

PROXIES (indicateurs climatiques)

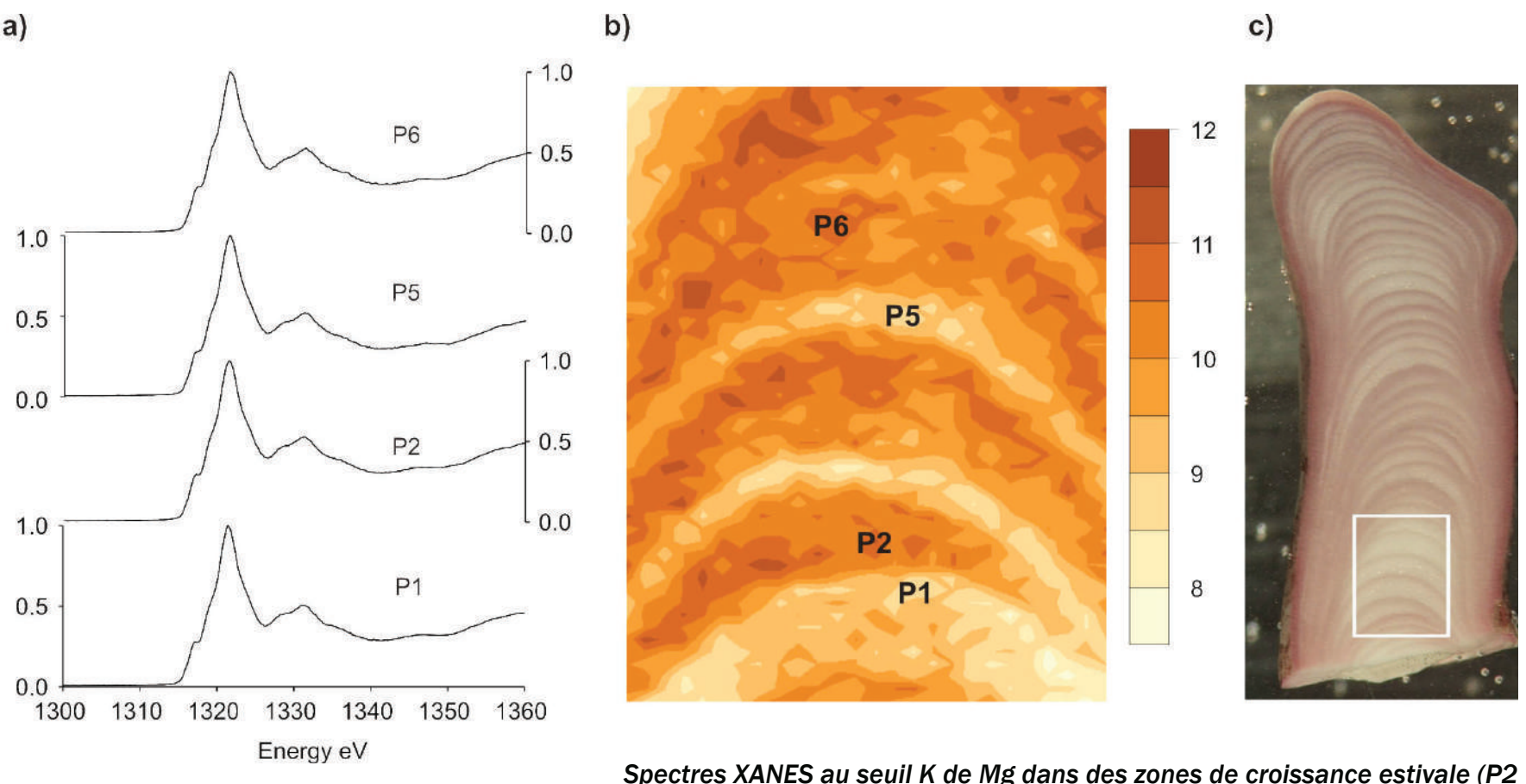
LUCIA - Validation de proxies biotiques

Les rapports d'éléments traces (ex : Mg/Ca) dans les biominéraux sont utilisés comme indicateurs climatiques qui signent les variations de température des océans. Mais pour être des proxies fiables, deux conditions :

- Hypothèse de base : la substitution de Ca^{2+} par Mg^{2+} dans le réseau calcite/aragonite dépend de la température du milieu. Hypothèse acceptée par les scientifiques.
- Ces éléments traces ne doivent pas être associés à des éléments organiques, dont l'évolution est multifactorielle (rôle potentiel des organismes sur leur dégradation).

