

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

COMPOSITION ISOTOPIQUE ET SOURCE DE L'OPALE DE LA
RIDE DE REYKJANES

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE LA TERRE

PAR
MATHIEU CHEVALIER

MARS 2015

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.07-2011). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

J'aimerais d'abord remercier Anne de Vernal d'avoir été la première à croire en moi, puis de m'avoir offert l'opportunité de travailler au Géotop et ainsi découvrir le monde de la recherche. Son support constant est sans aucun doute une des raisons principales m'ayant permis de me rendre ici aujourd'hui.

Merci infiniment Anne.

J'aimerais ensuite remercier mon co-directeur, André Poirier, ainsi que Maryse Henry pour leur expertise en laboratoire. Leur aide fut indispensable à la réussite de ce projet. Merci pour votre aide, votre enseignement et, surtout, votre patience. Un merci particulier à André pour les (très) nombreuses relectures de ce mémoire.

Merci à Jenny Maccali pour son support tout au long du projet. Que ce soit pour me dépanner en cas d'imprévus, pour répondre à mes questions quand André était introuvable ou encore simplement pour remplir les trous dans mes notes prises au CÉRÈGE. Merci pour tout Jenny!

J'aimerais remercier le Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement (CÉRÈGE) de m'avoir gracieusement accueilli du 26 mai au 9 juin 2012, plus particulièrement Frédéric Haurine pour sa disponibilité et son expertise sur la technique de fusion alcaline.

Un merci particulier à Oscar E. Romero du *Center for Marine Environmental Sciences* (Bremen, Allemagne) pour l'identification des genres de diatomées présents dans notre échantillon et pour nous avoir signalé la présence de spicules d'éponges.

Merci à mes collègues étudiants : Audrey Limoges pour tout ce qui a trait à la paléontologie, ainsi qu'à Oury Teboule et Mathieu Lemay-Tougas pour l'aide au niveau du microscope et des lames minces.

Merci à Aurélien Blénet, maintenant retourné parmi les siens, pour l'amitié et les divertissements. Merci pour les belles soirées au Bénélux et beaucoup de plaisir en général. Merci d'avoir été quelqu'un d'autre d'un peu bizarre avec qui je pouvais être moi-même.

Last, but not least comme on dit, merci à mon directeur, Claude Hillaire-Marcel. Merci pour ton expertise hors du commun dans le domaine de la recherche. Sans tes suggestions très justes et ton aide pour l'interprétation, ce mémoire n'aurait pu être. Je te remercie de m'avoir proposé un sujet de recherche particulièrement intéressant et innovateur. Bien que ça n'ait pas toujours été facile, j'ai appris énormément grâce à ce défi. Merci beaucoup d'avoir cru en ma capacité d'y parvenir !

En tout dernier lieu, merci à ma copine, Kathleen, d'avoir su me supporter à travers mes crises de paniques tout comme à travers mes moments d'euphorie ou je ne parlais de rien d'autre que de silice.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES TABLEAUX	vii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES ABRÉVIATIONS	xi
RÉSUMÉ	xiii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
LATE PLEISTOCENE DIATOM RICH SEDIMENTS FROM THE SOUTHERN REYKJANES RIDGE AREA	5
1.1 Introduction	6
1.2 Materials	7
1.3 Methods	7
1.3.1 Diatom recovery	7
1.3.2 Isotopic measurements	10
1.3.3 Age model	11
1.4 Results	12
1.5 Discussion	13
1.5.1 The preservation vs. enhanced productivity scenarios	13
1.5.2 Potential diagenetic dissolution and its impacts	15
1.5.3 ³⁰ Si biogenic fractionation	15
1.5.4 Potential Si _{diss.} sources	16
1.5.5 Paleoceanographic implications	20
1.6 Conclusion	20

CHAPITRE II	
PROTOCOLE ANALYTIQUE DÉTAILLÉ	23
2.1 Protocole de séparation physique des diatomées	23
2.1.1 Photos au microscope des résultats de séparation	24
2.2 Mise en solution de la silice	26
2.3 Spectrométrie de masse à haute résolution	28
CONCLUSION	35
ANNEXE A	
ANALYSE CHIMIQUE DE LA TERRE DIATOMÉE	37
ANNEXE B	
MODÈLE D'ÂGE	39
ANNEXE C	
RÉSULTATS DES ANALYSES SPECTROMÉTRIQUES	43

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
1.1 Depth, estimated age and isotopic measurements on diatoms in the Hu91-045-82P core.	11
1.2 Key markers for the age model of the Hu91-045-82P core	12
2.1 Protocole de décarbonatation et d'oxydation de la matière organique	24
2.2 Protocole de fusion alcaline	26
2.3 Protocole de chromatographie modifié	28
2.4 $\delta^{30}\text{Si}$ de deux aliquots suivant différents protocoles de nettoyage .	28
2.5 Tableau comparatif des standards internationaux	34
2.6 Reproductibilité des analyses	34
B.1 Datations radiocarbone de Npl	40

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1.1 Localization of study core	8
1.2 Lithostratigraphy, relative abundance of <i>Neogloboquadrina pachyderma</i> l. and $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ from <i>Neogloboquadrina pachyderma</i> l. and <i>Globigerina bulloides</i>	9
1.3 Correlation between abundance of diatoms and colorless volcanic shards in the Hu91-045-82P core	13
1.4 $\delta^{30}\text{Si}_{\text{opal}}$ vs. NBS28 measurements on mixed-diatoms assemblages vs. sediment age	14
1.5 $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ values of potential Si sources	18
2.1 Photos des résultats de la méthode de nettoyage du sédiment . . .	25
2.2 Diagramme Pourbaix du Silicium	27
2.3 Schéma de la position des fentes de haute résolution sur un spectromètre Nu Plasma II TM	31
2.4 Emplacement de la zone d'analyse libre d'interférence	32
B.1 Tephrostratigraphie de la carotte Hu91-045-82P	40
B.2 Stratigraphie isotopique de la carotte Hu91-045-82P	41
B.3 Nature de la fraction décarbonatée supérieure à 125 μm dans la carotte Hu91-045-82P	42

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AABW	Antarctic Bottom Water
AAIW	Antarctic Intermediate Water
AASW	Antarctic Surface Water
AMOC	Atlantic Meridional Overturning Circulation
AMS	Accelerator Mass Spectrometry
AZ I	Vedde Ash Zone I
BP	Avant l'actuel
bSiO ₂	Silice biogénique
CEREGE	Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement
CRSNG	Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et Génie
CSS	Confederate States Ship
ϵ	Facteur de fractionnement isotopique
FRQNT	Fonds de Recherche du Québec - Nature et technologies
Gb	<i>Globigerina bulloides</i>
H1, H2, etc.	Événements de Heinrich
IAEA	Agence Internationale de l'Énergie Atomique
IRMM	Institut des Matériaux et Mesures de Références
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
ka	Milliers d'années
kyr	Kiloyears

LISTE DES ABRÉVIATIONS (suite)

LGM	Last Glacial Maximum
MEB	Microscope Électronique à Balayage
MIS	Marine Isotope Stage
m.o.	Matière organique
MC-ICP-MS	Multiple Collector - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer
NAAZ II	North Atlantic Ash Zone II
NADW	North Atlantic Deep Water
NBS	National Bureau of Standards; maintenant NIST
NIST	National Institute for Standards and Technology
Npl	<i>Neogloboquadrina pachyderma</i> lévogyre
NSERC	Natural Sciences and Engineering Research Council
$p\text{CO}_2$	Pression partielle de CO_2
PDB	Pee Dee Belemnite
PFV	Polytungstate à faible viscosité
RPM	Rounds per minute
sd	Écart-type
SEM	Scanning Electron Microscope
Si(OH)_4	Acide silicique
T.D.	Terre diatomée
u.m.a.	Unité de masse atomique

RÉSUMÉ

Bien que le cycle biogéochimique du silicium soit encore mal connu, nous savons que celui-ci est interrelié au cycle du carbone à travers les diatomées. Ces micro-organismes algaux forment un exosquelette siliceux et jouent un rôle primordial dans le transfert du carbone vers l'océan profond. Ce mémoire s'inscrit dans la lignée des travaux cherchant à développer le potentiel du silicium en tant que proxy environnemental.

Le chapitre I est présenté sous forme d'un article qui sera soumis à la revue *Geochimica et Cosmochimica Acta* (Elsevier). Cet article traite des analyses isotopiques de Si effectuées sur une carotte sédimentaire prélevée au sud de la ride de Reykjanes (Hu91-045-82P ; 52° 51,67 N, 35° 32,09 O). Des diatomées provenant de 20 sous-échantillons ont été isolées à l'aide de techniques physico-chimiques, mises en solution par fusion alcaline, puis analysées à haute résolution par spectrométrie de masse à multi-collecteurs et plasma couplé par induction. Ces analyses isotopiques, sur des assemblages mixtes de diatomées, ont donné des nuages de valeurs en $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS28}}$ de $1,40 \pm 0,28 \text{ ‰}$ (2 écart-types [sd], n = 5) et $1,45 \pm 0,09 \text{ ‰}$ (2 sd, n = 15) respectivement pour les échantillons datant du stade isotopique 3 et de la déglaciation tardive. Celles-ci contrastent avec les valeurs drastiquement plus légères de $0,63 \pm 0,08 \text{ ‰}$ (2 sd, n = 2) dans les échantillons à la transition entre le dernier maximum glaciaire (sensu lato) et les unités sur- et sous-jacentes riches en diatomées. Tandis que les deux nuages de valeurs principaux sont compatibles avec un apport en Si Nord Atlantique, les valeurs à la transition avec le dernier maximum glaciaire pourraient refléter un affaiblissement de l'apport des eaux intermédiaires Antarctique (AAIW) et donc une augmentation relative de l'apport des eaux Antarctiques profondes (AABW) durant cette période.

Le chapitre II présente le protocole analytique détaillé, ainsi que de l'information théorique expliquant l'utilité d'utiliser ces protocoles. Des sections de ce chapitre seront soumises en tant que matériel supplémentaire. Finalement, les figures tirées de Daigneault (1997) pour construire le modèle d'âge de la carotte, ainsi que les résultats détaillés des analyses spectrométriques, sont présentés en annexes.

Mots clés : Silicium, isotope, géochimie isotopique, silice biogénique, diatomées, Reykjanes, Vedde, paléocéanographie

INTRODUCTION

Dans la croûte terrestre, après l'oxygène, le silicium est le deuxième élément le plus abondant. Le cycle du carbone et le cycle du silicium sont couplés à travers les diatomées, de micro-organismes algues formant un frustule (i.e. exo-squelette) siliceux (Ragueneau *et al.*, 2000). Les diatomées jouent un rôle primordial pour le transfert du carbone de l'atmosphère vers l'océan profond en étant responsables d'environ 20 % du carbone fixé par photosynthèse (Nelson *et al.*, 1995). Elles dominent également le cycle marin du Si en comptant pour 35 à 75 % de la production primaire dans l'océan (Nelson *et al.*, 1995; Tréguer *et al.*, 1995). Le silicium possède donc un fort potentiel en tant que proxy environnemental de paléo-productivité.

Le silicium possède trois isotopes stables : ^{28}Si (92,22 %), ^{29}Si (4,68 %) et ^{30}Si (3,08 %). Le fractionnement des ratios isotopiques étant habituellement minime, il est communément exprimé en pour mille vs. un étalon reconnu (NBS28 ; sable de quartz, $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS28}} = 0$) et exprimé selon la notation delta (eq. 1) tel que suggéré par les recommandations internationales (Coplen, 2011).

$$10^3 \delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS28}} = \left(\frac{\left(\frac{N(^{30}\text{Si})}{N(^{28}\text{Si})} \right)_{\text{ÉCHANTILLON}}}{\left(\frac{N(^{30}\text{Si})}{N(^{28}\text{Si})} \right)_{\text{NBS28}}} - 1 \right) \quad (1)$$

Reynolds et Verhoogen (1953) ont été les premiers à effectuer des analyses isotopiques du silicium. Ne présentant que peu d'applications à l'époque, ces analyses ont été laissées de côté jusque dans les années 80. Douthitt (1982), a alors démontré le potentiel de cet élément en effectuant les premières mesures isotopiques du silicium sur des diatomées. Ces analyses exigeant l'utilisation de composés dangereux tels que BrF_5 et F_2 , ainsi que des traitements longs et laborieux, peu de laboratoires s'y sont intéressés. L'avènement du spectromètre de masse à multi-collecteur et à plasma couplé par induction (MC-ICP-MS) vers la fin des années 90 a permis une approche évitant ces complications, facilitant ainsi la mise en place de l'analyse isotopique du silicium en tant que méthode standard en géochimie isotopique (Georg *et al.*, 2006). Cette approche présente néanmoins une difficulté analytique importante : la présence d'interférences isobariques, plus particulièrement sur les masses 28 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ et $^{14}\text{N}_2$) et 30 ($^{14}\text{N}^{16}\text{O}$). Ces interférences peuvent être résolues en effectuant les analyses isotopiques en mode haute résolution.

Dans l'océan, le Si se trouve presque exclusivement sous forme d'acide silicique (H_4SiO_4). Il ne prend pas part aux réactions d'oxydoréduction, ne s'accumule pas à travers la chaîne alimentaire et n'a pas de cycle atmosphérique interagissant avec l'océan de surface (Wetzel *et al.*, 2014). De La Rocha *et al.* (1997) ont démontrés que les variations dans l'abondance du $\delta^{30}\text{Si}$ de la silice biogénique (bSiO_2) de diatomées provenant de sédiments pouvaient révéler des changements dans l'utilisation d'acide silicique. Cette découverte a ouvert la possibilité d'utiliser les isotopes du bSiO_2 chez les diatomées afin de retracer le cycle marin moderne du silicium ainsi que de potentiels changements dans le passé (Wetzel *et al.*, 2014).

