.01.017>
- Aquilina, L., Ladouche, B., Doerfliger, N., Seidel, J.L., Bakalowicz, M., Dupuy, C., Le Strat, P., 2002. Origin, evolution and residence time of saline thermal fluids (Balaruc springs, southern France): Implications for fluid transfer across the continental shelf. *Chem. Geol.* 192, 1–21. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00160-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00160-2)
- Arnaud, P., Raimbault, R., 1969. THE SALSSES-LEUCATE POND. ITS PRINCIPAL PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS AND THEIR VARIATIONS (IN 1955-1956 AND FROM 1960-1968). *REV TRAV INST Pech. MAR.* 23 355-444. 1969.
- Aunay, B., Strat, P. le, Duvail, C., 2003. Méthode d'analyse géologique sur la karstification des Corbières orientales et influence des évènements néogènes (tortonno-messiniens). *Hydrol. Mediterr. semiarid Reg.* 124–129.
- Ballouche, A., Carruesco, C., 1986. Evolution holocène d'un écosystème lagunaire : la lagune de Oualidia (Maroc atlantique). *Rev. géologie Dyn. géographie Phys.* 27, 113–118.
- Banner, J.L., 2004. Radiogenic isotopes : systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy. *Sedimentology* 65, 141–194. <https://doi.org/10.1016/S0012->

- Bart, T.E., 1952. Water service fixture.
- Basu, A.R., Jacobsen, S.B., Poreda, R.J., Dowling, C.B., Aggarwal, P.K., 2001. Large groundwater strontium flux to the oceans from the bengal basin and the marine strontium isotope record. *Science* (80-.). 293, 1470–1473. <https://doi.org/10.1126/science.1060524>
- Bataille, C.P., Willis, A., Yang, X., Liu, X., 2017. Continental igneous rock composition: A major control of past global chemical weathering continental crust to seawater and exerts a direct control on several bio- surfaces have been invoked to explain some more specific features in screened database gath. *Sci. Adv.* 3, 1–16. <https://doi.org/e1602183>
- Beck, A.J., Charette, M.A., Cochran, J.K., Gonnee, M.E., Peucker-Ehrenbrink, B., 2013a. Dissolved strontium in the subterranean estuary – Implications for the marine strontium isotope budget. *Geochim. Cosmochim. Acta* 117, 33–52. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2013.03.021>
- Bejannin, S., van Beek, P., Stieglitz, T., Souhaut, M., Tamborski, J., 2017. Combining airborne thermal infrared images and radium isotopes to study submarine groundwater discharge along the French Mediterranean coastline. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 13, 72–90. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2017.08.001>
- Bellefroid, E.J., Planavsky, N.J., Miller, N.R., Brand, U., Wang, C., 2018. Case studies on the utility of sequential carbonate leaching for radiogenic strontium isotope analysis. *Chem. Geol.* 497, 88–99. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.08.025>
- Bird, E.C.F., 1994. Physical Setting and Geomorphology of Coastal Lagoons. *Elsevier Oceanogr. Ser.* 60, 9–39. [https://doi.org/10.1016/S0422-9894\(08\)70007-2](https://doi.org/10.1016/S0422-9894(08)70007-2)
- Bouchaou, L., Warner, N.R., Tagma, T., Hssaisoune, M., Vengosh, A., 2017. The origin of geothermal waters in Morocco: Multiple isotope tracers for delineating sources of water-rock interactions. *Appl. Geochemistry* 84, 244–253. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.07.004>
- Burke, W.H., Denison, R.E., Hetherington, E.A., Koepnick, R.B., Nelson, H.F., Otto, J.B., 1982. Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time. *Geology* 10, 516–519. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1982\)10<516:VOSSTP>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1982)10<516:VOSSTP>2.0.CO;2)
- Burla, S., Oberli, F., Heimhofer, U., Wiechert, U., Weissert, H., 2009. Improved time control on Cretaceous coastal deposits: New results from Sr isotope measurements using laser ablation. *Terra Nov.* 21, 401–409. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.2009.00897.x>
- Casse, M., Montero-Serrano, J.C., St-Onge, G., Poirier, A., 2019. REE distribution and Nd isotope composition of estuarine waters and bulk sediment leachates tracing lithogenic inputs in eastern Canada. *Mar. Chem.* <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2019.03.012>
- Chakrabarti, R., Mondal, S., Acharya, S.S., Lekha, J.S., Sengupta, D., 2018. Submarine groundwater discharge derived strontium from the Bengal Basin traced in Bay of Bengal water samples. *Sci. Rep.* 8, 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-22299-5>
- Chavagnac, V., Leleu, T., Fontaine, F., Cannat, M., Ceuleneer, G., Castillo, A., 2018. Spatial Variations

- in Vent Chemistry at the Lucky Strike Hydrothermal Field, Mid-Atlantic Ridge (37°N): Updates for Subseafloor Flow Geometry From the Newly Discovered Capelinhos Vent. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 19, 4444–4458. <https://doi.org/10.1029/2018GC007765>
- Clanzig, S., 1987. Inventaire des invertébrés d'une lagune méditerranéenne des côtes de France, biocénoses et confinement: l'étang de Salses-Leucate (Roussillon).
- Clauer, N., Chaudhuri, S., Toulkeridis, T., Blanc, G., 2000. Fluctuations of Caspian Sea level: Beyond climatic variations? *Geology* 28, 1015–1018.
- Cochran, J.K., Landman, N.H., Turekian, K.K., Michard, A., Schrag, D.P., 2003. Paleoceanography of the Late Cretaceous (Maastrichtian) Western Interior Seaway of North America: Evidence from Sr and O isotopes. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 191, 45–64. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(02\)00642-9](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(02)00642-9)
- Davis, A.C., Bickle, M.J., Teagle, D.A.H., 2003. Imbalance in the oceanic strontium budget. *Earth Planet. Sci. Lett.* 211, 173–187. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00191-2](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00191-2)
- Decelle, J., Martin, P., Paborstava, K., Pond, D.W., Tarling, G., Mahé, F., de Vargas, C., Lampitt, R., Not, F., 2013. Diversity, Ecology and Biogeochemistry of Cyst-Forming Acantharia (Radiolaria) in the Oceans. *PLoS One* 8, 1–13. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0053598>
- DeVries, T., Primeau, F., 2011. Dynamically and Observationally Constrained Estimates of Water-Mass Distributions and Ages in the Global Ocean. *J. Phys. Oceanogr.* 41, 2381–2401. <https://doi.org/10.1175/jpo-d-10-05011.1>
- Eidvin, T., Vinzenz, C., Dybkjær, K., Skovbjerg, E., Piasecki, S., 2014. Discrepancy between Sr isotope and biostratigraphic datings of the upper middle and upper Miocene successions (Eastern North Sea. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 411, 267–280. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2014.07.005>
- Eissa, M.A., Thomas, J.M., Pohll, G., Shouakar-Stash, O., Hershey, R.L., Dawoud, M., 2016. Groundwater recharge and salinization in the arid coastal plain aquifer of the Wadi Watir delta, Sinai, Egypt. *Appl. Geochemistry* 71, 48–62. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.05.017>
- El Khalidi, K., Bendahhou, Z., Aajjane, A., 2011. Evolution récente de la morphologie de delta de flot et son effet sur la dynamique hydro-sédimentaire de la lagune de Oualidia (Côte Atlantique, Maroc): Approche par photographie aérienne. *Etudos do Quat.* 7, 73–78.
- Fadili, A., Mehdi, K., Riss, J., Najib, S., Makan, A., Boutayab, K., 2015. Evaluation of groundwater mineralization processes and seawater intrusion extension in the coastal aquifer of Oualidia, Morocco: hydrochemical and geophysical approach. *Arab. J. Geosci.* 8, 8567–8582. <https://doi.org/10.1007/s12517-015-1808-5>
- Fadili, A., Najib, S., Mehdi, K., Riss, J., Makan, A., Boutayeb, K., Guessir, H., 2016. Hydrochemical features and mineralization processes in coastal groundwater of Oualidia, Morocco. *J. African Earth Sci.* 116, 233–247. <https://doi.org/10.1016/J.JAFREARSCI.2016.01.014>
- Fakir, Y., El Mernissi, M., Kreuser, T., Berjami, B., 2002. Natural tracer approach to characterize

- groundwater in the coastal Sahel of Oualidia (Morocco). *Environ. Geol.* 43, 197–202. <https://doi.org/10.1007/s00254-002-0644-6>
- Gilbert, A., Andréfouët, S., Yan, L., Remoissenet, G., 2006. The giant clam *Tridacna maxima* communities of three French Polynesia islands: comparison of their population sizes and structures at early stages of their exploitation. *ICES J. Mar. Sci.* 63, 1573–1589. <https://doi.org/10.1016/j.icesjms.2006.07.001>
- Goddéris, Y., Le Hir, G., Macouin, M., Donnadiou, Y., Hubert-Théou, L., Dera, G., Aretz, M., Fluteau, F., Li, Z.X., Halverson, G.P., 2017. Paleogeographic forcing of the strontium isotopic cycle in the Neoproterozoic. *Gondwana Res.* 42, 151–162. <https://doi.org/10.1016/J.GR.2016.09.013>
- Goldberg, E.D., Arrhenius, G.O.S., 1958. Chemistry of Pacific pelagic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 13, 153–212. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(58\)90046-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(58)90046-2)
- Goldberg, E.D., Broecker, W.S., Gross, M.G., Turekian, K.K., 1971. Radioactivity in the marine environment. *Natl. Acad. Sci. Washington, DC* 137.
- Got, H., Stanley, D.J., 1974. Sedimentation in two Catalonian canyons, northwestern Mediterranean. *Mar. Geol.* 16, M91.
- Guy, C., Schott, J., Destrigneville, C., Chiappini, R., 1992. Low-temperature alteration of basalt by interstitial seawater, Mururoa, French Polynesia. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 4169–4189. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90259-L](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90259-L)
- Hilmi, K., Koutitonsky, V.G., Orbi, A., Lakhdar, J.I., Chagdali, M., 2005. Oualidia lagoon, Morocco: an estuary without a river. *African J. Aquat. Sci.* 30, 1–10.
- Hilmi, K., Makaoui, A., Ettahiri, O., Idrissi, M., Larissi, J., Abdellaoui, B., El Ouehabi, Z., Obri, A., 2017. Fonctionnement Hydrodynamique De La Lagune De Oualidia (Maroc) Avant L’Amenagement De La Souille. *Int. J. Adv. Res.* 5, 2015–2027. <https://doi.org/10.21474/ijar01/4937>
- Hilmi, K., Orbi, A., Lakhdar Idrissi, J., 2009. Hydrodynamisme de la lagune de Oualidia (Maroc) durant l ’été et l ’automne 2005. *Bull. l’Institut Sci. Rabat, Sect. Sci. la Terre* 29–34.
- Hodell, D.A., Mead, G.A., Mueller, P.A., 1990. Variation in the strontium isotopic composition of seawater (8 Ma to present) : Implications for chemical weathering rates and dissolved fluxes to the oceans. *Chem. Geol. Isot. Geosci. Sect.* 80, 291–307. [https://doi.org/10.1016/0168-9622\(90\)90011-Z](https://doi.org/10.1016/0168-9622(90)90011-Z)
- Hodell, D.A., Mueller, P.A., McKenzie, J.A., Mead, G.A., 1989. Strontium isotope stratigraphy and geochemistry of the late Neogene ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 92, 165–178. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(89\)90044-7](https://doi.org/10.1016/0012-821X(89)90044-7)
- Huang, K.-F., You, C.-F., Chung, C.-H., Lin, I.-T., 2011a. Nonhomogeneous seawater Sr isotopic composition in the coastal oceans: A novel tool for tracing water masses and submarine groundwater discharge. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 12, 1–14. <https://doi.org/10.1029/2010GC003372>

- Huang, K.-F., You, C.-F., Chung, C.-H., Lin, I.-T., 2011b. Nonhomogeneous seawater Sr isotopic composition in the coastal oceans: A novel tool for tracing water masses and submarine groundwater discharge. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 12, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2010GC003372>
- Huang, K.F., You, C.F., 2007. Tracing freshwater plume migration in the estuary after a typhoon event using Sr isotopic ratios. *Geophys. Res. Lett.* 34, 1–5. <https://doi.org/10.1029/2006GL028253>
- Ingram, B.L., Sloan, D., 1992. Strontium isotopic composition of estuarine sediments as paleosalinity-paleoclimate indicator. *Science* (80-). 255, 68–72.
- Israelson, C., Buchardt, B., 1999. Strontium and oxygen isotopic composition of East Greenland rivers and surface waters: Implication for palaeoenvironmental interpretation. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 153, 93–104. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(99\)00068-1](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(99)00068-1)
- Jeandel, C., 2016. Overview of the mechanisms that could explain the “Boundary Exchange” at the land-ocean contact. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 374, 1–13. <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0287>
- Jeandel, C., Oelkers, E.H., 2015a. The influence of terrigenous particulate material dissolution on ocean chemistry and global element cycles. *Chem. Geol.* 395, 50–66. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2014.12.001>
- Jeandel, C., Oelkers, E.H., 2015b. The influence of terrigenous particulate material dissolution on ocean chemistry and global element cycles. *Chem. Geol.* 395, 50–66. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.12.001>
- Jones, M.T., Gislason, S.R., Burton, K.W., Pearce, C.R., Mavromatis, V., Pogge von Strandmann, P.A.E., Oelkers, E.H., 2014a. Quantifying the impact of riverine particulate dissolution in seawater on ocean chemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.* 395, 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.03.039>
- Jones, M.T., Gislason, S.R., Burton, K.W., Pearce, C.R., Mavromatis, V., Pogge von Strandmann, P.A.E., Oelkers, E.H., 2014b. Quantifying the impact of riverine particulate dissolution in seawater on ocean chemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.* 395, 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.03.039>
- Jones, M.T., Pearce, C.R., Jeandel, C., Gislason, S.R., Eiriksdottir, E.S., Mavromatis, V., Oelkers, E.H., 2012. Riverine particulate material dissolution as a significant flux of strontium to the oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.* 355–356, 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.08.040>
- Jørgensen, N.O., Andersen, M.S., Engesgaard, P., 2008. Investigation of a dynamic seawater intrusion event using strontium isotopes ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$). *J. Hydrol.* 348, 257–269. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2007.10.001>
- Jørgensen, N.O., Banoeng-Yakubo, B.K., 2001. Environmental isotopes (^{18}O , ^2H , and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) as a tool in groundwater investigations in the Keta Basin, Ghana. *Hydrogeol. J.* 9, 190–201. <https://doi.org/10.1007/s100400000122>

- K. Kaid Rassou, Y. Fakir, M. Bahir, K. Zouari, M. Marah, J.P.M., 2005. Apport des analyses isotopiques à la compréhension du fonctionnement des aquifères cotiers du bassin hydrologiques de la lagune d'Oualidia (Ocean Atlantique marocain). *Comuniceções Geol.*
- Kalnejais, L.H., Martin, W.R., Bothner, M.H., 2010. The release of dissolved nutrients and metals from coastal sediments due to resuspension. *Mar. Chem.* 121, 224–235. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2010.05.002>
- Khaska, M., Le Gal La Salle, C., Lancelot, J., team, A.S.T.E.R., Mohamad, A., Verdoux, P., Noret, A., Simler, R., 2013. Origin of groundwater salinity (current seawater vs. saline deep water) in a coastal karst aquifer based on Sr and Cl isotopes. Case study of the La Clape massif (southern France). *Appl. Geochemistry* 37, 212–227. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.07.006>
- Khaska, M., Le Gal La Salle, C., Sassine, L., Cary, L., Bruguier, O., Verdoux, P., 2018. Arsenic and metallic trace elements cycling in the surface water-groundwater-soil continuum down-gradient from a reclaimed mine area: Isotopic imprints. *J. Hydrol.* 558, 341–355. <https://doi.org/10.1016/J.JHYDROL.2018.01.031>
- Kjerfve, B., 2013. comparative oceanography of coastal lagoons, in: *Estuarine Variability*. Academic Press, pp. 63–81. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-761890-6.50009-5>
- Kjerfve, B., 1986. COMPARATIVE OCEANOGRAPHY OF COASTAL LAGOONS. *Estuar. Var.* 63–81. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-761890-6.50009-5>
- Kjerfve, B., Magill, K., 1989. Geographic and hydrodynamic characteristics of shallow coastal lagoons. *Mar. Geol.* 88, 187–199. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(89\)90097-2](https://doi.org/10.1016/0025-3227(89)90097-2)
- Krabbenhöft, A., Eisenhauer, A., Böhm, F., Vollstaedt, H., Fietzke, J., Liebetrau, V., Augustin, N., Peucker-Ehrenbrink, B., Müller, M.N., Horn, C., Hansen, B.T., Nolte, N., Wallmann, K., 2010. Constraining the marine strontium budget with natural strontium isotope fractionations ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^*$, $\delta^{88}/^{86}\text{Sr}$) of carbonates, hydrothermal solutions and river waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 4097–4109. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.04.009>
- Lacan, F., Tachikawa, K., Jeandel, C., 2012. Neodymium isotopic composition of the oceans: A compilation of seawater data. *Chem. Geol.* 300–301, 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.01.019>
- Ladagnous, H., Le Bec, C., 1997. Direction de l'environnement et de l'aménagement du littoral: la lagune de Salses-Leucates.
- Li, Y.-H., 1982. A brief discussion on the mean oceanic residence time of elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 2671–2675.
- Major, C.O., Goldstein, S.L., Ryan, W.B.F., Lericolais, G., Piotrowski, A.M., Hajdas, I., 2006. The co-evolution of Black Sea level and composition through the last deglaciation and its paleoclimatic significance. *Quat. Sci. Rev.* 25, 2031–2047. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2006.01.032>
- Marcano, M.C., Frank, T.D., Mukasa, S.B., Lohmann, K.C., Taviani, M., 2015. Diagenetic incorporation of Sr into aragonitic bivalve shells: implications for chronostratigraphic and