Pour valider l'utilisation de tels biominéraux comme indicateurs paléo-climatologiques, il est nécessaire de s'assurer de la présence du Mg uniquement dans le réseau minéral. La spectroscopie XANES réalisée au seuil K du magnésium sur la ligne LUCIA permet d'obtenir cette information et de nombreuses équipes l'utilisent pour qualifier leur proxies. Les résultats obtenus pour trois espèces de brachiopodes et deux espèces d'algues corallines (figure ci-contre) montre que pour les brachiopodes, le Mg se situe dans la calcite inorganique. Chez les algues, le magnésium est également associé au réseau calcite et non à des composants organiques.

Ces résultats, obtenus par l'équipe de Maggie Cusack du Department of Geographical & Earth Sciences de l'Université de Glasgow, valident donc l'utilisation de ces biominéraux comme proxies pour les variations de températures des océans.

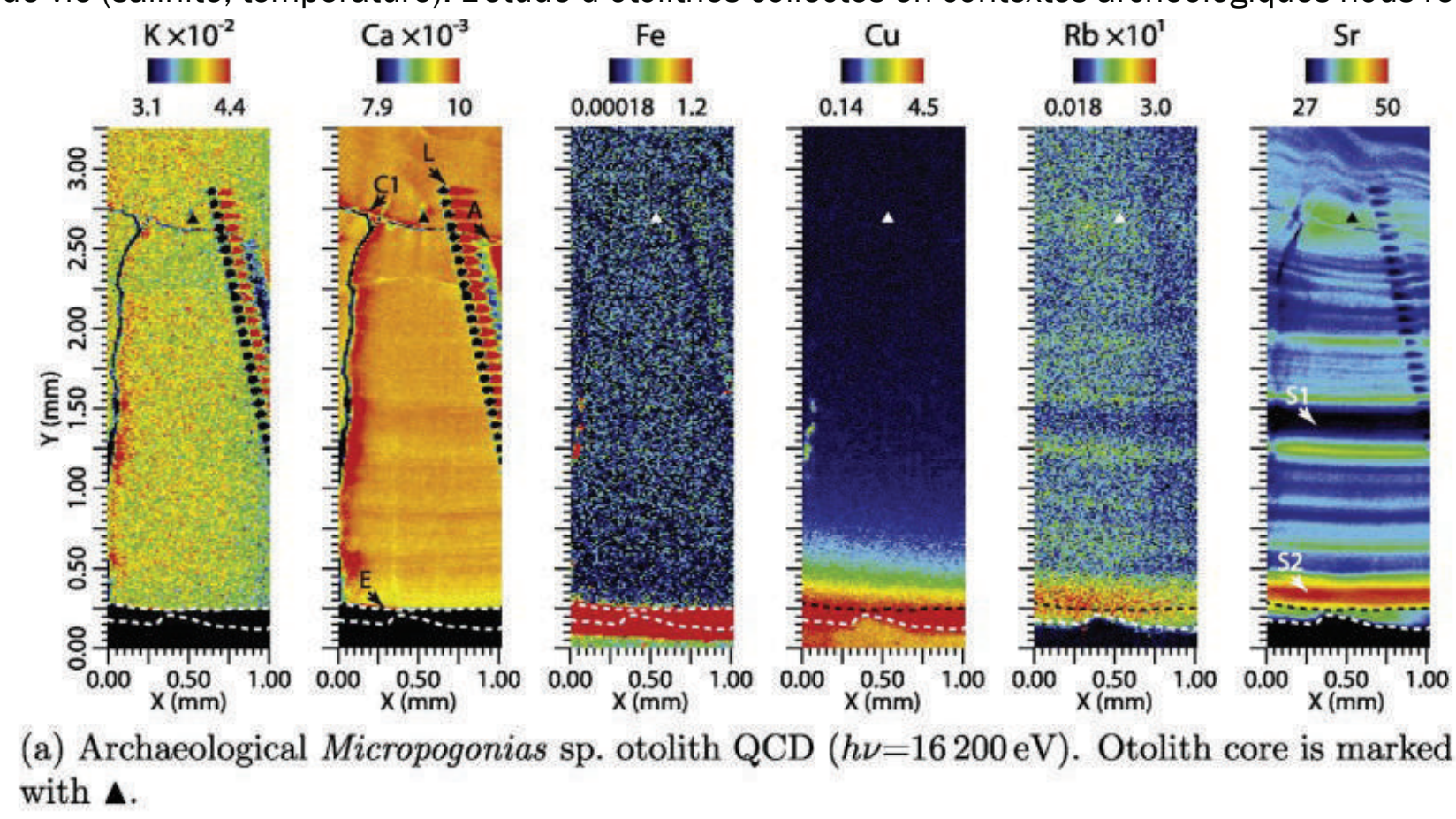


Contact : Maggie Cusack - maggie.cusack@ges.gla.ac.uk ; Delphine Vantolou - delphine.vantolou@synchrontron-soleil.fr
Publication associée : Cusack et al. Magnesium in the lattice of calcite-shelled brachiopods - Chemical Geology 257 (2008) 59-64.

DIFFABS et LUCIA - otolithes actuels et fossiles sous rayons X

L'oreille interne des vertébrés renferme des concrétions minérales, les otolithes, qui participent à l'audition et au maintien en équilibre du corps. Chez les poissons téléostéens, ils sont constitués d'un biominéral formé de couches concentriques d'aragonite ($CaCO_3$), déposées au fur et à mesure de la croissance du poisson. Certains