Les diatomées prélèvent de manière préférentielle les isotopes légers, ce qui mène à un enrichissement du bassin résiduel en isotopes lourds lors de périodes de forte productivité. Ces enrichissements peuvent être observés et interprétés comme des indicateurs de productivité primaire (De La Rocha, 2006). L'étude pionnière effec-

tuée par De La Rocha *et al.* (1997), suggère que le facteur de fractionnement ($^{30}\mathcal{E}$) pour les diatomées (i.e. la différence entre le $\delta^{30}\text{Si}$ du H_4SiO_4 et le $\delta^{30}\text{Si}$ du bSiO_2 produit) est de magnitude constante, indépendant de l'espèce, de la température ou de la $p\text{CO}_2$. En se basant sur cette hypothèse, plusieurs études ont interprétées toute variation du $\delta^{30}\text{Si}$ comme étant une variation de la productivité primaire (De La Rocha *et al.*, 1998; Swann *et al.*, 2010; Varela *et al.*, 2004). Or, une étude récente par Sutton *et al.* (2013) a démontré une forte dépendance entre le facteur de fractionnement et la composition taxonomique de l'échantillon, exigeant l'identification et la quantification des genres de diatomées présents avant d'effectuer l'interprétation du signal isotopique. Qui plus est, la problématique de la dissolution de la silice entre la période de vie de la diatomée et son prélèvement du sédiment n'a été adressée que récemment. Une étude par Egan *et al.* (2012) a comparé les données provenant de diatomées récupérées au sommet d'une carotte de sédiments avec les conditions océanographiques actuelles. Une forte corrélation négative a été observée entre la composition isotopique de ces diatomées et celle du H_4SiO_4 dans l'océan de surface, menant à la conclusion que la dissolution à travers la colonne d'eau ne modifie pas la signature isotopique du silicium des diatomées de manière mesurable. Wetzel *et al.* (2014) ont par la suite publié une étude démontrant qu'en supposant un $^{30}\mathcal{E}$ de $-0,55\text{‰}$ durant la dissolution, il faudrait que 25 % de la diatomée soit dissoute avant que le signal en $\delta^{30}\text{Si}$ ne soit modifié de plus de $0,14\text{‰}$. Comme il s'agit là d'une reproductibilité analytique moyenne, ils concluent qu'à moins de conditions particulières, la dissolution n'affecte pas l'interprétation des résultats de manière significative.

Le but de ce projet de maîtrise est de mettre en place au Géotop une méthode d'analyse des isotopes du silicium provenant de diatomées, puis d'appliquer cette méthode à des échantillons de sédiments marins provenant de l'Atlantique Nord afin d'identifier la composition et la source de la silice biogénique des diatomées.

Ce mémoire est divisé en deux chapitres. Le premier est présenté sous la forme d'un article scientifique qui sera soumis à la revue *Geochimica et Cosmochimica Acta* (Elsevier). Il présente l'analyse d'échantillons de sédiments provenant de la ride de Reykjanes ainsi que l'interprétation des résultats afin de déterminer la source du Si. Pour fin de cohésion dans le cadre de ce mémoire, les références au matériel supplémentaire dans l'article ont été modifiées pour rediriger vers le chapitre II. Le second chapitre présente les protocoles analytiques détaillés ainsi que de l'information théorique sur ces protocoles. Une partie de cette section sera soumise en tant que matériel supplémentaire. Finalement, on peut trouver en annexe les documents complémentaires pertinents : l'analyse chimique de l'étalon interne choisi pour ce mémoire, les données utilisées pour former le modèle d'âges et les analyses spectrométriques détaillées.

CHAPITRE I

LATE PLEISTOCENE DIATOM RICH SEDIMENTS FROM THE SOUTHERN REYKJANES RIDGE AREA (NORTH ATLANTIC) : ISOTOPIC CONSTRAINTS ON SILICON SOURCE AND LINKAGE WITH PALEOCEANOGRAPHIC CONDITIONS

Despite the low Si availability of the North Atlantic Ocean, high-abundance diatom layers have been reported in Late Quaternary sedimentary sequences, but without unequivocal inference about Si-source. These high-abundance diatom layers might be linked to i) better preservation vs. dissolution or ii) algal blooms linked to sporadic Si input from Si-rich sources (e.g. incursions of Si-rich Southern Ocean waters, land erosion, hydrothermal events, Icelandic ash deposition, etc.). Here we use a core raised from the southern Reykjanes (Hu91-045-82P; 52° 51,67 N, 35° 32,09 W; 3109 m) to further investigate these diatom rich layers based on ^{30}Si isotopic measurements. The sequence shows diatom abundance peaking during the Marine Isotope Stage (MIS) 3 and the late deglacial interval, apparently correlating with abundance peaks in mostly colorless volcanic shards assigned respectively to the Vedde Ash and North Atlantic Ash Zone II events. Silicon isotope measurements on mixed-diatoms assemblages yielded clustered $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS28}}$ values of respectively $1,40 \pm 0,28 \text{‰}$ (2 sd, n = 5) and $1,45 \pm 0,09 \text{‰}$ (2 sd, n = 15) contrasting with drastically lighter values of $0,63 \pm 0,08 \text{‰}$ (2 sd, n = 2) in samples at the transitions between the Last Glacial Maximum (LGM; sensu lato), and the over- and underlying diatom-rich layer units. Si isotope composition of basalts, Icelandic soils and major ocean water masses reported in literature lead to eliminate any significant Si supply from these sources. The apparent correlation between diatom and volcanic shard abundances might thus simply reflect a better preservation of diatoms in such layers. Whereas the diatom-rich layers of MIS 3 and deglacial time are compatible with Si supplies from a North Atlantic source, the ^{30}Si -depleted transitions with the LGM interval could reflect a decrease in the Antarctic Intermediate Water and thus relative increase in Antarctic Bottom Water during those periods.

Keywords : Silicon, isotope, isotopic geochemistry, biogenic silica, diatoms, Reykjanes

1.1 Introduction

Diatom-rich layers have often been reported in Late Quaternary North Atlantic sediments, mostly in the Reykjanes Ridge area. The paleoceanographic and/or diagenetic conditions leading to the deposition/preservation of such layers have not yet been unquestionably determined. Previous work by Daigneault (1997) suggested some potential linkage between diatom abundance peaks and volcanic shard contents, leading to consider either a better diatom preservation and/or an important role of Si-rich volcanic ash in enhanced diatom productivity (Bourne, 2011; Jones and Gislason, 2008; Parsons and Whitney, 2012). This enhanced productivity might as well be explained by : i) the advection of Si-rich Southern Ocean waters in the North Atlantic (De Souza *et al.*, 2012b), or ii) other potential Si-sources (enhanced land erosion and/or drainage, hydrothermal events, etc.). Most of these Si-sources depict distinct Si-isotope compositions (e.g. Georg *et al.*, 2007; Opfergelt *et al.*, 2013; Shi-ying *et al.*, 2000). We have thus made stable Si-isotope measurements in diatoms from a sedimentary sequence of the southern Reykjane Ridge area as a means to better constrain the paleoconditions leading to their high abundance. We used a core raised in 1991 (Hu91-045-82P ; 52° 51,67 N, 35° 32,09 W ; 3109 m ; Hillaire-Marcel *et al.*, 1991). Within the frame of a MSc study, Daigneault (1997) reported abundant diatom mats within two intervals : from ~11 to 14 and from ~34 to 45 ¹⁴C cal. kyr BP, based on ¹⁴C and ¹⁸O stratigraphies. These episodes broadly correspond to volcanic shard-rich intervals, thus raising more specifically the issues of either a better preservation and/or enhanced diatom productivity. Of course, Si-supplies from ash deposition vs. the advection of Si-rich water masses accounting for an enhanced primary productivity at the site remain a critical issue, as well as that of paleoceanographic conditions allowing such Si-rich waters to upwell at the ocean surface.

1.2 Materials

The study site is located west of the mid-oceanic ridge and north of the Charlie Gibbs Fracture Zone (Fig. 1.1). The 12 m long study core (Hu91-045-82P ; piston core) was collected at a depth of 3109 m during Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) cruise 91-045, aboard CSS-Hudson (Hillaire-Marcel *et al.*, 1991). The core consists mostly of hemipelagic mud. Foraminifer and sand rich lenses can be observed as well as lamination zones and succession of gray, olive and brown mud. The high count of bioturbation indicates intense benthic activity. The top 5 cm of the core are brownish and probably correspond to the subsurface oxidized layer. It is possible that a couple of centimetres are missing from this core based on the comparison with adjacent cores (Hillaire-Marcel *et al.*, 1991). The lithostratigraphy, the distribution of *Neogloboquadrina pachyderma* l. (Npl) and the $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ values of Npl and *Globigerina bulloides* (Gb) can be found in Fig. 1.2. A more thorough description of the core is available in Daigneault (1997).

This core was selected for its abundance in biogenic silica (Hillaire-Marcel *et al.*, 1991), which is surprising since the North Atlantic basin is depleted in dissolved Si (De Souza *et al.*, 2012b). For this study, 20 subsamples were targeted for their rich content in biogenic opal based on the description of the core in Hillaire-Marcel *et al.* (1991). These subsamples range from a depth of 120 cm to 560 cm.

1.3 Methods

1.3.1 Diatom recovery

Diatom frustules were recovered from sediment samples with a procedure slightly modified from Xiong *et al.* (2012) and Morley *et al.* (2004) (see Chapter II).

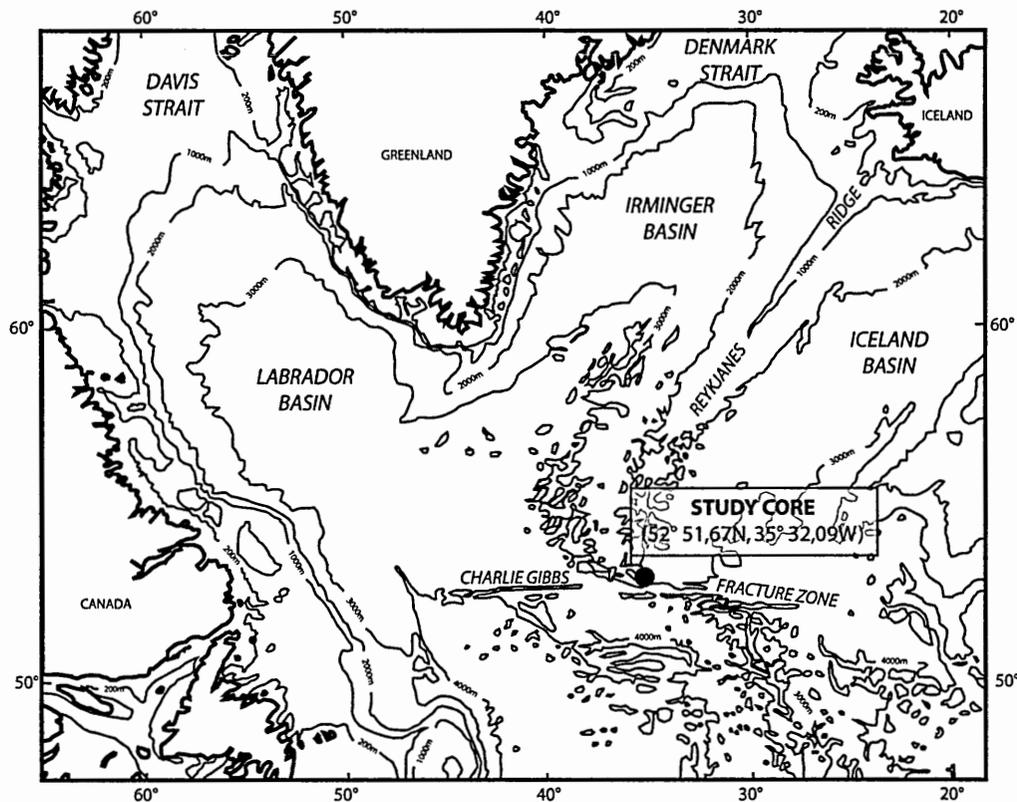


Figure 1.1: Map of the North Atlantic showing the location of the 12 m long Hu91-045-82P piston core (study core; $52^{\circ} 51,67' N$, $35^{\circ} 32,09' W$), collected during NSERC cruise 91-045 aboard CSS-Hudson at a depth of 3109 m (Hillaire-Marcel *et al.*, 1991).

Diatoms were identified at genus level from smear slides optical and scanning electron microscope observation. The most abundant genus was *Actinocyclus*, followed by *Coscinodiscus*. A few broken valves of *Thalassiothrix* were observed. The proportion of *Actinocyclus* vs. *Coscinodiscus* in the analyzed sample was not measured. Unfortunately, published information about potential fractionation of Si-isotope between these genera is missing. However, the clusters of isotopic compositions obtained (as discussed below) suggest a maximum isotopic offset between them within error margins of our measurements.