- palaeoenvironmental interpretations. *Depos. Rec.* 1, 38–52. <https://doi.org/10.1002/dep2.3>
- Martin, E.E., Scher, H.D., 2004. Preservation of seawater Sr and Nd isotopes in fossil fish teeth: bad news and good news. *Earth Planet. Sci. Lett.* 220, 25–39. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(04\)00030-5](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(04)00030-5)
- McArthur, J.M., 1994. Recent trends in strontium isotope stratigraphy. *Terra Nov.* 6, 331–358. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.1994.tb00507.x>
- McArthur, J.M., Howarth, R.J., Shields, G.A., 2012. Strontium Isotope Stratigraphy, in: *The Geologic Time Scale*. Elsevier, pp. 127–144. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59425-9.00007-X>
- Meknassi, S. El, Dera, G., Cardone, T., Rafélis, M. De, Brahmi, C., Chavagnac, V., 2018. Sr isotope ratios of modern carbonate shells : Good and bad news for chemostratigraphy 46, 1–4.
- Millero, F.J., Feistel, R., Wright, D.G., McDougall, T.J., 2008. The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 55, 50–72. <https://doi.org/10.1016/J.DSR.2007.10.001>
- Milliman, J.D., Farnsworth, K.L., 2013. *River discharge to the coastal ocean: a global synthesis*. Cambridge University Press.
- Mokadem, F., Parkinson, I.J., Hathorne, E.C., Anand, P., Allen, J.T., Burton, K.W., 2015. High-precision radiogenic strontium isotope measurements of the modern and glacial ocean: Limits on glacial–interglacial variations in continental weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* 415, 111–120. <https://doi.org/10.1016/J.EPSL.2015.01.036>
- Müller, S., Jessen, S., Duque, C., Sebök, Neilson, B., Engesgaard, P., 2018. Assessing seasonal flow dynamics at a lagoon saltwater–freshwater interface using a dual tracer approach. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 17, 24–35. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2018.03.005>
- Negrel, P., Casanova, J., Blomqvist, R., 2005. Sr-87/Sr-86 of brines from the Fennoscandian Shield: a synthesis of groundwater isotopic data from the Baltic Sea region. *Can. J. Earth Sci.* 42, 273–285. <https://doi.org/10.1139/e04-103>
- Negrel, P., Casanova, J., Blomqvist, R., Kaija, J., Frape, S., 2003. Strontium isotopic characterization of the Palmottu hydrosystem (Finland): Water-rock interaction and geochemistry of groundwaters. *Geofluids* 3, 161–175. <https://doi.org/10.1046/j.1468-8123.2003.00056.x>
- Palmer, M., Edmond, J., 1992. Controls over the strontium isotope composition of river water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 2099–2111. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90332-D](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90332-D)
- Palmer, M.R., Edmond, J.M., 1989. The strontium isotope budget of the modern ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 92, 11–26. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(89\)90017-4](https://doi.org/10.1016/0012-821X(89)90017-4)
- Pearce, C.R., Parkinson, I.J., Gaillardet, J., Charlier, B.L.A., Mokadem, F., Burton, K.W., 2015a. Reassessing the stable ($\delta^{88}/^{86}\text{Sr}$) and radiogenic ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) strontium isotopic composition of marine inputs. *Geochim. Cosmochim. Acta* 157, 125–146. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2015.02.029>
- Pearce, C.R., Parkinson, I.J., Gaillardet, J., Chetelat, B., Burton, K.W., 2015b. Characterising the stable

- ($\delta^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) and radiogenic ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) isotopic composition of strontium in rainwater. *Chem. Geol.* 409, 54–60. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2015.05.010>
- Petelet-Giraud, E., Négrel, P., Aunay, B., Ladouche, B., Bailly-Comte, V., Guerrot, C., Flehoc, C., Pezard, P., Lofi, J., Dörfliger, N., 2016. Coastal groundwater salinization: Focus on the vertical variability in a multi-layered aquifer through a multi-isotope fingerprinting (Roussillon Basin, France). *Sci. Total Environ.* 566–567, 398–415. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.016>
- Peterman, Z.E., Hedge, C.E., Tourtelot, H.A., 1970. Isotopic composition of strontium in sea water throughout Phanerozoic time. *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 105–120. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(70\)90154-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(70)90154-7)
- Peucker-Ehrenbrink, B., Fiske, G.J., 2019a. A continental perspective of the seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ record: A review. *Chem. Geol.* 510, 140–165. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.01.017>
- Peucker-Ehrenbrink, B., Fiske, G.J., 2019b. A continental perspective of the seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ record: A review. *Chem. Geol.* 510, 140–165. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2019.01.017>
- Peucker-Ehrenbrink, B., Miller, M.W., Arsouze, T., Jeandel, C., 2010. Continental bedrock and riverine fluxes of strontium and neodymium isotopes to the oceans. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 11, 1–22. <https://doi.org/10.1029/2009GC002869>
- Pirazzoli, P.A., 1998. Sur la vitesse des variations du niveau de la mer, in: *Annales de Géographie*. pp. 220–232.
- Rahaman, W., Singh, S.K., 2012. Sr and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in estuaries of western India: Impact of submarine groundwater discharge. *Geochim. Cosmochim. Acta* 85, 275–288. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2012.02.025>
- Reinhardt, E.G., Blenkinsop, J., Patterson, R.T., 1999. Assessment of a Sr isotope vital effect ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) in marine taxa from Lee Stocking Island, Bahamas 241–246.
- Rodellas, V., Garcia-Orellana, J., Masqué, P., Feldman, M., Weinstein, Y., 2015. Submarine groundwater discharge as a major source of nutrients to the Mediterranean Sea. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112, 3926–3930. <https://doi.org/10.1073/pnas.1419049112>
- Rodellas, V., Stieglitz, T.C., Andrisoa, A., Cook, P.G., Raimbault, P., Tamborski, J.J., van Beek, P., Radakovitch, O., 2018. Groundwater-driven nutrient inputs to coastal lagoons: The relevance of lagoon water recirculation as a conveyor of dissolved nutrients. *Sci. Total Environ.* 642, 764–780. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.095>
- Rougerie, F., 1994. Nature et fonctionnement des atolls des Tuamotu (Polynésie Française). *Oceanol. Acta* 18, 61–78.
- Rougerie, F., Ricard, M., Mazaury, E., Des, D., Iagonalres, E., 1984. Dynamique et échanges lagon-océan modèle de circulation interne à travers le socle corallien.
- Saelen, G., Lunde, I.L., Porten, K.W., Braga, J.C., Dundas, S.H., Ninnemann, U.S., Ronen, Y., Talbot, M.R., 2016. “Oyster Shells As Recorders of Short-Term Oscillations of Salinity and Temperature During Deposition of Coral Bioherms and Reefs In the Miocene Lorca Basin, SE Spain.” *J.*

- Sediment. Res. 86, 637–667. <https://doi.org/10.2110/jsr.2016.18>
- Santoni, S., Huneau, F., Garel, E., Aquilina, L., Vergnaud-Ayraud, V., Labasque, T., Celle-Jeanton, H., 2016. Strontium isotopes as tracers of water-rocks interactions, mixing processes and residence time indicator of groundwater within the granite-carbonate coastal aquifer of Bonifacio (Corsica, France). *Sci. Total Environ.* 573, 233–246. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.087>
- Schildgen, T.F., Cosentino, D., Frijia, G., Castorina, F., Dudas, F.O., Iadanza, A., Sampalmieri, G., Cipollari, P., Caruso, A., Bowring, S.A., M. R. Strecker, 2014. Sea level and climate forcing of the Sr isotope composition of late Miocene Mediterranean marine basins. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 15, 4692–4711. <https://doi.org/10.1002/2014GC005563>. Received
- Schneider, A., Wallace, D.W.R., Körtzinger, A., 2007. Alkalinity of the Mediterranean Sea. *Geophys. Res. Lett.* 34, 1–5. <https://doi.org/10.1029/2006GL028842>
- Schubert, M., Knöller, K., Stollberg, R., Mallast, U., Ruzsa, G., Melikadze, G., 2017. Evidence for submarine groundwater discharge into the black sea—Investigation of two dissimilar geographical settings. *Water (Switzerland)* 9. <https://doi.org/10.3390/w9070468>
- Sessa, J.A., Ivany, L.C., Schlossnagle, T.H., Samson, S.D., Schellenberg, S.A., 2012. The fidelity of oxygen and strontium isotope values from shallow shelf settings : Implications for temperature and age reconstructions. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 342–343, 27–39. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2012.04.021>
- Shao, Y., Farkaš, J., Holmden, C., Mosley, L., Kell-Duivesteyn, I., Izzo, C., Reis-Santos, P., Tyler, J., Törber, P., Frýda, J., Taylor, H., Haynes, D., Tibby, J., Gillanders, B.M., 2018. Calcium and strontium isotope systematics in the lagoon-estuarine environments of South Australia: Implications for water source mixing, carbonate fluxes and fish migration. *Geochim. Cosmochim. Acta* 239, 90–108. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.07.036>
- Stieglitz, T., 2005. Submarine groundwater discharge into the near-shore zone of the Great Barrier Reef, Australia. *Mar. Pollut. Bull.* 51, 51–59. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2004.10.055>
- Stieglitz, T.C., van Beek, P., Souhaut, M., Cook, P.G., 2013. Karstic groundwater discharge and seawater recirculation through sediments in shallow coastal Mediterranean lagoons, determined from water, salt and radon budgets. *Sci. Rep.* 8, 73–84. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2013.05.005>
- Tanhua, T., Hainbucher, D., Schroeder, K., Cardin, V., Álvarez, M., Civitarese, G., 2013. The Mediterranean Sea system: A review and an introduction to the special issue. *Ocean Sci.* 9, 789–803. <https://doi.org/10.5194/os-9-789-2013>
- Tartinville, B., Deleersnijder, E., Rancher, J., 1997. The water residence time in the Mururoa atoll lagoon: Sensitivity analysis of a three-dimensional model. *Coral Reefs* 16, 193–203. <https://doi.org/10.1007/s003380050074>
- Trezza, G., Garcia-Orellana, J., Rodellas, V., Masqué, P., Garcia-Solsona, E., Andersson, P.S., 2017. Assessing the role of submarine groundwater discharge as a source of Sr to the Mediterranean Sea.

- Geochim. Cosmochim. Acta 200, 42–54. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2016.12.005>
- Umgiesser, G., Ferrarin, C., Andrea Cucco, Francesca De Pascalis, Bellafiore, D., Michol Ghezzi, Marco Bajo, 2014. Journal of Geophysical Research : Oceans. J. Geophys. Res. Ocean. 119, 2439–2461. <https://doi.org/10.1002/2013JC009622>. Received
- Unluata, U., Oguz, T., Latif, M.A., Ozsoy, E., 1990. ON THE PHYSICAL OCEANOGRAPHY OF THE TURKISH STRAITS.
- van Beek, P., Tamborski, J., Bejannin, S., Souhaut, M., Garcia-Orellana, J., Stieglitz, T., Claude, C., Radakovitch, O., Lacan, F., Crispi, O., others, 2017. Estimating groundwater discharge in the coastal lagoons of La Palme and Salses-Leucate along the French Mediterranean coastline by using radium isotopes.
- Veizer, J., 1989. Strontium isotopes in seawater through time. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 17, 141–167.
- Villiers, S. De, 1999. Seawater strontium and Sr/Ca variability in the Atlantic and Pacific oceans. Earth Planet. Sci. Lett. 171, 623–634.
- Vinson, D.S., Tagma, T., Bouchaou, L., Dwyer, G.S., Warner, N.R., 2013. Applied Geochemistry Occurrence and mobilization of radium in fresh to saline coastal groundwater inferred from geochemical and isotopic tracers. Appl. Geochemistry 38, 161–175. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.09.004>
- Waljeski, C., 2003. Systematic karst pool erosion within the conglomerate platforms of Moorea, French Polynesia. Biol. Geomorphol. Trop. Islands 12, 117–128.
- Wang, R.M., You, C.F., 2013. Uranium and strontium isotopic evidence for strong submarine groundwater discharge in an estuary of a mountainous island: A case study in the Gaoping River Estuary, Southwestern Taiwan. Mar. Chem. 157, 106–116. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2013.09.004>
- Widerlund, A., Andersson, P.S., 2006. Strontium isotopic composition of modern and Holocene mollusc shells as a palaeosalinity indicator for the Baltic Sea. Chem. Geol. 232, 54–66. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.010>
- Wierzbowski, H., Anczkiewicz, R., Bazarnik, J., Pawlak, J., 2012. Strontium isotope variations in Middle Jurassic (Late Bajocian–Callovia) seawater: Implications for Earth’s tectonic activity and marine environments. Chem. Geol. 334, 171–181. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2012.10.019>
- Winter, B.L., Johnson, C.M., Clark, D.L., 1997. Strontium, neodymium, and lead isotope variations of authigenic and silicate sediment components from the Late Cenozoic Arctic Ocean: Implications for sediment provenance and the source of trace metals in seawater. Geochim. Cosmochim. Acta 61, 4181–4200. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00215-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00215-9)
- Zaky, A.H., Brand, U., Buhl, D., Blamey, N., Bitner, M.A., Logan, A., Gaspard, D., Popov, A., 2018. Strontium isotope geochemistry of modern and ancient archives: tracer of secular change in ocean

chemistry. *Can. J. Earth Sci.* 56, 245–264. <https://doi.org/10.1139/cjes-2018-0085>

Chapitre 6

Le cycle du Strontium et son application sur le registre fossile

Sommaire :

CHAPITRE 6	233
LE CYCLE DU STRONTIUM ET SON APPLICATION SUR LE REGISTRE FOSSILE	233
I. INTRODUCTION	236
II. LES EVAPORITES : UNE SOURCE ET UN PUIT DE SR	238
III. EVOLUTION DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE EN SR DES EAUX SOUTERRAINES AU COURS DES TEMPS GEOLOGIQUES	243
IV. LE TEMPS DE RESIDENCE DU SR ACTUEL ET PASSE	247
1. <i>Discussion sur le temps de résidence du Sr actuel</i>	247
2. <i>Le temps de résidence du Sr au cours des temps géologiques</i>	250
3. <i>Réévaluation du temps de résidence du Sr au cours des temps géologiques</i>	255
V. CONCLUSION	259

Tables des figures :

Figure 1 Courbes de variations des provinces évaporitiques (en km²/Ma) au cours des temps géologique associée à la courbe δ³⁴S des sulfates (Gordon, 1975; Fike et al., 2015), superposées à la courbe de variations du ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de l'océan de modifié d'après Prokoph et al (2008)..... 233

Figure 2 Courbes de variations des provinces évaporitiques (en km²/Ma) au cours des temps géologique associée à la courbe δ³⁴S des sulfates (Gordon, 1975; Fike et al., 2015), superposées à la courbe de variations du ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de l'océan de modifié d'après Prokoph et al (2008).....245

Figure 3 Variations du au cours des temps géologique d'après Vollstaedt et al. (2014). 233

Figure 4 Variations du temps de résidence du Sr au cours des temps géologique modifié d'après Vollstaedt et al. (2014). 233

Figure 5 Courbe d'évolution de la proportion entre les organismes aragonitiques (Ara.) et les organismes calcitiques (Cal.) au cours des temps géologique modifié d'après Eichenseer et al. (2019). 233

Figure 6 Variations du taux d'accumulation des carbonates au cours des temps géologiques d'après Mackenzie & Morse. (1992). 233

Figure 7 Réévaluation du temps de résidence du Sr au cours des temps géologiques. 233

I. Introduction

Le déséquilibre du cycle du Sr entre les sources et les puits est considérable (de l'ordre de $10,45 \times 10^{10}$ mol/an), il est même supérieur à l'ensemble des sources qui transportent le Sr à l'océan ($6,95 \times 10^{10}$ mol/an) (Aloisi et al., 2004; Beck et al., 2013; Davis et al., 2003; Jones et al., 2014; Peucker-Ehrenbrink and Fiske, 2019). De plus, la signature isotopique de l'océan témoigne de ce déséquilibre, avec une signature de 0,709172 l'apport très radiogénique des rivières (0,711) ne sont pas contrebalancés par les sources et les puits faiblement radiogéniques tels que les carbonates, les eaux souterraines et l'hydrothermalisme. De fait, les sources et les puits de Sr n'expliquent pas la composition isotopique en Sr actuelle de l'océan (Krabbenhöft et al., 2010). Ce déséquilibre, qui désigne à la fois la quantité de Sr mais aussi la signature isotopique entre les sources et les puits, signifie qu'il y a des sources de Sr faiblement radiogéniques qui sont inconnues de nos jours et/ou sous-estimées. Le chapitre précédant a en effet montré que certaines eaux souterraines qui lessivaient des minéraux évaporitiques présentaient des signatures isotopiques très basses (0,707615) et des concentrations en Sr très élevées (22 ppm) (Bouchaou et al., 2017). Le lessivage des évaporites par les eaux continentales (de surfaces et souterraines) sont discutées de façon très locale, par les études de Bouchaou et al. (2017), Fakir et al. (2002), Petelet-Giraud et al. (2016), Petelet et al. (1998) qui décrivent leurs caractéristiques géochimiques, mais cet aspect n'intervient jamais dans les études qui quantifient les puits et les flux de Sr (Beck et al., 2013; Davis et al., 2003; Jones et al., 2014; Krabbenhöft et al., 2010; Peucker-Ehrenbrink et al., 2010; Peucker-Ehrenbrink and Fiske, 2019). Il serait donc intéressant d'effectuer une nouvelle approche de quantification de la quantité de Sr apportée à l'océan par la solubilisation des évaporites, c'est-à-dire de calculer la quantité de Sr associée aux sulfates lors de la dissolution de minéraux évaporitiques.

Après cette approche actualiste sur le cycle du Sr, il serait également intéressant de discuter de certains raccourcis de l'utilisation des isotopes du Sr faits par les paléoenvironmentalistes et les chimiostratigraphes. Ces derniers considèrent que dans le passé les rivières étaient les seules sources radiogéniques de Sr à l'océan et que les eaux souterraines étaient à l'inverse moins radiogénique que la signature de l'océan. Certaines études menées par Cochran et al. (2003) et Wierzbowski et al. (2012) par exemple, discutent de l'impact radiogénique des rivières sur certaines biominéralisations carbonatées de mollusques fossiles (e.g. bélemnites et bivalves). En effet, actuellement la composition isotopique en Sr moyenne des eaux de rivières est très radiogénique (0,713100), alors qu'à l'inverse la signature des eaux souterraines (0,708945) est inférieure à la signature de l'océan (0,709172) (El Meknassi et al., 2018). Ces moyennes ne reflètent malheureusement pas l'étendue des signatures isotopiques que présentent les eaux souterraines et les eaux de rivières à travers le monde, car leurs signatures respectives varient actuellement de 0,707957 et 0,735600 et de 0,70393 et 0,921700 (Annexes, Table DR2 "Water & MCS ; El Meknassi et al., 2018). Compte tenu de ces valeurs, les eaux souterraines peuvent être aussi présentées des signatures isotopiques en Sr plus radiogéniques que l'océan. L'évolution de la signature isotopique en Sr des eaux souterraines sera donc discutée à l'actuelle puis au cours des temps géologiques afin de comprendre si ces dernières étaient systématiquement inférieures à la composition isotopique de l'océan (Basu et al., 2001; Meknassi et al., 2018).