éléments traces peuvent se déposer dans les otolithes, selon l'environnement et la régulation biologique de l'organisme. C'est le cas du strontium, dont les fluctuations en concentration reflètent les variations du milieu de vie (salinité, température). L'étude d'otolithes collectés en contextes archéologiques nous renseigne sur les paléo-environnements, les pratiques de pêches et l'évolution des milieux pêchés.

Des équipes des laboratoires Archéozoologie et Archéobotanique (MNHN/CNRS) et IPANEMA (CNRS/MCC) ont réalisé des mesures simultanées en absorption, fluorescence et diffraction X au seuil K du Sr par microfaisceaux sur des coupes fines d'otolithes de poissons datant jusqu'à 10.000 ans. Les résultats montrent que les fluctuations de strontium restent importantes à l'échelle micrométrique, laissant espérer la possibilité d'accéder à des informations temporelles précises, peut-être de l'ordre de la semaine ou de la journée. De plus, les analyses par absorption X montrent que l'environnement du strontium est et reste aragonitique au sein de l'otolithes, ce qui renforce la viabilité de la concentration en cet élément comme indicateur paléo-environnemental.



Contact : Loïc Bertrand - loic.bertrand@synchrontron-soleil.fr ; Philip Cook - philkcook@gmail.com ; Cristian Mocuta - cristian.mocuta@synchrontron-soleil.fr
Publication associée : Cook et al. Biogenic and diagenetic indicators in archaeological and modern otoliths: Potential and limits of high definition synchrotron micro-XRF elemental mapping - Chemical Geology 414 (2015) 1-15.