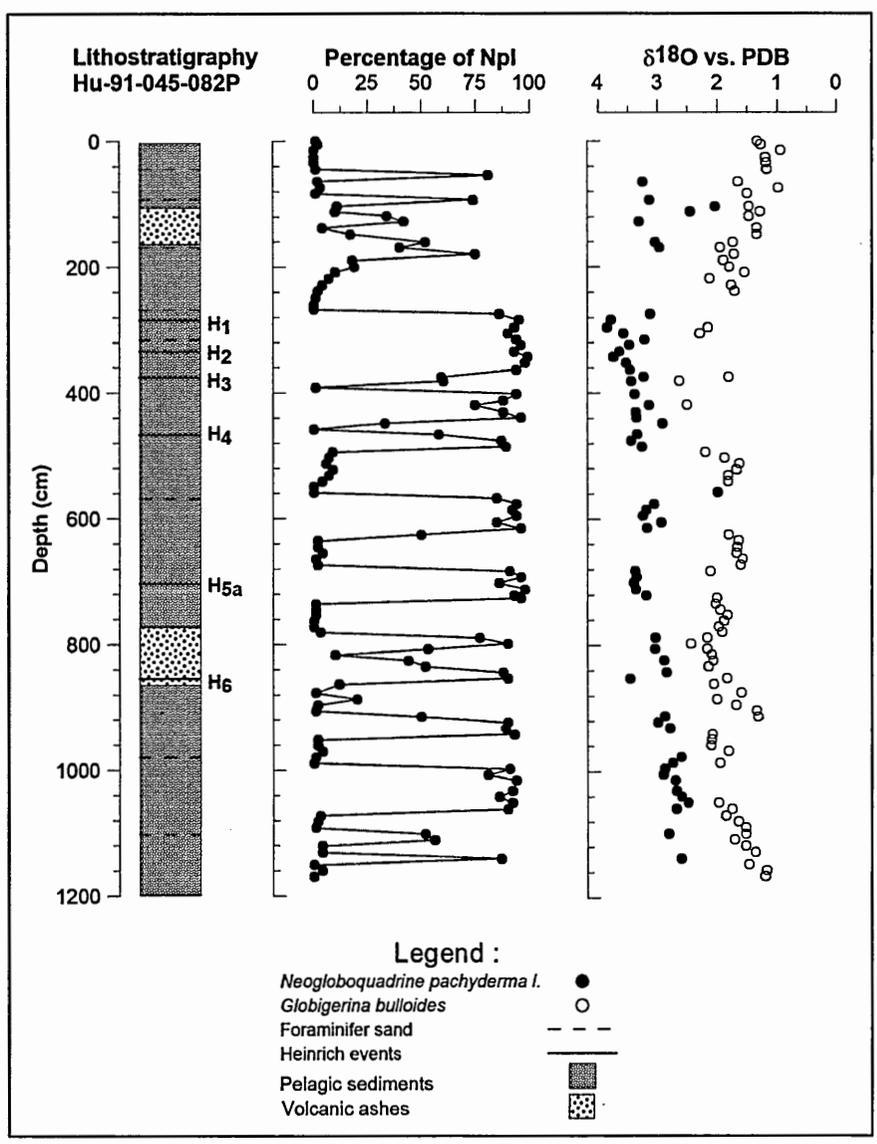


Figure 1.2: Lithostratigraphy, relative abundance of *Neogloboquadrina pachyderma l.* and $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ from *Neogloboquadrina pachyderma l.* and *Globigerina bulloides* in the Hu91-045-82P core. A more detailed description of the core is available in Daigneault (1997). A $-0,39 \pm 0,16 \text{ ‰}$ offset has been applied to the $\delta^{18}\text{O}$ data from Daigneault (1997) according to the recommendation of Hillaire-Marcel and Bilodeau (2000).

1.3.2 Isotopic measurements

Silica was dissolved using alkali fusion following Georg *et al.* (2006), except for the resin pre-cleaning steps with acid. Replicate runs of the internal standard (food grade diatomaceous earth, Diatomite Canada™) demonstrated that this procedure yields reproducible results (see Chapter II). Samples were analyzed as weak hydrochloric acid solutions on a Nu Plasma II™ multi collector-inductively coupled plasma-mass spectrometer (MC-ICP-MS), in a "medium resolution" mode, as described in Zambardi and Poitrasson (2011). All methodological aspects are found in Chapter II. Each sample was analyzed twice.

Results are reported using the usual δ -notation (eq. 1.1) following the recommendation of the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (Coplen, 2011). In eq. 1.1, $10^3 \delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS28}}$ represents the permil deviation from the National Institute of Standards and Technology (NIST) standard NBS28. The more compact notation " $\delta^{30}\text{Si}$ " will be used in the paper as an abbreviated form of " $10^3 \delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS28}}$ ". Furthermore, Si_{opal} refers to diatom Si, while $\text{Si}_{\text{diss.}}$ refers to dissolved Si. The overall analytical uncertainty, as determined on NBS28, was $\pm 0,08 \text{ ‰}$ and $\pm 0,07 \text{ ‰}$ (2 standard deviations [sd]; $n = 30$), respectively for $\delta^{30}\text{Si}$ and $\delta^{29}\text{Si}$ (see Table 1.1).

$$10^3 \delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS28}} = \left(\frac{\left(\frac{N(^{30}\text{Si})}{N(^{28}\text{Si})} \right)_{\text{SAMPLE}}}{\left(\frac{N(^{30}\text{Si})}{N(^{28}\text{Si})} \right)_{\text{NBS28}}} - 1 \right) \quad (1.1)$$

Table 1.1: Depth (cm), estimated age (kyr BP), $\delta^{30}\text{Si}$ and $\delta^{29}\text{Si}$ (± 2 sd; two duplicates per sample) measurements on diatoms in the Hu91-045-82P core.

Depth (cm)	Estimated age (kyr BP)	$\delta^{30}\text{Si}$ (2 sd)	$\delta^{29}\text{Si}$ (2 sd)
120	10,97	$1,32 \pm 0,08$	$0,59 \pm 0,07$
129	11,79	$1,77 \pm 0,08$	$0,80 \pm 0,07$
139	12,14	$1,26 \pm 0,08$	$0,57 \pm 0,07$
261	13,48	$1,83 \pm 0,08$	$0,89 \pm 0,07$
269	13,57	$1,31 \pm 0,08$	$0,57 \pm 0,07$
276	14,61	$0,60 \pm 0,08$	$0,30 \pm 0,07$
383	31,34	$0,66 \pm 0,08$	$0,27 \pm 0,07$
403	33,63	$1,62 \pm 0,08$	$0,71 \pm 0,07$
414	34,77	$1,43 \pm 0,08$	$0,62 \pm 0,07$
459	38,75	$1,48 \pm 0,08$	$0,63 \pm 0,07$
468	39,44	$1,72 \pm 0,08$	$0,78 \pm 0,07$
478	40,18	$1,48 \pm 0,08$	$0,72 \pm 0,07$
487	40,81	$1,24 \pm 0,08$	$0,53 \pm 0,07$
496	41,42	$1,34 \pm 0,08$	$0,60 \pm 0,07$
505	42,01	$1,58 \pm 0,08$	$0,77 \pm 0,07$
524	43,17	$1,09 \pm 0,08$	$0,48 \pm 0,07$
533	43,70	$1,67 \pm 0,08$	$0,73 \pm 0,07$
542	44,24	$1,20 \pm 0,08$	$0,57 \pm 0,07$
551	44,75	$1,49 \pm 0,08$	$0,69 \pm 0,07$
560	45,23	$1,84 \pm 0,08$	$0,85 \pm 0,07$

1.3.3 Age model

The core age model was updated from Daigneault (1997). It was constrained using accelerator mass spectrometry (AMS) ^{14}C measurements in Npl assemblages, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ isotope stratigraphies in both Npl and Gb, tephrostratigraphy based on the presence of the Vedde Ash (AZ I; Lohne *et al.*, 2014) and North Atlantic Ash Zone II (NAAZ II; Wastegård *et al.*, 2006) ash layers in the core and Heinrich event layers distribution downcore (see Table 1.2).

Table 1.2: Key markers for the age model of the Hu91-045-82P core in regard to depth (cm) and estimated calendar age (years BP).

A. Radiocarbon ages			
Depth (cm)	Material dated	Corrected ^{14}C ages	Calendar ages (yr BP)
274 – 276	Npl	12 170 \pm 100	13 600 \pm 230
381 – 383	Npl	28 800 \pm 270	32 300 \pm 800
B. Tephrochronology			
Depth (cm)	Key marker	Reference	Calendar ages (yr BP)
139 – 162	AZ I ash layer	Lohne <i>et al.</i> (2014)	12 065 \pm 50
781 – 800	NAAZ II ash layer	Wastegård <i>et al.</i> (2006)	55 380 \pm 1 184
C. Isotopic stratigraphy suggested			
Depth (cm)	Key marker	Reference	Calendar ages (yr BP)
284	H1	Hemming (2004)	16 800
335	H2	Hemming (2004)	24 000
374	H3	Hemming (2004)	31 000 \pm 1 000
466	H4	Hemming (2004)	38 000
700	H5a	Hemming (2004)	52 500
854	H6	Hemming (2004)	60 000 \pm 5 000

1.4 Results

Diatom abundance data from the first 250 cm of the core seems to correlate with peaks of colorless volcanic shards (Fig. 1.3; data from Daigneault, 1997), thus raising the issue of a potential impact of volcanic ash fluxes on diatom productivity and/or on diatom preservation in sediments, an issue to be discussed below. As illustrates Fig. 1.4, the two $\delta^{30}\text{Si}_{\text{opal}}$ clusters from MIS 3 and deglacial times are similar within statistical uncertainties; respectively $1,45 \pm 0,09 \text{ ‰}$ (2 sd, $n = 15$) and $1,40 \pm 0,28 \text{ ‰}$ (2 sd, $n = 5$). They are clearly distinct from the $\delta^{30}\text{Si}_{\text{opal}}$ values observed at the transition with the LGM (*sensu lato*) interval of $0,63 \pm 0,08 \text{ ‰}$ (2 sd, $n = 2$).

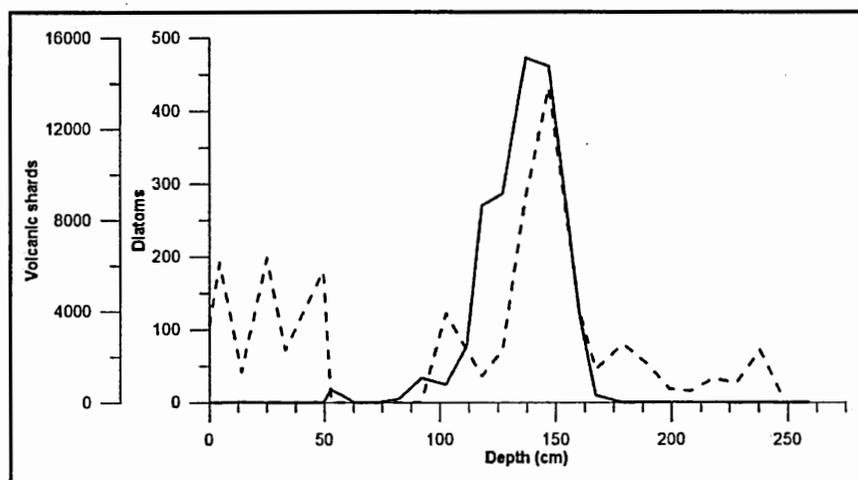


Figure 1.3: Apparent correlation between abundance of diatoms and colorless volcanic shards in the first 250 cm Hu91-045-82P core. These could either reflect an enhanced productivity or a better preservation of diatoms due to Si-buffering of sediments by Si-rich volcanic ashes (see text).

1.5 Discussion

1.5.1 The preservation vs. enhanced productivity scenarios

The possible relationship between diatom and volcanic shard abundances seems the most striking feature in this Reykjanes Ridge sedimentary sequence. To explain the correlation between the abundance of colorless volcanic shards and diatoms observed in the first 250 cm of the core (Fig. 1.3), two possibilities come to mind: algal blooms linked to enhanced Si availability due to ash spreading over the ocean surface or better preservation of diatom frustules due to Si buffering of sediment pore water by the Si-rich ash shards. The first explanation seems here unlikely since the isotopic composition of diatoms is significantly heavier than those of basaltic shards and of $\text{Si}_{\text{diss.}}$ from basalt (see Fig. 1.5) as discussed below. Furthermore, no Si-sources explored here could be linked to the observed $\delta^{30}\text{Si}_{\text{opal}}$ values in diatoms in order to infer sporadic Si-rich inputs leading to algal blooms.