Pour finir sur les grands points qui seront abordés dans ce chapitre, le temps de résidence du Sr actuel sera également discuté, car il n'a pas été réévalué depuis 20 ans, alors que les flux et les puits sont de mieux en mieux contraints et quantifiés (De Villier et al., 1999; Basu et al., 2001; Davis et al., 2003; Jones et al., 2014, 2012; Krabbenhöft et al., 2010; Beck et al., 2013; Trezzi et al., 2017; Peucker-Ehrenbrink and Fiske, 2019). Le chapitre précédent a justement réévalué le temps de résidence du Sr calculé à partir des sources à 1,7 Ma alors que le temps de

résidence du Sr est connu depuis plus de 20 ans comme étant de 2,5 Ma. Toutefois, le temps de résidence peut être calculé à partir de la quantité de Sr amenée par les sources (El Meknassi et al., submitted, cf. Chap. 5), mais également à partir la quantité de Sr piégé par les puits (e.g. la sédimentation carbonatée) (Li, 1982). Les cycles géochimiques et notamment le cycle du Sr sont censés être à l'équilibre, signifiant que les flux sortants sont égaux aux flux entrants. Or, au vu du déséquilibre actuel entre les sources et les puits 2 valeurs pour le temps de résidence du Sr sont attendues. Le temps de résidence du Sr calculé à partir des puits présente un plus grand avantage pour la communauté scientifique, dans la mesure où cette valeur peut être comparée au temps de résidence du Sr au cours des temps géologiques (Vollstaedt et al., 2014). En plus de discuter du temps de résidence du Sr actuel et passé, il s'agira également de faire une réévaluation du temps de résidence du Sr au cours des temps géologiques. Cette réévaluation est possible car la quantité de carbonate accumulée au cours des temps géologiques est abordable et quantifiable, tandis que les flux de Sr amenés par les réseaux hydrographiques, l'hydrothermalisme et les eaux souterraines ne sont pas quantifiables dans le passé (Mackenzie and Morse, 1992).

Ce chapitre est dans l'ensemble une approche très préliminaire de discussion des différentes interrogations amenées par les chapitres précédents. Il s'agira de présenter principalement des estimations et de discuter les résultats toujours avec un regard critique et une comparaison bibliographique précise. De façon générale, cette étude montre des points qui seront nécessaires d'approfondir et d'améliorer par la suite.

II. Les évaporites : une source et un puit de Sr

Dans la littérature, les eaux continentales qui lessivent les évaporites présentent des concentrations très importantes pouvant atteindre jusqu'à 22 ppm de Sr. Leurs signatures isotopiques sont généralement faiblement radiogéniques pouvant atteindre des valeurs de

l'ordre de 0,707615 pour des eaux souterraines qui lessivent des évaporites du Trias supérieur (Ortí et al., 2014). Les eaux continentales ne sont pas les seules vectrices de transfert de Sr par la dissolution des évaporites. Des mers semi-fermées telles que la Mer Rouge montre des saumures très chargées en Sr. Ces saumures présentent des concentrations en Sr très élevées (jusqu'à 66 ppm) pour des compositions isotopiques très basses, de l'ordre de 0,70696, car elles dissolvent des sels évaporitiques d'âge Miocène (Pierret et al., 2001). Ces processus de dissolution d'évaporites sont intensifiés par la circulation hydrothermale au niveau du rift de la mer Rouge (Pierret et al., 2001). Ces saumures peuvent être une source de Sr à part entière dans la mesure où la mer Rouge est connectée à l'Océan Indien et donc déverse une partie de ces saumures à l'océan global. Au vu de ces différents éléments la dissolution des évaporites semblent libérer une quantité importante de Sr et constituer de fait une source strontique non négligeable (Bouchaou et al., 2017; Fakir et al., 2002; Meredith et al., 2013; Pierret et al., 2001). Néanmoins, ce constat est paradoxal car les évaporites peuvent être également représentées comme un puits de Sr, au vue de la quantité de Sr libérée par leur dissolution. Le Sr semble donc en plus des carbonates être stocké dans les évaporites. La figure 1 montre les variations de l'aire des provinces évaporitiques au cours des temps géologiques superposées aux variations de la composition isotopique en Sr au cours des temps géologiques (Gordon, 1975; Prokoph et al., 2008; Fike et al., 2015). Si l'on considère que les évaporites sont un puits de Sr, cette courbe pourrait finalement être interprétée comme une courbe de variation d'un puit de Sr au cours des temps géologiques.

Le Trias est caractérisé par les plus grands dépôts évaporitiques (figure 1). Le Permien Le Jurassique et le Crétacé sont également des périodes qui présentent des quantités importantes de dépôts évaporitiques et également les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ les plus faibles de l'océan. Si on considère que chaque période est influencée par la dissolution des évaporites de la période précédente : par exemple les évaporites du Trias connaîtront certainement des dissolutions

importantes au Jurassique, car c'est la période qui lui succède juste. Cette hypothèse impliquerait donc un temps de retard entre le dépôt et la dissolution et donc induirait un effet

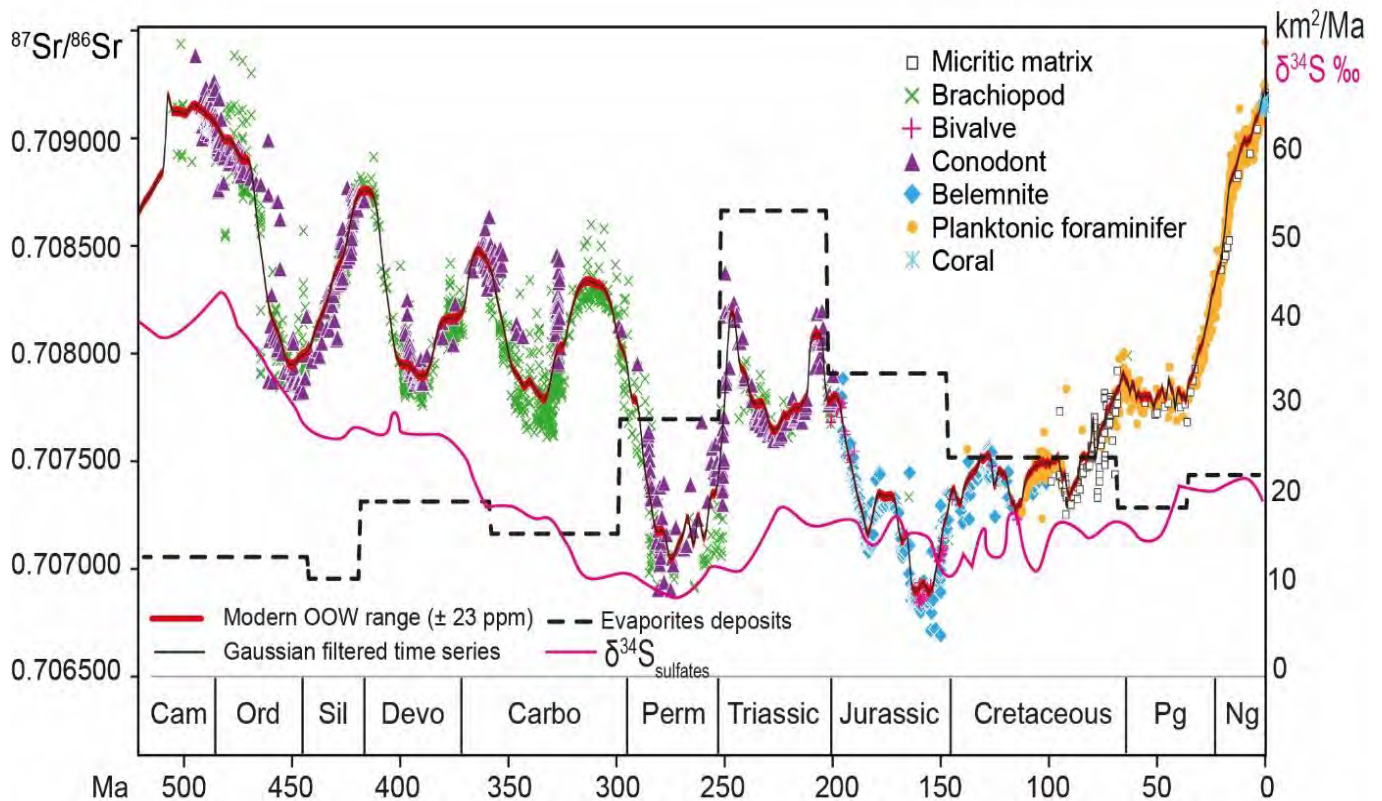


Figure 1 Courbes de variations des provinces évaporitiques (en km^2/Ma en tirets noirs) au cours des temps géologique associée à la courbe $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates (Gordon, 1975; Fike et al., 2015, en rose), superposées à la courbe de variations du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'océan (modifié d'après Prokoph et al., 2008)

sources sur les périodes postérieures aux dépôts et un effet puits lors de leurs formations. Malgré un effet source suggéré, même si certaines valeurs du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des évaporites sont très basses, de l'ordre de 0,7076 pour les évaporites du Trias, la dissolution de ces dernières ne peuvent pas expliquer à elles seules les diminutions importantes du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ observé au Jurassique et au Crétacé, car le $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de ces périodes (qui diminue jusqu'à des valeurs de 0,7067 ; Prokoph et al., 2008) est expliqué par une intensification de l'activité des dorsales océaniques dues à l'ouverture de l'océan Atlantique (Ortí et al., 2014; Prokoph et al., 2008). L'apport de Sr dissous dû à la dissolution des grandes provinces évaporitiques triasiques aurait probablement contribué à maintenir ce rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ très bas observé au Jurassique et au Crétacé.

L'interrogation qui émane de cette discussion serait de savoir quelle est la part de Sr dissous associé aux évaporites apportées actuellement à l'océan. En effet, les concentrations et les valeurs isotopiques évoquées précédemment ont montré que l'eau qui draine des évaporites pouvait avoir une concentration très importante et donc un impact sur les flux de Sr et potentiellement sur la composition isotopique en Sr de l'océan. D'autre part, la dissolution des évaporites n'est évoquée dans aucune des études récentes qui quantifient et étudient le cycle de Sr, ses flux et son déséquilibre (Lamb and Davis, 2003; Krabbenhöft et al., 2010; Pearce et al., 2015). Il est pourtant possible d'approximer à l'actuel le flux du Sr associé à la dissolution des évaporites, car les flux de sulfates à l'océan sont connus et représentent 10×10^{13} g/an (Bottrell and Newton, 2006). Les sulfates remobilisés sur les continents par les réseaux hydrographiques proviennent généralement de la dissolution des sédiments évaporitiques mais aussi de l'oxydation des sulfures (FeS_2). De fait, pour répondre aux interrogations concernant le réel impact des évaporites sur le cycle du Sr, des approximations ont été effectuées sur la base des concentrations en sulfate et en Sr d'eaux qui lessivent des évaporites, mesurée au cours de cette étude, du sahel côtier de la région d'Oualidia et sur la concentration en Sr d'un marais salant. Ces deux systèmes permettent d'avoir la concentration en Sr et en sulfates lors de la dissolution et la formation d'évaporites (dans le marais salant) et lors de la dissolution de formations évaporitiques triasiques par les eaux souterraines (Tableau 1). Ainsi, ces systèmes actuels (e.g. marais salant et eaux souterraines) présenteront une quantité de Sr associé à une quantité de sulfates, de fait on connaîtra la proportion de Sr associé aux sulfates. Le flux de sulfate étant connu (10×10^{13} g/an), on peut grâce à la proportion entre les sulfates et le strontium approximer la quantité de Sr apportée avec les sulfates. Donc si on émet l'hypothèse que le Sr associé aux sulfates provient de la dissolution des évaporites, d'après les concentrations du tableau 1 le flux

<i>Localité</i>	<i>[Sr] ppm</i>	<i>[SO₄] ppm</i>	<i>% de Sr associé aux sulfates</i>	<i>⁸⁷Sr/⁸⁶Sr</i>	<i>Flux de Sr associé aux évaporites 10¹⁰ mol/an</i>
<i>Marais salant de la lagune de Oualidia</i>	10	5183,52	0,1929191	0,709085	0,195
<i>Moyenne sur les eaux souterraines qui circulent au contact des évaporites du Sahel côtier de la lagune de Oualidia</i>	18,2	1730	1,05202312	0,708359	1,03

Tableau 1 Paramètres de calculs du flux de Sr amené à l'océan par dissolution des évaporites, les valeurs de concentration en sulfates et strontium ainsi que le rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr sont d'après Bouchaou et al. (2017) et El Meknassi et al. (2018)..

annuel total de Sr amené par la dissolution d'évaporites en formation dans un marais salant serait de $0,195 \times 10^{10}$ mol/ an, ce qui correspond à 2,79 % des flux totaux de Sr (voir Chapitre 5, tableau 4 pour les autres flux). Cette estimation est très basse, les concentrations en Sr peuvent être 2 fois plus importantes sur des eaux souterraines qui lessivent des évaporites (= 18 ppm) que sur un marais salant (10 ppm). L'estimation basée sur les eaux souterraines qui lessivent des évaporites donne quant à elle un flux de Sr de 1.03×10^{10} mol/an, correspondant donc à 12.90 % des flux totaux de Sr apporté à l'océan. Grâce à ces informations, le flux de Sr associé aux évaporites a pu être approximé d'après les flux de sulfates annuels amené à l'océan. Les dernières estimations de flux apportées par ce travail de thèse estiment que le Sr amené par la dissolution des évaporites pourrait expliquer jusqu'à 9 % du déséquilibre budgétaire du cycle du Sr observé entre les sources et les puits à l'échelle global (le déséquilibre = $10,45 \times 10^{10}$ mol/an). Néanmoins les flux pourraient être encore plus élevés si on considère des concentrations exceptionnelles comme les saumures de la mer rouge, avec des concentrations de 66 ppm.

Ces différentes approximations sont à interpréter comme des pistes exploratoires qui montrent clairement que les flux de Sr lié à la dissolution des évaporites sont une composante importante du cycle du Sr. Il serait donc intéressant de modéliser ces flux et de les inclure dans

les bilans de masses effectués sur le cycle du Sr. L'estimation a été effectuée sur les caractéristiques géochimiques des eaux souterraines du Sahel côtier qui bordent la lagune de Oualidia. Cette estimation pourra être par la suite étendue en mesurant la concentration en Sr des eaux souterraines et/ou des eaux de rivières qui dissolvent ces grandes provinces évaporitiques. Il faudrait s'intéresser aux systèmes karstiques évaporitiques, comme par exemple :

- Les systèmes karstiques évaporitiques de la côte Sud-Est des Etats-Unis (Johnson, 1997)
- Les systèmes karstiques évaporitiques du Sud de l'Espagne (Gutiérrez et al., 2008)
- Les systèmes karstiques évaporitiques canadiens.

Pour finir, cette partie introduit également un nouveau puits potentiel de Sr qui pourrait avoir une influence actuelle sur la composition isotopique en Sr, mais aussi qui pourrait avoir une influence sur la composition isotopique en Sr des océans du Phanérozoïque. Pour contraindre le puits de Sr lié aux évaporites il faudrait analyser la concentration, la composition isotopique en Sr et le taux de précipitations des évaporites en formation de grands marais salants tels que :

- Le salar de Uyuni en Bolivie (Rettig et al., 1980)
- Le salar Grande, Chili (Chong Díaz et al., 1999)
- Le salar d'Atacama, Chili (Boschetti et al., 2007).

III. Evolution de la composition isotopique en Sr des eaux souterraines au cours des temps géologiques

Les eaux souterraines représentent 10 % des flux de Sr dissous amenés à l'océan et 40% des eaux souterraines circulent en domaines karstiques (Beck et al., 2013; Trezzi et al., 2017).

Le rapport isotopique en Sr des eaux souterraines actuelles est donc dominé par la composition isotopique des formations carbonatées qui se font érodées, car la dissolution des carbonates amènent 20 fois plus de Sr dissous que des eaux souterraines qui lessivent des sables et des granites (Beck et al., 2013; Peucker-Ehrenbrink and Fiske, 2019). Il est donc possible d'anticiper la composition isotopique des eaux souterraines par rapport à la composition isotopique de l'océan au cours des temps géologiques (fig. 2).

Les variations du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'océan au cours des temps géologiques mesurées sur des carbonates (biogènes ou non) exclusivement marins reflètent donc la composition isotopique en Sr des carbonates de chaque grande période géologique. Les estimations de la composition isotopique en Sr des eaux souterraines sont donc possibles et sont basées sur le postulat que le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ moyen des eaux souterraines est proche du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ moyen des formations carbonatés pour chaque grande période géologique (Barbieri et al., 2005; Beck et al., 2013; Khaska et al., 2013; Petelet-Giraud et al., 2016; Trezzi et al., 2017). De fait, afin d'approximer la composition isotopique des eaux souterraines, des facteurs de pondération correspondant au nombre de grandes périodes géologiques (de 1 à 12) ont ensuite été affectés à la moyenne du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de chaque grande période géologique (tableau 2). De fait, pour connaître la composition isotopique moyenne des eaux souterraines à une période géologique donnée, il faut faire une moyenne pondérée du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ moyen de chaque période géologique qui la précède (selon le tableau 2). Le facteur de pondération diminue en fonction du temps, car dans ce calcul on considère que les premiers carbonates qui se font éroder pour une période géologique donnée correspondent à ceux qui se forment pendant cette période. Par exemple, pour le Jurassique, le facteur de pondération le plus important est appliqué au Jurassique puis les facteurs de pondération sont de moins en moins importants jusqu'au Cambrien. L'ensemble de ces calculs se base sur le postulat que les eaux souterraines enregistrent la signature isotopique de la roche qu'elles lessivent

Cette courbe n'est pas à observer de façon quantitative mais plutôt de façon qualitative.