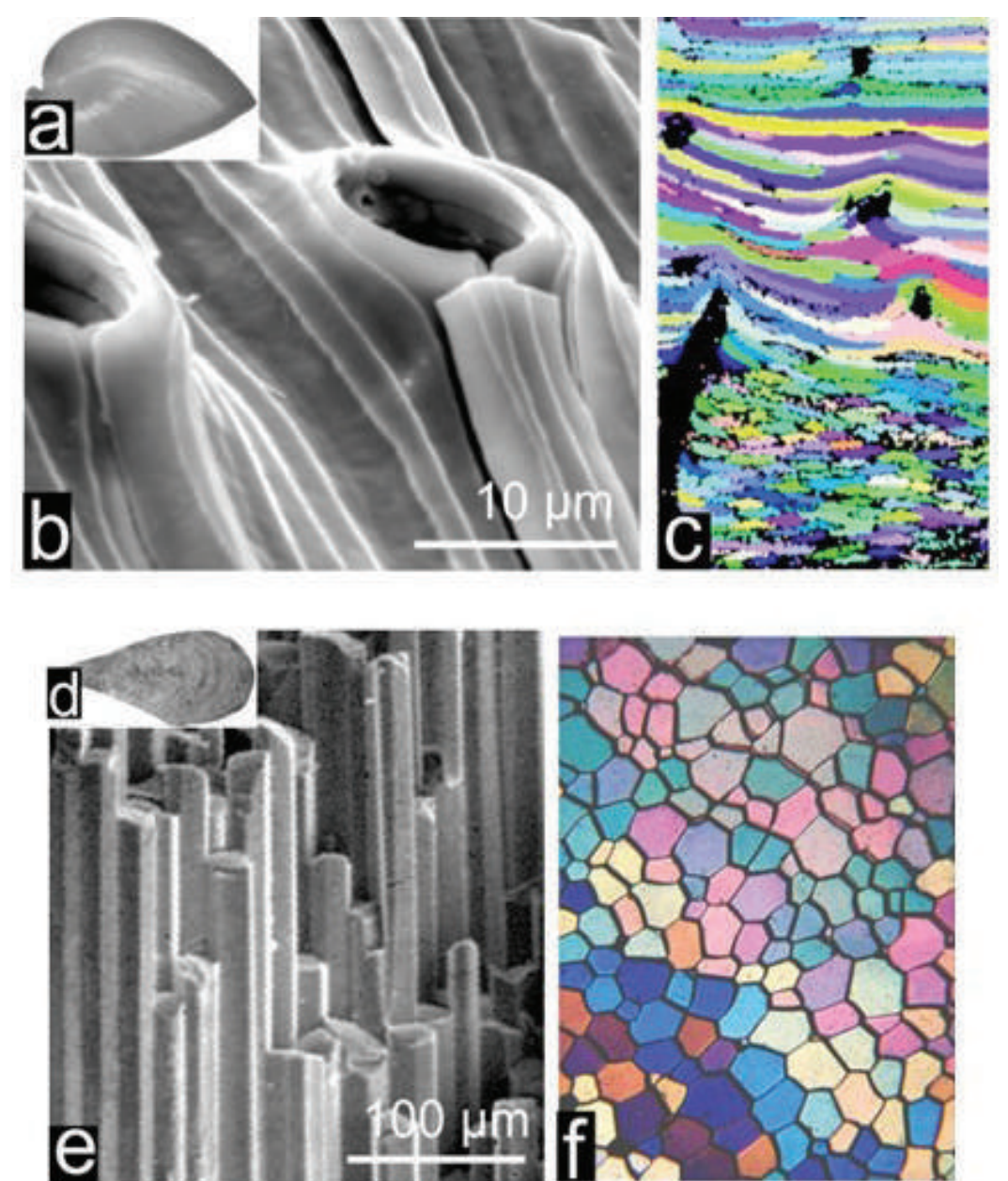
Marques de croissance concentriques de l'aragonite constituant l'otolithes et analyse des teneurs élémentaires - Images obtenues par XRF

TEMPO - photoémission X, coquilles, coraux et processus de biominéralisation

Des expériences de spectroscopie de photoémission X (XPS) menées sur la ligne TEMPO ont été réalisées sur les matrices organiques extraites des coquilles ou squelettes de 3 invertébrés - bivalves ou corail - afin d'étudier l'énergie de liaison du Ca (orbitales 2p) resté fixé à la matrice. Les valeurs obtenues sont différentes des énergies de liaison mesurées dans les niveaux équivalents du Ca libre ou inséré dans un réseau carbonaté (calcite ou aragonite), et elles dépendent de l'origine biologique de la matrice organique analysée. Il s'agit de la 1^{ère} mise en évidence directe d'une telle relation organo-minérale établie à l'échelle moléculaire dans des matériaux naturels.

La méthode XPS sur synchrotron peut donc apporter une contribution précise et fiable à l'analyse des relations moléculaires s'établissant lors de la formation des biominéraux calcaires. Une compréhension approfondie des processus de bio-cristallisation permettrait d'analyser l'origine de ses spécificités taxonomiques (« effet vital ») et de circonscrire ses effets, permettant une utilisation plus efficace des biominéraux en tant qu'archives naturelles des transformations environnementales aussi bien anciennes qu'en cours.