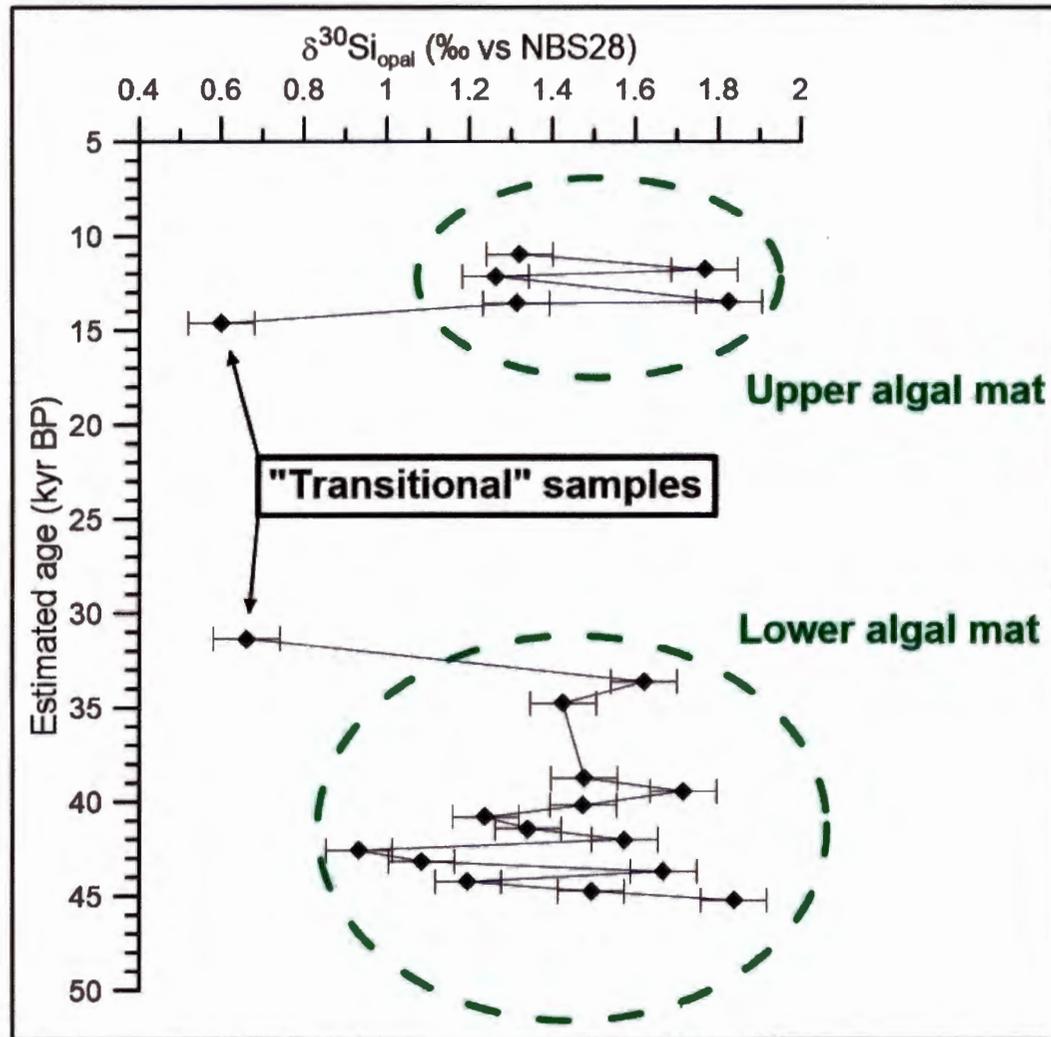


Figure 1.4: $\delta^{30}\text{Si}_{\text{opal}}$ vs. NBS28 measurements on mixed-diatoms assemblages vs. sediment age (kyr BP). Each sample was analyzed twice. The overall analytical uncertainty, as determined from replicate measurements of NBS28, was $\pm 0,08$ ‰ and $\pm 0,07$ ‰ (2 sd; $n = 30$) respectively for $\delta^{30}\text{Si}$ and $\delta^{29}\text{Si}$. The algal mat samples yielded clustered values of respectively $1,40 \pm 0,28$ ‰ (2 sd, $n = 5$) and $1,45 \pm 0,09$ ‰ (2 sd, $n = 15$) contrasting with drastically lighter values of $0,63 \pm 0,08$ ‰ (2 sd, $n = 2$) in samples at the transitions between the Last Glacial Maximum (LGM; *sensu lato*), and the over- and underlying diatom-rich layer units.

Thus, the apparent correlation between abundances of glass shards and diatoms could possibly reflect a better preservation of diatoms due to the effect of Si buffering of sediment pore water by Si-rich ash shards. This tentative inference, based on data from the study core, would require similar observations in adjacent cores and/or older sediments.

1.5.2 Potential diagenetic dissolution and its impacts

The lack of diatom frustules between the two algal mats raises some concern about the possibility of diagenetic diatom dissolution and its effect on isotopic data. Demarest *et al.* (2009) suggested a fractionation factor of $-0,55 \text{ ‰}$ between $\delta^{30}\text{Si}_{\text{opal}}$ and $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ during dissolution, leading to an enriched residual solid fraction. However, experiments by Wetzel *et al.* (2014) demonstrated that under 10 % total dissolution the final isotopic compositions of dissolved and residual solid fractions remained within the analytical uncertainty ($\pm 0,14 \text{ ‰}$ in their study). The $\sim 0,85 \text{ ‰}$ offset between the $\delta^{30}\text{Si}_{\text{opal}}$ -values of the mean algal mats and the two depleted transitional samples (see Fig. 1.4) cannot be explained by partial dissolution. This was confirmed by optical and scanning electron microscopy observations. The $\sim 0,85 \text{ ‰}$ offset between the enriched and depleted algal populations of the present study will thus be interpreted as relating to Si supply changes.

1.5.3 ^{30}Si biogenic fractionation

Samples analyzed in the present study contained three diatom genera. In order of relative abundance : *Actinocyclus*, *Coscinodiscus* and *Thalassiothrix*, but with proportions somewhat varying between samples. According to pioneering work by De La Rocha *et al.* (1997), fractionation between Si from ambient waters and

diatoms ($^{30}\mathcal{E}$) does not vary among species, is insensitive to temperature and averages $-1,1 \pm 0,4 \text{ ‰}$. More recently, Sutton *et al.* (2013) measured $^{30}\mathcal{E}$ values for nine strains of diatoms ranging from $\sim -0,54 \text{ ‰}$ to $\sim -2,09 \text{ ‰}$, but still suggested to use the $-1,1 \pm 0,4 \text{ ‰}$ value for strains with unknown specific $^{30}\mathcal{E}$, as in the present case. This $^{30}\mathcal{E}$ would lead to infer a $\sim 2,5 \text{ ‰}$ $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ value during MIS 3 and deglacial times, contrasting with a $\sim 1,7 \text{ ‰}$ $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ value at the transition with the LGM (*sensu lato*) interval. These isotope composition are those of $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ in surface waters since biomineralization by diatoms takes place in this layer.

1.5.4 Potential $\text{Si}_{\text{diss.}}$ sources

Diatoms preferentially uptake lighter isotopes. This leads to $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ in surface water being enriched in heavier isotopes and a gradient in $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ -values through the water column (De Souza *et al.*, 2012b). Brzezinski and Jones (2015) measured surface $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ values as high as $\sim 2,4 \text{ ‰}$ in the North Atlantic, in agreement with our estimate of $\sim 2,5 \text{ ‰}$ for the main algal mats. Thus, these mats would reflect inputs similar to those of modern Si-sources. However, distinct $\text{Si}_{\text{diss.}}$ sources accounting for the $\sim 1,7 \text{ ‰}$ $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ value at the transition with the LGM (*sensu lato*) interval have yet to be identified.

Potential $\text{Si}_{\text{diss.}}$ sources are : i) supplies from land erosion through direct runoff and glacier-fed Icelandic rivers, ii) hydrothermal events along the Reykjanes Ridge, iii) enhanced Icelandic ash deposition intervals and iv) incursions of Si-rich southern ocean waters in the deep North Atlantic (De La Rocha *et al.*, 2000; De Souza *et al.*, 2012b; Georg *et al.*, 2007, Parsons and Whitney, 2012). Figure 1.5 shows the average $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ values of these potential sources, as well as of algal mats and transitional layers. Worth mentioning is the fact that the oceanic $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$

data in Fig. 1.5 represent either average oceanic values or deep water values, while the algal and transitional data represent composition inherited from $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ in surface waters.

Focusing on the Si variations accompanying basalt weathering, Georg *et al.* (2007) reported on $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ composition of twenty rivers across Iceland ranging from $\sim -0,08 \text{ ‰}$ to $\sim 1,4 \text{ ‰}$ for a mean value of $0,63 \pm 0,38 \text{ ‰}$ (1 sd). Opfergelt *et al.* (2013) made a distinction between Icelandic direct runoff and glacier-fed rivers, with respective $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ values of $0,97 \pm 0,31 \text{ ‰}$ and $0,17 \pm 0,18 \text{ ‰}$. These values cannot account for the $\sim 1,7 \text{ ‰}$ $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ -value measured at the transition with the LGM (*sensu lato*) interval.

Increased hydrothermal activity could possibly lead to variations in Si supplies. Average hydrothermal $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ values range from $\sim -0,2$ to $\sim -3,1 \text{ ‰}$, and thus cannot account for the calculated $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ value of the transition layer (De La Rocha *et al.*, 2000; Shi-ying *et al.*, 2000).

A number of studies have demonstrated a link between diatom productivity and deposition of volcanic ash in aqueous environments (Bourne, 2011; Jones and Gislason, 2008; Parsons and Whitney, 2012). Here, diatom-rich layers being concomitant with colorless volcanic shard layers, a causal link should be considered. The main ash layers observed here have been identified as the AZ I and the NAAZ II, both showing a typical basaltic Si composition (Lohne *et al.*, 2014; Wastegård *et al.*, 2006). Savage *et al.* (2010) calculated a mean $\delta^{30}\text{Si}$ composition of mid-ocean ridge basalt glasses of $\sim -0,27 \text{ ‰}$. Whereas heavier isotopes are preferentially leached from minerals through dissolution kinetics, the $\sim 2 \text{ ‰}$ fractionation between basalt $\delta^{30}\text{Si}$ and the $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ estimated here ($\sim -0,27 \text{ ‰}$ and $\sim 1,7 \text{ ‰}$ respectively) would require a reaction time far exceeding the residence time of ashes in the upper water column (Pogge von Strandmann *et al.*, 2012).

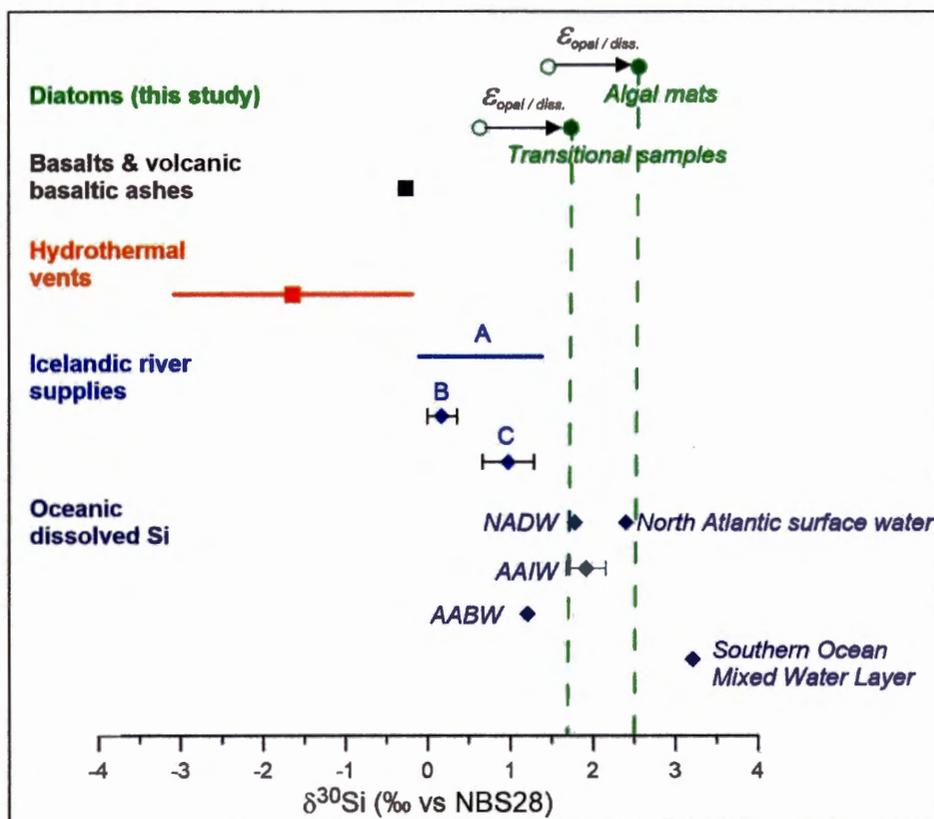


Figure 1.5: $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ values of potential Si sources vs. $\delta^{30}\text{Si}$ diatoms assemblages from this study. For diatoms : open symbols represent diatoms $\delta^{30}\text{Si}_{\text{opal}}$, while filled symbols represent diatoms $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ values. For basalts and volcanic basaltic ashes : average $\delta^{30}\text{Si}$ composition of mid-ocean ridge basalt glasses [1]. For hydrothermal vents : average value and total scatter from literature [2]. For Icelandic rivers : A) Mean value of 20 Icelandic rivers, the horizontal bar represents the minimum and maximum reported values [3]; B) Average $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ value (2 sd error bar) for Icelandic glacier-fed rivers and C) direct runoff rivers [4]. For the Ocean : North Atlantic Deep Water (NADW), Antarctic Bottom Water (AABW) and Southern Ocean Mixed Water Layer $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ values [5]; Antarctic Intermediate Water (AAIW) $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ value [6]; North Atlantic surface water $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ value [7]. [1] Savage *et al.* (2010), [2] De La Rocha *et al.* (2000); Shi-ying *et al.* (2000), [3] Georg *et al.* (2007), [4] Opfergelt *et al.* (2013), [5] De Souza *et al.* (2012b), [6] Fripiat *et al.* (2011) and [7] Brzezinski and Jones (2015).

One cannot discard influences of deep North Atlantic waters, thus leading to look deeper into the North Atlantic Deep Water (NADW) $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ composition. Work by De Souza *et al.* (2012b) suggests that the $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ distribution in the deep Atlantic ocean is controlled by the Southern Ocean, thus changes in southern inputs must be looked at. The Southern Ocean region yields the highest $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ measurements in surface water with values as high as $\sim 3,2$ ‰ in the summer mixed layer (De Souza *et al.*, 2012a). This layer is later incorporated in the Antarctic Surface Water (AASW) which contributes as much as 97 % to the Si inventory of the Antarctic Intermediate Water (AAIW) according to Fripiat *et al.* (2011). Finally, the AAIW plays a major role in the Atlantic Meridional overturning Circulation (AMOC) resulting in the production of NADW (Huang *et al.*, 2014). The North Atlantic Si signature is thus controlled by physical circulation, with Antarctic Bottom Water (AABW) flowing in from the south and NADW-precursors (AAIW and others; See Brzezinski and Jones, 2015) flowing in from the north with respective $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ values of $\sim 1,2$ ‰ and $\sim 1,7$ to $\sim 1,85$ ‰ (De Souza *et al.*, 2012b). Mixing of initially Si-rich southern waters in the northern North Atlantic waters result in a lesser Si concentration in the insuing NADW.

