



HAL
open science

**Traçage des circulations atmosphériques et océaniques
en Atlantique Nord Subtropical à partir
d'enregistrements géochimiques (isotopes du Plomb et
de l'Oxygène) contenus dans le squelette des coraux
massifs**

Fabrice Desenfant

► **To cite this version:**

Fabrice Desenfant. Traçage des circulations atmosphériques et océaniques en Atlantique Nord Subtropical à partir d'enregistrements géochimiques (isotopes du Plomb et de l'Oxygène) contenus dans le squelette des coraux massifs. Géochimie. Université de droit, d'économie et des sciences - Aix-Marseille III, 2004. Français. NNT: . tel-00007682

HAL Id: tel-00007682

<https://theses.hal.science/tel-00007682>

Submitted on 8 Dec 2004

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

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

**UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE ET DES SCIENCES
D'AIX-MARSEILLE AIX-MARSEILLE III**

Université Paul Cezanne

Ecole Doctorale : Géoscience de l'Environnement

N° attribué par la bibliothèque

|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|

THESE

présentée par

Fabrice DESENFANT

Pour obtenir le titre de docteur en Sciences
de l'Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille

**Traçage des circulations atmosphériques et océaniques
en Atlantique Nord Subtropical à partir
d'enregistrements géochimiques
(Isotopes du Plomb et de l'Oxygène)
contenus dans le squelette des coraux massifs.**

Spécialité : Géoscience de l'Environnement

Soutenue publiquement le 1^{er} Juillet 2004 devant la commission d'examen composée de :

Rapporteurs :

Christian DULLO, Professeur, IFM GEOMAR Kiel, Allemagne
Renaud FICHEZ, Directeur de Recherche IRD, Centre d'Océanologie de Marseille
Robert SHERRELL, Professeur, Université de Rutgers, USA

Examineurs :

Gilbert CAMOIN, Chargé de Recherche CNRS, CEREGE, Directeur de Thèse
Francis GROUSSET, Directeur de Recherche, Université Bordeaux I
Bruno HAMELIN, Professeur Université Aix-Marseille III, CEREGE
Alexandre ROMANA, Directeur Département Env. Littoral, IFREMER-Toulon
Alain VERON, Chargé de Recherche CNRS, CEREGE, co-directeur de Thèse

*Toutes les sciences ont leur chimère,
Après laquelle elles courent sans la pouvoir attraper,
Mais elles attrapent en chemin d'autres connaissances fort utiles.*

Fontenelle

A mon épouse Delphine,

A mon fils Maxim né lors de la première année de thèse et devenu un fidèle des coraux et de Némou,

A Pauline (ou Camille ?) qui devrait naître quelques mois après ce long travail,

A mes parents,

A ma famille et amis.

REMERCIEMENTS

Les premières lignes d'un mémoire de thèse, que l'on écrit généralement au terme de longues nuits passées devant le clavier, sont habituellement consacrées aux remerciements. C'est une coutume à laquelle je me sou mets bien volontiers. Il m'est en effet, très agréable de réunir sur ces feuilles de papiers, les noms de tous ceux qui, discrètement ou de façon décisive, m'ont permis de mener à bien ce projet à la fois scientifique et humain.

En premier titre je tiens à remercier Messieurs Gilbert Camoin et Alain Véron qui m'ont confiés un sujet de recherche innovant, pluridisciplinaire mais très éloigné de mon travail de DEA consacré à l'étude magnétique des sédiments de rivière. Mes motivations pour l'océanographie ont réussi à convaincre ces deux géniteurs, et qu'ils trouvent ici mes sincères remerciements. Initiés à la suite d'une rivalité de couloir à propos des lieux plus ou moins paradisiaques dans lesquels ils effectuaient leurs missions, ces quatre années de recherche, nous ont permises de créer une équipe complémentaire, rigoureuse et honnête qui a très largement contribué à l'aboutissement de ce travail. Je remercie particulièrement Gilbert pour la confiance qu'il m'a témoigné lors des missions que nous avons faites ensemble, tous mes remerciements pour les corrections et la relecture de ce travail, merci pour les inoubliables images sous-marines de l'aiguille de Prony, toutes mes excuses pour les matchs de tennis perdus et un grand merci à toute sa famille pour son accueil et les bons moments de détente. Alain, par sa rigueur en salle blanche et sa maîtrise du spectromètre de masse m'a permis de m'initier aux techniques de géochimies isotopiques. Je lui suis très reconnaissant de m'avoir appuyé et accueilli dans sont « cafarnaum » du CEREGE lors de la phase de rédaction alors que lui-même était en préparation de son habilitation. Merci de m'avoir offert la chance de voyager à travers le monde, de rencontrer de nombreux chercheurs et de me faire connaître dans le milieu des plombiers environnementalistes.

Wolf Christian Dullo du laboratoire de paléocéanologie du GEOMAR de Kiel (Allemagne), Robert Sherrel professeur à l'Université de Rutgers (USA) et Renaud Fischez du centre IRD d'Endoumes (Marseille) ont accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit malgré leurs impératifs et le délais court imposé. Merci d'avoir fait le déplacement parfois de

très loin pour assister à la soutenance de ce travail et qu'ils trouvent ici mes remerciements pour la pertinence de leurs remarques. Christian m'a permis d'accéder aux moyens techniques du GEOMAR mais il m'a également accueilli dans sa famille lors de mes séjours à Kiel, merci à lui et sa famille pour leur accueil chaleureux sous le climat difficile de Kiel. Merci à Rob pour sa confiance et la mise à disposition d'un ICP-MC-MS, merci de m'avoir proposé une offre de post-doc aux Etats-Unis dans la continuité de mon travail de thèse, qu'il reçoive ici une fois encore toutes mes excuses pour avoir décliné celle-ci pour un contrat temporaire de recherche à l'IFREMER. J'espère cependant que dans un avenir proche nos routes vont de nouveau se recroiser. Merci à Renaud, l'unique français rapporteur de ce travail, pour sa relecture soignée, pour toutes les remarques scientifiques, grammaticales...et pour ses encouragements au terme de la soutenance.

Je tiens à remercier Bruno Hamelin, directeur du CEREGE, pour la confiance qu'il m'a témoigné lors des quatre années que j'ai passé dans son laboratoire, merci de m'avoir laissé « carte blanche » dans le déroulement de ce travail et de m'avoir offert les moyens techniques et financiers pour la réalisation des analyses et des campagnes de terrain, enfin merci de m'avoir soutenu dans mes démarches post-doctorales.

Parmi les personnes qui m'ont apporté leur soutien au terme de cette recherche, je tiens à remercier Francis Grousset et Axel Romana qui ont jugé ce travail et m'ont permis d'obtenir un contrat à l'IFREMER.

Je remercie les membres de l'équipe paléotropique de l'IRD (Thierry Corrège, Luc Ortilb, Florence LeCornec et Guy Cabioch) pour m'avoir proposé de conduire une étude similaire sur des colonies coralliennes de l'Océan Pacifique et pour m'avoir offert la chance de découvrir, in situ en Nouvelle-Calédonie, mon principal objet d'étude : les coraux.

J'adresse également mes sincères remerciements à Claude Bouchon de l'Université Antilles-Guyanne pour ses éclairages de terrain, pour l'ensemble des moyens logistiques et techniques qu'il a mis en œuvre lors de notre campagne de forage en Martinique-Guadeloupe et pour la découverte de quelques bonnes tables dans cette région des caraïbes.

Je voudrais aussi remercier les membres de l'équipe des carbonates du LSCE de Saclay (Anne Juillet-Leclerc, Dominique Blamard, Nolwenn Le-Bec Morvan et Rabia) qui m'ont accueilli dans leur laboratoire et m'ont fait découvrir les joies des analyses isotopiques de l'oxygène et du carbone.

Merci à tous ceux qui, au CEREGE, ont contribué à ce travail (Bernard Angeletti, Wulfran Barthelemy, Genevièvre Delvoyve, Alain Marais, Jean Jacques Motte, Corinne Sonzoni, Laurence Vidal). Je n'oublie pas non plus mes collègues et amis thésards qui ont rendu agréable l'ambiance générale de travail (Sophie Sprachta, Anne Benard, Jérôme Miralles, Patrick Ollivier, Nicolas Durant....). Je tiens particulièrement à remercier Jérôme pour les pauses café réparatrices alors que le spectro « buggé », pour les bonnes blagues en salle blanche, pour son assurance sur le pont lors des missions océanographiques et pour le partage des bananes au nutella Crétois...

Merci également au docteur Salagou et à Jackie du centre de radiologie de Carry-le-Rouet pour m'avoir offert les nombreuses radiographies X des colonies coralliennes.

Enfin, je remercie l'ensemble de ma famille pour sa présence et sa sollicitude à comprendre le fruit de mes recherches. Je leurs dois beaucoup dans la maîtrise pédagogique apprécié par les membres du jury lors de la soutenance. Merci à mes parents pour m'avoir offert la chance d'entrer à l'INTECHMER et de découvrir le monde de l'océanographie. Un grand merci à André Yves, mon parrain, pour m'avoir initié aux plaisirs du funboard : mon amour pour la mer et la météorologie vient très certainement de là !!!

Je n'oublie pas Delphine, à mes côtés depuis mon entrée à l'INTECHMER, qui a subi mes errances universitaires, m'a donné la chance de poursuivre mes études et m'a offert la joie de devenir papa au début de ce travail. La stabilité et le dynamisme de notre couple m'ont permis de mener à bon port ce projet et devrait me permettre d'hisser les voiles vers une carrière professionnelle attractive.

*Bonne lecture, toutes mes excuses pour les personnes que j'ai ici oublié de citer
Et bon vent à tous !!!*

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	3
CHAPITRE 1 : ENJEUX DES ANALYSES GEOCHIMIQUES DANS LES CORAUX MASSIFS.....	15
1.1. LE PLOMB	17
1.2. LES ISOTOPES STABLES DE L'OXYGENE ET DU CARBONE.....	31
1.3. LES ELEMENTS TRACES DANS LES CORAUX.....	36
CHAPITRE 2 : MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE	45
2.1. RECOLTE, OBSERVATION ET PREPARATION DES ECHANTILLONS	47
2.2. LES TECHNIQUES D'ANALYSES GEOCHIMIQUES	56
CHAPITRE 3 : CONTEXTE GEOLOGIQUE, CLIMATIQUE ET HYDROLOGIQUE DES ZONES D'ETUDES	69
3.1. LA MER DES ANTILLES	71
3.2. PORTO-RICO	82
3.3. LA MARTINIQUE et LA GUADELOUPE	94
CHAPITRE 4 : EVOLUTION TRANSITOIRE DES APPORTS DE PLOMB DANS LA ZONE CARAÏBE DURANT LE 20^{ème} SIECLE	105
4.1. INTRODUCTION.....	107
4.2. LES ENREGISTREMENTS CORALLIENS DE PORTO-RICO.....	108
4.3. ENREGISTREMENTS CORALLIENS DE LA MARTINIQUE	117
4.4. DISCUSSION - SYNTHÈSE.....	122
4.5. CONCLUSIONS	143
CHAPITRE 5 : IMPACT DES CHANGEMENTS METEOROLOGIQUES ET CLIMATIQUES SUR LA DISTRIBUTION ATMOSPHERIQUE DU PLOMB DANS L'OCEAN ATLANTIQUE NORD SUBTROPICALE	145
5.1. DISTRIBUTION AERIENNE DU PLOMB EN FONCTION DES INDICES STATISTIQUES D'OSCILLATIONS ATMOSPHERIQUES DE L'ATLANTIQUE NORD ET DU PACIFIQUE	148

5.2. DISTRIBUTION ATMOSPHERIQUE DU PLOMB EN FONCTION DES INDICES STATISTIQUES D'OSCILLATION DU PACIFIQUE..... 163
 5.3. CONCLUSIONS..... 169

CHAPITRE 6 : FLUCTUATIONS DES APPORTS DE PLOMB EN FONCTION DE LA VARIABILITE OCEANIQUE DE L'ATLANTIQUE NORD..... 175

6.1. CALIBRATION ET SIGNIFICATION DU $\delta^{18}\text{O}$ MESURE SUR LES COLONIES CORALIENNES DE L'ÎLE DE MONA ET DES PETITES ANTILLES (MARTINIQUE-GUADELOUPE)..... 178
 6.2. RECHERCHE DES PERTURBATIONS BIOLOGIQUES, IMPACTS SUR LES APPORTS ET SUR LES ENREGISTREMENTS GEOCHIMIQUES 201
 6.3. VARIABILITE OCEANIQUE ET DISTRIBUTION OCEANIQUE DU PLOMB EN ATLANTIQUE NORD SUBTROPICAL..... 210

-7- CONCLUSION GENERALE..... 215

-8- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 223

-9- LISTE DES ILLUSTRATIONS..... 251

LISTE DES FIGURES..... 253

LISTES DES TABLEAUX..... 259

LISTES DES PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES 260

-10- TABLE DES MATIERES..... 261

-11- ANNEXES 271

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

CONTEXTE GENERAL

Le forum mondial sur l'Environnement, organisé sous la direction de l'ONU sur l'île de Jeju (Corée du Sud) à la fin Mars 2004 a eu comme sujet principal de débat la qualité des eaux et le nombre croissant de zones mortes dans les océans. En effet, selon le dernier rapport du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE), il existe aujourd'hui près de 150 zones mortes, où toute trace de vie a disparu. Ce chiffre, en constante augmentation depuis la fin des années 1970, a doublé au cours des dix dernières années. Les questions soulevées par ces dégradations incluent certaines estimations des variations climatiques et sont liées au développement des activités anthropiques.