D'une manière générale les eaux souterraines sont considérées comme moins radiogéniques par rapport à la signature isotopique de l'océan et inversement pour les eaux de rivières sont

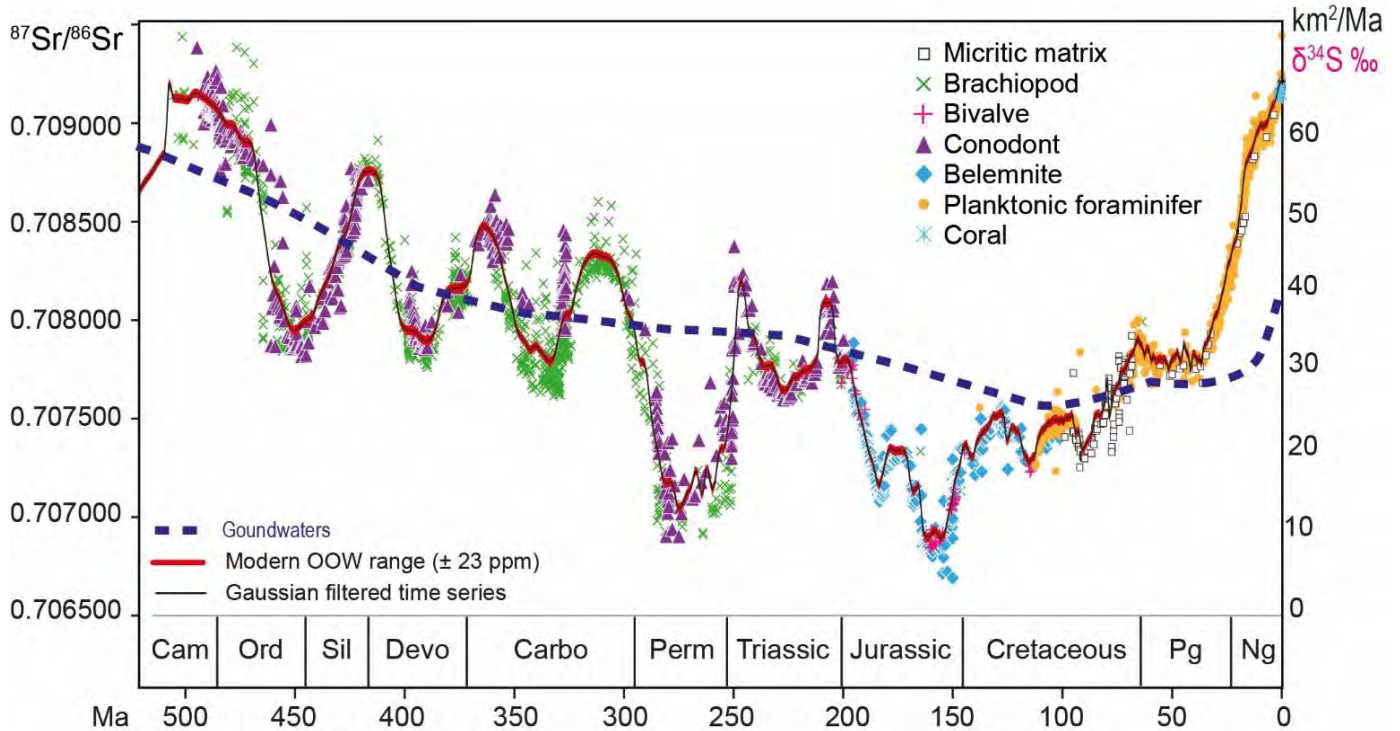


Figure 2 Courbe de la composition isotopique des eaux souterraines au cours des temps géologique superposée à la courbe de Prokoph et al., 2008.

considérées comme plus radiogéniques (Beck et al., 2013; Krabbenhöft et al., 2010; Peucker-Ehrenbrink and Fiske, 2019). Dans les études menées sur le registre fossile par Cochran et al. (2010) et Wierzbowski et al. (2012) par exemple, certains MCS datés du Jurassique et du Crétacé affichent des signatures plus radiogéniques que la composition isotopique en Sr respectivement attendu pour l'océan à ces deux périodes. Ces déviations vers des valeurs plus radiogéniques sont systématiquement interprétées comme la conséquence d'apports de Sr dissous plus radiogéniques apportés par les rivières, car à l'actuel les eaux souterraines qui lessivent des carbonates présentent une signature isotopique en Sr moyenne qui est systématiquement inférieure à celle de l'océan. Or cette affirmation est vraie seulement car la composition isotopique en Sr de l'océan actuel est la plus élevée jamais enregistrée au Phanérozoïque, en effet l'ensemble des rapports isotopiques en Sr des carbonates au cours des

temps géologiques seront systématiquement inférieur à l’océan actuel (fig. 2). A l’inverse, l’océan au Jurassique et au Crétacé avait la composition isotopique en Sr la plus basse jamais enregistrée. Les eaux souterraines de ces deux périodes lessivent donc majoritairement des carbonates qui présentent des signatures isotopiques en Sr plus élevées que l’océan de l’époque. De fait, au Crétacé et au Jurassique la signature isotopique en Sr des eaux souterraines étaient probablement plus radiogéniques que la composition isotopique en Sr de l’océan de ces deux périodes (fig. 2). Les études de Cochran et al. (2010) et Wierzbowski et al. (2012) qui interprètent leurs déviations comme la conséquence d’un apport de Sr dissous plus radiogénique par les rivières peuvent faire fausse route dans leurs interprétations, car cet apport plus radiogénique pourrait également être provoqué par des décharges d’eaux souterraines et pas seulement par les rivières. Cette approximation qualitative de la composition isotopique en Sr des eaux souterraines permet désormais de corriger certains raccourcis scientifiques qui seraient de dire que dans le passé des MCS qui se décalent de la composition isotopique en Sr de l’océan vers des valeurs plus radiogéniques seraient forcément les témoins de décharges de Sr dissous par les rivières. Cette approche montre que les eaux souterraines qui lessivent des carbonates peuvent être plus radiogéniques que l’océan à certaines périodes, comme durant le Permien, le Jurassique et le Crétacé (fig. 2).

<i>Période</i>	<i>$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ moyen Selon Prokoph et al. (2008)</i>	<i>facteur de pondération</i>	<i>$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ moyen des eaux souterraines</i>
<i>Quaternaire</i>	0,709127	12	0,708088474
<i>Néogène</i>	0,7087443	11	0,707899652
<i>Paléogène</i>	0,7078345	10	0,707730722
<i>Crétacé</i>	0,7074335	9	0,70770766
<i>Jurassique</i>	0,7072198	8	0,7077762
<i>Trias</i>	0,7077901	7	0,707935171
<i>Permien</i>	0,7073232	6	0,707983529
<i>Carbonifère</i>	0,708051	5	0,70824766
<i>Dévonien</i>	0,7082062	4	0,70834599
<i>Silurien</i>	0,7082718	3	0,708439183

<i>Ordovicien</i>	0,7084654	2	0,708606567
<i>Cambrien</i>	0,7088889	1	0,7088889

Tableau 2 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ moyen des eaux souterraines en fonction des grandes périodes géologiques avec les facteurs de pondérations associés à chaque grande période.

IV. Le temps de résidence du Sr actuel et passé

1. *Discussion sur le temps de résidence du Sr actuel*

Le temps de résidence du Sr dans l’océan global peut se calculer à partir des flux (Chapitre 5) et peut également se calculer à partir des puits de strontium (Goldberg and Arrhenius, 1958; De Villiers, 1999). Les puits de Sr connus sont les carbonates et les radiolaires de types acanthaires. Néanmoins, les acanthaires représentent un puit éphémère qui concerne seulement la partie supérieure de la colonne d’eau, car leurs tests en sulfate de strontium (celestine, SrSO_4) se dissolvent directement après leur mort et donc libèrent le strontium qu’elles ont emprisonné dans l’océan (De Villiers, 1999). Les acanthaires peuvent donc être seulement considérées comme un biais très local dans la biodisponibilité du Sr pour les autres organismes (carbonatés) qui prospèreraient proche de ces dernières. Les carbonates sont donc le seul puits de Sr quantifié actuellement, ils piègent $17,4 \times 10^{10}$ moles de Sr par année pour un volume océanique actuel de $1,33 \times 10^6 \text{ Km}^3$ (Krabbenhöft et al., 2010). Le temps de résidence du strontium est donc calculé d’après l’équation de Bart, (1952) modifié pour le Sr :

$$\tau_{(\text{Sr})} = Q_{\text{tot}(\text{Sr})} / F_{\text{tot}(\text{Sr})}$$

En se basant sur le puits ‘carbonate’, le temps de résidence du Sr dans l’océan peut donc être évalué à 676353 ans, ce qui trois fois moins que celui calculé par rapport aux sources (1.7 Ma, El Meknassi et al., submitted). Cette valeur était attendue dans la mesure où le déséquilibre entre les sources et les puits est de plus de 60% (chapitre 5, tableau 4). Mais le

temps de résidence du Sr devrait être encore plus faible car le puits évaporitique n'est pas pris en compte.

Le temps de résidence actuel est donc fondé sur deux résultats 1.7 Ma (El Meknassi et al., submitted) et 676353 ans. Laquelle de ces valeurs est la plus fiable et la plus représentative du temps de résidence actuel du Sr ? Le calcul du temps de résidence basé sur les flux repose sur une compilation des dernières valeurs de flux connues dans la littérature (Chapitre 5, tableau 4), incluant des flux jusqu'alors non considérés comme les volcans de boues et les matières particulaires (El Meknassi et al., submitted; Aloisi et al., 2004; Beck et al., 2013; Davis et al., 2003; Jones et al., 2014; Peucker-Ehrenbrink et al., 2010; Peucker-Ehrenbrink and Fiske, 2019). Le calcul du flux total de Sr dissous amené l'océan est donc le plus à jour depuis ces vingt dernières années. Le transport Sr dissous par les rivières apporte une signature très radiogénique à l'océan, de l'ordre de 0,711, et représente 67 % des flux totaux de Sr (Krabbenhöft et al., 2010; Peucker-Ehrenbrink et al., 2010; Peucker-Ehrenbrink and Fiske, 2019). Cependant, l'ensemble des flux faiblement radiogéniques (e.g. eaux souterraines, matières particulaires et hydrothermalismes) ne contrebalance pas la composition isotopique en Sr très radiogénique des rivières et de fait n'explique pas la composition isotopique en Sr actuelle de l'océan de 0,709172 (Krabbenhöft et al., 2010, El Meknassi et al., 2018). En conséquence, cela suggère que des sources de Sr dissous plus faiblement radiogénique demeurent à ce jour inconnu ou alors que les flux connus restent à ce jour mal estimés. Le temps de résidence du Sr calculé à partir des sources ne correspondrait donc pas au réel temps de résidence du Sr.

De l'autre côté, le temps de résidence du Sr calculé sur les flux de Sr piégé par la sédimentation carbonatée de Krabbenhöft et al., (2010) reposent sur des estimations relativement fiables. En effet, cette étude intègre différents types de sédiments carbonatés biogéniques et abiotiques (e.g. les coraux, les chlorophycées, les coccolites, les foraminifères, les bivalves) en ajustant les taux d'incorporation du Sr selon la minéralogie aragonitique ou

calcitique des grands types de carbonates. Ceci est très important dans la mesure où les organismes calcitiques ont une concentration en Sr moyenne de 1000 ppm alors que les organismes aragonitiques présentent des concentrations en Sr de l'ordre de 2500 ppm (Kuznetsov et al., 2012). Certaines espèces de coraux aragonitiques présentent même des concentrations en Sr supérieures à 5000 ppm (Kuznetsov et al., 2010). Au vu de la différenciation minéralogique que fait Krabbenhöft et al. (2010), ils ne surestiment et/ou ne sous-estiment pas le piégeage du Sr par la sédimentation carbonatée. Le calcul effectué sur les flux de Sr piégé par la sédimentation carbonatée semble beaucoup plus fiable que celui établi sur les sources de Sr. De plus, l'estimation de la production carbonatée repose sur une seule étude (Krabbenhöft et al., 2010) alors que le calcul du temps de résidence basé sur les flux recense une compilation de plusieurs études aux méthodes très différentes (e.g. simple équations de bilan de masse et/ou modélisation : Aloisi et al., 2004; Beck et al., 2013; Jones et al., 2014; Lamb and Davis, 2003; Peucker-Ehrenbrink and Fiske, 2019). Pour finir, il est possible de calculer le temps de résidence du Sr au cours des temps géologiques en se basant sur la quantité de Sr piégé au cours du temps par la sédimentation carbonatée, alors que les flux sont inquantifiables dans le temps (Vollstaedt et al., 2014).

La variable principale qui fausse nos connaissances et notre compréhension des cycles biogéochimiques et géochimiques en général est l'échelle de temps sur laquelle les flux sont quantifiés et modélisés. Le cycle du Sr est à l'équilibre à l'échelle des temps géologique, c'est-à-dire que les sources et les puits de Sr sont égaux (Davis et al., 2003; Krabbenhöft et al., 2010; Pearce et al., 2015). L'étude des flux est effectuée à un instant t , alors que le lessivage continental par les rivières, qui représente plus de 80 % des flux de Sr, est sujet à des changements relativement rapides de l'ordre de 10 à 100 000 ans (Milliman and Farnsworth, 2013; Krabbenhöft et al., 2010). Le temps de résidence du Sr basé sur les sources de Sr pourrait donc être recalculé au minimum tous les 10 ans, dans la mesure où les flux de rivières sont la

composante principale du cycle du Sr. Le déséquilibre observé actuellement entre les sources et les puits peut donc être en partie expliqué par des changements rapides de la dynamique hydrologique au cours du temps. De plus, les variations des vecteurs de transfert du Sr au cours du temps tel que l'hydrothermalisme, les réseaux hydrographiques, les eaux souterraines, les volcans de boue et les flux de matières particulaires sont gouvernés par la géodynamique et le climat. D'une part, les cycles climatiques sont gouvernés par la position de l'orbite terrestre par rapport au soleil, et des cycles qui s'étendent sur de longues périodes de temps : de 20 000 ans à plus de 400 000 ans. Ces cycles connus sous le nom de cycles de Milankovitch concernent les paramètres suivant : (1) les cycles de précession (20 000 ans), (2) Inclinaison (41 000 ans) et (3) l'excentricité (413 000 et 100 000 ans). Et d'autre part, les cycles géodynamiques s'étendent également sur des longues périodes de temps de plusieurs dizaines de millions d'années (e.g. de l'érosion des chaînes de montagnes à l'ouverture et la création du plancher océanique). Le cycle du Sr est gouverné par des processus climatiques et géodynamiques qui s'étendent sur des échelles de temps finalement difficile à comparer.

2. Le temps de résidence du Sr au cours des temps géologiques

A ce jour, les travaux de Vollstaedt et al. (2014) sont les seuls à avoir estimé l'évolution du temps de résidence du Sr dans l'océan au cours des temps géologiques. Dans cette perspective, ces auteurs ont proposé de quantifier les flux de Sr piégés par les carbonates au cours du temps en compilant des rapports de $\delta^{88/86}\text{Sr}$ de brachiopodes et bélemnites du Phanérozoïque (fig. 3) et en modélisant les flux grâce à des bilans de masse effectués entre le $\delta^{88/86}\text{Sr}$ des flux de Sr entrants et sortants (e.g. sédimentation carbonatée, océan, hydrothermalisme et érosion continentale). Ces calculs ont également été pondérés en fonction des différentes grandes périodes de mer aragonitiques et calcitiques, car l'aragonite piège en moyenne 2,5 fois plus de Sr que la calcite (Kuznetsov et al., 2012).

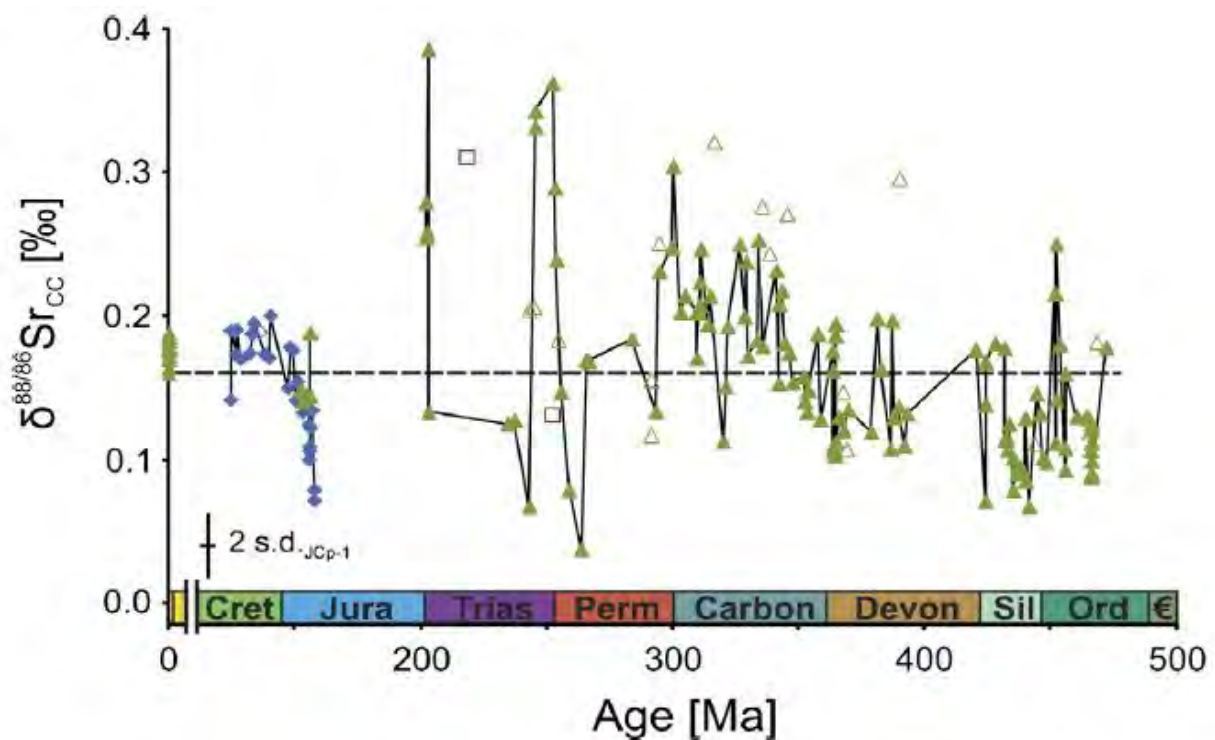


Figure 3 Variations du $\delta^{88/86}\text{Sr}_{\text{CC}}$ au cours des temps géologique d'après Vollstaedt et al. (2014), (carré = matrices carbonatées, triangles = brachiopodes et diamants = bélemnites).