Nevertheless, the heavier Si-isotope composition of NADW might explain the $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ inferred from the main algal mats when taking into account the $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ gradient due to biomineralization by diatoms. This hypothesis is supported by surface $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ measurements (Brzezinski and Jones, 2015). Still, the NADW cannot account for the lower values measured in the sediments at the transition with the LGM (*sensu lato*). Thus, since none of the above Si-sources may account for the transitional layers depleted values, changes in paleoceanographic regime must be investigated.

1.5.5 Paleooceanographic implications

Following the hypothesis that the present $\delta^{30}\text{Si}_{\text{opal}}$ values are dependent on inputs from the southern ocean, the lower value in the transitional samples should be explained through variations in this input. Huang *et al.* (2014) used neodymium isotopes on unclean foraminifera to reconstruct bottom water neodymium isotopic composition and infer the strength of the AAIW during the last 25 kyr BP. Their records revealed a similar trend in AAIW during glacial and interglacial periods, with an important decrease during North Atlantic deglacial cold episodes (i.e. Heinrich Stadial 1 and Younger Dryas). The AAIW being a precursor to the NADW, a decrease in AAIW would lead to a reduced NADW. Modern Southern Ocean end members in term of Si-isotope are AABW ($\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}} \sim 1,2 \text{ ‰}$; De Souza *et al.*, 2012b) and AAIW ($\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}} 1,91 \pm 0,24 \text{ ‰}$; Fripiat *et al.*, 2011). Comparison with published oceanic $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ depth profiles (Brzezinski and Jones, 2015; De Souza *et al.*, 2012b) indicates that areas where deep water mass $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ averages $\sim 1,2 \text{ ‰}$, surface water mass averages $\sim 1,7 \text{ ‰}$. Thus, the $\sim 0,85 \text{ ‰}$ $\delta^{30}\text{Si}_{\text{opal}}$ offset observed between the main algal mats and the transitional layers (i.e. $\sim 2,5 \text{ ‰}$ and $\sim 1,7 \text{ ‰}$ for $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$) might be explained through a relative increase in AAWB vs. AAIW during those time periods.

1.6 Conclusion

In this study, we presented ^{30}Si isotope measurements from diatoms in diatom-rich layers of a sediment core raised from the southern Reykjanes area. We identified two algal populations, one enriched and one depleted, and demonstrated that the offset between them reflected a change in Si nutrient source. We then used the relation between diatom opal and dissolved Si to identify the Si source as Southern Ocean water input during the high diatom productivity intervals. The Si signature

of the diatoms from the transitional layers could be explained by a concomitant reduction of the AAIW with a relative increase of Si from the AABW leading to a lighter isotopic signature of Si in North Atlantic waters. Finally, since no source could be identified in order to explain sporadic algal blooms, our tentative conclusion for the presence of diatom-rich layers is that the ashes played a role as Si buffer in the sediment pore water leading to a better preservation of diatom frustules in the ash-rich layers.

Acknowledgments

We would like to thank Oscar E. Romero from the Center for Marine Environmental Sciences (University of Bremen, Germany) for his help in identifying the diatoms genera in our samples. In the laboratory, help from André Poirier, Jenny Maccali and Maryse Henry was instrumental in the success of this study. This work has been supported through NSERC-Canada Discovery and FRQNT-Réseau traceurs France-Québec grants to Claude Hillaire-Marcel. Feedback from Claude Hillaire-Marcel considerably improved an earlier version of this paper.

CHAPITRE II

PROTOCOLE ANALYTIQUE DÉTAILLÉ

Dans le cadre de ce mémoire, des techniques analytiques pré-existantes (Georg *et al.*, 2006; Morley *et al.*, 2004; Xiong *et al.*, 2012; Zambardi et Poitrasson, 2011) ont été optimisées pour l'analyse de sédiments marins provenant de l'Atlantique Nord. Le protocole de séparation des diatomées est inspiré des travaux de Morley *et al.* (2004) et Xiong *et al.* (2012), avec des modifications importantes inspirées du protocole de nettoyage des sédiments pour analyses palynologiques utilisé au Géotop-UQAM. Le protocole de fusion alcaline de Georg *et al.* (2006) a été repris tel quel, mis à part le nettoyage des colonnes par des acides. Cette étape s'est avérée ne pas influencer les résultats obtenus (voir la discussion ci-dessous) et a donc été omise. Finalement, les analyses spectrométriques ont été effectuées telles que décrit dans Zambardi et Poitrasson (2011).

2.1 Protocole de séparation physique des diatomées

1. Observation du sédiment au microscope afin de déterminer la taille des tamis à utiliser pour conserver la totalité des diatomées (ex : $\sim 15 \mu\text{m}$ et $250 \mu\text{m}$).
2. Tamisage de l'échantillon aux tailles déterminées à l'étape 1.
3. Oxydation de la matière organique à l'aide de H_2O_2 10 % g/g et dissolution des carbonates à l'aide de HCl 10 % g/g; voir tableau 2.1.

4. Sédimentation différentielle par centrifugation à 1500 tours/minute durant 4 minutes. Prélèvement de la partie supérieure à l'aide d'une pipette. Répéter deux fois.
5. Séparation à l'aide de 5 ml d'une liqueur dense calibrée à 2.2 g par cc. L'échantillon est centrifugé durant 20 minutes à 2500 tours/minute. Récupération du surnageant composé de diatomées. Répéter deux à trois fois.
6. Tamisage de l'échantillon avec le tamis de taille inférieure, pour retirer toute traces de liqueur dense.

Tableau 2.1: Protocole de décarbonatation et d'oxydation de la matière organique

Réactif	Volume	Temps
H ₂ O ₂ 10%	15 ml	15 min, chauffé
HCl 10%	15 ml	15 min, chauffé
H ₂ O ₂ 10%	15 ml	15 min, chauffé
HCl 10%	15 ml	15 min, chauffé
H ₂ O ₂ 10%	15 ml	15 min, chauffé
HCl 10%	15 ml	15 min, chauffé

À effectuer entre chaque étape

Centrifugation de 10 minutes à 3000 tours/min, puis rejet du surnageant

2.1.1. Photos au microscope des résultats de séparation

Des photos au microscope à lumière transmise et au microscope électronique à balayage (MEB) ont été prises à chaque étape du nettoyage (Fig. 2.1). On peut observer l'absence de minéraux carbonatés et de matière organique non-réfractaire suite aux traitements chimiques (Fig. 2.1 C). La séparation différentielle (Fig. 2.1 D) permet de séparer les diatomées et les grains minéraux siliceux. Finalement, on peut observer les diatomées purifiées et contenant moins de 2 % de contaminants (estimation de surface) suite à la séparation par liqueur dense (Fig. 2.1 E, MEB; Fig. 2.1 F, microscope à lumière transmise).

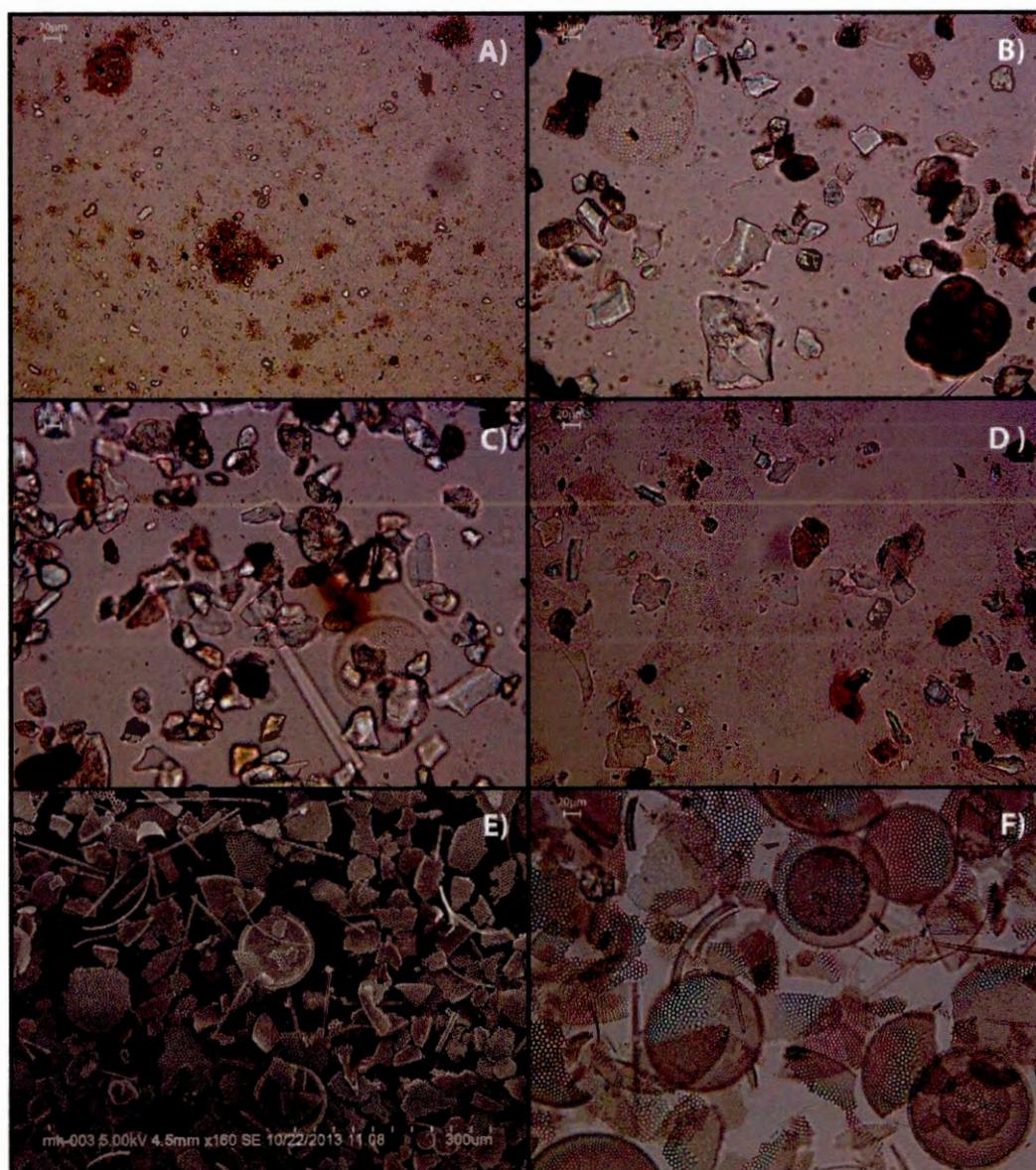


Figure 2.1: Photos au microscope à lumière transmise. **A)** Sédiment brut (200x); **B)** Post tamisage (200x); **C)** Après traitements chimiques (200x); **D)** Après sédimentation différentielle (200x); **E)** Diatomées isolées (MEB); **F)** Diatomées isolées (200x).

Tableau 2.2: Protocole de fusion alcaline

1.	Mélanger environ 10 mg d'échantillon et 200 mg de NaOH dans le creuset et mettre le couvercle.
2.	Mettre au four à 720°C pour 10 minutes.
3.	Retirer du four et rincer l'extérieur du creuset à l'eau désionisée (Milli-Q).
4.	Déposer le creuset dans un contenant Savilex™ de 120 ml et ajouter 50 ml d'eau Milli-Q.
5.	Mettre au bain à ultrasons pour 20 minutes.
6.	Laisser reposer pour environ 8h (la nuit).
7.	Mettre l'échantillon au bain à ultrasons pour 20 minutes, laisser reposer 5 minutes, puis remettre aux ultrasons pour 20 minutes.
8.	Transvaser le contenu liquide dans un contenant Nalgène™ de 100 ml.
9.	Ajouter 50 ml d'eau Milli-Q au contenant Savilex™.
10.	Mettre au bain à ultrasons pour 20 minutes.
11.	Transvaser ce 50 ml d'eau Milli-Q au contenant Nalgène™.

2.2 Mise en solution de la silice

La fusion alcaline permet la mise en solution de la silice par une réaction à haute température entre les silicates et un flux alcalin (eq. 2.1). L'hydroxyde de sodium a été choisi pour sa neutralisation en NaCl lorsque mélangé avec du HCl et les fusions ont été effectuées dans des creusets d'argent puisque celui-ci est résistant au NaOH, bien qu'un peu d'argent passe inévitablement en solution à chaque utilisation. Le protocole de fusion alcaline est présenté au tableau 2.2.



Suite à la fusion, un millilitre de HCl 6N est ajouté au 100 ml dans le contenant Nalgène™ afin d'abaisser le pH vers une valeur de 2 selon les équations 2.2 et 2.3. Le diagramme de phase du silicium est présenté à la figure 2.2.