La circulation océanique intervient de façon majeure dans la régulation du climat. La formation d'eau profonde dans le Nord de l'Atlantique permet notamment une redistribution spatiale de la chaleur au profit de l'atmosphère. Broecker et Denton (1989) ont conclu qu'à l'échelle des cycles glaciaires/interglaciaires, les variations globales de la circulation océanique, résultent des perturbations des échanges de dioxyde de carbone (CO₂) et de chaleur entre l'océan et l'atmosphère. L'explosion des activités anthropiques au cours du 20^{ème} siècle s'est accompagnée d'une augmentation des rejets de gaz à effet de serre et a entraîné une modification générale du cycle des éléments chimiques tels que le carbone. Ainsi, sur une période de cent ans, la température moyenne à la surface de la Terre a augmenté de 0,4°C ±0,15 (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC, 1996). Une telle perturbation a inévitablement des répercussions sur les échanges atmosphère océan et semble provoquer une accélération des cycles glaciaires. L'échelle de temps n'est cependant pas comparable et connaître aujourd'hui le temps de réponse du système climatique face aux perturbations anthropiques est l'une des questions majeures de ce début de 21^{ème} siècle.

On assiste, depuis une vingtaine d'années, au développement des recherches concernant la paléoclimatologie (Berger, 1992). Depuis les travaux d'Emiliani (1955), les fluctuations climatiques de notre Planète peuvent, en effet, être révélées à partir d'enregistrements géochimiques, sédimentaires ou magnétiques réalisés sur des carottes de glace, de sédiments, sur les tests d'organismes marins (diatomées, foraminifères) ou sur les squelettes coralliens. La théorie des cycles climatiques de Milankovitch (1930), basée sur la cyclicité astronomique du couple Terre-Soleil, a été très largement documentée depuis lors. Elle n'explique cependant pas la rapidité des variations climatiques observées depuis le milieu du 20^{ème} siècle.

Depuis les années 1960, le traçage des circulations atmosphériques et océaniques fait l'objet de grands programmes de recherche Internationaux sur la variabilité climatique (WCRP 1995: World Climate Research Program ; CLIVAR 1992 : Climate Variability et Predictability). Les études reposent en particulier sur les mesures instrumentales récentes, sur la distribution des émissions anthropiques de CFC (Chloro-Fluoro-Carbone), sur la diffusion des radionucléides et sur les rejets anthropiques d'éléments métalliques traces comme le plomb. Les informations récoltées permettent ou permettront dans un futur proche de tester les modèles climatiques et, ainsi, de mieux appréhender l'évolution climatique future.

LE PLOMB : TRACEUR ANTHROPIQUE

Le plomb constitue un traceur privilégié. En effet, il est très réactif dans l'environnement, sa dispersion est principalement issue des sources anthropiques (Pacyna, 1984) et le compartiment atmosphérique est son principal vecteur vers l'océan (Settle et Patterson, 1982 ; Hopper et al., 1991). Les émissions anthropiques de plomb dans l'atmosphère proviennent principalement des combustions automobiles. En raison de son pouvoir lubrifiant sur les soupapes des moteurs et, surtout, de son action antidétonante sur le mélange air-essence, le plomb a, en effet, été ajouté aux essences depuis 1920. La multiplication par un facteur 200 des concentrations en plomb dans les glaces du Groenland (Murozumi et al., 1969) au cours des deux derniers siècles démontre que plus de 99% du plomb présent dans la troposphère de l'Atlantique Nord est d'origine humaine et provient des émissions automobiles. Les produits rejetés par les combustions et par l'activité automobile

sont submicroniques et le transport des micro-particules peut se faire sur de longues distances (Hopper et al., 1991).

Les Etats-Unis, le Canada puis les pays européens ont commencé à réglementer l'utilisation des essences plombées à partir de 1974. Depuis, les teneurs en plomb dans l'atmosphère et dans les eaux de surface ont diminué. Boyle et al., (1986) ont, par exemple, estimé que ces réglementations ont eu pour conséquences de faire diminuer le flux de plomb en Atlantique Nord occidental d'un facteur 2. Cette tendance s'est accentuée depuis l'interdiction européenne du 1^{er} janvier 1990 (Véron et al., 1993 ; Rosman et al., 1993). Cette diminution rapide des teneurs en plomb dans l'environnement confère au plomb un caractère de traceur transitoire des pollutions. Par ailleurs, le plomb possède quatre isotopes stables (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb) dont les proportions relatives sont utilisées comme des traceurs de source car elles ne dépendent que du minerai originel utilisé (Doe, 1970 ; Bollhøfer et Rosman, 2001).

Malgré les effets toxiques avérés, le plomb offre des perspectives intéressantes dans le cadre d'études paléoenvironnementales. En particulier, il permet :

- de caractériser précisément l'origine et la distribution des émissions anthropiques,
- et de quantifier l'impact des activités anthropiques sur les cycles naturels et sur les variations climatiques.

Les perturbations environnementales sur une échelle de temps plus longue sont cependant encore mal connues et l'explosion industrielle des nouveaux pays développés fragilise les effets de la diminution des teneurs en plomb. De plus, de nouveaux produits toxiques sont quotidiennement rejetés et les écosystèmes sont confrontés à ces nouveaux polluants.

Les conséquences climatiques de ces bouleversements sont nombreuses mais difficiles à contraindre. La veille environnementale présente donc un caractère impératif et la connaissance de « biotope témoin » indicateur de l'état de santé de l'environnement apparaît essentielle.

LES CORAUX : ARCHIVES PALEOENVIRONNEMENTALES

Les récifs coralliens sont souvent comparés à des oasis de vie sous-marine au milieu d'un désert océanique. Il s'agit d'un écosystème principalement constitué d'un assemblage de milliers de colonies de coraux madréporaires, nommés aussi scléactiniaires (constructeurs de récifs). Cet assemblage, considéré comme végétal jusqu'aux travaux du naturaliste Jean André Peyssonel (1723) résulte d'un regroupement de milliers d'individus capables de sécréter un squelette carbonaté souvent de nature aragonitique. D'autres organismes comme les mollusques, les coraux mous, les vers tubicoles mais surtout les algues calcaires permettent l'édification de structures gigantesques comme la Grande Barrière d'Australie qui s'étire sur plus de 2000km. Les poissons, les crustacés, les ascidies, les échinodermes, les éponges forment la seconde composante vivante des récifs coralliens. Tous ces organismes, interagissent et font partie d'un équilibre extrêmement fragile capable notamment d'absorber des quantités énormes de dioxyde de carbone.

Les coraux constructeurs aiment les eaux chaudes et la température ne doit jamais descendre au-dessous de 18,5°C. La croissance des colonies nécessite des eaux renouvelées, riches en oxygène et en éléments nutritifs mais très peu chargées en particules sédimentaires. Pour ces raisons, la répartition latitudinale des coraux est généralement comprise entre 32°N et 30°S. Toutefois, dans l'Atlantique Nord, la présence du courant chaud du Gulf Stream a permis le développement de récifs aux Bermudes (32°30'N). Par ailleurs, la présence dans leurs tissus de micro algues symbiotiques (zooxanthelles) rend généralement leur répartition en profondeur limitée aux 50 premiers mètres de la colonne d'eau, là où la luminosité est suffisante pour assurer les processus photosynthétiques de ces algues.

Dans les régions intertropicales, les coraux massifs sont considérés comme les meilleurs enregistreurs de la variabilité climatique et des perturbations environnementales (Dunbar et al., 1994 ; Quinn et al., 1998). Leurs squelettes carbonatés enregistrent en continu, parfois sur plusieurs siècles, les fluctuations de certains paramètres de l'environnement dans lequel la calcification a été effectuée. Depuis les années 70, la composition isotopique de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) est la plus couramment utilisée et permet de reconstituer la variabilité de la température et des cycles hydrologiques (Weber et Woodhead, 1972 ; Cole et Fairbanks, 1990). D'autres cations et anions peuvent être associés aux cristaux d'aragonite : c'est le cas

du strontium, du magnésium, du sodium et du plomb et leurs concentrations sont corrélées aux teneurs environnementales (Barnes et Chalker, 1990 ; Shen et Boyle, 1987 ; Reuer, 2002).

A l'échelle des temps géologiques, les forages réalisés dans les récifs coralliens forment des séries continues, couvrant des périodes pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de milliers d'années. Ils permettent d'étudier, des phénomènes globaux comme les variations du niveau marin (voir par exemple : Bard et al., 1990 ; Camoin et al., 2001). A partir de données radiochronologiques (datation U/Th, ^{14}C), les différentes phases de remontée du niveau marin au cours des deux derniers cycles climatiques sont corrélées aux analyses sédimentologiques, morphologiques et faunistiques qui traduisent les épisodes successifs d'édification des récifs. Les recherches menées sur la structure, la composition et la croissance des récifs coralliens, permettent de mieux cerner l'impact des variations du niveau marin sur la stratégie de survie des récifs.

Sur une échelle de temps plus courte, les études réalisées sur les colonies coralliennes, permettent de reconstituer les variations des paramètres environnementaux tels que la température, la salinité ou la fertilité des eaux de surface. Ainsi, par exemple, les travaux de Quinn et al. (1998), Evans et al. (1999), Cole et al. (2000), Pfeiffer (2002), Cardinal et al. (2001) et Runnalls et al. (2003), révèlent que les colonies sont extrêmement sensibles aux conditions climatiques et hydrologiques dans lesquelles elles se développent. Tout au long de leur croissance, les coraux incorporent de manière passive ou active dans leur squelette des traceurs géochimiques qui peuvent refléter la variabilité des conditions environnementales (Fairbanks et al., 1997 ; Gagan et al., 2000). Les colonies coralliennes permettent un suivi environnemental à haute résolution temporelle (échelle annuelle voir mensuelle pour certains indicateurs) et ce du fait de la croissance quasi-continue des polypes. La datation des carottes coralliennes est rapidement réalisable à partir d'une radiographie aux rayons X (Knutson, 1972). L'alternance de bandes de densité variable (sclérobandes) répond en effet à une cyclicité saisonnière. A partir d'une référence absolue (date de récolte de la colonie), la datation sclérochronologique peut-être obtenue par comptage des doublets haute/faible densité.

Dans les carottes de glace et de sédiments la datation nécessite d'autres études géochimiques, magnétiques ou faunistiques. L'acquisition d'une résolution annuelle est, de plus, très limitée et les enregistrements peuvent être perturbés par des phénomènes

secondaires (recirculation, bioturbation). Ces difficultés sont moins présentes dans les enregistrements coralliens mais l'utilisation des coraux comme témoins des perturbations environnementales se heurte cependant à deux principales difficultés :

- la dissociation des signaux atmosphériques et océaniques ;
- l'impact des facteurs biologiques et physiologiques des coraux sur les enregistrements géochimiques (voir Chapitre 1).

Dans l'Atlantique nord, la répartition des récifs coralliens répond aux exigences des organismes et les colonies se sont essentiellement développées dans les eaux chaudes inter-tropicales de la bordure orientale du continent américain. La structure en arc de cercle des Grandes et des Petites Antilles agit comme une barrière face aux forces destructrices de l'océan Atlantique. Cette organisation spatiale a permis le développement des récifs coralliens principalement sur les côtes caraïbes de ces îles. D'autres récifs sont signalés dans le Golfe du Mexique et sur les côtes nord du Brésil mais la grande majorité des colonies coralliennes Atlantique sont regroupées dans la Mer des Caraïbes.

Les pays situés sur le pourtour du bassin Nord Atlantique, ont connu au cours du 20^{ème} siècle un envol des activités anthropiques. Les conséquences environnementales sont avérées (IPCC, 1996) et elles paraissent pouvoir être étudiées à l'aide des archives coralliennes. Les squelettes coralliens sont, de plus, aptes à enregistrer les fluctuations climatiques. Les colonies coralliennes des Caraïbes doivent donc permettre :

- de retracer et suivre l'impact des activités anthropiques ;
- et d'étudier la variabilité climatique.