Selon cette étude, le temps de résidence aurait donc varié de 1 à 20 Ma au cours des temps géologiques (fig. 4). La période qui enregistre le temps de résidence le plus faible correspond à la transition Permien-Trias, avec des valeurs sensiblement similaires à l'actuel (i.e., inférieur à 1 million d'année). Cependant, ces résultats sont étonnants car cette période correspond à la crise de biodiversité la plus dévastatrice que la Terre ait connue, avec 90 % d'extinction des espèces marines, dont de nombreux organismes ne pouvant plus précipiter leurs tests carbonatés en raison d'une acidification importante des océans (Erwin et al., 2002). Si la productivité primaire chute, l'accumulation de carbonates marins devrait décroître, et la quantité de Sr piégé par les sédiments devrait donc être minimale. Selon la formule du temps de résidence évoquée précédemment, plus la sédimentation carbonatée est faible, plus le temps de résidence du Sr sera long. La crise de biodiversité Permien-Trias devrait donc connaître une augmentation importante du temps de résidence du Sr qui devrait se poursuivre au Trias

inférieur, car le Trias inférieur est lui aussi ponctué par des crises de biodiversités (Brayard et al., 2006; Erwin, 2000, 1998; Erwin et al., 2002; Payne et al., 2010).

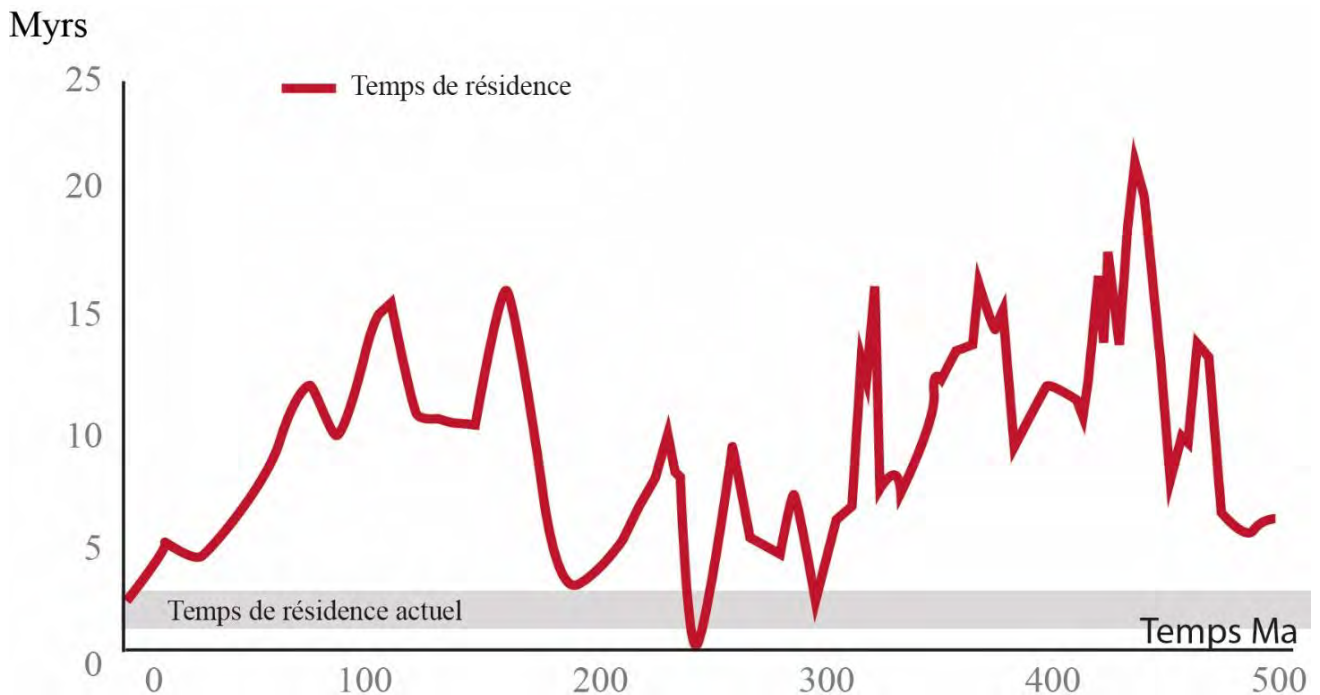


Figure 4 Variations du temps de résidence du Sr au cours des temps géologique modifié d'après Vollstaedt et al. (2014).

Les variations du $\delta^{88/86}\text{Sr}$ de l'étude de Vollstaedt et al. (2014) ne semble pas présenter une résolution temporelle suffisante pour contraindre ces évènements de crise de biodiversité importantes que la Terre ait connu (fig. 3). Les autres grandes crises de biodiversités telles que la crise Crétacé-Paléogène ou alors la crise Trias-Jurassique enregistrent respectivement une augmentation et une diminution du temps de résidence du Sr. La fin du Crétacé est marquée par un temps de résidence assez élevé d'environ 12 millions d'années alors que le Trias supérieur est marqué par un temps de résidence beaucoup plus faible de 2,5 Ma. Ces deux crises enregistrent des chutes de biodiversité marine de 22 et 21 % pour la fin du Crétacé et la fin du Trias (McGhee et al., 2004). De plus la biodiversité marine au Crétacé était 3 fois plus importante qu'au Trias et le Crétacé supérieur est ponctué par des épisodes d'anoxies importantes qui préservent la matière organique (Erwin, 1998). Le temps de résidence du Sr au Crétacé devrait donc être plus faible que le temps de de résidence du Sr au Trias supérieur. La

figure 3 permet de constater que la résolution de l'enregistrement du $\delta^{88/86}\text{Sr}_{\text{carbonates}}$ pour la crise Crétacé-Tertiaire et Trias-Jurassique est couverte par très peu de points comparé aux autres périodes géologiques décrites par ces isotopes.

Pour reconstruire la courbe de $\delta^{88/86}\text{Sr}$ de l'océan qui a permis à Vollstaedt et al. (2014) de reconstituer les flux de carbonate enfouis au cours des temps géologiques, ils basent leur raisonnement sur le postulat que la différence entre $\delta^{88/86}\text{Sr}$ de l'océan et le $\delta^{88/86}\text{Sr}$ des carbonates est le même au cours des temps géologiques, alors que le tableau 1 montre que l'intervalle de variation du $\delta^{88/86}\text{Sr}$ des carbonates est 20 fois plus important que l'intervalle de variation $\delta^{88/86}\text{Sr}$ de l'océan.

<i>Réservoirs</i>	$\delta^{88/86}$ (‰)	<i>Auteurs</i>
<i>Océan</i>	0.38 à 0.39	Fietzke and Eisenhauer. (2006); Halicz et al. (2008); Krabbenhoft et al., 2010
<i>Carbonates marins biologiques</i>	0.1 à 0.3	Halicz et al., 2008; Ohno et al. (2008); Krabbenhoft et al., 2010
<i>Roches granitiques</i>	0.2 à 0.3	Halicz et al., 2008; Ohno et al., 2008; Krabbenhoft et al., 2010
<i>Carbonates terrestres</i>	-0.1 to -0.3	Halicz et al., 2008; Ohno et al., 2008

Tableau 3 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ des différents réservoirs terrestres

Cette étude ne prend également pas non plus en compte le taux de sédimentation réel au cours des temps géologiques et le recyclage du Sr dû à l'érosion des carbonates, alors que les études Mackenzie & Morse, (1992) et Walker et al. (2002) permettraient de les quantifier. L'étude de Vollstaedt et al. (2014) fait certes la différence entre les grandes périodes de mer aragonitique et de mer calcitique, mais en considérant des taux de variations uniformes entre les organismes aragonitiques et calcitiques pendant ces grandes périodes. Il se trouve qu'une étude récente fausse les estimations de variation des proportions entre les organismes calcitiques et aragonitiques. En effet, Eichenseer et al. (2019) montrent que la proportion entre

les organismes calcitiques et aragonitiques fluctue de façon importante à l'intérieur des grandes périodes de mer calcitique et aragonitique (fig. 5). Finalement, la courbe de la figure 5 nous permet d'observer que les grandes périodes de mer calcitique et de mer aragonitique ne sont

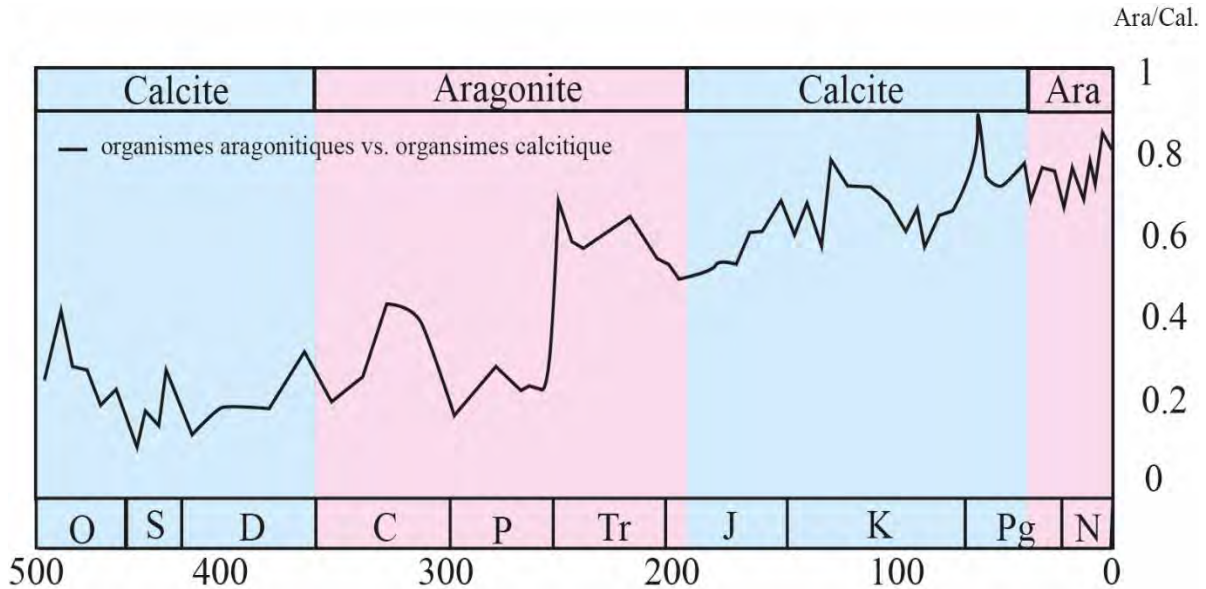


Figure 5 Courbe d'évolution de la proportion entre les organismes aragonitiques (Ara.) et les organismes calcitiques (Cal.) au cours des temps géologique modifié d'après Eichenseer et al. (2019).

pas dominée respectivement par des organismes calcitiques et aragonitiques. On observe une variation relativement importante entre la proportion d'organismes aragonitiques et calcitiques qui intervient à la transition Permien-Trias. Vollstaedt et al. (2014) ne pouvant pas prendre en compte tous ces éléments, les temps de résidence calculés dans son étude semblent surestimés. En conclusion pour améliorer la quantification du temps de résidence du Sr au cours des temps géologiques, il serait intéressant d'utiliser les proportions d'organismes aragonitiques et calcitiques proposées par Eichenseer et al. (2019) afin d'avoir une meilleure approximation du taux réel de Sr piégé par la sédimentation carbonatée.

3. Réévaluation du temps de résidence du Sr au cours des temps géologiques

Le temps de résidence du Sr au cours des temps géologiques a été réévalué dans ce travail de thèse (fig. 4). Cette réévaluation du temps de résidence du Sr s'établit sur les estimations de l'accumulation des carbonates préservés au cours du temps de Mackenzie and Morse. (1992). Or, beaucoup de carbonates ont été recyclés par des processus diagénétiques, d'érosion ou encore de subduction. Une formule de correction permettant d'évaluer la quantité initiale de carbonates accumulés pour chaque période a donc été appliquée (voir Walker et al. 2002). Cette correction se calcule par la formule suivante :

$$A_r = A_0 e^{-kt}$$

Avec A_0 qui correspond à l'accumulation initiale de sédiments pour une période donnée, A_r qui représente la quantité de sédiments observés actuellement pour une période donnée, t qui correspond à l'âge moyen du dépôt et k qui correspond à la constante de recyclage des sédiments ($k = 0.2$). Une fois la quantité initiale de carbonate calculée, Mackenzie and Morse (1992) quantifient la proportion de dolomie et de calcite présente dans les sédiments carbonatés, permettant ainsi d'extraire seulement la quantité de carbonate de calcium accumulé pour chaque grande période. La figure 6 illustre justement les variations du taux d'accumulation des carbonates au cours des temps géologiques. Enfin, la plus-value de cette étude réside dans le fait que pour chaque période, la quantité de Sr piégé a été calculée en fonction de la proportion d'organismes aragonitiques et calcitiques à partir des modélisations d'Eichenseer et al. (2019). En réajustant, les calculs de ce travail de thèse avec les estimations les plus récentes de l'abondance des organismes aragonitiques vs. calcitiques, on obtient une meilleure estimation du Sr piégé par la sédimentation carbonatée.

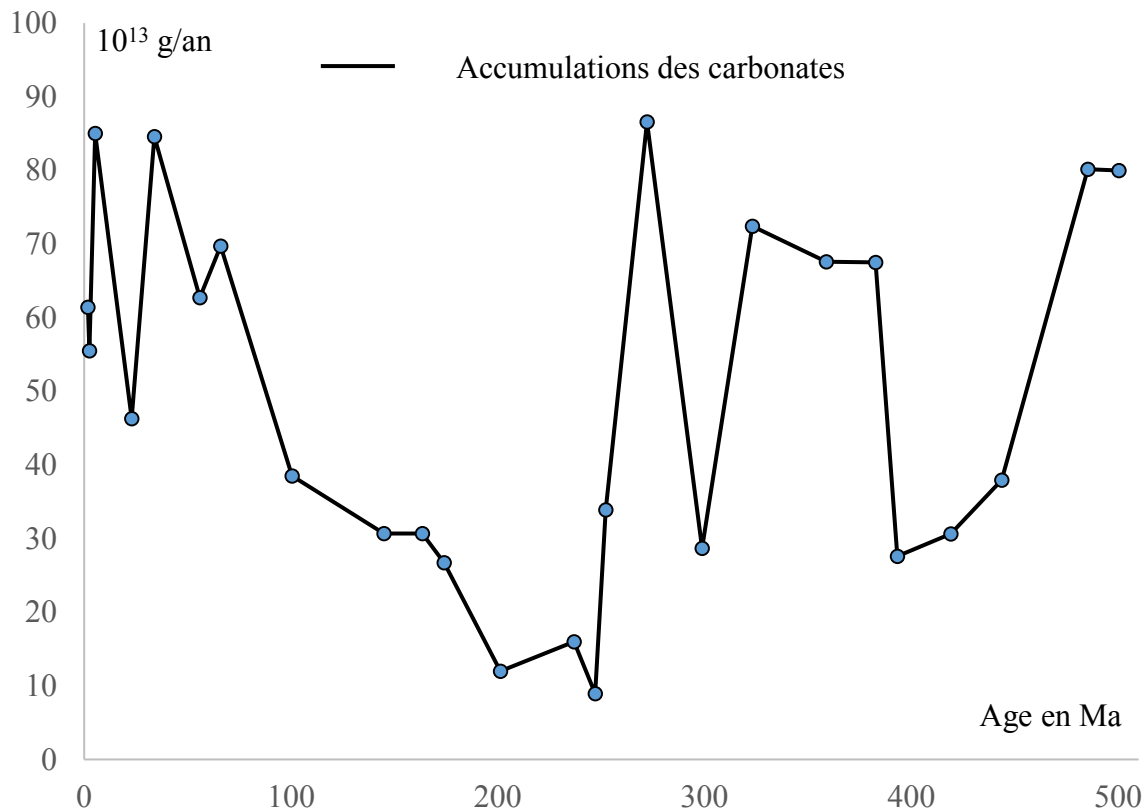


Figure 6 Variations du taux d'accumulation des carbonates au cours des temps géologiques d'après Mackenzie & Morse. (1992).

La réévaluation du temps de résidence du Sr proposée dans ce travail de thèse montre un temps de résidence qui fluctue entre 7.4 Ma et 667000 ans (fig. 7, tableau 4). Les variations du temps de résidence de cette étude ne présentent pas tout à fait les mêmes tendances que celle de Vollstaedt et al. (2014). Le temps de résidence le plus élevé de 7.4 Ma correspond au Trias inférieur il est précédé par un temps de résidence beaucoup plus court d'environ 1Ma. En effet, comme expliqué précédemment la grande extinction de masse et l'anoxie du fond des océans à la transition Permien-Trias entraîne une préservation et une accumulation importante de la matière organique, c'est pourquoi le temps de résidence observé au Permien supérieur est plus faible que celui de l'étude de Vollstaedt et al. (2014). À l'inverse le Trias inférieur affiche le temps de résidence le plus long car il correspond à la période de recouvrement de la faune aux lendemains de la plus grande extinction de masse jamais enregistrée, la biomasse était donc très faible c'est pourquoi le temps de résidence du Sr est le plus élevé. Ces deux temps de résidence

sont – qualitativement - cohérents avec les fluctuations observées par Vollstaedt et al. (2014) à la même période. Toutefois, de façon quantitative on observe une sous-estimation pour le Permien supérieur et une surestimation pour le Trias inférieur. Par ailleurs, cette réévaluation du temps de résidence enregistre une augmentation du temps de résidence du Sr à la transition Trias-Jurassique qui n'est pas visible sur la courbe de Vollstaedt et al. (2014).