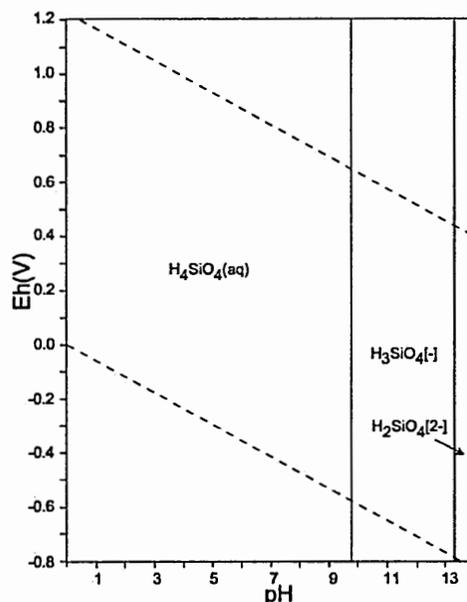
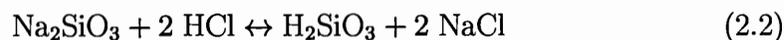


Figure 2.2: Diagramme Pourbaix du Silicium démontrant sa nature neutre ou anionique (tiré de Takeno (2005))



et



En milieu aqueux, la silice étant sous forme neutre (H_4SiO_4) ou anionique (H_3SiO_4^-), une chromatographie à l'aide d'une résine d'échange cationique (1,8 ml de résine AG 50W-X8) permet de retenir les cations contaminants tout en laissant passer le silicium (Zambardi et Poitrasson, 2011). Comme mentionné au chapitre I, le protocole de nettoyage des colonnes présenté par Georg *et al.* (2006) à été modifié (tableau 2.3). Deux aliquots de l'échantillon interne (Terre diatomée de grade alimentaire; diatomite canada™) ont été analysés. Ils ont été traités en même temps, suivant le même protocole, à l'exception du nettoyage des colonnes par

Tableau 2.3: Protocole de chromatographie modifié

Étape	Solution	Volume
Rinçage	Eau Milli-Q	6 ml
Chargement de l'échantillon	Échantillon acidifié	2 ml
Élution	Eau Milli-Q	2 ml

Dilution à 6ppm par ajout d'eau Milli-Q

des acides. L'aliquot "acide" a suivi le protocole tel que décrit dans Georg *et al.* (2006), tandis que l'aliquot "eau" a été chargé après un rinçage de la colonne avec 6 ml d'eau Milli-Q. Les mesures isotopiques de ces aliquots sont à l'intérieur des marges d'erreur (Tableau 2.4). Nous avons donc conclu que, pour le type d'analyse effectuée dans le cadre de ce mémoire, le protocole simplifié est suffisant afin d'éviter la contamination.

Tableau 2.4: $\delta^{30}\text{Si}$ de deux aliquots suivant différents protocoles de nettoyage (‰ vs. NBS28)

Échantillon	$\delta^{29}\text{Si}_{\text{NBS28}}$ (2 sd)	$\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS28}}$ (2 sd)
Aliquot "acide"	0,56 ± 0,10	1,04 ± 0,13
Aliquot "eau"	0,51 ± 0,05	0,90 ± 0,04

2.3 Spectrométrie de masse à haute résolution

Les analyses spectrométriques ont été effectuées dans les laboratoires du Géotop en se basant sur les travaux de Zambardi et Poitrasson (2011). Les échantillons de silice dissoute ont été analysés à haute résolution sur un NuPlasma II™ (type MC-ICP-MS) en mode plasma sec.

L'échantillon est d'abord aspiré dans le désolvateur (ESI Apex et Spiro™) et est vaporisé dans une chambre cyclonique chauffée à 120°C dans laquelle circule un flux d'argon. Il passe ensuite dans un condensateur Peltier maintenu à 5°C où l'excédent de solvant est piégé. L'échantillon, sous forme d'aérosol sec et contenant

plus de 90 % de l'échantillon à analyser, traverse la membrane de désolvatation chauffée du Spiro™ pour retirer les dernières traces de solvant avant de pénétrer dans la source du spectromètre de masse.

La source produit un plasma d'argon brulant à $\sim 8000^\circ\text{C}$ ionisant les éléments chimiques en leur arrachant un électron. Les ions sont alors accélérés par une différence de potentiel de 6000 V. Ceux-ci traversent d'abord un filtre électrostatique qui élimine les ions dont l'énergie diffère trop de celle prévue (soit 6000 eV ; le plasma produisant un faisceau d'énergie dispersée. Le filtre bloque aussi les particules, les ions neutres et les photons, améliorant ainsi la stabilité du signal). Les ions transmis par le filtre sont alors déviés à travers le champ magnétique de l'aimant en fonction de leurs moment cinétique ($\rho = \text{masse} \cdot \text{vitesse}$) selon l'équation 2.4 ; un momentum élevé entraînant une moins grande déviation qu'un faible momentum.

$$r = \frac{\rho}{qB}$$

Où : r = rayon de courbure

ρ = moment cinétique (2.4)

q = charge de la particule

B = intensité du champ magnétique

Finalement, les ions viennent percuter les collecteurs (i.e. des cages de Faraday) produisant de faibles courants électriques de l'ordre de 10^{-11} A. Ces courants sont convertis en potentiel électrique par leur passage dans une forte résistance (10^{-11} ohms) selon la loi de Ohm (eq. 2.5). On mesure la différence de potentiel produite par le courant aux bornes de cette résistance. Ces voltages permettent de déduire

la proportion relative des différents isotopes de silicium dans l'échantillon.

$$R = \frac{V}{I}$$

$$\text{Où : } R = \text{Résistance (ohms)} \quad (2.5)$$

$$V = \text{Voltage (volts)}$$

$$I = \text{Courant (ampères)}$$

Les trois isotopes stables du silicium présentent des interférences isobariques, plus particulièrement les masses 28 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ et $^{14}\text{N}_2$) et 30 ($^{14}\text{N}^{16}\text{O}$) qui exigent des analyses à haute résolution. La résolution représente la capacité à distinguer deux pics dont les ratios masse/charge (Δm) sont légèrement différents dans un spectre de masse ; une résolution plus élevée représentant une meilleur séparation des pics. Les résolutions théorique et pratique ont été mesurées tel que défini par Weyer et Schwieters (2003). La résolution théorique consiste en la valeur obtenue en divisant la masse à analyser par les différences de masse entre l'ion à mesurer et l'ion interférant (eq. 2.6). Elle représente la résolution minimale à atteindre pour analyser les isotopes ciblés. La résolution pratique est obtenue en divisant une masse donnée par la mesure de la distance en Dalton entre 5 % et 95 % de l'intensité maximale de son signal (eq. 2.7).

$$R_{\text{théorique}} = \frac{m}{\Delta m} = \frac{30}{0.02422} = 1238$$

$$\text{Où : } m = M_{30\text{Si}} \quad (2.6)$$

$$\Delta m = M_{^{14}\text{N}^{16}\text{O}} - M_{30\text{Si}}$$

$$R_{pratique} = \frac{m}{\Delta m} = \frac{30}{0.006} = 5000$$

$$\text{Où : } m = M_{30Si} \quad (2.7)$$

$$\Delta m = M_{95\%} - M_{5\%}$$

Trois séries de fentes ajustables (au niveau de la source, des alphas et des collecteurs; Fig. 2.3) permettent d'effectuer la haute résolution. Pour nos travaux, seules les deux premières séries de fentes ont été utilisées. Ces fentes viennent réduire la taille du faisceau, causant un pic plus carré, aux côtés abrupts. La figure 2.4 présente une analyse de HNO_3 contenant des traces de Si où il est possible de bien voir les zones d'interférences.

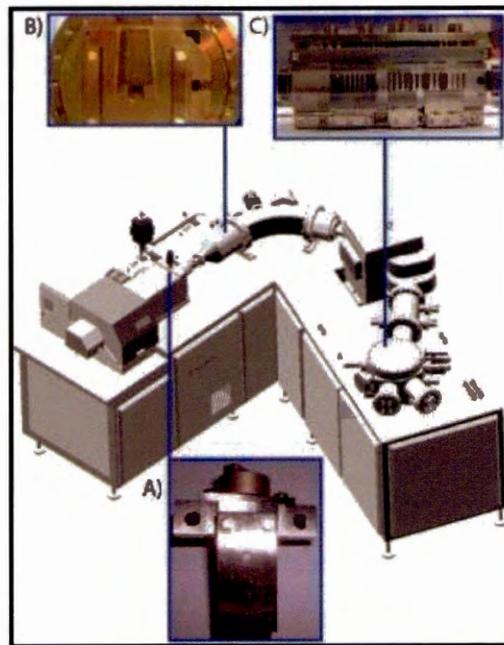


Figure 2.3: Schéma de la position des fentes de haute résolution sur un spectromètre Nu Plasma II™. **A)** fente de la source (0,3 mm, 0,05 mm et 0,03 mm), **B)** fente des alpha (ajustement continue 0 – 7 mm) et **C)** masque de fente de collecteur.

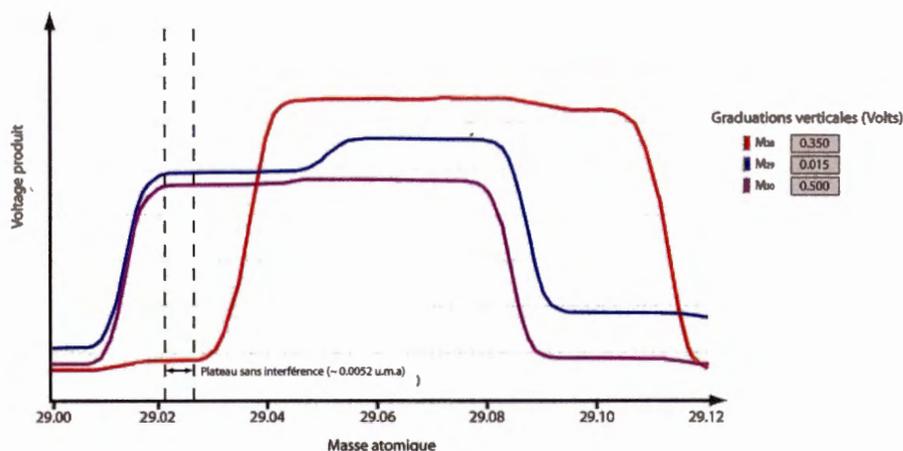


Figure 2.4: Emplacement de la zone d'analyse libre d'interférence. Le graphique présente une analyse de HNO_3 pour l'identification de la zone plateau libre d'interférences

Les échantillons (~ 6 ppm Si) ont été analysés par encadrement de mesures d'étalons pour corriger le biais de masse instrumental et une éventuelle dérive. Le biais de masse instrumental est causé par la combinaison de la loi de coulomb (eq. 2.8) et de la seconde loi du mouvement de Newton (eq. 2.9). Suite à l'ionisation des éléments dans le plasma, ceux-ci possédant une charge identique, ils se repoussent d'une force égale. Or, les isotopes légers subissent une plus grande accélération que les isotopes lourds sous une même force. Le faisceau d'ion aura donc tendance à être composé préférentiellement d'isotopes lourds en son centre et d'isotopes légers en périphérie. Cet agencement des isotopes aura tendance à entraîner une meilleure transmission des éléments lourds. La dérive instrumentale provient de la stabilisation de l'appareil en cours d'utilisation. Comme il s'agit d'une dérive lente des mesures, l'alternance entre des mesures d'échantillon et d'étalon de composition connu permet de corriger cette dérive.

$$F = k \left(\frac{qq'}{r^2} \right)$$

Où : F = Force entre les deux particules

k = constante dépendant des unités choisies (2.8)

q = charge de la particule 1

q' = charge de la particule 2

r = distance entre les particules

$$F = ma$$

Où : F = Force exercée sur un objet (2.9)

m = masse de l'objet

a = accélération du centre d'inertie de l'objet

La méthode a été calibrée à l'aide de deux étalons internationaux : NBS28 de l'Institut National des Standards et Technologie (NIST), et IRMM17 de l'Institut des Matériaux et Mesures de Références (IRMM). Un étalon interne a également été calibré à partir de Terre Diatomée (T.D.) de grade alimentaire (Diatomite Canada™) et composée de diatomées cultivées en laboratoire. Celle-ci est utilisée comme agent desséchant et antiagglomérant dans l'industrie agroalimentaire ; son analyse chimique (fournie par le manufacturier) est présentée en annexe A. Finalement, une série de procédures complètes à vide (i.e. sans échantillons, nommés blancs) a été analysée pour quantifier le niveau de contamination éventuelle de la technique. Le tableau 2.5 présente un comparatif des valeurs des standards internationaux, tandis que le tableau 2.6 présente la reproductibilité des rapports isotopiques lors d'analyses prolongées d'un standard par rapport à lui-même.

Tableau 2.5: Tableau comparatif des standards internationaux (erreur à 2 sd)

Standard	Référence	$\delta^{29}\text{Si}_{\text{NBS28}}$	$\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS28}}$
NBS28	Cette étude	$-0,01 \pm 0,03$	$-0,02 \pm 0,06$
	Reynolds <i>et al.</i> (2007)	$-0,06 \pm 0,09$	$-0,37 \pm 0,07$
	Ding <i>et al.</i> (2005)	$0 \pm -$	$0 \pm -$
IRMM17	Cette étude	$-0,74 \pm 0,06$	$-1,43 \pm 0,08$
	Zambardi et Poitrasson (2011)	$-0,72 \pm 0,10$	$-1,43 \pm 0,12$
	Reynolds <i>et al.</i> (2007)	$-0,63 \pm 0,20$	$-1,28 \pm 0,36$
	Ding <i>et al.</i> (2005)	$-0,72 \pm 0,03$	$-1,33 \pm 0,03$
Terre Diatomée	Cette étude	$-0,63 \pm 0,05$	$-1,25 \pm 0,05$

Tableau 2.6: Reproductibilité des analyses

Standard	Réplicats (n)	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{30}\text{Si}$
NBS28	30	$-0,01 \pm 0,03$	$-0,02 \pm 0,06$
Terre diatomée	20	$-0,02 \pm 0,06$	$-0,02 \pm 0,08$

L'analyse des blancs n'a pas permis de distinguer un signal du bruit de fonds, suggérant que notre protocole n'ajoute pas de Si de manière significative aux échantillons. Les valeurs obtenues pour les étalons internationaux concordent avec la littérature et l'erreur sur les mesures de reproductibilité n'est pas assez importante pour entraîner un biais analytique. Nous pouvons donc affirmer que cette méthode permet l'analyse des isotopes de la silice biogénique sans entraîner de biais ou de contamination.