Les dérèglements climatiques observés dans l'Atlantique Nord pourraient être dues au développement des activités anthropiques. Face à cette hypothèse, l'étude des colonies coralliennes pourraient apporter de nouveaux éléments de réponse. Dans le bassin Nord Atlantique cette relation repose cependant sur l'interrogation suivante : le bassin des Caraïbes répond t'ils aux oscillations météorologiques et climatiques du reste de Atlantique Nord ?

L'OCEAN ATLANTIQUE SUBTROPICAL

Déceler des variations climatiques dans l'océan Atlantique en liaison avec le développement des activités anthropiques peut permettre de comprendre les modifications climatiques qui touchent l'ensemble du globe. Pour accéder à ces informations, de nombreuses études ont été réalisées à l'aide d'enregistrements géochimiques, biologiques, météorologiques et/ou océanographiques. Le plus gros programme conduit dans ce bassin (CLIVAR : Atlantic CLimate VARIability and Predictability) révèle que la variabilité climatique résulte de la conjonction de trois mécanismes (Marshall et al., 2001) :

-1- de la Variabilité de l'Atlantique Tropical (VAT), qui se traduit par la fluctuation des températures des eaux de surface, par la force et l'amplitude latitudinale des vents d'est (alizés) et par la position de la Zone Intertropicale de Convergence (ITCZ) ;

-2- de l'Oscillation Nord Atlantique (ONA) qui résulte de la différence de pression atmosphérique entre les Açores et l'Islande ;

-3- et de la variabilité de la circulation thermohaline qui se traduit par l'intensité de formation des eaux froides de fonds (NADW : North Atlantic Deep Water).

Ces trois composantes sont interconnectées (Latif et al., 2000 ; Sutton et al., 2000 ; Chiang et al., 2001) et l'ONA permet de faire le lien entre la zone tropicale et le nord du bassin (Mer de Norvège, Mer du Labrador), lieu de formation et de plongée des NADW. L'oscillation Nord Atlantique se traduit essentiellement par des anomalies de températures de l'air pendant la saison hivernale (Hurrell, 1995b ; Benner, 1999) mais des répercussions importantes sur l'intensité et le régime des précipitations sont également associées à l'ONA. Les effets sont, bien évidemment, concentrés sur les bordures orientale et occidentale du bassin nord Atlantique mais des conséquences sur l'ensemble de l'océan sont signalées et font actuellement l'objet de nombreuses recherches (Visbeck et al., 2003 ; Stenseth et al., 2003 ; Hurrell et Dickson, sous presse).

Le système des précipitations dans le bassin des Caraïbes, dans les pays d'Amérique Centrale et dans le sud des Etats-Unis est marqué par une fluctuation saisonnière de la position de l'ITCZ. Durant la saison sèche (Février à Mai) l'ITCZ est proche de l'Equateur alors que la saison des pluies (août à octobre) correspond à une position plus boréale de l'ITCZ (entre 6 à 10°N ; Etter et al., 1987). La position des centres de hautes pressions de la ceinture subtropicale de l'Atlantique provoque ce cycle annuel en agissant sur l'intensité et

l'amplitude latitudinale des alizés (George et Saunders, 2001). Suivant les années, la position et la pression atmosphérique de la ceinture subtropicale fluctue (ONA). Les flux aériens suivent cette oscillation, viennent moduler les flux atmosphériques et perturbent le régime des précipitations dans les Caraïbes (Nyberg, 2002 ; Stenseth et al., 2003).

L'impact de l'ONA sur les émissions anthropiques est directement lié aux variations thermiques. Les régions touchées par des hivers plus rudes ou plus longs que d'ordinaire, produisent plus de rejets de combustible (fuel, pétrole...) et augmentent la pollution atmosphérique. Une action indirecte des fluctuations de l'ONA, est de distribuer la charge particulaire de l'atmosphère au gré des vents, de la position des zones de basses et de hautes pressions et des précipitations. Ainsi, obtenir localement un enregistrement de l'évolution temporelle de l'origine des aérosols atmosphériques permettrait de retracer les circulations aériennes en fonction de l'ONA.

Des travaux antérieurs sur le plomb et ses isotopes stables en Atlantique nord ont montré l'intérêt de cet élément pour le traçage des voies de contaminations dans la troposphère (Hamelin et al., 1989 ; Church et al., 1990 ; Véron et al., 1992 ; Sherrell, 1992 ; Boyle et al., 1994 ; Hamelin et al., 1997 ; Véron et Church, 1997 ; Wu et Boyle, 1997 ; Véron et al., 1998 ; Alleman et al., 1999). Sur la période récente (>1970), une différence de signature isotopique entre l'est et l'ouest du bassin nord Atlantique a été observée. Elle est liée à l'utilisation par l'industrie et l'automobile nord-américaine d'un plomb très radiogénique par opposition au plomb peu radiogénique utilisé dans les activités anthropiques européennes. Les premières analyses du plomb incorporé dans le squelette des coraux de l'archipel des Bermudes et de la côte sud de la Floride ont été réalisées par Shen et Boyle (1987, 1988). Elles ont permis d'accéder à l'enregistrement des apports de plomb anthropique dans les eaux de surface océaniques au cours du 20^{ème} siècle. Le couplage entre les mesures de concentrations et les compositions isotopiques a notamment permis de démontrer l'impact majeur des émissions automobiles américaines sur ces régions. Depuis lors, aucune étude similaire n'a été menée avec une résolution annuelle et il a été nécessaire d'attendre le développement de nouvelles technologies (ICP-MS-MC) pour que les résultats obtenus par Shen et Boyle soient confirmés (Reuer, 2002).

OBJECTIFS ET PLAN DE L'ETUDE

L'objectif de cette étude est de retracer les voies de distributions atmosphériques et océaniques du plomb au cours du 20^{ème} siècle, en relation avec la variabilité climatique de l'Atlantique Subtropical Nord, à l'aide des archives coralliennes et des émissions anthropiques de plomb.

Il s'agit dans une première phase de quantifier l'impact des émissions atmosphériques anthropiques sur deux colonies coralliennes de la Mer des Caraïbes (Ile de Mona et Ile de la Martinique) grâce à des analyses du plomb et de ses isotopes stables par Spectrométrie de Masse à Thermo-Ionisation (TIMS). Les enregistrements que j'ai obtenus, ont ensuite été comparés avec les profils réalisés dans l'Atlantique Subtropical sur les sites suivants :

- l'île de St. Croix (Dodge et Gilbert, 1984) ;
- les Bermudes (Shen, 1986 ; Shen et Boyle, 1987 ; Reuer 2002) ;
- la Floride sur une colonie de *Montastrea annularis* (Shen, 1986) ;
- le bassin de Cariaco (Ile de Tortuga, Reuer, 2002) ;
- la péninsule du Yucatan (Medina-Elizalde et al., 2002) ;
- la Barbade (Runnalls et Coleman, 2003).

L'objectif de ces comparaisons est de comprendre le mode de transport et de distribution du plomb dans cette région de l'océan Atlantique. Des voies privilégiées de transferts du plomb vont ainsi être mises en évidence. L'évolution dans le temps de la distribution du plomb sera rapprochée (1) de la **variabilité atmosphérique** de l'océan Atlantique au cours du 20^{ème} siècle, (2) de l'influence **atmosphérique** des oscillations de l'océan **Pacifique**, (3) et des **fluctuations océaniques de la Gyre Subtropical de l'Atlantique Nord** (GSAN).

Pour accéder aux variations de la distribution océanique du plomb dans la GSAN, je me suis attaché à rechercher les anomalies hautes résolutions des isotopes de l'oxygène contenu dans le squelette des coraux. Les variations de températures et de salinités révélées par ces anomalies isotopiques, traduisent en effet des perturbations environnementales et

peuvent permettre de reconstruire les circulations océaniques (Quinn et al., 1998 ; Evans et al., 1999 ; Watanabe et al., 2001).

La structure de ce travail s'articule autour de 6 chapitres :

- Chapitre 1-** Enjeux des analyses géochimiques dans les coraux massifs.
- Chapitre 2-** Choix des outils d'investigations et démarche suivie.
- Chapitre 3-** Description géologique, climatique et hydrologique des zones d'études.
- Chapitre 4-** Concentrations et compositions isotopiques du plomb dans les colonies coralliennes de Porto-Rico et de la Martinique. Ces résultats sont comparés aux différents enregistrements de plomb obtenus sur les coraux au cours du 20^{ème} siècle dans l'océan Atlantique Subtropical.
- Chapitre 5-** Impact des changements météorologiques et climatiques sur la distribution atmosphérique du plomb dans l'Atlantique Subtropical Nord.
- Chapitre 6-** Variabilité du compartiment océanique à partir des analyses du $\delta^{18}\text{O}$ de l'aragonite des colonies coralliennes.

Les anomalies biologiques, comme les périodes de blanchissements ou de prolifération de micro algues et de champignons touchent les colonies coralliennes des Caraïbes. Elles peuvent être corrélées à des perturbations environnementales (température, pluviosité) et témoigner ainsi de la variabilité climatique. Ces périodes de stress peuvent, de plus, modifier les enregistrements géochimiques. Les résultats préliminaires obtenus dans cette voie de recherche sont présentés à la fin de chapitre 6.

Enfin, dans la partie Annexe, le lecteur pourra trouver l'ensemble des données obtenues au cours de ce travail, le rapport de la mission « Caraïbes juin 2002 » avec les positions des colonies récoltées et le stock de matériel disponible, les publications scientifiques que j'ai réalisées au cours de ce travail, ainsi que les résumés des conférences et congrès auxquels j'ai participé ou collaboré.

-1-

**ENJEUX DES ANALYSES
GEOCHIMIQUES
DANS LES CORAUX MASSIFS**

1. ENJEUX DES ANALYSES GEOCHIMIQUES DANS LES CORAUX MASSIFS

1.1. LE PLOMB

De par son écotoxicité reconnue (Settle et Patterson, 1980 ; Duquesne, 1992 ; Labrot *et al.*, 1996) et son caractère anthropique prépondérant dans les milieux actuels (Pacyna, 1984, Nriagu et Pacyna, 1988 ; Nriagu, 1990b), le plomb constitue un élément de choix dans l'étude de l'impact des activités humaines sur les écosystèmes. Essentiellement présent dans des particules submicroniques, le plomb anthropique est principalement émis dans l'atmosphère. Il peut, au gré des vents et des mouvements atmosphériques, être transporté sur de longues distances puis se déposer très loin de sa source d'émission (Settle et Patterson, 1982 ; Hopper *et al.*, 1991). L'activité automobile s'est révélée et se révèle encore être l'une des causes majeures de production de plomb. Les interdictions législatives d'utilisation d'essence plombée sont entrées en vigueur depuis le milieu des années 80 dans de nombreux pays industrialisés mais, à l'heure actuelle, beaucoup de pays en développement utilisent encore le plomb comme additif anti-détonant dans leurs essences. Or, des études médicales récentes ont démontré que les additifs au plomb contenus dans l'essence peuvent causer de nombreux problèmes de santé. En Thaïlande, par exemple, une étude effectuée en 1990 a démontré qu'environ 70.000 enfants vivant à Bangkok risquaient de perdre au moins quatre points de leur QI (quotient intellectuel), établi d'après des tests normalisés et ce parce qu'ils étaient fortement exposés aux émissions de plomb provenant de véhicules à moteur. Estimer la concentration en plomb dans le milieu naturel et connaître la chimie des atomes de plomb, la spéciation, sont donc devenus des enjeux majeurs pour la santé humaine. Des normes de toxicité ont été établies et les études environnementales basées sur le plomb et d'autres éléments métalliques sont à la base des réglementations. Cette prise de conscience collective des dangers du plomb puis la mise au point de normes strictes confèrent au plomb un intérêt majeur dans les études paléoenvironnementales.

1.1.1. Intérêts des études géochimiques du plomb dans l'environnement

L'intérêt d'étudier le plomb dans l'environnement repose sur le fait qu'il présente trois indicateurs indépendants : (1) concentrations, (2) isotopes stables de masses 204, 206, 207 et 208, (3) et un isotope radioactif naturel de masse 210.

-1- L'augmentation de l'utilisation de plomb dans l'industrie et les essences jusqu'au début des années 1980, puis la forte baisse enregistrée dans les dix années suivantes, confèrent au plomb un **caractère transitoire** en tant que traceur de pollution.

-2- Les proportions relatives des isotopes stables de plomb sont utilisées comme **traceurs de source** car elles dépendent uniquement du minerai utilisé et ne changent pas après son extraction. L'étude des rapports isotopiques d'un matériel (sédiment, eau, coraux) provenant d'une zone soumise à des apports de plomb issu de minerais différents conduit alors à **déterminer la prépondérance de l'une des sources sur les autres**.