Dans une coquille de brachiopode (a), les fibres de calcite (b) présentent un motif monocristallin (c : diffraction d'électrons rétrodiffusés sur une surface polie) malgré une croissance sinusoïdale. Dans le coquillage méditerranéen *Pinna* (d), la calcite est déposée sous forme de prismes linéaires (e) avec un comportement monocristallin (f : section transverse fine, lumière polarisée transmise). Les morphologies spécifiques des unités de construction propres aux coquilles de chaque espèce mettent en évidence le contrôle biologique de la cristallisation du carbonate de calcium.



Contact : Jean-Pierre Cuif - jean-pierre.cuif@orange.fr ; Yannicke Dauphin - yannicke.dauphin@upmc.fr ; Fausto Siretti - fausto.siretti@synchrontron-soleil.fr
Publication associée : Cuif et al. Synchrotron-based photoelectron spectroscopy provides evidence for a molecular bond between calcium and mineralizing organic phases in invertebrate calcareous skeletons - Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2013, 405(27): 8738-8748.

ÉTUDE ET SUIVI DES FORÊTS TROPICALES

DIFFABS - dater les arbres exotiques par spectroscopie de fluorescence X

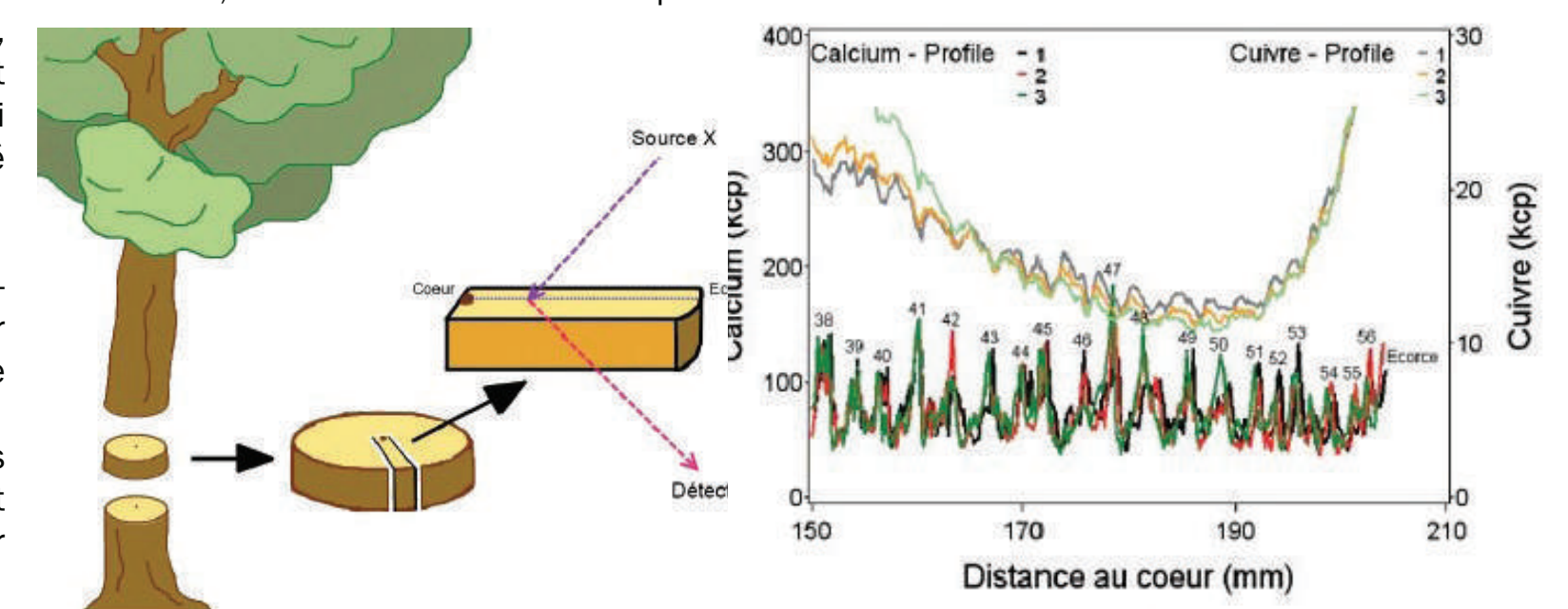
Les forêts tropicales jouent un rôle dominant dans le cycle global du carbone. À leur tour, des variations de croissance liées aux changements de leur environnement (climat, pollution, etc.) peuvent affecter le climat. Leur étude est donc cruciale. Or, aujourd'hui, les seules estimations disponibles de la croissance des arbres tropicaux viennent de réseaux de placettes d'étude trop récentes pour évaluer, par exemple, les évolutions à long-terme dues aux variations climatiques interannuelles, ou aux changements globaux. Même l'âge des arbres n'est généralement pas disponible, car la dendrochronologie n'est pas applicable, faute de cernes de croissance annuels chez la majorité de ces arbres tropicaux.