CONCLUSION

Dans le cadre de cette étude, nous avons d'abord présenté un protocole de séparation des diatomées basé sur les travaux de Xiong *et al.* (2012) et Morley *et al.* (2004), ayant été optimisé pour des sédiments provenant de l'Atlantique Nord. Ce protocole a permis d'obtenir des échantillons de diatomées purifiés contenant moins de 2 % de contaminants (estimation de surface) pour les 20 niveaux traités. Par la suite, un protocole basé sur Georg *et al.* (2006) a permis la mise en solution et l'isolation du silicium provenant de la silice biogénique des diatomées. Finalement, des analyses spectrométriques à haute résolution ont été effectuées sur des assemblages mixtes de diatomées. Ces analyses isotopiques ont donné des nuages de valeurs en $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS28}}$ de $1,40 \pm 0,28 \text{ ‰}$ (2 sd, $n = 5$) et $1,45 \pm 0,09 \text{ ‰}$ (2 sd, $n = 15$) respectivement pour les échantillons datant du stade isotopique 3 et de la déglaciation tardive, contrastant avec des valeurs drastiquement plus légères de $0,63 \pm 0,08 \text{ ‰}$ (2 sd, $n = 2$) dans les échantillons à la transition entre le dernier maximum glaciaire (*sensu lato*) et les unités sur- et sous-jacentes riches en diatomées. À partir du $^{30}\mathcal{E}$ de $-1,1 \text{ ‰}$ déterminé par De La Rocha *et al.* (1997), des valeurs en $\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ ont pu être calculées : $\sim 2,5 \text{ ‰}$ pour les deux nuages de valeurs principaux et $\sim 1,7 \text{ ‰}$ pour les échantillons à la transition avec le dernier maximum glaciaire (*sensu lato*). Tandis que les deux nuages de valeurs principaux sont compatibles avec un apport en Si Nord Atlantique ($\sim 2,5 \text{ ‰}$; Brzezinski et Jones, 2015), les valeurs à la transition avec le dernier maximum glaciaire pourraient refléter un affaiblissement de l'apport des eaux intermédiaires Antarctique ($\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ $1,91 \pm 0,24 \text{ ‰}$; Fripiat *et al.*, 2011) et donc une augmentation relative de l'apport des eaux Antarctiques profondes ($\delta^{30}\text{Si}_{\text{diss.}}$ $\sim 1,2 \text{ ‰}$; De Souza *et al.*,

2012b) durant cette période.

Les compositions isotopiques rapportées dans la littérature pour les basaltes, les sols Islandais et les principales masses d'eau océaniques ont mené à rejeter tout apport significatif de Si par ces sources. La corrélation apparente entre les abondances de diatomées et de fragments volcaniques pourrait donc simplement refléter une meilleure conservation des diatomées dans ces niveaux en raison d'un effet tampon en Si dans les eaux interstitielles par des cendres riches en silicium.

Au niveau analytique, des tests ont été effectués sur le protocole de fusion alcaline décrit dans Georg *et al.* (2006). Ces tests ont démontré que pour le type d'analyse présentée dans ce mémoire, le nettoyage des colonnes d'échanges cationiques à l'aide d'acide n'est pas nécessaire. Un rinçage avec 6 ml d'eau Milli-Q précédant le chargement de l'échantillon est suffisant afin d'éviter une contamination mesurable.

Les travaux de Sutton *et al.* (2013) ont démontré que le facteur de fractionnement chez les diatomées est variable en fonction du genre. Les travaux analytiques aillant été effectués avant la parution de cet article, les diatomées ont été analysés en assemblages mixtes. Bien que les principaux genres de diatomées présents dans cette carotte aient été identifiés (*Coscinodiscus*, *Actinocyclus* et *Thalassiothrix*), leur abondance respective dans chacun des sous-échantillons est inconnue. Par contre, la précision obtenue sur les nuages de compositions isotopiques suggère que la variation isotopique entre ces genres est inférieure à la marge d'erreur de nos mesures.

ANNEXE A

ANALYSE CHIMIQUE DE LA TERRE DIATOMÉE



Technical Data

FOSSIL SHELL FLOUR
ANTI-CAKING AGENT
(FOOD GRADE)

Typical Physical and Optical Product Properties:

Property	Value
Median Particle Size, microns	10
32.5-mesh Screen Residue, %	2.0
Refractive Index	1.43
Oil Absorption, Spatula Rub-Out Method, %	120
Brightness (Green Filter)	85
Loose Weight, lbs./cu. Ft. (gm/liter)	12.0(192)
Specific Gravity	2.2
Surface Area, m ² /gm	35.7
Median Pore Diameter, microns	1.2

Typical Chemical Analysis, weight %:

Moisture (as shipped)	3.0
SiO ₂	89.0
Al ₂ O ₃	4.0
Na ₂ O	1.2
Fe ₂ O ₃	1.7
CaO	1.4
MgO	0.6
K ₂ O	0.5
Crystalline Silica	<0.5
pH	8.0

The physical or chemical properties of Celite products represent typical, Average values obtained in accordance with generally accepted test Methods and are subject to normal manufacturing variations. They are supplied as a technical service and are subject to change without notice. Technical data shown above are considered accurate and reliable, however, no guarantee is given nor intended. For important Health & Safety Information, please refer to MSDS, A World Minerals Company.

07/29/02

ANNEXE B

MODÈLE D'ÂGE

Le modèle d'âge de la carotte a été mis à jour depuis celui présenté dans Daigneault (1997). Il a été établi sur la base de dates AMS C^{14} de Npl, d'une stratigraphie isotopique $\delta^{13}C_{PDB}$ et $\delta^{18}O_{PDB}$ développée à partir de Npl et de Gb, d'une téphrostratigraphie basée sur les niveaux de cendre AZ I (Lohne *et al.*, 2014) et NAAZ II (Wastegård *et al.*, 2006); nommés *Vedde ash layers* dans Daigneault (1997)), ainsi que sur la distribution d'événements d'Heinrich.

Le tableau B.1 présente les âges AMS C^{14} recalibrés à l'aide de la version 7.0 du programme Calib 14. Un décalage de $-0,39 \pm 0,16$ ‰ doit être assigné aux données $\delta^{18}O$ de Npl de la stratigraphie isotopique (Fig. B.2; tirée tel quel de Daigneault (1997)) tel que recommandé par Hillaire-Marcel et Bilodeau (2000). Cette correction provient du fait que la fraction $> 125 \mu m$ n'a pas été traitée par Daigneault (1997). Les âges des niveaux de cendre AZ I et NAAZ II identifiés dans la téphrostratigraphie (Fig. B.1) ont été mis à jour à partir des données publiées dans Lohne *et al.* (2014) et Wastegård *et al.* (2006) respectivement. Les événements d'Heinrich ont été distribués de manière différente que dans Daigneault (1997) : la figure B.3 présente les données de Daigneault (1997), tandis que le tableau 1.2, Chapitre I, présente notre distribution. Les âges des événements d'Heinrich ont été mis à jour selon les données publiées dans Hemming (2004).

Tableau B.1: Datations radiocarbone de Npl¹

Profondeur (cm)	Matériel daté	Age ¹⁴ C corrigé	Age calendaire
274 – 276	Npl	12 170 ± 100	13 627 ± 230
381 – 383	Npl	28 800 ± 270	32 319 ± 800

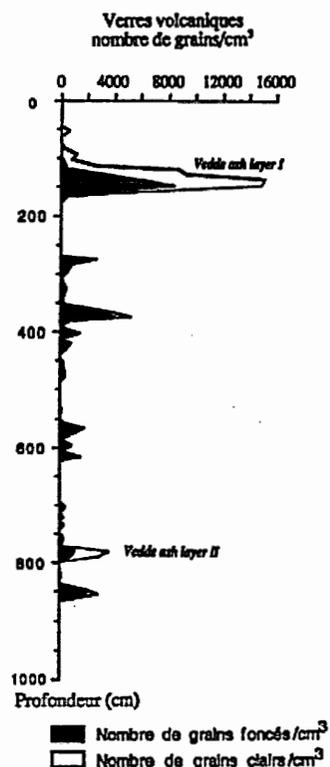


Figure B.1: Tephrostratigraphie de la carotte Hu91-045-82P. Les niveaux *Vedde ash layer I* et *II* font référence aux niveaux de cendre AZ I (Lohne *et al.*, 2014) et NAAZ II (Wastegård *et al.*, 2006). Tiré de Daigneault (1997).

1. Les âges AMS ¹⁴C ont été normalisés pour un $\delta^{13}\text{C}$ de -25 ‰ et rajeunis de 400 ans pour compenser l'âge apparent des eaux de surface de l'Atlantique Nord (Daigneault, 1997). Les âges calendaires ont été calculés à partir du programme Calib 14 V7.0.

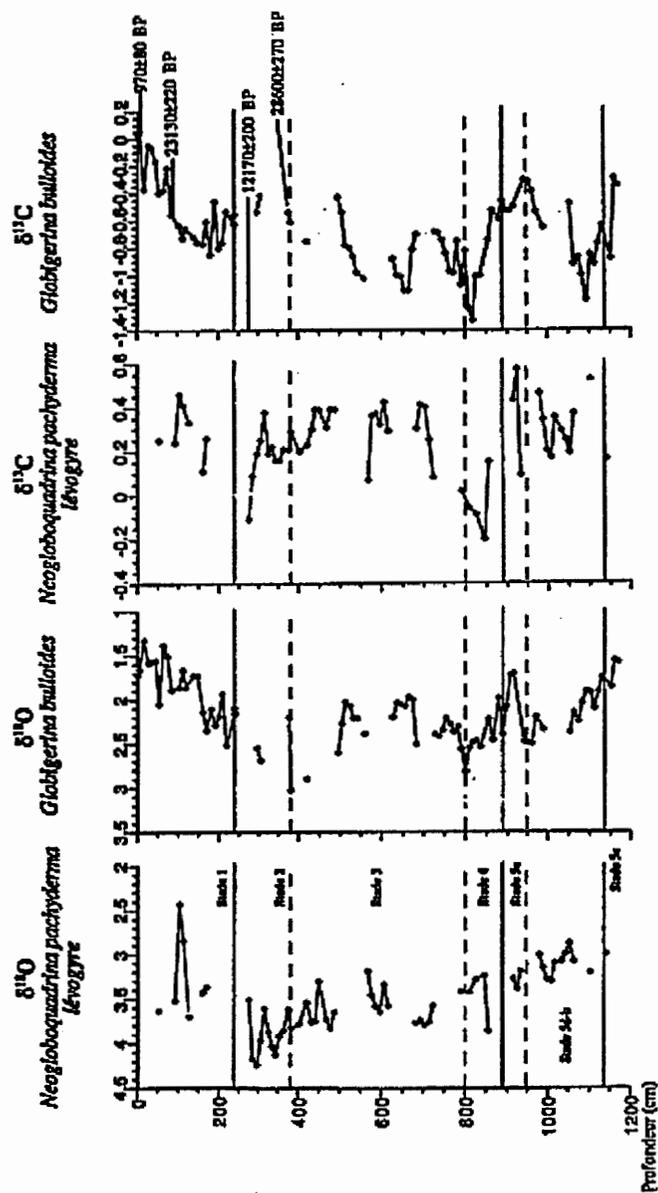


Figure B.2: Stratigraphie isotopique de la carotte Hu91-045-82P. Elle est basée sur les compositions isotopiques ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$) de Npl et Gb. Les traits discontinus représentent les transitions incertaines. Un décalage de $-0,39 \pm 0,16 \text{ ‰}$ doit être assigné aux données $\delta^{18}\text{O}$ de Npl (Hillaire-Marcel et Bilodeau, 2000). Tiré de Daigneault (1997).

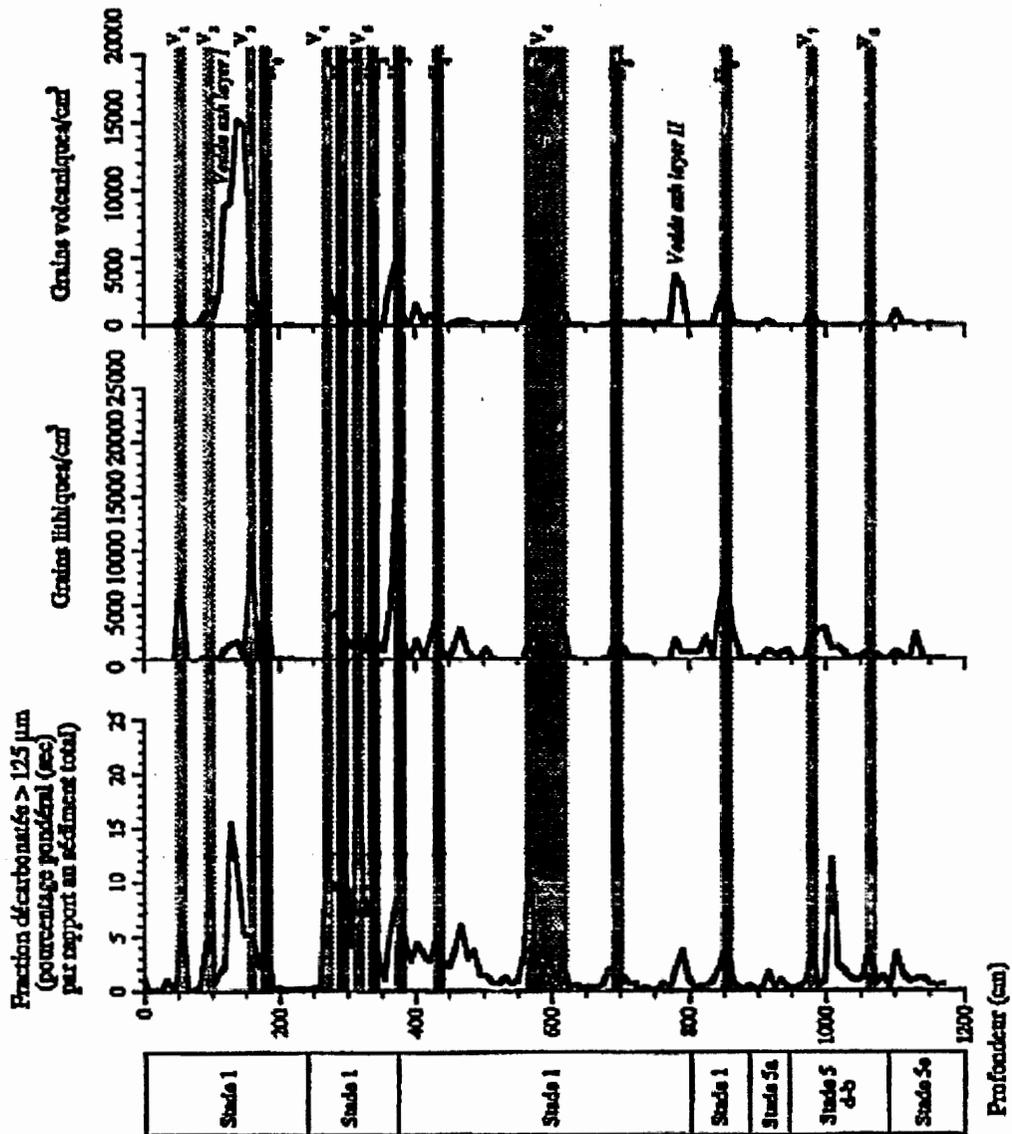


Figure B.3: Nature de la fraction décarbonatée supérieure à $125 \mu\text{m}$ dans la carotte Hu91-045-82P. Les niveaux *Vedde ash layer* I et II font référence aux niveaux de cendre AZ I (Lohne *et al.*, 2014) et NAAZ II (Wastegård *et al.*, 2006). Les événements d'Heinrich sont identifiés par un H, tandis que les événements de vélage sont identifiés par un V. Tiré de Daigneault (1997).