-3- Enfin, le plomb 210, uniquement d'origine naturelle renseigne sur le **cycle naturel du plomb** et sa courte période de vie ($T_{1/2} = 22,3$ ans) a une fonction de chronomètre et permet ainsi de calculer des flux et des taux de sédimentation. Lors de cette étude nous n'avons pas effectué de mesures de radioactivité naturelle (α ou β) du ^{210}Pb .

1.1.1.1. La concentration en tant qu'indice de pollution

Le plomb est l'un des métaux les plus utilisés par l'homme depuis la découverte de la coupellation, c'est-à-dire la séparation de l'argent et du plomb par fusion, il y a 5000ans. La production estimée à cette période était de 5T/an, essentiellement sur le continent européen. En 1983, la production mondiale était passée autour de 10^6 T/an (Settle et Patterson, 1980 ; Figure 1). Aujourd'hui, le plomb est principalement utilisé dans la confection des alliages, dans les batteries et dans les essences. Les Etats-Unis ont été les principaux utilisateurs d'essence plombée au monde jusqu'au milieu des années 1980. La figure 2 présente la courbe historique de la consommation américaine d'essence plombée comparée aux courbes de consommation des pays d'Europe de l'Ouest sur la période 1930-1990 (Source : Ethyl Corporation, 1984 ; UFIP, 1995). La consommation américaine a atteint un maximum au début des années 1970 (280MT en 1972), les émissions atmosphériques américaines étaient alors les plus importantes jamais enregistrés sur la planète.

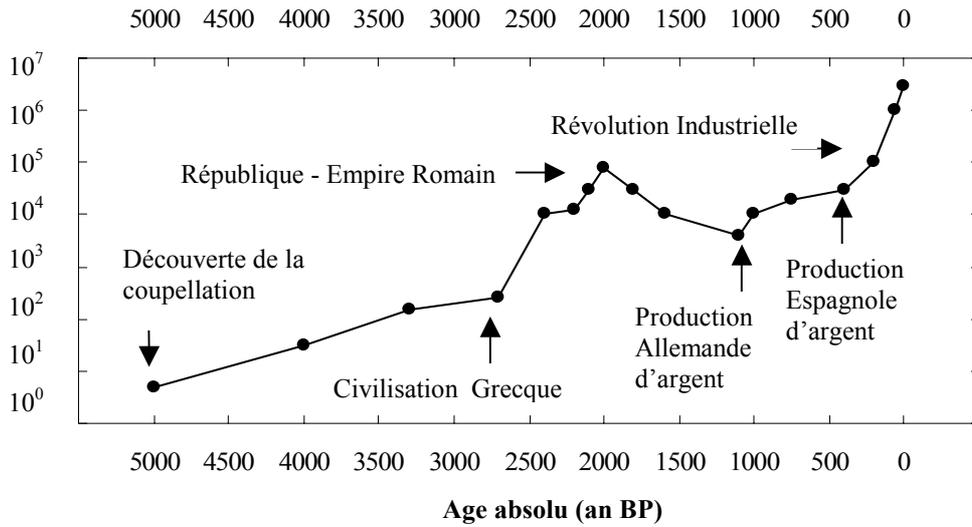


Figure 1 : Courbe historique de la production mondiale de plomb depuis 5000ans (adaptée de Settle et Patterson, 1980). En ordonnée la production exprimée en T/an sur une échelle logarithmique et en abscisse les âges absolus.

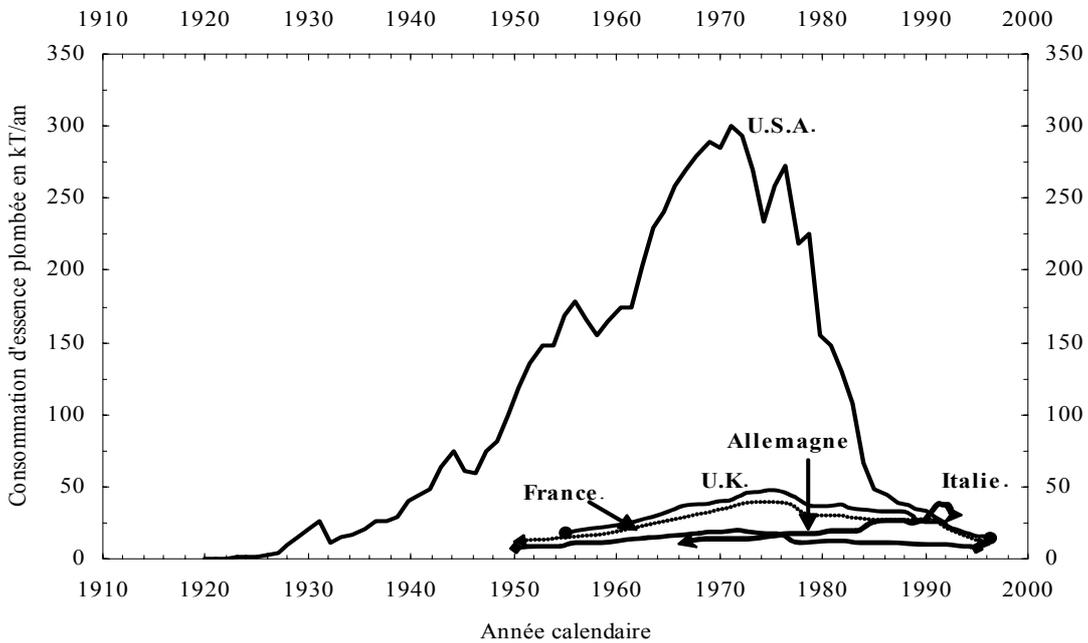


Figure 2 : Courbes historiques des consommations d'essences plombées aux Etats-Unis (trait plein) et dans les pays d'Europe de l'Ouest (adaptée de Wu et Boyle, 1997).

Le déclin très rapide qui est intervenu par la suite matérialise une limite nette qui permet d'associer les maxima mesurés dans les différentes archives environnementales à ce pic des émissions enregistré dans les années 1970. En Europe, le déclin a été plus tardif et ce décalage dans le temps permet de retracer l'impact des émissions européennes et de le comparer à celui des émissions américaines. Pour confirmer l'origine des émissions le signal isotopique peut cependant s'avérer nécessaire.

1.1.1.2. Les isotopes du plomb en tant qu'indicateurs de source

Les sources naturelles et anthropiques de plomb peuvent être déduites des rapports de ses quatre isotopes naturels non radioactifs. Il s'agit des atomes de masses 204, 206, 207 et 208. Le ^{204}Pb , à l'inverse des trois autres, n'est pas un isotope radiogénique : son abondance est constante dans le temps. Les isotopes ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb sont radiogéniques et constituent les produits terminaux des chaînes de désintégration naturelle de ^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th respectivement (Figure 3). Les équations suivantes servent à calculer l'évolution des différents isotopes :

$$^{206}\text{Pb} = ^{206}\text{Pb}(i) + ^{238}\text{U} [e^{\lambda^{238}t_0} - e^{\lambda^{238}t}] \quad (1)$$

$$^{207}\text{Pb} = ^{207}\text{Pb}(i) + ^{235}\text{U} [e^{\lambda^{235}t_0} - e^{\lambda^{235}t}] \quad (2)$$

$$^{208}\text{Pb} = ^{208}\text{Pb}(i) + ^{232}\text{Th} [e^{\lambda^{232}t_0} - e^{\lambda^{232}t}] \quad (3)$$

avec (i) correspondant à l'abondance isotopique primaire, t_0 à l'âge du gisement, t à l'âge actuel et λ à la constante de désintégration de l'élément-père ($1.55125 \cdot 10^{10}$ an pour ^{238}U , $9,8485 \cdot 10^{10}$ an pour ^{235}U et $4,9475 \cdot 10^{11}$ an pour le ^{232}Th).

En fonction du gisement dont le minerai est issu, les proportions relatives des différents isotopes sont définies. Gerling, Holmes et Houtermans ont proposé d'expliquer les variations des abondances relatives des isotopes dans les différents gisements à partir du modèle GHH qui prévoit l'évolution de la composition isotopique en plomb en fonction du temps dans un système clos. Cette évolution s'achève lorsque le plomb est retiré du système géochimique par formation du minerai. **Les rapports isotopiques** agissent donc comme une **carte d'identité** du gisement. Dans un diagramme où le rapport $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ est exprimé en fonction du rapport $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Figure 4), les compositions isotopiques d'atomes de plomb de même âge se placent sur une demi-droite nommée isochrone. L'évolution dans le temps de la

La composition isotopique de référence est assimilée à celle de la météorite ferreuse du canyon Diablo ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 9,307$ - $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 10,294$ - $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 29,476$; Tatsumoto et Patterson, 1963).

Le plomb contenu dans les aérosols possède la même signature isotopique que le minerai ou la roche dont il provient. Les aérosols issus des émissions automobiles sont donc porteurs de la signature isotopique du minerai de plomb utilisé pour la confection d'anti-détonnant. Les minerais les plus exploités dans le monde sont ceux présentés dans le Tableau 1. La carte d'identité isotopique permet donc de distinguer l'origine du minerai et, par conséquent, de quantifier dans l'espace l'impact des émissions de plomb provenant d'un minerai X vis-à-vis d'autres atomes de plomb issu d'un gisement Y. Dans le bassin nord Atlantique cela permet en particulier de distinguer, depuis les années 1970, les apports particuliers des émissions automobiles américaines, porteuses de la signature du gisement du Missouri, des apports métalliques européens porteur de la signature des gisements de l'Australie, du Maroc et de Suède.

Tableau 1 : Composition isotopique des principaux gisements de minerai de plomb

Pays	Nom du gisement	Age	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
USA	Missouri	Pennsylvanien	21,780	1,385	0,534	1,872
USA	Idaho	Précambrien	16,450	1,052	0,453	2,210
URSS	Altay, Kazakhstan	Dévonien	17,040	1,131	0,459	2,179
Australie	Mt. Isa and Broken Hill	Précambrien	16,080	1,037	0,447	2,240
Canada	British Columbia	Précambrien	16,680	1,064	0,456	2,194
Canada	New Brunswick	Ordovicien	18,390	1,160	0,477	2,096
Pérou	Cerro de Pasco	Miocène	18,860	1,200	0,482	2,076
Yougoslavie	Trepca	Tertiaire	18,830	1,195	0,480	2,085
Mexico	Taxco et Durango	Tertiaire	18,830	1,192	0,434	2,306
Suède			15,800	1,019	0,446	2,241
Maroc			18,498	1,178	0,476	2,478

1.1.2. Sources de plomb atmosphériques et océaniques

Les émissions de plomb dans l'atmosphère ont fortement augmenté depuis le début du 20^{ème} siècle avec le développement de la métallurgie puis l'adjonction de plomb tétra-éthyle comme anti-détonnant dans les essences automobiles. Les mesures effectuées dans les différents compartiments naturels sont donc corrélées au développement des activités anthropiques.

1.1.2.1. Les sources atmosphériques

Le plomb qui est contenu dans l'atmosphère provient essentiellement des activités anthropiques et est issu à 51% des rejets automobiles (Nriagu, 1978). L'incorporation de plomb tétra-éthyle ou tétra-méthyle augmente l'indice d'octane des essences, c'est-à-dire qu'elle retarde le phénomène de détonation lorsque le mélange essence-air se produit dans les cylindres des moteurs automobiles. On ajoute au mélange des chloro-bromoalcanes qui empêchent la formation de dépôts de plomb sur les parois de la chambre de compression des cylindres. Les atomes de plomb sont donc éliminés avec les gaz de combustion via les systèmes d'échappement. La nature chimique des composés émis fait l'objet de nombreux travaux (Ganley et Springer, 1974), la forme dominante étant un chlorobromure de plomb (PbClBr) qui cristallise très vite au contact de l'atmosphère. La taille des cristaux formés est voisine de 0.1µm et l'interaction avec le sulfate d'ammonium présent dans l'atmosphère provoque la formation de bisulfate de plomb et d'ammonium submicronique (Chamberlain et al., 1978 ; Biggins et Harrison, 1979).

Les aérosols de plomb anthropique ont des caractéristiques générales différentes des particules associées aux processus mécaniques d'érosion/abrasion de la surface du globe (poussières minérales, embruns marins), aux processus biologiques (pollen, spore) ou encore aux émissions volcaniques (cendres) (Tableau 2, selon Seinfeld et Pandis, 1998). L'estimation des flux des aérosols métalliques d'origine anthropique vers l'atmosphère, à l'échelle de la planète, démontre que, sur la période actuelle, les émissions issues des activités humaines dépassent très largement les flux naturels (Nriagu et Pacyna, 1988 ; Nriagu, 1989 ; Pacyna et Pacyna, 2001). Le tableau 3 présente les estimations des flux anthropiques de métaux vers l'atmosphère pour les années 1983 et 1995. Pour la plupart des métaux (V, Cu, Zn, Cd et Pb), les flux anthropiques dépassent largement les sources naturelles. Pour le plomb, le rapport

anthropique/naturel est le plus important même s'il tend à diminuer de 28 en 1983 à 10 en 1995 du fait de l'abandon progressif des additifs au plomb dans les essences.