L'équipe de Phytocologie de l'INRA de Nancy a enregistré sur la ligne DIFFABS les spectres de fluorescence X pour 3 échantillons d'une espèce d'Afrique centrale (*Pterocarpus elata*) et 10 échantillons de deux espèces amazoniennes (*Dicorynia guianensis*, *Sextonia rubra*), tous issus d'arbres d'âge connu. Les variations des concentrations radiales des éléments traces K, Ca, Mn, Fe, Cu et Zn ont été mesurées du cœur de l'arbre à l'écorce, avec une résolution de 200 μ m.

Des variations cycliques ont été identifiées pour 4 d'entre eux (Mn, Fe, Ca, Cu) : les cycles dénombrés du cœur de l'arbre à l'écorce pour l'élément Ca correspondent à l'âge des arbres. Globalement moins clair que celui du Ca, le signal du Cu permet néanmoins par endroits de lever l'ambiguïté sur le décompte des cycles.

Les 4 éléments sont donc complémentaires pour reconstruire des séquences chronologiques qui permettent, non seulement de déterminer l'âge des arbres tropicaux, mais également d'établir toute leur dynamique de croissance passée.

Ces résultats confirment la possibilité de détecter des signaux chimiques permettant la reconstruction a posteriori de la croissance de l'arbre et soulignent la pertinence de l'utilisation du rayonnement synchrotron pour extraire ce signal discret.



Contact : Stéphane Ponton - ponton@nancy.inra.fr ; Dominique Thiaudière - dominique.thiaudiere@synchrontron-soleil.fr

POUSSIÈRES MINÉRALES ISSUES DE L'ÉROSION

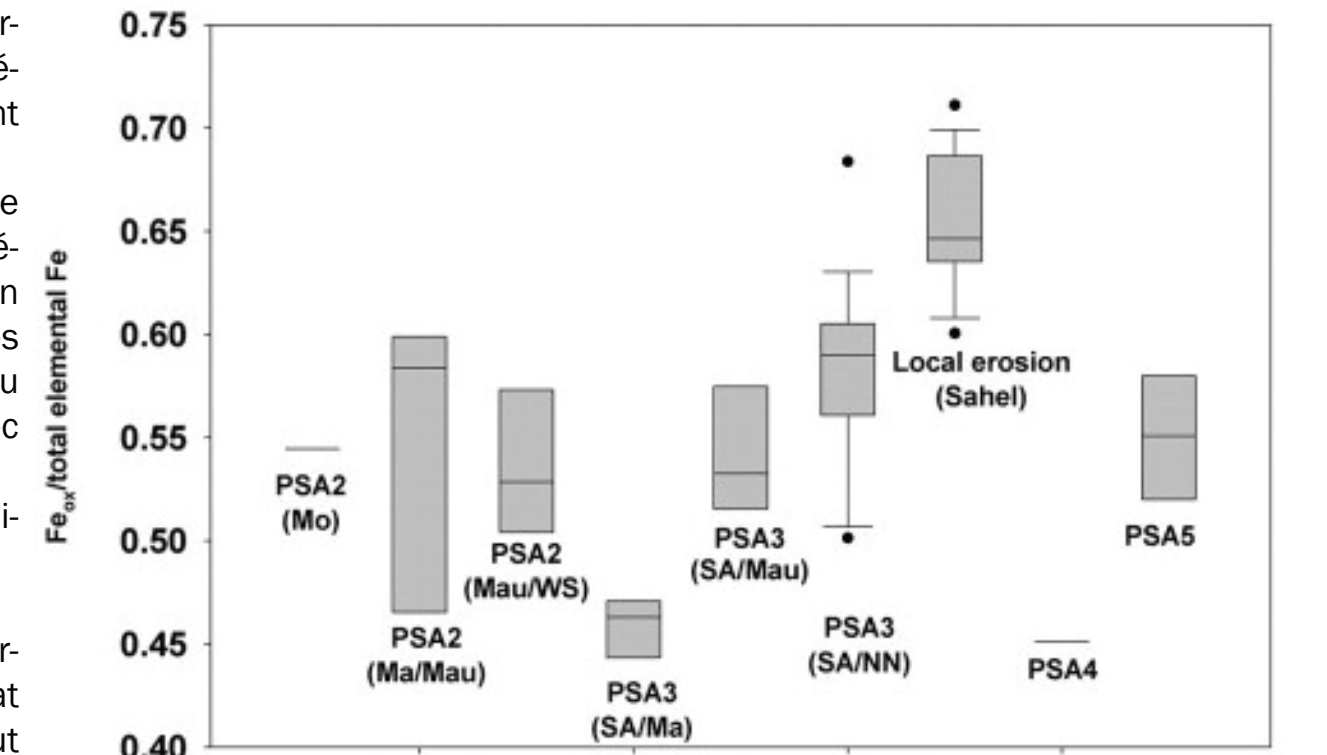
SAMBA - Spéciation chimique d'échantillons d'Afrique de l'Ouest, par XANES et EXAFS