Cette réévaluation montre moins de fluctuations car le temps de résidence calculé correspond au temps de résidence moyen pour chaque sous-étages des grandes périodes géologiques alors que les estimations de Vollstaedt présentent une résolution temporelle plus importante. Malgré une résolution moins importante cette réévaluation montre des estimations moins élevées que l'étude de Vollstaedt et al., (2014) car elle prend en compte la proportion d'organismes aragonitiques et calcitiques publié récemment par Eichenseer et al. (2019). Ceci semble être une réelle plus-value car le temps de résidence peut être multiplié par 2,5 ou alors 10^{10} mol/an

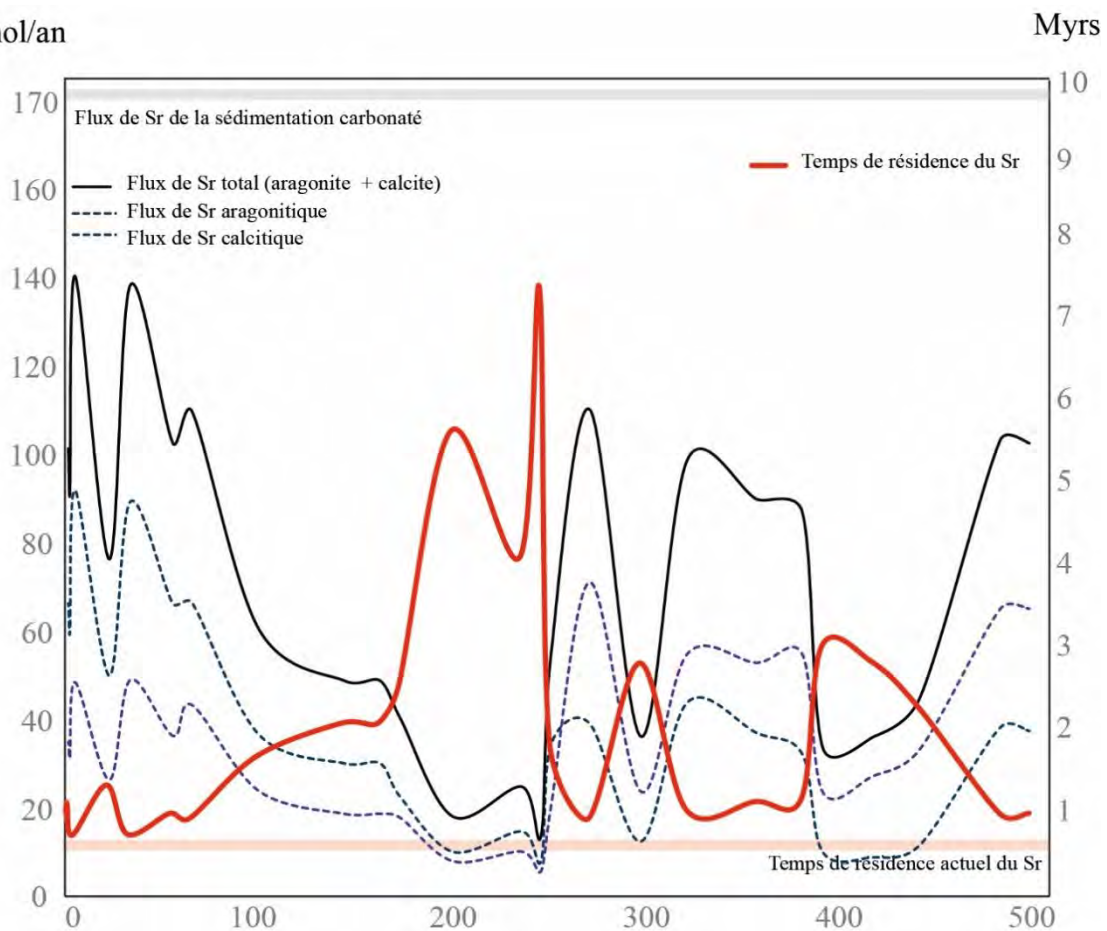


Figure 7 Réévaluation du temps de résidence du Sr au cours des temps géologiques.

divisé par 2,5 selon les périodes car l'aragonite piège en moyenne 2.5 fois plus de Sr que la calcite. C'est justement ce qu'on observe, car la réévaluation du temps de résidence propose des temps de résidence 2 fois moins élevés que l'étude de Vollstaedt et al. (2014).

	Age GTS 2012	Flux de Sr associé aux carbonates 10^{10} mol/ an	Temps de résidence (Ma)
Pliocène supérieur	1,8	11,62	1,006564
Pliocène inférieur	2,6	10,51	1,113225
Miocène	5,3	16,10	0,726911
Oligocène	23,0	8,76	1,335873
Eocène	33,9	15,87	0,737294
Paléocène	56,0	11,77	0,993994
Crétacé Supérieur	66,0	12,58	0,929785
Crétacé inférieur	100,5	6,95	1,683519
Jurassique supérieur	145,0	5,60	2,090172
Jurassique Moyen	163,5	5,60	2,088850
Jurassique inférieur	174,1	4,62	2,534146
Trias supérieur	201,3	2,07	5,641511
Trias Moyen	237,0	2,85	4,108652
Trias inférieur	247,1	1,58	7,382832
Permien supérieur	252,2	6,26	1,869151
Permien inférieur	272,3	12,64	9,25331
Carbonifère supérieur	298,9	4,15	2,818013
Carbonifère inférieur	323,2	11,35	1,030558
Dévonien supérieur	358,9	10,32	1,134138
Dévonien Moyen	382,7	9,97	1,173208
Dévonien inférieur	393,3	3,86	3,030579
Silurien	419,2	4,13	2,832077
Ordovicien	443,8	5,17	2,264273
Cambrien inférieur	485,4	11,85	0,987730
Cambrien Moyen	500,5	11,77	0,994110

Paramètres de l'océan global		
Sr concentration (mg/l)	7,8	(Millero et al., 2008)
Total volume (km ³)	1,33x10 ⁶	(Eakins and Sharman, 2010)
Paramètre minéralogique		
[Sr] aragonite (ppm)	2500	
[Sr] calcite (ppm)	1000	

Tableau 4 Paramètre de calcul du temps de résidence du Sr pour chaque grandes périodes géologiques.

V. Conclusion

Ce dernier chapitre a permis dans un premier temps de réévaluer le temps de résidence du Sr au cours des temps géologiques. Le temps de résidence aurait varié de 0,7 à 7,3 Ma. Ces nouvelles estimations sont deux fois plus faibles que les estimations les plus récentes des fluctuations faites par l'étude de Vollstaedt et al. (2014). Cette réévaluation du temps de résidence semble mieux prendre en compte la proportion d'organismes calcitiques et aragonitiques au cours des temps géologique et les temps de résidence du Sr au cours des temps géologiques semblent être mieux corrélés aux grandes extinctions de masse que la Terre a connu au cours des temps géologiques. Le temps de résidence du Sr reste néanmoins toujours supérieur au temps de brassage océanique. Les variations du temps de résidence du Sr ne devraient pas avoir d'influence sur la composition isotopique en Sr des MCS.

Pour les études paléoenvironnementales qui utilisent les isotopes du Sr il était important de décrire l'évolution de la composition des eaux souterraines au cours des temps géologiques. L'étude menée dans ce chapitre a permis pour la première fois d'appréhender la composition isotopique des eaux souterraines au cours des temps géologiques. Cette approche a permis de montrer pour la première fois que les eaux souterraines n'avaient pas systématiquement une signature moins radiogénique que l'océan au cours du Phanérozoïque.

Pour finir, une première approximation du flux de Sr apporté par la dissolution des évaporites a pu être quantifiée. Le flux de Sr lié aux évaporites pourrait expliquer jusqu'à 12,9 % du déséquilibre budgétaire observé entre les sources et les puits. Les évaporites amèneraient entre $0,195 \times 10^{10}$ et $1,03 \times 10^{10}$ mol/an.

Bibliographie :

- Aloisi, G., Drews, M., Wallmann, K., Bohrmann, G., 2004. Fluid expulsion from the Dvurechenskii mud volcano (Black Sea). Part I. Fluid sources and relevance to Li, B, Sr, I and dissolved inorganic nitrogen cycles. *Earth Planet. Sci. Lett.* 225, 347–363. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.07.006>
- Barbieri, M., Boschetti, T., Petitta, M., Tallini, M., 2005. Stable isotope (2H , 18O and $87\text{Sr}/86\text{Sr}$) and hydrochemistry monitoring for groundwater hydrodynamics analysis in a karst aquifer (Gran Sasso, Central Italy). *Appl. Geochemistry* 20, 2063–2081. <https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2005.07.008>
- Bart, T.E., 1952. Water service fixture.
- Basu, A.R., Jacobsen, S.B., Poreda, R.J., Dowling, C.B., Aggarwal, P.K., 2001. Large groundwater strontium flux to the oceans from the bengal basin and the marine strontium isotope record. *Science* (80-.). 293, 1470–1473. <https://doi.org/10.1126/science.1060524>
- Beck, A.J., Charette, M.A., Cochran, J.K., Gonnee, M.E., Peucker-Ehrenbrink, B., 2013a. Dissolved strontium in the subterranean estuary – Implications for the marine strontium isotope budget. *Geochim. Cosmochim. Acta* 117, 33–52. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2013.03.021>
- Beck, A.J., Charette, M.A., Cochran, J.K., Gonnee, M.E., Peucker-Ehrenbrink, B., 2013b. Dissolved strontium in the subterranean estuary – Implications for the marine strontium isotope budget. *Geochim. Cosmochim. Acta* 117, 33–52. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2013.03.021>
- Boschetti, T., Cortecchi, G., Barbieri, M., Mussi, M., 2007. New and past geochemical data on fresh to brine waters of the Salar de Atacama and Andean Altiplano, northern Chile. *Geofluids* 7, 33–50. <https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2006.00159.x>
- Bouchaou, L., Warner, N.R., Tagma, T., Hssaisoune, M., Vengosh, A., 2017. The origin of geothermal waters in Morocco: Multiple isotope tracers for delineating sources of water-rock interactions. *Appl. Geochemistry* 84, 244–253. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.07.004>
- Brayard, A., Bucher, H., Escarguel, G., Fluteau, F., Bourquin, S., Galfetti, T., 2006. The Early Triassic ammonoid recovery: Paleoclimatic significance of diversity gradients. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 239, 374–395. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2006.02.003>
- Chong Díaz, G., Mendoza, M., García-Veigas, J., Pueyo, J.J., Turner, P., 1999. Evolution and geochemical signatures in a Neogene forearc evaporitic basin: the Salar Grande (Central Andes of Chile). *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 151, 39–54. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(99\)00014-0](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(99)00014-0)
- Cochran, J.K., Kallenberg, K., Landman, N.H., Harries, P.J., Weinreb, D., Turekian, K.K., Beck, A.,

- Cobban, W.A., 2010. Effect of diagenesis on the Sr, O, and C Isotope composition of late cretaceous mollusks from the western interior seaway of North America. *Am. J. Sci.* 310, 69–88. <https://doi.org/10.2475/02.2010.01>
- Cochran, J.K., Landman, N.H., Turekian, K.K., Michard, A., Schrag, D.P., 2003. Paleoceanography of the Late Cretaceous (Maastrichtian) Western Interior Seaway of North America: Evidence from Sr and O isotopes. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 191, 45–64. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(02\)00642-9](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(02)00642-9)
- Davis, A.C., Bickle, M.J., Teagle, D.A.H., 2003. Imbalance in the oceanic strontium budget. *Earth Planet. Sci. Lett.* 211, 173–187. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00191-2](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00191-2)
- De Villiers, S. De, 1999. Seawater strontium and Sr/Ca variability in the Atlantic and Pacific oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.* 171, 623–634.
- Eakins, B.W., Sharman, G.F., 2010. Volumes of the World's Ocean from ETOPO1, NOAA National Geophysical Data Center. Boulder, 1p.
- Eichenseer, K., Balthasar, U., Smart, C.W., Stander, J., Haaga, K.A., Kiessling, W., 2019. Jurassic shift from abiotic to biotic control on marine ecological success. *Nat. Geosci.* <https://doi.org/10.1038/s41561-019-0392-9>
- El Meknassi, S. El, Dera, G., Cardone, T., Rafélis, M. De, Brahmi, C., Chavagnac, V., 2018. Sr isotope ratios of modern carbonate shells : Good and bad news for chemostratigraphy 46, 1–4.
- Erwin, D., 2000. Life ' s downs and ups. *Nature* 404.
- Erwin, D.H., 1998. Recoveries From Mass Extinctions. *Tree* 13, 344–349.
- Erwin, D.H., Bowring, S.A., Yugan, J., 2002. End-Permian mass extinctions: A review. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* 365, 363–383.
- Fakir, Y., El Mernissi, M., Kreuser, T., Berjami, B., 2002. Natural tracer approach to characterize groundwater in the coastal Sahel of Oualidia (Morocco). *Environ. Geol.* 43, 197–202. <https://doi.org/10.1007/s00254-002-0644-6>
- Fietzke, J., Eisenhauer, A., 2006. Determination of temperature-dependent stable strontium isotope ($^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) fractionation via bracketing standard MC-ICP-MS. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 7. <https://doi.org/10.1029/2006GC001243>
- Fike, D.A., Bradley, A.S., Rose, C. V, 2015. Rethinking the Ancient Sulfur Cycle 1–30. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-060313-054802>
- Goldberg, E.D., Arrhenius, G.O.S., 1958. Chemistry of Pacific pelagic sediments. *Geochim.*

- Cosmochim. Acta 13, 153–212. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(58\)90046-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(58)90046-2)
- Gordon, A., 25674. Distribution by latitude of phanerozoic evaporites deposits. *J. Geol.* 58, 2–22.
- Gutiérrez, F., Calaforra, J.M., Cardona, F., Ortí, F., Durán, J.J., Garay, P., 2008. Geological and environmental implications of the evaporite karst in Spain. *Environ. Geol.* 53, 951–965. <https://doi.org/10.1007/s00254-007-0721-y>
- Halicz, L., Segal, I., Fruchter, N., Stein, M., Lazar, B., 2008. Strontium stable isotopes fractionate in the soil environments? *Earth Planet. Sci. Lett.* 272, 406–411. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.05.005>
- Johnson, K.S., 1997. EVAPORITE KARST IN THE UNITED STATES Kenneth. *Carbonates and Evaporites*, 12, 2–14.
- Jones, M.T., Gislason, S.R., Burton, K.W., Pearce, C.R., Mavromatis, V., Pogge von Strandmann, P.A.E., Oelkers, E.H., 2014a. Quantifying the impact of riverine particulate dissolution in seawater on ocean chemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.* 395, 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.03.039>
- Jones, M.T., Gislason, S.R., Burton, K.W., Pearce, C.R., Mavromatis, V., Pogge von Strandmann, P.A.E., Oelkers, E.H., 2014b. Quantifying the impact of riverine particulate dissolution in seawater on ocean chemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.* 395, 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.03.039>
- Jones, M.T., Pearce, C.R., Oelkers, E.H., 2012. An experimental study of the interaction of basaltic riverine particulate material and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 77, 108–120. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.10.044>
- Khaska, M., Le Gal La Salle, C., Lancelot, J., team, A.S.T.E.R., Mohamad, A., Verdoux, P., Noret, A., Simler, R., 2013. Origin of groundwater salinity (current seawater vs. saline deep water) in a coastal karst aquifer based on Sr and Cl isotopes. Case study of the La Clape massif (southern France). *Appl. Geochemistry* 37, 212–227. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.07.006>
- Krabbenhöft, A., Eisenhauer, A., Böhm, F., Vollstaedt, H., Fietzke, J., Liebetrau, V., Augustin, N., Peucker-Ehrenbrink, B., Müller, M.N., Horn, C., Hansen, B.T., Nolte, N., Wallmann, K., 2010. Constraining the marine strontium budget with natural strontium isotope fractionations ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^*$, $\delta^{88}/^{86}\text{Sr}$) of carbonates, hydrothermal solutions and river waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 4097–4109. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.04.009>
- Kuznetsov, A.B., Semikhatov, M.A., Gorokhov, I.M., 2012. The Sr isotope composition of the world ocean, marginal and inland seas: Implications for the Sr isotope stratigraphy. *Stratigr. Geol. Correl.* 20, 501–515. <https://doi.org/10.1134/s0869593812060044>

- Lamb, S., Davis, P., 2003. Cenozoic climate change as a possible cause for the rise of the Andes. *Nature* 425, 792–797. <https://doi.org/10.1038/nature02049>
- Li, Y.-H., 1982. A brief discussion on the mean oceanic residence time of elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 2671–2675.
- Mackenzie, F.T., Morse, J.W., 1992. Sedimentary carbonates through Phanerozoic time. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3281–3295. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90305-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90305-3)
- McGhee, G.R., Sheehan, P.M., Bottjer, D.J., Droser, M.L., 2004. Ecological ranking of Phanerozoic biodiversity crises: ecological and taxonomic severities are decoupled. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 211, 289–297. <https://doi.org/10.1016/J.PALAEO.2004.05.010>
- Meredith, K., Moriguti, T., Tomascak, P., Hollins, S., Nakamura, E., 2013. The lithium, boron and strontium isotopic systematics of groundwaters from an arid aquifer system: Implications for recharge and weathering processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 112, 20–31. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.02.022>
- Millero, F.J., Feistel, R., Wright, D.G., McDougall, T.J., 2008. The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 55, 50–72. <https://doi.org/10.1016/J.DSR.2007.10.001>
- Milliman, J.D., Farnsworth, K.L., 2013. River discharge to the coastal ocean: a global synthesis. Cambridge University Press.
- Ohno, T., Komiya, T., Ueno, Y., Hirata, T., Maruyama, S., 2008. Determination of $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mass-dependent isotopic fractionation and radiogenic isotope variation of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the Neoproterozoic Doushantuo Formation. *Gondwana Res.* <https://doi.org/10.1016/j.gr.2007.10.007>
- Ortí, F., Pérez-lópez, A., García-veigas, J., Rosell, L., Cendón, D.I., Pérez-valera, F., 2014. SULFATE ISOTOPE COMPOSITIONS ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$) AND STRONTIUM ISOTOPIC RATIOS ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) OF TRIASSIC EVAPORITES IN THE BETIC. *Rev. la Soc. Geol. España* 27, 79–90.
- Payne, J.L., Turchyn, A. V, Paytan, A., Depaolo, D.J., Lehrmann, D.J., Yu, M., Wei, J., 2010. Calcium isotope constraints on the end-Permian mass extinction. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 107, 8543–8548. <https://doi.org/10.1073/pnas.0914065107>
- Pearce, C.R., Parkinson, I.J., Gaillardet, J., Charlier, B.L.A., Mokadem, F., Burton, K.W., 2015a. Reassessing the stable ($\delta^{88}/^{86}\text{Sr}$) and radiogenic ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) strontium isotopic composition of marine inputs. *Geochim. Cosmochim. Acta* 157, 125–146. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2015.02.029>
- Pearce, C.R., Parkinson, I.J., Gaillardet, J., Chetelat, B., Burton, K.W., 2015b. Characterising the stable