Tableau 2 : Caractéristiques générales des aérosols en fonction du diamètre des particules (d'après Seinfeld et Pandis, 1998)

	Particules fines	Particules grosses
Taille	<1mm	1-100mm
Processus de formation	Réaction chimique Nucléation Condensation Coagulation	Mise en suspension Volcanisme
Composition chimique	Sulfates, nitrates, ammonium, carbone élémentaire, composés organiques, eau Eléments métalliques : Pb, Cd, V, Cu, Zn, Mn, Ba, U, Cr, Bi.....	Poussières minérales, Spray marin, cendres volantes, téphras Eléments crustaux : Si, Al, Fe, Ti, Sc, Ba, Mn Oxydes métalliques, CaCO ₃ , NaCl, Pollens, Spores
Solubilité	Très soluble, hygroscopique	Peu soluble
Temps de résidence	Quelques jours à des semaines	Quelques minutes à quelques jours
Distance de transport	Centaines, milliers de kms	Dizaines, centaines de kms

La dispersion des particules de plomb émises dans l'atmosphère est fonction de la composition chimique des différents constituants mais est essentiellement liée à la granulométrie, c'est-à-dire à la taille et la forme de ces particules. Le temps de séjour des aérosols métalliques, dans le compartiment aérien, est voisin de $9,6 \pm 2.0$ jours (Francis et al., 1970) ; ces particules peuvent donc être transportées sur de longues distances avant leur dépôt par gravité ou précipitation humide. Pour le plomb, les dépôts humides sont dominants et représentent approximativement 85% des dépôts totaux (Duce et al., 1991). Les régions tropicales, où les précipitations sont importantes (supérieures à 1500mm/an), reçoivent donc plus de particules métalliques que les régions arides.

Tableau 3 : Emissions anthropiques de métaux vers l'atmosphère en 1983 et 1995 en comparaison avec les émissions naturelles (en Kt/an).

	V	Cr	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb
Emissions naturelles (Kt/an)	28	43	317	28	45	1,4	12
Emissions anthropiques Années 83 (kt/an)	86	31	38	35	132	7,6	332
Emissions anthropiques Années 95 (kt/an)	240	15	11	26	57	3	119

Dans l'océan Atlantique, les mesures réalisées sur les pluies sont peu nombreuses du fait des difficultés techniques qu'elles engendrent, toutefois les concentrations au début des années 80 semblaient comprises entre 0,1 et 5,0 µg/l (Church et al., 1984 ; Jickells et al., 1984 ; Véron, 1988).

1.1.2.2. Les sources océaniques

Les apports de plomb dans l'océan Atlantique se font à plus de 90% par les retombées atmosphériques (Chow et Patterson, 1962 ; Settle et Patterson, 1982). Les apports fluviaux, longtemps dominants, ont laissé place aux apports aériens. Dans les zones littorales, les apports fluviaux peuvent encore être majoritaires, comme le montrent les analyses au ²¹⁰Pb, mais l'essentiel des apports reste confiné dans les régions péricontinentales (Turekian, 1977 ; Miralles et al., 2003).

Les flux atmosphériques moyens de plomb sont extrêmement variables dans l'espace et dans le temps car ils sont dépendants, des émissions et des lieux de précipitations. Ainsi, Véron (1988) propose un flux atmosphérique moyen de $360 \pm 120 \text{ ng/cm}^2/\text{an}$ en 1985 dans le bassin Nord Atlantique Est alors que ce flux est d'environ $150 \text{ ng/cm}^2/\text{an}$ aux Bermudes (Boyle et al., 1986). Les différentes études s'accordent pour estimer que la fraction anthropique est 6 à 7 fois supérieure au flux naturel. Dans l'hémisphère sud, les apports annuels sont plus faibles (0,02 à $50 \text{ ng/cm}^2/\text{an}$) du fait d'activités anthropiques plus réduites et sont croissants du pôle sud vers l'équateur (Settle et Patterson, 1982 ; Patterson et Settle, 1987 ; Maring et Duce, 1990).

Dans l'eau de mer, le plomb se trouve sous les formes dissoute et particulaire. La forme dissoute est dominante dans l'océan ouvert (Patterson et al., 1976 ; Flegal et Patterson, 1983 ; Shen et Boyle, 1987, 1988b), principalement sous la forme inorganique PbCO_3 . Dans les eaux de surface, le plomb est principalement d'origine anthropique ; il provient des émissions automobiles, est véhiculé par les pluies et se retrouve sous les formes $\text{Pb}(\text{Br}, \text{Cl})$. Les formes solubles du plomb lui confèrent un pouvoir d'incorporation très rapide dans les cycles biologiques (Burnett et Patterson, 1980). Le plomb se retrouve ensuite tout au long de la chaîne biologique par adsorption passive sur les producteurs primaires (phytoplancton). Les pelotes fécales et les tests des différents maillons entraînent alors le plomb par gravité, vers le réservoir sédimentaire (Alleman et al., 1999). Le temps de séjour du plomb dans la couche

superficielle des océans est estimé à 1-2ans. La quantité de plomb apporté aux eaux de surface et l'origine des particules permettent de suivre, dans la colonne d'eau, la distribution des particules et de proposer des scénarios de circulations océaniques (Flegal et Patterson, 1983 ; Schaule et Patterson, 1983 ; Shen et Boyle, 1988b ; Lambert et al., 1991 ; Sherrell et al., 1992 ; Helmers et al., 1993 ; Hamelin et al., 1997 ; Wu et Boyle, 1997 ; Alleman et al., 1999, 2001 ; Cutter et Measures, 1999).

1.1.3. Archives environnementales

La méthode la plus directe pour accéder à l'estimation de la pollution par un élément est de mesurer sa concentration dans le milieu considéré. De nombreux auteurs s'attachent donc à présenter des concentrations en plomb dans différents milieux. Grâce à ces études, on estime maintenant que plus de 95% du plomb accumulé dans les réservoirs naturels de surface est d'origine anthropique et que plus de 50% de l'inventaire en plomb a été émis directement dans l'atmosphère et ce au cours des 30 dernières années (Véron *et al.*, 1987 ; Nriagu et Pacyna, 1988).

Pour retracer l'évolution dans le temps des concentrations en plomb et d'autres éléments on dispose, grâce aux avancées technologiques des 40 dernières années, d'une multitude d'archives. Les calottes polaires, les glaciers des hautes latitudes, les sédiments marins ou lacustres renferment certainement les informations les plus abondantes.

Les mesures instantanées et directes effectuées dans les différents milieux renseignent sur une situation locale à l'instant considéré. Dans l'atmosphère, le temps de résidence du plomb est faible, de l'ordre de 9-10 jours (Francis et al., 1970) ; les mesures directes permettent d'accéder aux flux atmosphériques qui ont émis dans cette courte période de temps. Travailler localement sur un enregistreur des retombées atmosphériques permet en retour, d'estimer les flux qui ont été émis dans un voisinage proche. Les différences enregistrées peuvent alors être reliées à des flux extérieurs et/ou des retombées plus anciennes. Les paramètres météorologiques de dispersion des masses d'airs peuvent accentuer, à l'échelle mensuelle, les déphasages mesurés.

1.1.3.1. Les carottes de glace

Les carottes des hautes latitudes (Groenland et Antarctique) fournissent des enregistrements capitaux concernant les circulations atmosphériques responsables des apports de particules métalliques aux pôles. On travaille, dans ce cas, à l'échelle d'un océan voire

d'un hémisphère. Le plus long enregistrement retraçant l'évolution des concentrations en plomb a été réalisé sur des carottes de glace des hautes latitudes où les retombées atmosphériques sont responsables de plus de 98% des apports particuliers. Le profil de Murozoni et al. (1969) révèle une multiplication par 200 des concentrations en plomb dans les glaces du nord Groenland, passant de moins de 1ng/kg il y a 800 ans BP à plus de 200ng/kg au sommet de la carotte (figure 5). Il s'agit là du premier enregistrement considéré comme fiable au regard des erreurs de mesures et des contaminations.

En Antarctique, les données disponibles concernent plusieurs sites. A la station de Byrd, Murozumi et al. (1969) puis Ng et Patterson (1981) ont montré que l'augmentation des concentrations en plomb entre l'Holocène et les neiges des années 1960 serait voisin d'un facteur 15, donc plus faible qu'au Pôle Nord. L'étude de la variabilité naturelle des concentrations en plomb au cours des 125 000 dernières années, menée dans les carottes profondes prélevées au Dôme C, au Law Dome ou à Coasts Land conforte les résultats précédents (Boutron et Patterson, 1986 ; Boutron et al., 1987 ; Rosman et al., 1994 ; Vallelonga et al., 2002 ; Planchon et al., 2003). Suivant un transect entre la base antarctique française Dumont d'Urville et la station Admussen Scott, Boutron et Patterson (1987) ont montré, lors de la campagne d'été 1983-84, que 80% du plomb présent dans la neige de surface est d'origine anthropique.

Ces études, menées sur les neiges de surface couplées aux mesures annuelles ou pluriannuelles sur les glaces de l'ensemble de la péninsule antarctique (Wolff et Pell, 1985 ; Barbante et al., 1997 ; Hong et al., 2000), ont permis de reconstituer l'évolution dans le temps des concentrations de plomb au cours du 20^{ème} siècle (figure 6). La contamination en plomb dans l'hémisphère sud liée aux essences plombées a connu un maximum entre les années 1970-1980 entraînant, par conséquent, une perturbation de l'ordre de 10 à 15 en moyenne par rapport aux niveaux naturels (Planchon, 2001).

A l'aide des carottes de glaces des glaciers des hautes altitudes (glaciers des Alpes ou Cordillères des Andes), on intègre une échelle régionale pour expliquer les différents apports. Les apports locaux par ruissellement sont aussi à prendre en compte et il est alors plus difficile de faire ressortir l'impact des apports atmosphériques.

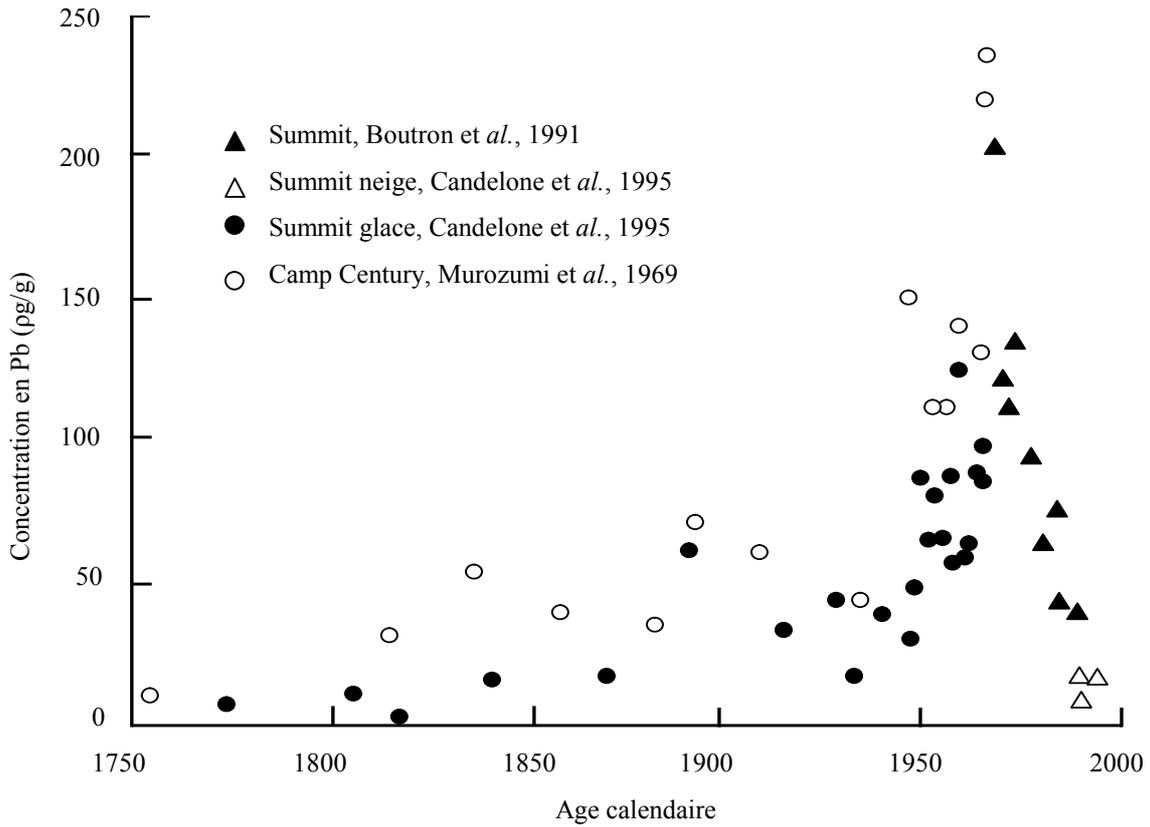


Figure 5 : Evolution de la concentration en plomb dans la neige et la glace déposée au centre du Groenland (site de Summit) entre 1773 et 1992 et comparaison avec le profil de Camp Century au nord-ouest du Groenland proposé par Murozumi (1969) (adaptée de Candelone et al., 1995).