ANNEXE C

RÉSULTATS DES ANALYSES SPECTROMÉTRIQUES

Profondeur (cm)	Age estimé (ka BP)	$\delta^{30}\text{Si}$ (2 sd)	$\delta^{29}\text{Si}$ (2 sd)
120	10,97	1,32 ± 0,08	0,59 ± 0,07
129	11,79	1,77 ± 0,08	0,80 ± 0,07
139	12,14	1,26 ± 0,08	0,57 ± 0,07
261	13,48	1,83 ± 0,08	0,89 ± 0,07
269	13,57	1,31 ± 0,08	0,57 ± 0,07
276	14,61	0,60 ± 0,08	0,30 ± 0,07
383	31,34	0,66 ± 0,08	0,27 ± 0,07
403	33,63	1,62 ± 0,08	0,71 ± 0,07
414	34,77	1,43 ± 0,08	0,62 ± 0,07
459	38,75	1,48 ± 0,08	0,63 ± 0,07
468	39,44	1,72 ± 0,08	0,78 ± 0,07
478	40,18	1,48 ± 0,08	0,72 ± 0,07
487	40,81	1,24 ± 0,08	0,53 ± 0,07
496	41,42	1,34 ± 0,08	0,60 ± 0,07
505	42,01	1,58 ± 0,08	0,77 ± 0,07
524	43,17	1,09 ± 0,08	0,48 ± 0,07
533	43,70	1,67 ± 0,08	0,73 ± 0,07
542	44,24	1,20 ± 0,08	0,57 ± 0,07
551	44,75	1,49 ± 0,08	0,69 ± 0,07
560	45,23	1,84 ± 0,08	0,85 ± 0,07

RÉFÉRENCES

- Bourne, H. (2011). *Linkages between Climate Change, Volcanism, and Diatom Productivity over the Past 13,000 Years in Swiftcurrent Lake, Glacier National Park, Montana*. (Thesis). Wesleyan University.
- Brzezinski, M. A. et Jones, J. L. (2015). Coupling of the distribution of silicon isotopes to the meridional overturning circulation of the north atlantic ocean. *Deep-Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*. Article in Press.
- Coplen, T. B. (2011). Guidelines and recommended terms for expression of stable-isotope-ratio and gas-ratio measurement results. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 25(17), 2538–2560.
- Daigneault, M. (1997). *Éléments d'une paléocéanographie quaternaire de la zone de fracture de Charlie Gibbs sur la base d'analyses géochimiques, isotopiques et sédimentologiques de la carotte de forage Hu-91-045-082P*. (Mémoire de maîtrise). Université du Québec À Montréal.
- De La Rocha, C. L. (2006). Opal-based isotopic proxies of paleoenvironmental conditions. *Global Biogeochemical Cycles*, 20(4).
- De La Rocha, C. L., Brzezinski, M. A. et DeNiro, M. J. (1997). Fractionation of silicon isotopes by marine diatoms during biogenic silica formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(23), 5051–5056.
- De La Rocha, C. L., Brzezinski, M. A. et Deniro, M. J. (2000). A first look at the distribution of the stable isotopes of silicon in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(14), 2467–2477.

- De La Rocha, C. L., Brzezinski, M. A., DeNiro, M. J. et Shemesh, A. (1998). Silicon-isotope composition of diatoms as an indicator of past oceanic change. *Nature*, 395(6703), 680–683.
- De Souza, G. F., Reynolds, B. C., Johnson, G. C., Bullister, J. L. et Bourdon, B. (2012a). Silicon stable isotope distribution traces southern ocean export of si to the eastern south pacific thermocline. *Biogeosciences*, 9(11), 4199–4213.
- De Souza, G. F., Reynolds, B. C., Rickli, J., Frank, M., Saito, M. A., Gerringa, L. J. A. et Bourdon, B. (2012b). Southern ocean control of silicon stable isotope distribution in the deep atlantic ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 26(2).
- Demarest, M., Brzezinski, M. et Beucher, C. (2009). Fractionation of silicon isotopes during biogenic silica dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(19), 5572–5583.
- Ding, T., Wan, D., Bai, R., Zhang, Z., Shen, Y. et Meng, R. (2005). Silicon isotope abundance ratios and atomic weights of nbs-28 and other reference materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(23), 5487–5494.
- Douthitt, C. (1982). The geochemistry of the stable isotopes of silicon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(8), 1449–1458.
- Egan, K. E., Rickaby, R. E. M., Leng, M. J., Hendry, K. R., Hermoso, M., Sloane, H. J., Bostock, H. et Halliday, A. N. (2012). Diatom silicon isotopes as a proxy for silicic acid utilisation : A southern ocean core top calibration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 96, 174–192.
- Fripiat, R., Cavagna, A.-J., Dehairs, F., Speich, S., André, L. et Cardinal, D. (2011). Silicon pool dynamics and biogenic silica export in the southern ocean inferred from si-isotopes. *Ocean Sciences*, 7, 533–547.

- Georg, R., Reynolds, B., West, A., Burton, K. et Halliday, A. (2007). Silicon isotope variations accompanying basalt weathering in iceland. *Earth and Planetary Science Letters*, 261(3-4), 476–490.
- Georg, R. B., Reynolds, B. C., Frank, M. et Halliday, A. N. (2006). New sample preparation techniques for the determination of si isotopic compositions using mc-icpms. *Chemical Geology*, 235(1-2), 95–104.
- Hemming, S. (2004). Heinrich events : Massive late pleistocene detritus layers of the north atlantic and their global climate imprint. *Reviews of Geophysics*, 42(1), 1–43.
- Hillaire-Marcel, C. et Bilodeau, G. (2000). Instabilities in the labrador sea water mass structure during the last climatic cycle. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 37(5), 795–809.
- Hillaire-Marcel, C., De Vernal, A., Vallières, S. et équipage scientifique (1991). *Cruise report and on-board studies, CSS Hudson 91-045, October 14–November 8 1991, leg 1 : the Labrador Sea and leg 2 : the Irminger & Iceland bassins*. Rapport de mission, dossier publique 2531, Commission Géologique du Canada, Vancouver, B.C.
- Huang, K. F., Oppo, D. W. et Curry, W. B. (2014). Decreased influence of antarctic intermediate water in the tropical atlantic during north atlantic cold events. *Earth and Planetary Science Letters*, 389, 200–208.
- Jones, M. T. et Gislason, S. R. (2008). Rapid releases of metal salts and nutrients following the deposition of volcanic ash into aqueous environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(15), 3661–3680.
- Lohne, O., Mangerud, J. et Birks, H. (2014). Intcal13 calibrated ages of the

vedde and saksunarvatn ashes and the younger dryas boundaries from kråkenes, western norway. *Journal of Quaternary Science*, 29(5), 506–507.

Morley, D. W., Leng, M. J., Mackay, A. W., Sloane, H. J., Rioual, P. et Battarbee, R. W. (2004). Cleaning of lake sediment samples for diatom oxygen isotope analysis. *Journal of Paleolimnology*, 31(3), 391–401.

Nelson, D. M., Treguer, P., Brzezinski, M. A., Leynaert, A. et Queguiner, B. (1995). Production and dissolution of biogenic silica in the ocean : revised global estimates, comparison with regional data and relationship to biogenic sedimentation. *Global Biogeochemical Cycle*, 9(3), 359–372.

Opfergelt, S., Burton, K., Pogge von Strandmann, P., Gislason, S. et Halliday, A. (2013). Riverine silicon isotope variations in glaciated basaltic terrains : Implications for the si delivery to the ocean over glacial-interglacial intervals. *Earth and Planetary Science Letters*, 369-370, 211–219.

Parsons, T. et Whitney, F. (2012). Did volcanic ash from mt. kasatoshi in 2008 contribute to a phenomenal increase in fraser river sockeye salmon (*oncorhynchus nerka*) in 2010? *Fisheries Oceanography*, 21(5), 374–377.

Pogge von Strandmann, P., Opfergelt, S., Lai, Y.-J., Sigfússon, B., Gislason, S. et Burton, K. (2012). Lithium, magnesium and silicon isotope behaviour accompanying weathering in a basaltic soil and pore water profile in iceland. *Earth and Planetary Science Letters*, 339-340, 11–23.

Ragueneau, O., Tréguer, P., Leynaert, A., Anderson, R. F., Brzezinski, M. A., DeMaster, D. J., Dugdale, R. C., Dymond, J., Fischer, G., François, R., Heinze, C., Maier-Reimer, E., Martin-Jézéquel, V., Nelson, D. M. et Quéguiner, B. (2000). A review of the si cycle in the modern ocean : Recent progress and

- missing gaps in the application of biogenic opal as a paleoproductivity proxy. *Global and Planetary Change*, 26(4), 317–365.
- Reynolds, B. C., Aggarwal, J., André, L., Baxter, D., Beucher, C., Brzezinski, M. A., Engström, E., Georg, R. B., Land, M., Leng, M. J., Opfergelt, S., Rodushkin, I., Sloane, H. J., Van Den Boorn, S. H. J. M., Vroon, P. Z. et Cardinal, D. (2007). An inter-laboratory comparison of si isotope reference materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22(5), 561–568.
- Reynolds, J. H. et Verhoogen, J. (1953). Natural variations in the isotopic constitution of silicon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 3(5), 224–234.
- Savage, P., Georg, R., Armytage, R., Williams, H. et Halliday, A. (2010). Silicon isotope homogeneity in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 295(1-2), 139–146.
- Shi-ying, W., Dao-jian, Z., Kui-yang, W., Cheng-ye, C. et Li-ming, B. (2000). Geochemical characteristics of stable isotopes from hydrothermal chimneys in the mariana trough, west pacific ocean. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 18(4), 378–384.
- Sutton, J. N., Varela, D. E., Brzezinski, M. A. et Beucher, C. P. (2013). Species-dependent silicon isotope fractionation by marine diatoms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 104, 300–309.
- Swann, G. E. A., Leng, M. J., Juschus, O., Melles, M., Brigham-Grette, J. et Sloane, H. J. (2010). A combined oxygen and silicon diatom isotope record of late quaternary change in lake el'gygytgyn, north east siberia. *Quaternary Science Reviews*, 29(5-6), 774–786.
- Takeno, N. (2005). *Atlas of Eh-pH diagrams : Intercomparison of thermodyna-*

- mic databases*. Geological Survey of Japan Open File Report No.419, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.
- Tréguer, P., Nelson, D. M., Van Bennekom, A. J., DeMaster, D. J., Leynaert, A. et Quéguiner, B. (1995). The silica balance in the world ocean : A reestimate. *Science*, 268(5209), 375–379.
- Varela, D. E., Pride, C. J. et Brzezinski, M. A. (2004). Biological fractionation of silicon isotopes in southern ocean surface waters. *Global Biogeochemical Cycles*, 18(1), 1–8.
- Wastegård, S., Rasmussen, T., Kuijpers, A., Nielsen, T. et van Weering, T. (2006). Composition and origin of ash zones from marine isotope stages 3 and 2 in the north atlantic. *Quaternary Science Reviews*, 25(17-18), 2409–2419.
- Wetzel, F., de Souza, G. F. et Reynolds, B. C. (2014). What controls silicon isotope fractionation during dissolution of diatom opal? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 131, 128–137.
- Weyer, S. et Schwieters, J. (2003). High precision fe isotope measurements with high mass resolution mc-icpms. *International Journal of Mass Spectrometry*, 226(3), 355–368.
- Xiong, Z., Li, T. et Crosta, X. (2012). Cleaning of marine sediment samples for large diatom stable isotope analysis. *Journal of Earth Science*, 23(2), 161–172.
- Zambardi, T. et Poitrasson, F. (2011). Precise determination of silicon isotopes in silicate rock reference materials by mc-icp-ms. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35(1), 89–99.