- ($\delta^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) and radiogenic ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) isotopic composition of strontium in rainwater. *Chem. Geol.* 409, 54–60. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2015.05.010>
- Petelet-Giraud, E., Négrel, P., Aunay, B., Ladouche, B., Bailly-Comte, V., Guerrot, C., Flehoc, C., Pezard, P., Lofi, J., Dörfliger, N., 2016. Coastal groundwater salinization: Focus on the vertical variability in a multi-layered aquifer through a multi-isotope fingerprinting (Roussillon Basin, France). *Sci. Total Environ.* 566–567, 398–415. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.016>
- Petelet, E., Luck, J.-M., Ben Othman, D., Négrel, P., Aquilina, L., Brgm, F., 1998. Geochemistry and Water Dynamics of a Medium-Sized Watershed: the Hérault, Southern France. *Chem. Geol.* 150, 63–83. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00053-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00053-9)
- Peucker-Ehrenbrink, B., Fiske, G.J., 2019a. A continental perspective of the seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ record: A review. *Chem. Geol.* 510, 140–165. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2019.01.017>
- Peucker-Ehrenbrink, B., Fiske, G.J., 2019b. A continental perspective of the seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ record: A review. *Chem. Geol.* 510, 140–165. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.01.017>
- Peucker-Ehrenbrink, B., Miller, M.W., Arsouze, T., Jeandel, C., 2010a. Continental bedrock and riverine fluxes of strontium and neodymium isotopes to the oceans. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 11, 1–22. <https://doi.org/10.1029/2009GC002869>
- Peucker-Ehrenbrink, B., Miller, M.W., Arsouze, T., Jeandel, C., 2010b. Continental bedrock and riverine fluxes of strontium and neodymium isotopes to the oceans. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 11, 1–22. <https://doi.org/10.1029/2009GC002869>
- Pierret, M.C., Clauer, N., Bosch, D., Blanc, G., France-Lanord, C., 2001. Chemical and isotopic ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{18}\text{O}$, δD) constraints to the formation processes of Red-Sea brines. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 1259–1275. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00618-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00618-9)
- Prokoph, A., Shields, G.A., Veizer, J., 2008. Compilation and time-series analysis of a marine carbonate $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{34}\text{S}$ database through Earth history. *Earth-Science Rev.* 87, 113–133. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2007.12.003>
- Rettig, S.L., Jones, B.F., Risacher, F., 1980. Geochemical evolution of brines in the Salar of Uyuni, Bolivia. *Chem. Geol.* [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(80\)90116-3](https://doi.org/10.1016/0009-2541(80)90116-3)
- Trezzi, G., Garcia-Orellana, J., Rodellas, V., Masqué, P., Garcia-Solsona, E., Andersson, P.S., 2017. Assessing the role of submarine groundwater discharge as a source of Sr to the Mediterranean Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 200, 42–54. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2016.12.005>
- Vollstaedt, H., Eisenhauer, A., Wallmann, K., Böhm, F., Fietzke, J., Liebetrau, V., Krabbenhöft, A., Farkaš, J., Tomašových, A., Raddatz, J., Veizer, J., 2014. The Phanerozoic $\delta^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ record of

seawater: New constraints on past changes in oceanic carbonate fluxes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 128, 249–265. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.006>

Walker, L.J., Wilkinson, B.H., Ivany, L.C., 2002. Continental Drift and Phanerozoic Carbonate Accumulation in Shallow-Shelf and Deep-Marine Settings. *J. Geol.* 110, 75–87. <https://doi.org/10.1086/324318>

Wierzbowski, H., Anczkiewicz, R., Bazarnik, J., Pawlak, J., 2012. Strontium isotope variations in Middle Jurassic (Late Bajocian–Callovian) seawater: Implications for Earth’s tectonic activity and marine environments. *Chem. Geol.* 334, 171–181. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2012.10.019>

Chapitre 7

Conclusions générales et perspectives

Les problématiques

Ce travail de thèse avait pour objectif général de réévaluer le cycle du Sr et son temps de résidence actuel grâce à l'investigation de la composition isotopique en Sr des MCS et de l'eau de mer oligotrophe et côtières. L'état de l'art avait donc soulevé un grand nombre de problématiques qui sont rappelées ci-dessous :

PBQ 1 : Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des MCS actuels est-il homogène à l'échelle globale ?

PBQ 2 : L'écologie, la minéralogie, la taxinomie influent-elles sur la composition isotopique en Sr des MCS ? Quels MCS sont les plus fiables pour des reconstitutions paléoenvironnementales et chiostratigraphiques ?

PBQ 3 : Quelle est la fiabilité de l'utilisation de "Veizer" pour des calibrations temporelles ?

PBQ 4 : La composition isotopique en Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) de l'océan est-elle homogène à l'échelle globale ? Qu'en est-il des eaux côtières qui sont influencées par les apports continentaux ? Quels sont les processus qui influencent la composition isotopique en Sr des eaux côtières ?

PBQ 5 : Le temps de résidence du Sr est-il bien de 2.5 Ma ? Le temps de résidence du Sr est-il homogène à l'échelle globale ? Quelles sont les variations du temps de résidence du Sr au cours des temps géologiques ?

PBQ 6 : Existe-il des autres sources et des autres puits de Sr ? Quel est l'impact de ces derniers sur le cycle géochimique du Sr ?

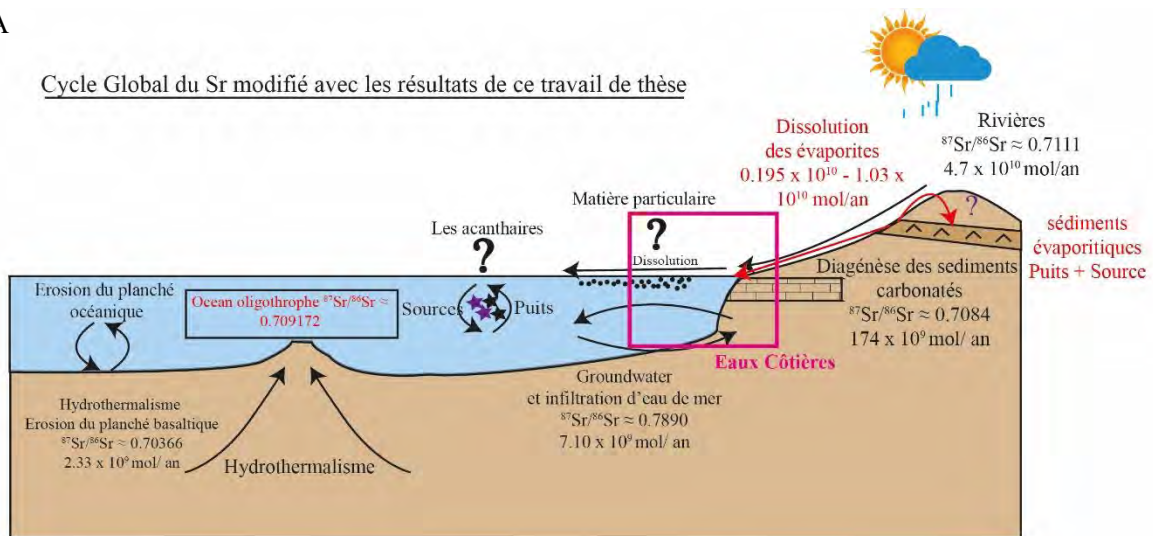
Les conclusions générales

La composition isotopique et la concentration en Sr de l'océan résultent des différents puits et des différentes sources de Sr qui lui parviennent. Comme le montre la figure de synthèse, (fig. 1) l'océan est influencé par des sources qui présentent des compositions

isotopiques et des gammes de variations isotopiques très importantes. La compilation de la signature isotopique en Sr des rivières et des eaux souterraines, qui représentent les sources principales de Sr à l'océan, s'étendent respectivement sur des intervalles de variations de 217761 et 28003 ppm (fig. 1B). Malgré cette hétérogénéité, l'océan oligotrophe est homogène. Ce travail de thèse a permis de réévaluer, grâce à une compilation précise, la composition isotopique en Sr de l'océan oligotrophe, c'est-à-dire non impacté par des apports continentaux,

A

Cycle Global du Sr modifié avec les résultats de ce travail de thèse



B

Influences locales des eaux côtières à travers les résultats de ce travail de thèse :

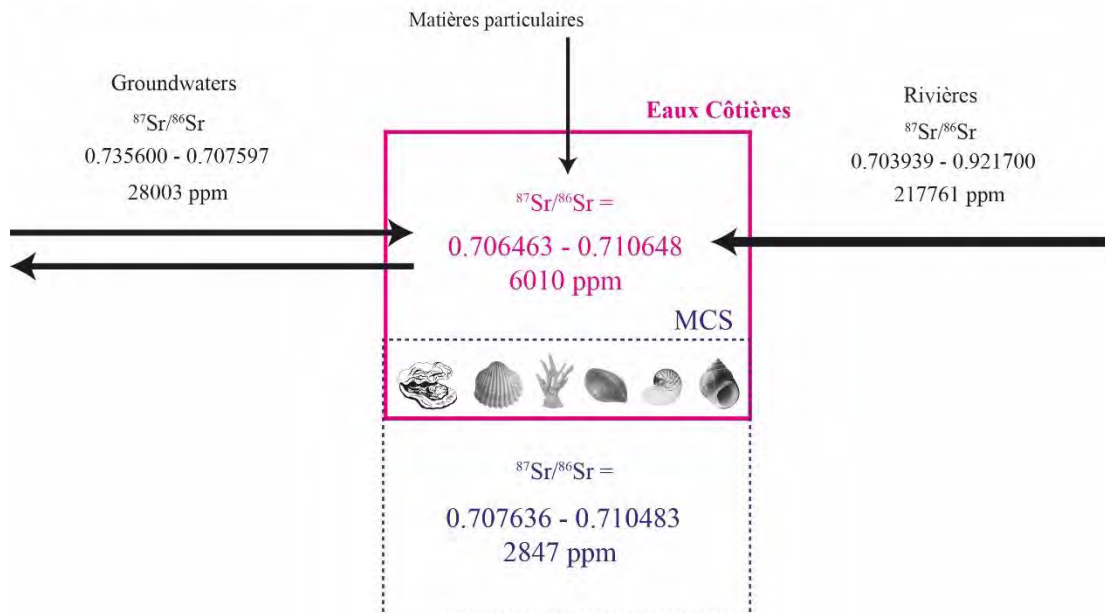


Figure 1 A) Synthèse des principaux résultats apportés au cours de cette thèse combiné au cycle du Sr, modifié d'après Banner et al. (2004), B) Signature isotopique en Sr des eaux côtières, des MCS, des eaux souterraines et des rivières, identifiées dans ce travail de thèse.

à 0,709172 (± 25 ppm) (fig. 1 A, B), contre 0,7091778 estimé par (Mokadem et al., 2015). Cette réévaluation devient donc la nouvelle valeur de référence pour la composition isotopique en Sr de l'océan oligotrophe.

Cette étude a également permis de contraindre la signature isotopique en Sr des MCS actuels à travers des mesures effectuées dans le cadre de cette thèse mais également à travers la signature isotopique en Sr des MCS compilés de la littérature. Malgré l'homogénéité de l'océan oligotrophe, l'homogénéité des MCS est valable que pour 70 % des localités étudiées, signifiant que trente pour cent des localités étudiées présentent des MCS déviant de la composition isotopique en Sr de l'océan oligotrophe. Les déviations observées concernent à la fois des déviations vers des valeurs plus radiogéniques mais également vers des valeurs moins radiogéniques (fig.1 B). La mer Baltique recense des MCS avec les signatures isotopiques en Sr les plus radiogéniques, pouvant aller jusqu'à 0.710483, à l'inverse les valeurs les plus faiblement radiogéniques sont enregistrées par des MCS provenant d'un lagon du Nord de l'Égypte avec une composition isotopique en Sr pouvant descendre jusqu'à 0.707636 (le lagon de Manzala) (fig. 1B). Comparé à la variabilité de l'eau de mer de 50 ppm, le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des MCS actuel s'étend sur un intervalle de 2847 ppm. La variabilité de la composition isotopique des MCS est donc 57 fois plus importante que la variabilité de l'eau de mer.

L'ensemble de ces déviations a permis de dissocier dans le cycle du Sr l'océan oligotrophe et l'eau de mer côtière (fig 1 A, B), car la signature isotopique en Sr de l'eau de mer côtière montre une variabilité de plus de 8000 ppm, soit plus de 120 fois supérieures à la variabilité de l'océan oligotrophe (fig 1 B). Les MCS qui vivent principalement en domaine côtier sont donc le reflet des variations de la composition isotopique en Sr de l'eau de mer côtière. Ces variabilités sont causées par des apports de Sr dissous transportés par les rivières, les eaux souterraines et les matières particulaires (fig 1 A, B). Pour les applications paléoenvironnementales et chémostratigraphiques ces déviations de la composition isotopique

en Sr observées dans les coquilles constituent un biais. Il a été démontré que seulement 10 % de la courbe de Prokoph et al. (2008) peut être datée avec une résolution temporelle de 1 Ma. Il a également été indiqué que les organismes les plus fiables pour les reconstitutions paléoenvironnementales sont des organismes sténohalins, pélagiques vivant en milieu marin ouvert très peu influencé par les apports continentaux (e.g. les céphalopodes). À l'inverse, les MCS eurytopiques considérés comme marins, mais pouvant supporter de grandes variations de salinités ne sont pas des organismes fiables. L'environnement de vie des MCS a également une grande influence sur le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des MCS. En effet, des organismes qui vivent dans des environnements restreints et/ou des environnements très influencés par des apports continentaux sont moins fiables lorsqu'il s'agit de reconstitutions paléoenvironnementales et/ou chemostratigraphiques.

Malgré ces hétérogénéités observées, un transect réalisé en milieu marin ouvert sans apports continentaux entre la côte de Banyuls-sur-Mer et le canyon de Lacaze-Duthiers a permis de montrer que la signature isotopique en Sr de l'eau en surface et en profondeur (jusqu'à 500 m de fond) avait la même signature que l'océan oligotrophe. Cette homogénéité est malheureusement nuancée par l'eau de mer de la plage de Banyuls qui présente une légère déviation due probablement à des processus de "Boundary exchange" entre l'eau de mer et les matières particulaires dans la zone de battement des vagues. De plus, l'investigation de la composition isotopique en Sr d'environnements côtiers restreints bordés par des systèmes karstiques a montré que les eaux souterraines pouvaient avoir un impact très important sur la composition isotopique en Sr de l'eau de mer. La lagune de Oualidia, la plus affectée par ces résurgences sous-marines, montre qu'entre 10 et 90 % du Sr dissous de l'eau de mer de la lagune est apporté par ces résurgences. Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des coquilles et de l'eau de mer de la lagune d'Oualidia reflètent donc un mélange entre la composition isotopique en Sr de l'eau douce provenant des résurgences du système karstique environnant et les faibles apports d'eau

océanique apportés par l'Atlantique. La lagune de Salses-Leucate n'est quant à elle pas affectée de la même façon, elle présente un signal globalement homogène, c'est seulement proche des résurgences que le signal dévie vers des valeurs plus faiblement radiogéniques. Bien que soumis à la circulation et à la dissolution de la barrière récifale qui l'entoure, l'eau de mer du lagon de Tatakoto reflète la composition isotopique en Sr de l'océan oligotrophe. La composition isotopique en Sr de l'eau de mer et des MCS de ces environnements côtiers restreints, bien que soumis à des influences similaires, ne sont pas affectés de la même façon. En effet, les caractéristiques géochimiques de ces environnements résultent de l'équilibre entre les apports continentaux et les apports d'eau de mer. De fait cette étude a montré que la géomorphologie de ces environnements avait un impact sur la composition isotopique en Sr de l'eau, selon leurs isolations plus ou moins importantes de la circulation océanique globale. Il a été en effet montré que la lagune d'Oualidia qui présente une morphologie étouffée est plus impactée que les lagunes de Tatakoto et de Salses-Leucates qui sont plus ouvertes et donc soumis à des apports d'eau de mer plus importants.

L'hétérogénéité observée dans ces environnements côtiers restreints a permis d'identifier que le temps de résidence du Sr de ces environnements est différent du temps de résidence du Sr connu de 2,5 Ma. De fait, si le temps de résidence du Sr est inférieur au temps de renouvellement des eaux au sein de ces environnements côtiers restreints, une signature isotopique en Sr hétérogène est alors attendue. Le temps de résidence du Sr pour les lagunes de Oualidia et Salses-Leucate est respectivement de 1,5 et 0,4 jours, ce qui est inférieur au temps de brassage qui est pour ces deux lagunes de plusieurs jours. Les temps de résidence ont également été remis en question pour des mers semi-fermées telles que la mer Baltique et la mer Méditerranée. La mer Méditerranée et la mer Baltique présentent des temps de résidence respectifs de 125 et 87 ans, ce qui est très largement inférieur au temps de résidence du Sr connu de 2.5 Ma. Les systèmes isolés de la circulation océanique globale tels que les lagons, les

lagunes et les mers semi-fermées présentent des temps de résidence qui diffèrent du temps de résidence global du Sr. Ces valeurs de temps de résidence qui varient à l'échelle du bassin kilométrique (pour les lagunes et les lagons) et plurikilométriques (pour les mers semi-fermées) sont la conséquence de l'hétérogénéité de la signature isotopique en Sr des eaux côtières observée à l'échelle globale. Pour finir, le temps de résidence du Sr a également été réévalué selon 2 méthodes (sources vs. puits) et donne 2 valeurs différentes 1.7 Ma et 676353 ans. Le temps de résidence du Sr calculé sur la quantité de Sr piégé par les puits semble plus fiable. De plus, le temps de résidence du Sr réévalué au cours des temps géologiques montre des fluctuations entre 676353 ans à 7,4 Ma.

Le déséquilibre observé entre les puits et les sources de Sr indique que des sources restent encore inconnues. Le flux de Sr apporté par la dissolution des évaporites pourrait donc expliquer jusqu'à 9 % du déséquilibre budgétaire du cycle du Sr. Les évaporites ont été identifiées comme étant à la fois une source et un puits de Sr non négligeable au cours des temps géologiques (fig. 1A).

Les résultats suggèrent donc de façon générale que l'océan doit être séparé en 2 appellations distinctes pour les études géochimiques, paléoenvironnementales et chemostratigraphiques: (i) l'océan oligotrophe et (ii) l'eau de mer côtière, car ces deux environnements présentent des caractéristiques géochimiques très différentes. Je terminerai cette conclusion générale sur une question: comment peut-on comparer des MCS qui vivent en moyenne une dizaine d'années, à un temps de brassage océanique de 1600 ans et un temps de résidence du Sr de plusieurs millions d'années ?