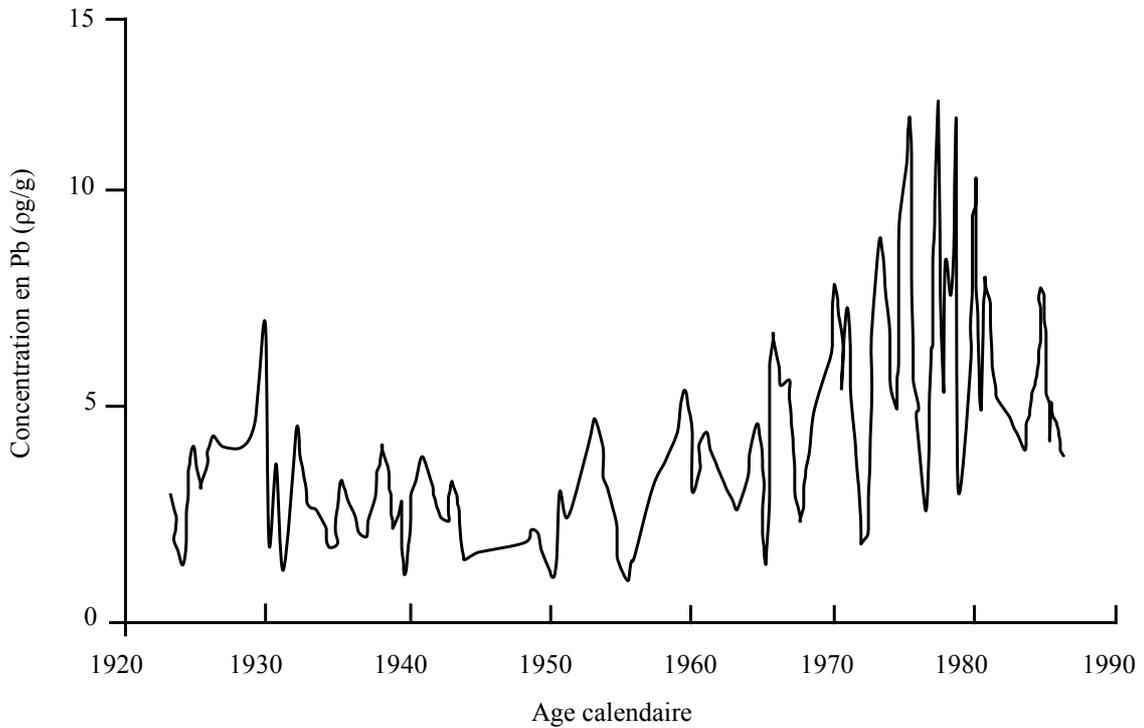


Figure 6 : Evolution de la concentration en plomb dans la neige de la Terre de Coats (Antarctique) entre les années 1923 et 1986 (adaptée de Wolff et Suttie, 1994).

1.1.3.2. Les archives sédimentaires

Les travaux de Chow et al. (1973) sur les sédiments des bassins de San Pédro, Santa Monica et Santa Barbara au sud de la Californie, puis de Schaule de Patterson (1981) dans le Pacifique, confirment clairement l'origine anthropique du plomb. En Atlantique, les études de Véron et al. (1987) et Hamelin et al., (1990), aboutissent aux mêmes conclusions et permettent de visualiser le déclin des émissions atmosphériques aux USA puis en Europe au cours des années 1975-1980 et 1985-1990. Il s'avère cependant difficile de différencier catégoriquement la fraction de plomb provenant par sédimentation des activités anthropiques de celle provenant des apports terrigènes. Avec les études sédimentaires, le champ d'exploitation a été étendu de façon significative. Cependant, des problèmes inhérents à la présence d'organismes (bioturbation) peuvent masquer, voire mélanger le signal géochimique. L'établissement de la chronologie est souvent plus complexe que dans les carottes de glaces et le couplage avec d'autres données géochimiques ou magnétiques par exemple s'avère nécessaire.

1.1.3.3. Les mesures atmosphériques

Le plomb est un traceur de l'activité anthropique dans de nombreux réservoirs naturels, grâce à ses quatre isotopes stables et à sa décroissance liée à la diminution des concentrations dans les essences automobiles.

L'importance des dépôts éoliens a été démontrée par Schaule et Patterson (1981) au centre de la gyre Pacifique Nord Equatoriale. Les auteurs ont observé, en accord avec les observations de Nozaki et al. (1976), une diminution des concentrations en plomb dans les eaux de surface de la côte ouest des Etats-Unis (Monterey Bay) en direction des îles Hawai, au cœur de l'océan Pacifique. La composition géochimique des aérosols chargés en plomb démontre la prédominance des formes halogénures dérivant directement des émissions automobiles. Dans le cadre du programme SEAREX, Settle et Patterson (1982) ont obtenu une estimation des flux atmosphériques en plomb en 1979 dans différentes masses d'air marines. Les flux obtenus, exprimés en $\text{mg}/\text{m}^2/\text{an}$, sont de 1,7 pour la masse d'air nord Atlantique (vent d'ouest), de 0,5 pour la masse d'air nord Pacifique et de 0,3 pour la masse d'air sud Pacifique. La forte valeur en Atlantique traduit l'importance des émissions industrielles et automobiles sur le pourtour du bassin par rapport à l'Océan Pacifique qui est

moins affecté par les activités anthropiques. Pour la période 1981-1983, Jickells et al (1984) et Church et al. (1984) ont envisagé des flux en plomb plus faibles en mer des Sargasses (autour de 1,1-1,2 mg/m²/an), suite à la diminution des émissions aux Etats-Unis entre 1979 et 1983.

1.1.3.4. Les mesures dans l'océan

Le plomb d'origine anthropique représente plus de 95% du plomb atmosphérique et du plomb présent dans la partie superficielle des océans (Duce et al., 1976 ; Schaule et Patterson, 1983 ; Flegal et Patterson, 1983 ; Véron et al., 1987 ; Nriagu et Pacyna, 1988 ; Helmers et Rutgers Van der Loeff, 1993). Du fait de sa solubilité et de son fort pouvoir d'affinité vis-à-vis de la matière organique, le plomb est rapidement exporté vers les fonds océaniques (« scavenging »). La colonne d'eau ne fournit donc pas un enregistrement des émissions anthropiques. Cependant, le cheminement des masses d'eaux océaniques ne permet pas une chute à la verticale des particules. Une masse d'eau en surface à un instant t se charge de particules caractéristiques du lieu et du moment avant de s'écouler vers d'autres latitudes. Chaque masse d'eau, suivant son lieu de formation, possède donc une signature isotopique en plomb que l'on peut tracer. Les mélanges et les nombreux échanges rendent malheureusement l'identification des signatures très difficile, ce qui renforce l'intérêt des archives fixes dans l'espace (carottes sédimentaires, de glace ou coralliennes).

En Atlantique nord, les travaux sur le plomb et ses isotopes ont montré l'intérêt de cet élément pour le traçage dans la troposphère des sources de contamination (Hamelin et al., 1989 ; Véron et al., 1992 ; Hamelin et al., 1997 ; Alleman et al., 2001). De nombreux modèles ont été établis pour expliquer les profils de plomb obtenu dans la colonne d'eau de la mer des Sargasses (Boyle et al., 1986 ; Shen et Boyle, 1988b ; Sherrell et Boyle, 1992 ; Sherrell et al., 1992 ; Véron et al., 1993). Sur cette zone, l'origine du plomb est multiple et provient :

- 1- des apports atmosphériques,
- 2- du mélange vertical de la colonne d'eau,
- 3- et d'apports océaniques par l'intermédiaire de la circulation des eaux de surfaces de la gyre subtropicale de l'Atlantique nord.

1.1.3.5. Les archives coralliennes

Les travaux de Boyle et al. (1986) conduits dans la mer des Sargasses ont permis de mettre en évidence la décroissance des concentrations de plomb dans les eaux de surface en rapport avec la diminution des émissions anthropiques aux Etats-Unis enregistrées à partir de 1974. Par ailleurs, ces travaux ont démontré, pour la première fois, l'évolution des teneurs en plomb dans le milieu marin à partir des enregistrements par les squelettes carbonatés coralliens. Ils nous serviront de comparaison dans les chapitres IV et V.

1.2. LES ISOTOPES STABLES DE L'OXYGENE ET DU CARBONE

1.2.1. Introduction

Dans les années 50, les découvertes scientifiques des physiciens atomistes ont permis la mise au point de la mesure des rapports isotopiques des atomes. Les études d'Emiliani (1966) menées sur les foraminifères d'une carotte de la mer des Caraïbes sont à la base de la paléothermométrie isotopique et sont encore utilisées de nos jours. Les variations de la température de l'eau de mer de surface au cours des derniers 400.000 ans ont été déduites de ces mesures isotopiques (figure 7). Cette courbe met en évidence l'alternance de périodes froides et chaudes au cours du temps, avec une amplitude d'environ 5°C. Les principes fondamentaux de cette discipline sont rapidement exposés ci-après ainsi que la signification et l'intérêt des rapports isotopiques de l'oxygène et du carbone dans la matrice carbonatée des coraux massifs.

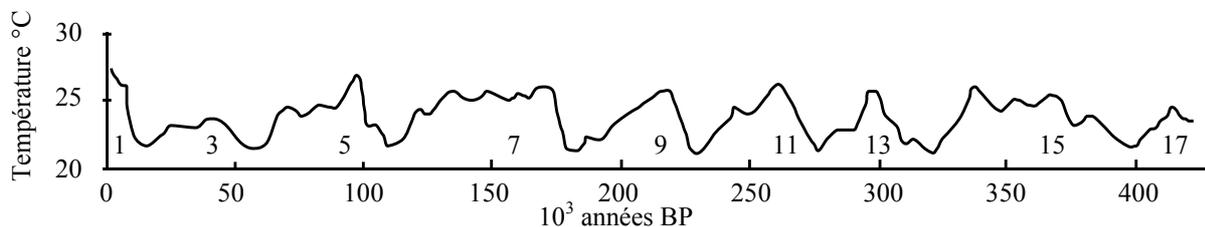


Figure 7 : Variations de la température de l'eau de mer de surface au cours des derniers 400.000ans, déduites des mesures isotopiques des foraminifères planctoniques (adaptée de Emiliani, 1966).

1.2.2. Principes de la Géochimie Isotopique du $\delta^{18}\text{O}$ et du $\delta^{13}\text{C}$

On peut définir les isotopes comme des atomes dont le noyau contient le même nombre de protons mais un nombre de neutrons différent. Les propriétés chimiques des isotopes sont identiques mais, en raison de leur différence de masse, ils ont des caractéristiques physiques variables. La plupart des atomes qui ont différents isotopes, sont des atomes légers tels que l'oxygène O (16, 17 et 18) ou le carbone C (12, 13 et 14). Les abondances relatives naturelles exprimées en % sont présentées dans le tableau 4.

Tableau 4 : Abondance naturelle des isotopes stables de l'oxygène et du carbone.