La poussière minérale issue de l'érosion du sol occupe un rôle important dans nos systèmes climatiques. Une fois dans l'atmosphère, elle peut altérer la concentration de certains gaz (dont l'ozone) et ses capacités de diffusion et d'absorption des rayonnements ont des répercussions environnementales et climatiques. Afin d'améliorer les modélisations dont l'on dispose actuellement, de vastes études sont menées pour étudier les propriétés physico-chimiques de cette poussière minérale. Ses caractéristiques varient en fonction de la zone d'origine des poussières, de leurs tailles et du temps passé dans l'atmosphère. Des études sont donc nécessaires à chaque étape de leur cycle de vie. La ligne SAMBA a participé* à l'analyse d'échantillons d'Afrique de l'Ouest, qui abrite deux sources majeures de poussières minérales : le Sahara et le Sahel, dont les émissions sont transportées jusqu'en Amérique du Sud et Centrale. L'identification et la mesure des proportions des différents composants de ces poussières, réalisées par diffraction X, ont révélé une présence dominante d'argiles (illite et kaolinite), de quartz, d'oxydes de fer et de titane, représentant au total 92% de la masse.

La spéciation des oxydes de fer (2 à 5% de la masse totale des poussières) par spectroscopie EXAFS et XANES, effectuée sur la ligne SAMBA, a ensuite montré que la goéthite ($\alpha\text{-FeOOH}$) et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) étaient les oxydes de fer les plus présents. La connaissance de la composition de ces poussières est une donnée très importante car leurs interactions - optiques, physiques et chimiques - avec les rayonnements solaires ou les constituants atmosphériques, terrestres ou océaniques dépendent de cette composition. Les oxydes de fer interagissent par exemple avec les rayons UV.

Les données récoltées sont référencées dans une base de données publique (DUST-MAP) compliant les informations provenant d'autres régions du globe.

*Équipes de l'étude : Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA - Université Paris-Est Créteil), Université Paris Diderot (CNRS), Laboratoire d'Océanographie et du Climat : Expérimentation et Approches Numériques (LOCEAN - Institut Pierre Simon Laplace) ; Institut d'Ecologie des Sciences de l'Environnement



Variabilité du contenu de l'oxyde de fer en fonction de la région d'origine. Les cadres indiquent les percentiles à 25, 50 et 75%. Les barres indiquent les valeurs minimale et maximale et les points les percentiles à 5 et 95%. Mo : Maroc ; Ma : Mali ; Mau : Mauritanie ; SA : Sud de l'Algérie ; NN : Nord Niger

Contact : Emiliano Fonda - emiliano.fonda@synchrontron-soleil.fr ; Paola Formentì - paola.formenti@pec.fr
Publication associée : Formentì et al. Mapping the physico-chemical properties of mineral dust in western Africa: mineralogical composition - Atmospheric Chemistry and Physics, 14, 10663-10686, 2014.

Objectif CLIMAT, le 12 Novembre 2015
au Synchrotron SOLEIL