Résultats clés de ce travail de thèse:

- Le rapport isotopique en Sr de l'eau de mer a été réévalué à 0,709172 (± 25 ppm).
- La signature isotopique en Sr des MCS n'est pas homogène et s'étend sur un intervalle de plus de 2000 ppm, donc 50 fois supérieur à la variabilité de l'eau de mer.
- Les MCS les plus fiables pour les reconstitutions paléoenvironnementales et chémostratigraphiques sont les espèces sténohalines qui vivent dans des milieux marins ouverts, comme par exemple les céphalopodes.
- Les eaux côtières présentent une variabilité de plus de 6000 ppm.
- Les anomalies des signatures en Sr des MCS sont causées par les apports de Sr dissous par les continents via les rivières et les eaux souterraines
- Les décharges d'eaux souterraines peuvent perturber très localement la composition isotopique en Sr de l'eau de mer côtière mais également celle des MCS.
- Le temps de résidence du Sr actuel calculé à partir des puits est de 676353 ans.
- L'hétérogénéité des eaux côtières est expliquée par une hétérogénéité du temps de résidence du Sr observé entre les bassins.
- Le temps de résidence du Sr au cours des temps géologiques aurait varié entre 676353 et 7,4 Ma.
- Les évaporites ont été identifiées comme étant une source et un puits de Sr à prendre en compte dans le cycle du Sr.
- Des approximations préliminaires évaluent que les évaporites expliqueraient 9 % du déséquilibre budgétaire observé actuellement entre les sources et les puits.

Quelques perspectives

Étude de la composition isotopique en Sr à haute résolution à l'intérieur du crochet d'une coquille de bivalves :

Les coquilles de la lagune d'Oualidia montrent des variabilités de la composition isotopique en Sr selon les microstructures calcitiques foliées et crayeuses (chapitre 4). L'hypothèse était que la composition isotopique de l'eau environnante aurait varié au cours de la vie de l'organisme en réponse à un changement de la dynamique hydrologique de l'aquifère karstique qui borde la lagune de Oualidia. Il serait donc intéressant d'analyser par ablation laser la composition isotopique des différentes minéralogies d'une coquille de la lagune de Oualidia, illustrée par la figure 2, selon un transect qui suivrait la croissance du crochet avec des mesures très régulières, par exemple tous les demi-millimètres. Il serait également intéressant d'étendre ces analyses à d'autres coquilles de bivalves car il n'est pas exclu que même les bivalves ayant une composition isotopique fidèle à celle de l'océan oligotrophe montre des déviations de la composition isotopique au sein de leur crochet.

Cette étude a permis de montrer que les eaux de rivières et les eaux souterraines peuvent impacter la composition isotopique en Sr de l'eau côtière et de fait influencer la composition isotopique en Sr des MCS. Etant donné que la dynamique hydrologique des rivières et des eaux souterraines est contrôlée par les variations saisonnières du climat, il serait possible d'identifier ces variations au sein du crochet d'une coquille influencée par des apports continentaux. Le crochet d'une coquille qui vit quelques années dans un environnement influencé par des apports continentaux pourrait donc enregistrer des phénomènes saisonniers très courts. Il serait aussi intéressant d'explorer cette direction surtout pour les études paléoenvironnementales, car si une variabilité saisonnière peut être observée et contrainte dans l'actuel, la résolution temporelle qu'elle apporterait serait de l'ordre d'une année ou de plusieurs années. Cette étude pourrait par la suite être adaptée aux études paléoenvironnementales et paléoclimatiques.

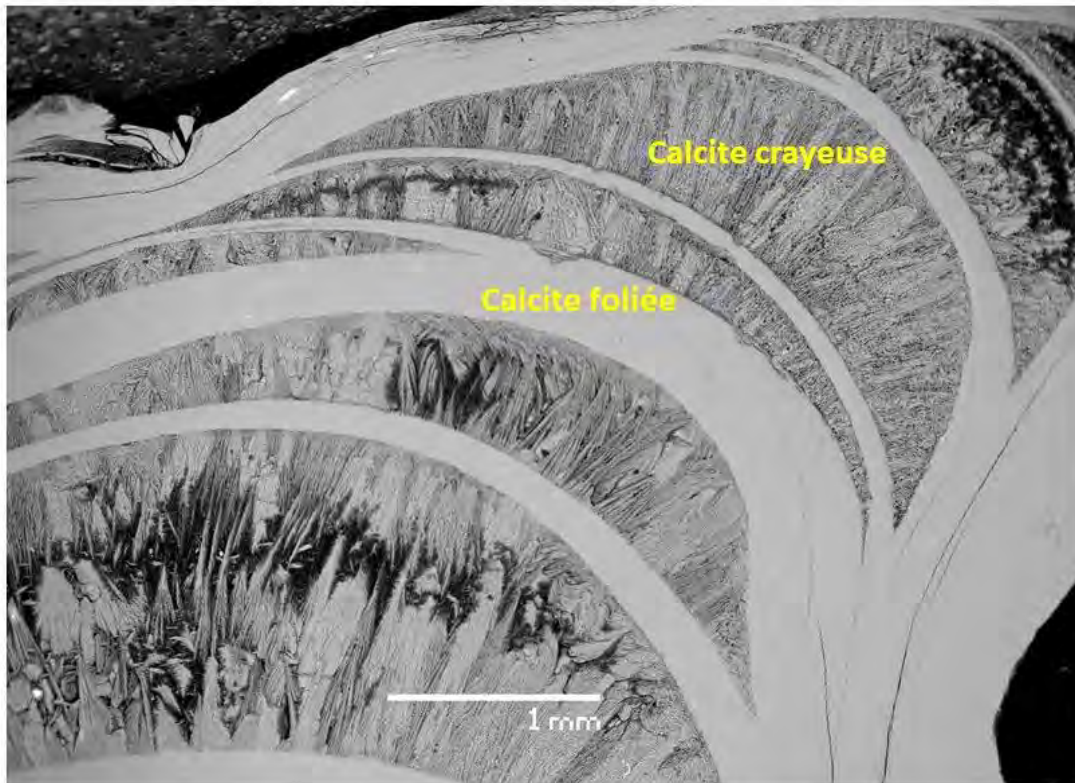


Figure 2 Image MEB (x25) du crochet de *Crassostrea gigas* OU4 (Table 1, Chapitre 2)

Amélioration de la quantification du flux de Sr lié aux évaporites

Les flux de Sr liés aux évaporites ont été approximés par une approche très préliminaire dans le chapitre 6. Cette approche montre qu'il est nécessaire d'inclure les évaporites dans le cycle géochimique global du Sr comme sources de Sr mais également comme puits de Sr.

Il serait donc intéressant de quantifier les flux de Sr liés à l'érosion de ces formations, mais également les flux de Sr stockés par ces formations. D'une part, cette quantification permettra d'ajuster le déséquilibre existant entre les sources et les puits, soit en le réduisant (si les flux de Sr apportés par la dissolution des évaporites sont plus important que le Sr stocké par ces dernières) soit en l'agrandissant. D'autre part, il serait intéressant de quantifier le flux de Sr stocké par les évaporites et de calculer le Sr stocké au cours des temps géologiques car le taux d'accumulation des grandes provinces évaporitiques est connu au cours des temps géologiques.

Pour mener à bien cette étude il faudrait analyser des eaux qui lessivent des évaporites, et notamment commencer par les systèmes karstiques évaporitiques qui sont des environnements où les taux d'érosion et de dissolution sont très importants. Il serait intéressant d'analyser la composition isotopique en Sr et en sulfates de ces eaux, ainsi que leurs concentrations respectives afin de pouvoir établir des bilans de masse précis et quantifier les flux de Sr associés aux évaporites. Quelques exemples de systèmes karstiques évaporitiques :

- Les systèmes karstiques évaporitiques de la côte sud-est des Etats-Unis (Johnson, 1997)
- Les systèmes karstiques évaporitiques du sud de l'Espagne (Gutiérrez et al., 2008)
- Les systèmes karstiques évaporitiques canadiens.

Il serait également intéressant de contraindre la composition isotopique en Sr et en sulfates, leurs concentrations respectives et le taux de Sr précipité dans les évaporites par année. Voilà les plus grands salars du monde qu'il serait intéressant d'étudier dans le cadre de cette étude :

- Le salar de Uyuni en Bolivie (Rettig et al., 1980)
- Le salar Grande, Chili (Chong Díaz et al., 1999)
- Le salar d'Atacama, Chili (Boschetti et al., 2007).

Bibliographie :

- Boschetti, T., Cortecci, G., Barbieri, M., Mussi, M., 2007. New and past geochemical data on fresh to brine waters of the Salar de Atacama and Andean Altiplano, northern Chile. *Geofluids* 7, 33–50. <https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2006.00159.x>
- Chong Díaz, G., Mendoza, M., García-Veigas, J., Pueyo, J.J., Turner, P., 1999. Evolution and geochemical signatures in a Neogene forearc evaporitic basin: the Salar Grande (Central Andes of Chile). *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 151, 39–54. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(99\)00014-0](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(99)00014-0)
- Gutiérrez, F., Calaforra, J.M., Cardona, F., Ortí, F., Durán, J.J., Garay, P., 2008. Geological and environmental implications of the evaporite karst in Spain. *Environ. Geol.* 53, 951–965. <https://doi.org/10.1007/s00254-007-0721-y>
- Johnson, K.S., 1997. Evaporites karst in the United States, Kenneth. *Carbonates and Evaporites*, 12, 2–14.
- Mokadem, F., Parkinson, I.J., Hathorne, E.C., Anand, P., Allen, J.T., Burton, K.W., 2015. High-precision radiogenic strontium isotope measurements of the modern and glacial ocean: Limits on glacial–interglacial variations in continental weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* 415, 111–120. <https://doi.org/10.1016/J.EPSL.2015.01.036>
- Prokoph, A., Shields, G.A., Veizer, J., 2008. Compilation and time-series analysis of a marine carbonate $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{34}\text{S}$ database through Earth history. *Earth-Science Rev.* 87, 113–133. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2007.12.003>
- Rettig, S.L., Jones, B.F., Risacher, F., 1980. Geochemical evolution of brines in the Salar of Uyuni, Bolivia. *Chem. Geol.* [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(80\)90116-3](https://doi.org/10.1016/0009-2541(80)90116-3)



La photo qui résume le mieux ma thèse

Annexesⁱ

ⁱ Les Tables DR1, DR2, DR3, DR4 disponible sous format électronique.

1. Diffractogramme DRX
2. Table DR1 – MCS geology data
 - MCS & concentrations
 - Water Dataset
 - MCS Dataset
3. Table DR2 : - Water & MCS
 - Mineralogical Bias
 - Taxinomic Bias
 - Ecological bias
 - Environmental Bias
4. Table DR3 : - Groundwaters
 - OOW & SW
5. Table DR4

Remerciements:

Ma thèse a commencé le premier octobre 2016. De ma jolie Bourgogne je suis arrivée à Toulouse pour réaliser ce travail de thèse très important pour moi et qui représentait un aboutissement.

Ce travail de thèse fut encadré par trois très bons scientifiques aux personnalités et disciplines très différentes. Guillaume Dera, qui fut le directeur de cette thèse, portait la casquette du paléoenvironnementaliste géochimiste, tout comme Marc de Rafélis, co-encadrant de cette thèse. Valérie Chavagnac, était aussi co-encadrante de cette thèse. Valérie portait la casquette du géochimiste, avec une rigueur sans précédent. Je tiens donc à remercier ces 3 directeurs de thèse qui ont su m'encadrer (pas une mince affaire !!!) et me guider pendant ces trois ans. Ils ont été d'une grande aide surtout concernant leur disponibilité et leur aide sur la rédaction des papiers. Je suis donc extrêmement reconnaissante et très fière aujourd'hui de pouvoir inscrire leurs trois noms sur mon manuscrit de thèse. Je retiendrais également des campagnes de terrains "très compliquées" à récolter des coquillages et de l'eau de mer dans des endroits magnifiques.

Je remercie les membres du jury, Emmanuelle Pucéat (rapporteur), Nathalie Vigier (rapporteur), Michaël Hermoso (examineur) et Pieter van Beek (président du Jury) pour leur venue mais également pour l'ensemble de leur remarque. En effet, la discussion concernait l'ensemble des chapitres de mon manuscrit et une grande partie de la discussion s'est tournée sur la variabilité des temps de résidence entre les différents bassins. Je remercie également les membres du jury pour leur amabilité et leur correction qui m'ont permis d'améliorer mon manuscrit de thèse de façon considérable.

Je tiens également à remercier Ludo Menjot pour m'avoir accompagné sur le Terrain au Maroc à Oualidia, où une très belle amitié est née. Je tiens aussi à remercier l'ensemble du personnel qui m'a aidé pour les analyses : Manuel Henry, Stéphanie Mounic et Philippe Besson.

Je tiens à remercier aussi très chaleureusement Franck Lartaud pour avoir fait partie de mon comité de thèse, pour m'avoir accompagné sur le Terrain, et surtout pour sa contribution scientifique dans la rédaction du second article de cette thèse. Je tiens à remercier également Catherine Jeandel, qui a également fait partie de mon comité de thèse, pour ces remarques constructives toujours très positives et pour sa contribution au second article de ma thèse.

Je remercie Christine Destrigneville pour sa relecture et son aide sur les calculs du temps de résidence du Chemical Geology qui ont été des aides très précieuses.

N'ayant pas pu me rendre en Polynésie Française pour échantillonner je remercie Chloé Brahmi pour m'avoir envoyé les coquilles et l'eau de mer de l'atoll de Tatakoto et aussi pour la participation à la rédaction des 2 papiers de ma thèse.

Cette thèse a abouti à 2 publications une acceptée et une en review, à l'heure d'aujourd'hui, donc je remercie très chaleureusement encore une fois l'ensemble des coauteurs de ces 2 articles : Guillaume Dera, Valérie Chavagnac, Marc de Rafélis, Chloé Brahmi, Thibault Cardone, Franck Lartaud, Florent Hodel et Catherine Jeandel.

Cette thèse n'aurait pas pu suivre son aussi bien cours sans l'équipe de direction, Etienne Ruellan et Olivier Vanderhaeghe, du laboratoire vers qui je dirige de grands remerciements concernant leur écoute et leur disponibilité.

Bon aller ! On entame le côté moins formel. J'ai passé trois années extraordinaires grâce aux thésards, permanents et personnels du GET.

Je vais commencer par remercier l'ensemble de mes co-bureaux, avec des remerciements particulièrement "intenses" à Léandre Ponthus (love, love, love) et Anissa Benmammar (ci rigli, bison ma jolie) avec lesquels j'ai tissé des liens d'amitié très forts. Je tiens à remercier également mes co-bureaux Caroline Sanchez, Santiago Yopez et Neïl Meunier.

Inès Naïr et Clément Conand vous avez été juste des amis exceptionnels merci pour tout. Merci à Mathilde Poirier que j'ai rencontrée le premier jour de mon arrivée au GET et avec qui une très grande amitié est née (tu es dans quel bureau ? F129 ! Ah moi c'est S09...). Merci aussi à Mélody Prémaillon devenue une grande amie aussi. Merci à Vianney, Jambon, Gaëtan, Maxime Daudet, Léopold, Juliette, Atrtum, Kassem, Guillaume, Paul, Sarah. En fait je n'ai pas assez de mots pour remercier tout le monde, comme par exemple Camille Guillot avec son enthousiasme et son énergie incroyable, mais il y a aussi Valé et Dada de très bonnes collègues mais surtout amies avec qui on mange très bien (elles comprendront). Je peux juste dire que les thésards du GET sont incroyables, sensationnels, gentils et très très drôles.

Je remercie aussi quelques permanents qui ont été juste trop sympa, rassurant et à l'écoute, comme Jérôme Ganne et Merlin Meheut, mais aussi Fred Christophoul, Marc Blanchard et Michel De Saint Blanquat.

Pour finir sur ces remerciements, ce travail très intense qu'est la thèse n'aurait pas pu se réaliser sans l'aide et l'amour de ma famille. Je remercie donc ma maman, mon papa et ma

grand-mère qui ont été très présents pour moi, sans qui je ne serais tout simplement pas là. Je tiens à dire que je les aime très fort. Je remercie aussi Delphine et Jojo des amis de la famille juste extraordinaires, qui m'ont toujours encouragés et ce depuis le début de mes études. Merci !!!!

C'est avec beaucoup d'émotions que je clos ces remerciements très riches. La thèse c'est plus qu'une expérience c'est une vie dans une vie et quand cette vie est accompagnée de personnes aussi exceptionnelles c'est le plus beau des cadeaux que l'on puisse espérer. Venez faire une thèse au GET en vrai c'est cool !

Merci tout simplement.

Résumé :

Les reconstitutions passées de la composition isotopique en Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) des squelettes carbonatés d'organismes marins (MCS) sont très largement utilisées par les chemostratigraphes et les paléoenvironmentalistes car elles permettent de reconstituer les variations du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'océan au cours des temps géologiques. Les reconstitutions paléoenvironnementales et les datations chemostratigraphiques reposent sur le consensus que les MCS précipitent leurs tests carbonatés à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer qui est homogène à l'échelle globale en raison d'un temps de résidence du Sr (2 Ma) supérieur au temps de brassage océanique (1600 ans). Leur fiabilité en tant qu'outils chemostratigraphiques peut être remise en question, notamment parce qu'aucune évaluation formelle des biais biologiques et environnementaux n'a été réalisée à l'échelle mondiale. Cette étude propose donc une réévaluation à l'échelle globale de la signature isotopique en Sr des MCS et de l'eau de mer d'environnements côtiers. La signature isotopique des MCS et de l'eau côtière est largement influencée par des apports continentaux qui peuvent modifier les signatures isotopiques de ces derniers. De fait, au vu de ces hétérogénéités cette étude a recalculé le temps de résidence du Sr à plusieurs échelles spatiales. Elle propose de façon générale une meilleure compréhension des processus côtiers sur la signature isotopiques de l'eau et des MCS.

Abstract :

Past reconstructions of the isotopic Sr composition ($^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$) of marine carbonate skeletons (MCS) are very widely used by chemostratigraphs and palaeoenvironmentalists because they allow to reconstruct variations of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of the ocean across geological time. Paleoenvironmental reconstructions and chemostratigraphic dating are based on the consensus that MCS precipitate their carbonate skeletons at the isotopic equilibrium with surrounded seawater, that is considered as homogeneous at global scale due to a residence time of Sr (2 Ma) higher than the global ocean mixing duration(1600 years). Their reliability as chemostratigraphic tools can therefore be questioned, in particular because no formal evaluation of biological and environmental biases has been carried out at a global scale. This study proposes a global reassessment of the Sr isotopic composition of both MCS and seawater of coastal and oligotrophic environments. The isotopic signature of MCS and coastal water is largely influenced by continental inputs that can modify their isotopic signatures. In fact, given these heterogeneities, this study has recalculated the Sr residence time. Finally, this study propose a better understanding of the global strontium cycle at different time scale.