Oxygène	^{16}O	99,763%
	^{17}O	0,0375%
	^{18}O	0,1995%
Carbone	^{12}C	98,892%
	^{13}C	1,108%

Le rapport isotopique, c'est-à-dire le rapport entre les quantités respectives de l'isotope lourd et de l'isotope léger d'un échantillon (Re) par rapport à celui d'un standard (Rs) permet de définir la composition isotopique relative que l'on note δ . Les formules suivantes permettent de déterminer la composition relative en oxygène et en carbone d'un échantillon par rapport à un standard.

$$\delta^{18}\text{O} = \left[\left(\frac{\text{Re}}{\text{Rs}} \right) - 1 \right] \times 1000 \quad \text{soit} \quad \delta^{18}\text{O} = \left[\left(\frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{ech}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{std}} \right) - 1 \right] \times 1000 \quad (4)$$

et

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\left(\frac{\text{Re}}{\text{Rs}} \right) - 1 \right] \times 1000 \quad \text{soit} \quad \delta^{13}\text{C} = \left[\left(\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{13}\text{C}} \right)_{ech}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{13}\text{C}} \right)_{std}} \right) - 1 \right] \times 1000 \quad (5)$$

Pour les carbonates, le standard utilisé est le PDB (Pee Dee Belemnite : fossile qui provenait d'un horizon géologique du Crétacé de Caroline du Sud maintenant épuisé) tandis que pour l'eau on utilise le SMOW (Standard Mean Ocean Water). La conversion servant à passer de PDB à SMOW est la suivante :

$$\delta_{\text{SMOW}} = 1.03091 \times \delta_{\text{PDB}} + 30.91 \quad (6)$$

Lors d'un changement de phase ou de processus cinétiques, la répartition des isotopes est différente : on parle alors de fractionnement isotopique. Considérons par exemple l'équilibre des carbonates dans l'eau :



le fractionnement isotopique peut se définir à l'aide d'un coefficient α tel que :

$$\alpha = \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{CaCO}_3}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{H}_2\text{O}}} = 1.031 \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (8)$$

Bien que la relation liant le fractionnement isotopique à la température fasse intervenir α , les grandeurs utilisées en géochimie isotopique environnementale ont pour but d'exprimer le rapport entre deux isotopes d'une molécule avec des valeurs significatives et comparables. C'est pourquoi les mesures isotopiques font intervenir la composition isotopique, notée δ et exprimée par rapport à un standard propre à chaque espèce chimique analysée.

Il existe une relation entre le coefficient de fractionnement et la température du milieu dans laquelle l'échange se produit. Dans le cas d'un échange entre les carbonates et l'eau, l'enrichissement isotopique est fonction de la structure cristalline du carbonate formé. Pour la calcite (rhomboédrique) les expériences de O'Neill et al. (1969) tendent à démontrer que la composition isotopique est en équilibre avec celle du milieu. Pour l'aragonite inorganique, un enrichissement de 0,6‰ en ^{18}O et de 1,8‰ en ^{13}C apparaît à 25°C (Tarutani et al., 1969 ; Grossman et Ku, 1986). Pour les coraux, le fractionnement isotopique de l'aragonite est systématiquement plus négatif que le fractionnement théorique. Cela traduit le fait que

l'aragonite corallienne se dépose en déséquilibre isotopique par rapport au milieu de formation : l'eau de mer.

1.2.3. Intérêts et signification du $\delta^{18}\text{O}$ corallien

La composition isotopique de l'oxygène d'un carbonate, qui précipite en équilibre avec l'eau de mer, est fonction de la température et de la composition isotopique de cette eau de mer. D'après Epstein et al., (1953) une augmentation de température de 1°C conduit à une diminution de 0,22‰ du $\delta^{18}\text{O}$ du carbonate précipité à l'équilibre. L'aragonite corallien ne précipite pas à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer (Weber et Woodhead, 1970, 1972 ; Weber, 1974 ; Swart, 1983 ; McConnaughey, 1989a, 1989b) : la calcification d'aragonite corallienne provoque un appauvrissement en isotopes lourds (^{18}O) par rapport à une molécule d'aragonite inorganique ayant précipité à l'équilibre. Des relations liant le $\delta^{18}\text{O}$ de l'aragonite corallienne et la température des eaux ont été calculées par différents auteurs sur différentes espèces de coraux. Pour chaque genre, la droite de régression linéaire est très proche de la droite d'équilibre isotopique théorique définie par Epstein et al. (1953). Toutefois, les variations du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer ne sont pas prises en compte dans cette relation. La polémique scientifique est vive sur le sujet mais il semble que, suivant la localisation géographique et le bilan évaporation – pluviométrie du lieu de vie de la colonie, l'impact des variations saisonnières du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer puisse provoquer des variations importantes de la composition isotopique de l'aragonite (Swart, 1983 ; Le Bec et al., 2000). La connaissance actuelle de la distribution du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer est issue des expéditions GEOSECS (Östlund, 1987), de la modélisation (Juillet-Leclerc et al., 1997 ; Delaygue et al., 2000) mais aussi de la déconvolution mathématique de plusieurs signaux géochimiques (Ren et al., 2003). Le plus souvent, le $\delta^{18}\text{O}$ mesuré sur les périodes récentes est comparé aux conditions météorologiques et cette calibration propre à la colonie étudiée est appliquée sur les périodes passées (Weber et Woodhead, 1972 ; Dunbar et Wellington, 1981 ; Linsley et al., 1994 ; Mc Connaughey, 1989a, 1989b ; Leder et al., 1996 ; Wellington et al., 1996 ; Boisseau et al., 1998 ; Quinn et al., 1998 ; Evans et al., 1999 ; Castellaro, 1999, Le Bec et al., 2000 ; Watanabe et al., 2001).

1.2.4. Intérêts et signification du $\delta^{13}\text{C}$ corallien

Le $\delta^{13}\text{C}$ mesuré sur les colonies coralliennes est supposé refléter la productivité biologique de la colonie mais le lien entre cette composition isotopique et les paramètres environnementaux est encore très controversé. Il existe, en effet, une multitude de facteurs qui peuvent influencer le $\delta^{13}\text{C}$: la composition isotopique des bicarbonates dissouts dans l'eau de mer ; le pH et la concentration en CO_3^- ; le taux de croissance de la colonie ; l'activité photosynthétique des zooxanthelles ; la respiration des polypes. Le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ du squelette est surtout le reflet de la productivité des colonies coralliennes et semble essentiellement influencé par l'insolation.

Au travers de ce paramètre, trois facteurs environnementaux peuvent expliquer les variations du $\delta^{13}\text{C}$:

- la profondeur d'eau dans laquelle le corail vit, c'est-à-dire l'intensité et la longueur d'onde du rayonnement solaire utile pour le photosynthèse des zooxanthelles,
- la couverture nuageuse qui modifie le rayonnement solaire,
- la saisonnalité régionale.

Cependant les travaux récents de Gattuso et al., (2000) puis de Reynaud-Vaganay (2000), tendent à démontrer que la calcification est certainement le facteur qui influence le plus le $\delta^{13}\text{C}$ de l'aragonite des coraux. Bien que la lumière augmente l'incorporation de ^{13}C dans le squelette selon l'explication donnée par Goreau (1977), le $\delta^{13}\text{C}$ ne semble pas directement influencé par l'intensité du rayonnement solaire.

L'utilisation du $\delta^{13}\text{C}$ dans les études paléoclimatiques est donc plus limitée que pour le $\delta^{18}\text{O}$. Aucune reconstruction n'est proposée à partir du $\delta^{13}\text{C}$ mais le paramètre peut permettre d'accéder à la chronologie de croissance du corail (Cole et Fairbanks, 1990 ; Shen et al., 1992 ; Evans et al., 1999). Dans le cadre de cette étude, les analyses ont été réalisées conjointement aux analyses du $\delta^{18}\text{O}$ mais les résultats ne seront pas discutés.

1.3. LES ELEMENTS TRACES DANS LES CORAUX

1.3.1. Introduction

La recherche des isotopes radioactifs contenus dans leur squelette a longtemps constitué le premier pôle d'intérêt des coraux. Les explosions nucléaires aériennes des années 1960-1970 ont produit du ^{14}C que l'on retrouve dans les océans et dans les squelettes coralliens (Nozaki et al., 1978). La chronologie des explosions permet une calibration des mesures réalisées sur les colonies coralliennes. Présent à l'état naturel dans l'atmosphère naturel, le ^{14}C subit une décroissance radioactive sur une période de 5730 ans et offre ainsi un outil de datation pour des colonies âgées de 10 à 1.000 ans. D'autres méthodes de décroissance isotopique concernent les isotopes suivants : ^{210}Pb (Dodge et Thomson, 1974) ; $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (Veeh et Green, 1977) et $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$ (Moore et Krishnaswami, 1973) qui permet de réaliser des datations sur des coraux plus anciens.

Depuis la mise en évidence d'une relation inverse entre le rapport Sr/Ca du squelette et la température des eaux dans lesquelles la squelettogenèse s'est effectuée, les coraux ont fait l'objet de nombreuses études paléoclimatiques (Goreau, 1977 ; Beck et al., 1992 ; De Villiers et al., 1995, Alibert et McCulloch, 1997 ; Swart et al., 2002). Les teneurs en éléments traces que l'on mesure dans le squelette aragonitique des coraux permet de déduire les concentrations présentes dans les eaux de surface (Amiel et al., 1973 ; St John, 1974 ; Shen et Boyle, 1987 ; Barnes et al., 1995 ; Esslemont, 1997, 1998, 1999 ; Reichelt-Brushett et McOrist, 2003). L'évolution dans le temps des rapports métaux/calcium basée sur l'alternance des bandes de haute et de basse densités, est ainsi utilisée pour reconstituer (1) l'évolution des circulations océaniques et (2) les fluctuations des concentrations dans les eaux de surface qui résultent des apports naturels et des perturbations anthropiques (Guzman et Jimenez, 1992 ; Shen et Dunbar, 1995 ; Bastidas et Garcia, 1999 ; Guzman et Garcia, 2002 ; Medina-Elizalde et al., 2002 ; Reuer et al., 2003).

Dans ce contexte, les études impliquant le couplage de plusieurs traceurs géochimiques dans les squelettes coralliens permettent de reconstituer, outre la température et la salinité des eaux de surface établies à partir du Sr/Ca et/ou du $\delta^{18}\text{O}$, l'évolution de la charge en éléments métalliques de ces eaux. Le choix des éléments recherchés dans la matrice aragonite est à la fois fonction de l'intérêt scientifique, de la localisation géographique de la colonie et du degré de résolution dans le temps.

1.3.2. Mécanismes d'incorporation

Le squelette carbonaté des coraux massifs est formé à plus de 98% d'aragonite (Johnston, 1980). La structure cristallographique orthorhombique de l'aragonite est donc dominante mais la présence de rhomboèdres de calcite, d'hexagones de vaterite et de CaCO_3 amorphe a été observée (Houck et al., 1975 ; Le Campion-Alsumard et al., 1995 ; Priess, 1997 ; Desenfant et al, travaux en cours). La présence de matière organique dans le squelette des coraux fait l'objet de nombreux travaux (Goreau, 1961 ; Wainwright, 1963 ; Johnston, 1980) et sa proportion est estimée à 0,2-0,3%. Les proportions en éléments traces anionique ou cationique peuvent atteindre des valeurs détectables, mais bien que les mécanismes « d'incorporation » ne sont pas encore parfaitement bien établis, quatre d'entre eux semblent être d'une importance majeure :

- substitution des ions calcium,
- substitution d'éléments interstitiels,
- adsorption de surface (effet de charge ionique),
- présence dans une forme externe, matière organique ou phase minérale (oxydes).

La mesure directe de concentration d'un élément dans un fragment de squelette, sans nettoyage préalable conduirait à l'obtention d'une valeur résultant d'un mélange de ces quatre mécanismes. Les étapes successives de nettoyage décrites dans le Chapitre 2, ont pour objectif d'éliminer les éléments traces adsorbés en surface et ceux apportés par la matière organique de même que les phases minérales externes afin de ne conserver que les éléments traces incorporés dans le squelette au temps t de la calcification. Pour les éléments traces comme le Sr et le Mg que l'on utilise dans les études à but paléoclimatologique, les étapes de calcinations et/ou d'attaques au peroxyde d'hydrogène peuvent s'avérer nécessaire.

Le degré de substitution d'un élément dans l'aragonite dépend à la fois des paramètres atomiques de l'élément vis-à-vis de ceux du Ca^{2+} et de la forme chimique (spéciation) sous laquelle l'élément est présent dans le milieu. Le Tableau 4 présente pour différents éléments, le diamètre atomique, les rapports Métaux/Calcium établis dans le squelette des coraux par différents auteurs, les rapports Métaux/Calcium dans les eaux de surface et le coefficient de partition (D_p) de l'élément entre le corail et l'eau de mer. Le coefficient D_p permet de

quantifier le degré de substitution d'un élément, il résulte d'une équation non thermodynamique dont la formule est la suivante (Henderson et Kracek, 1927) :

$$Dp = \left[\frac{Me^{2+}}{Ca^{2+}} \right]_{\text{coraux}} / \left[\frac{Me^{2+}}{Ca^{2+}} \right]_{\text{eau de mer}} \quad (9)$$

Dans le cas du plomb, le coefficient de partage corail/eau de mer varie entre 2 et 3 selon l'espèce corallienne (Shen, 1986 ; Reuer, 2002). Toutefois, la présence de carbonate de calcium inorganique (cérusite) dans le squelette peut conduire à des coefficients de partition supérieurs, de l'ordre de 25 à 30. L'intérêt des séquences de nettoyage exposées dans le Chapitre 2 est ainsi conforté et les observations microscopiques couplées aux analyses diffractométriques peuvent permettre de localiser la présence de cérusite.

1.3.3. Intérêts des métaux traces d'origine anthropique

La capacité des coraux à assimiler les métaux en réponse aux variations environnementales a été exploitée dans de nombreuses régions tropicales. Le tableau 5 présente une synthèse des sites étudiés, en fonction de l'espèce corallienne, de la partie analysée (squelette ou partie vivante de surface) et des éléments métalliques recherchés. Une gamme de variations de concentrations est associée aux différents éléments.

Le rapport d'abondance entre une origine naturelle et une origine anthropique confère à chaque métal une utilisation environnementale. Les métaux à dominante naturelle (Al, Fe), qui proviennent principalement des érosions, des éruptions volcaniques, des remises en suspensions et des résurgences océaniques permettent d'accéder aux phénomènes climatiques et océanographiques responsables de leur apport et de leur distribution dans le milieu marin. Les métaux issus des activités humaines permettent, quant à eux, d'étudier l'impact de ces activités sur les récifs coralliens et sur le milieu naturel en général. Le grand intérêt du plomb et de ses isotopes est de permettre, d'accéder aux mécanismes atmosphériques et océaniques qui véhiculent de ces apports anthropiques.

Tableau 5 : Tableau synthétique illustrant pour les différents cations incorporés dans le squelette des coraux : les concentrations mesurées par différents auteurs dans l'eau de mer et dans les coraux, les coefficients de diffusion (Dp) et les rayons atomiques effectifs de chaque cation (d'après Shannon, 1976).

Eléments	Symboles	Valence	Diamètre atomique (Å)	[X/Ca] eau de mer	[X/Ca] corail	Dp ou Kd	Références
Cadmium	Cd	2	1,10	$4,36 \cdot 10^{-9}$	$3,69 \cdot 10^{-9}$	0,85	1,2
Baryum	Ba	2	1,42	$4,52 \cdot 10^{-6}$	$5,27 \cdot 10^{-6}$	1,16	3
Manganèse	Mn	2	0,96	$2,23 \cdot 10^{-7}$	$2,40 \cdot 10^{-8}$	0,11	4,5
Plomb	Pb	2	1,29	$1,24 \cdot 10^{-8}$	$3,00 \cdot 10^{-8}$	2,41	6
Zinc	Zn	2	0,90	$5,83 \cdot 10^{-9}$	$7,80 \cdot 10^{-9}$	1,34	7,5
Magnésium	Mg	2	0,89	$5,15 \cdot 10^0$	$4,40 \cdot 10^{-3}$	0,01	9,10
Strontium	Sr	2	1,26	$8,59 \cdot 10^{-3}$	$9,18 \cdot 10^{-3}$	1,07	11
Lanthane	La	3	1,16	$1,59 \cdot 10^{-9}$	$1,76 \cdot 10^{-9}$	1,11	12,13
Cérium	Ce	3	1,14	$1,54 \cdot 10^{-9}$	$3,39 \cdot 10^{-9}$	2,21	12,13
Néodyme	Nd	3	1,11	$1,60 \cdot 10^{-9}$	$2,48 \cdot 10^{-9}$	1,55	12,13
Samarium	Sm	3	1,08	$3,58 \cdot 10^{-10}$	$7,64 \cdot 10^{-10}$	2,14	12,13
Europium	Eu	3	1,00	$9,43 \cdot 10^{-11}$	$1,39 \cdot 10^{-10}$	1,47	12,13
Gadolinium	Gd	3	1,05	$5,24 \cdot 10^{-10}$	$1,04 \cdot 10^{-9}$	1,98	12,13
Dysprosium	Dy	3	1,03	$6,17 \cdot 10^{-10}$	$9,40 \cdot 10^{-10}$	1,52	12,13
Erbium	Er	3	1,00	$4,82 \cdot 10^{-10}$	$7,84 \cdot 10^{-10}$	1,62	12,13
Ytterbium	Yb	3	0,99	$4,17 \cdot 10^{-10}$	$6,90 \cdot 10^{-10}$	1,66	12,13
Lutécium	Lu	3	0,98	$5,74 \cdot 10^{-11}$	$1,01 \cdot 10^{-10}$	1,76	12,13
Vanadium	V	4	0,72	$3,79 \cdot 10^{-6}$	$1,01 \cdot 10^{-7}$	0,03	7,8

Références : 1. Shen et al., 1987 ; 2. Boyle et Husted, 1983 ; 3. Lea et al. (1989) ; 4. Shen et al., 1991 ; 5. Bruland et Franks, 1983 ; 6. Shen et Boyle, 1987 ; 7. Shen, 1986 ; 8. Huizenga et Kester, 1982 ; 9. Mitsuguchi et al., 1996 ; 10. Broecker et Peng, 1982 ; 11. De Villiers et al., 1994 ; 12. Sholkovitz et Shen, 1995 et 13. Sholkovitz et Schneider, 1991.

Tableau 6 : Tableau en 4 parties illustrant les principales études réalisées sur les teneurs en éléments traces ($\mu\text{g/g}$) dans les tissus et le squelette des coraux.

Référence	Espèces	Localisation	Tissu/Squelette	Al	Fe	Co	Mn	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Wedepohl (1953)		Fernando Po								13.0		
Mullin et Riley (1956)	<i>Alcyonium digitatum</i>										1.2	1.0
Carr et Turekian (1961)	<i>Oculina diffusa</i>	Bahamas				0.068						
	<i>Siderastrea radians</i>	"				0.019						
Livingston et Thomson (1971)	<i>Montastrea annularis</i>	Discovery Bay - Jamaïque	s		5.0				2.0	<2,0		<2,0
	<i>Madracis mirabilis</i>	"	s		<5,0				<2,0	<2,0		<2,0
	<i>Scolmia cubensis</i>	"	s		13.0					<2,0		<2,0
		Kingston Harbour - Jamaïque										
	<i>Montastrea annularis</i>	Jamaïque	s		20.0				11.0	<2,0		<2,0
	<i>Madracis mirabilis</i>	"	s		95.0				5.0	<2,0		<2,0
	<i>Scolmia cubensis</i>	"	s		880.0				16.0	3.0		3.0
St. John (1974)	<i>Acropora</i>	Heron Island - Australie	s		0.7			0.06		1.4	0.03	0.2
	<i>Pocilloporidae</i>	"	s		1.0			0.16		1.7	0.02	0.17
	<i>Faviidae</i>	"	s					0.34		1.9	0.06	0.3
	<i>Poritidae</i>	"	s					0.17		3.4	0.05	0.27
	<i>Montipora</i>	"	s								0.05	0.33
		"										
Dodge et Gilbert (1984)	<i>Montastrea annularis</i>	Virgin Island	s									0,09-0,40
Denton et Burdon - Jones (1986)	<i>Acropora formosa</i>	Lizard Island - Australie	t+s					0.56	0.21	0.9	0.14	<0,38
	<i>Fungia concinna</i>	"	t+s					0.09	0.38	1.3	0.02	<0,30
	<i>Acropora formosa</i>	Orpheus Island - Australie	t+s					0.12	0.16	0.57	0.08	<0,30
	<i>Fungia fungites</i>	"	t+s					0.05	0.3	0.75	0.02	<0,68
	<i>Acropora formosa</i>	Heron Island - Australie	t+s					0.38	0.2	1.1	0.14	<0,35
	<i>Fungia fungites</i>	"	t+s					0.15	0.27	0.74	0.09	<0,58

Référence	Espèces	Localisation	Tissue/Squelette	Al	Fe	Co	Mn	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Howard et Brown (1987)	<i>Pocillopora damicornis</i>	Phuket - Thaïlande	t		0.19%			44.3	50.9	347		
	<i>Pocillopora damicornis</i>	"	s							11.6	0.1	
Glynn et al. (1989)	<i>Colpophyllia amaranthus</i>	Alina's Reef - Floride	t+s		26.0				3.0		<0,2	7.4
	<i>Diploria clivosa</i>	"	t+s		38.0				5.7		<0,2	5.0
	<i>Diploria strigosa</i>	"	t+s		30.0				9.2		<0,2	8.0
	<i>Montastrea annularis</i>	"	t+s		23.3				10.7		<0,3	<1,0
	<i>Porites astreoides</i>	"	t+s		51.0				33.7		<0,3	9.3
	<i>Siderastrea siderea</i>	"	t+s		40.3				5.7		<0,3	9.0
Glynn et al. (1989)	<i>Colpophyllia amaranthus</i>	Bache Shoal - Floride	t+s		58.0				11.0		<0,3	<1,0
	<i>Colpophyllia natans</i>	"	t+s		55.0				10.5		<0,3	<1,0
	<i>Diploria clivosa</i>	"	t+s		53.0				8.0		<0,3	<1,0
	<i>Montastrea annularis</i>	"	t+s		52.3				8.3		<0,3	<1,0
	<i>Porites astreoides</i>	"	t+s		52.0				11.3		<0,3	<1,0
	<i>Siderastrea siderea</i>	"	t+s		53.0				8.0		<0,3	<1,0
Scott (1990)	<i>Platygyra</i>	Hong Kong	s						7,87-8,57		0,06-2,62	0,21-0,79
Guzman et Burdon-Jones (1986)	<i>Siderastrea siderea</i>	Costa-Rica	s			113.2		91.6	2.0	10.2	7.5	31.0
	<i>Siderastrea siderea</i>	Panama	s			70.8		93.7	3.8	8.9	7.6	32.3
Burdon-Jones (1986)	<i>Siderastrea siderea</i>	"	s			81.9		93.1	3.3	9.2	7.6	32.0
McConchie et Harriott (1992)	<i>Acropora aspera</i>	Heron Island - Australie	t						4.75	70.60	2.44	2.85
	"	"	s						0.06	3.30	0.09	0.07
	<i>Acropora valida</i>	"	t						2.97	34.60	1.88	1.81
	"	"	s						<0,05	2.80	0.08	0.12
	<i>Pocillopora damicornis</i>	"	t						4.00	80.20	2.49	6.13
	"	"	s						<0,05	2.60	<0,05	0.07
	<i>Goniastrea favulus</i>	"	t						14.81	59.30	1.96	5.95
	"	"	s						0.12	2.70	<0,05	0.10

Tableau 6 : suite Partie 3

Référence	Espèces	Localisation	Tissue/Squelette	Al	Fe	Co	Mn	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
McConchie et Harriott (1992)	<i>Acropora aspera</i>	Wistari Reef - Australie	t						3.72	11.30	4.43	4.77
	"	"	s						0.13	1.70	0.13	0.08
	<i>Acropora valida</i>	"	t						3.44	10.70	3.43	1.71
	"	"	s						0.05	1.70	0.08	0.09
	<i>Pocillopora damicornis</i>	"	t						4.14	30.10	3.9	2.70
	"	"	s						0.09	1.90	0.08	0.13
	<i>Goniastrea favulus</i>	"	t						3.26	12.16	3.27	1.17
"	"	s						0.07	1.50	0.06	0.05	
Bastidas et Garcia (1997)	<i>Montastrea annularis</i>	Punta Brava - Venezuela	t	100.0	98.0				3.40	16.90	0.88	0.50
	"	"	s	128.0	809.0				1.50	9.30	0.08	1.70
	"	Bajo Caiman - Venezuela	t	66.0	53.0				3.20	22.80	0.63	0.60
	"	"	s	150.0	31.0				5.20	8.00	0.08	1.16
Esslemont (1997)	<i>Montastrea annuligera</i>	Darwin Harbour - Australie	t					20.60	10.20	7.48	1.67	44.00
	"	"	s					0.48	0.06	0.06	0.09	0.41
	<i>Goniastrea aspera</i>	"	t					22.50	3.00	12.70	1.52	71.90
	"	"	s					0.39	0.06	0.10	0.20	0.36
Esslemont (1998)	<i>Goniastrea aspera</i>	Magnetic Island - Australie	t					47.70	9.70	127.30	3.30	6.80
	"	"	s					2.00	0.19	<1,8	<0,01	0.07
	<i>Pocillopora damicornis</i>	"	t					<62	10.40	128.90	2.80	7.40
	"	"	s					11.20	2.60	28.5	<0,01	<0,05
	<i>Acropora formosa</i>	"	t					<249	11.60	236.7	4.4	<16,2
	"	"	s					3.10	0.12	1.4	0.02	<0,05
	<i>Goniastrea aspera</i>	Townsville Harbour - Australie	t					20.9	36.80	899.7	<2,0	10.2
"	"	s					1.90	0.87	29.2	<0,01	1.69	

Référence	Espèces	Localisation	Tissue/Squelette	Al	Fe	Co	Mn	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Esslemont (1999)	<i>Acropora nobilis</i>	Heron Island - Australie	t						2.60		1.6	2.2
	"	"	s					0.45	0.32	0.86	<0,01	0.09
	<i>Goniastrea aspera</i>	"	t						2.00		0.4	0.5
	"	"	s					1.62	0.23	1.87	<0,01	0.04
Fallon et al. (2002)	<i>Porites</i> <1988	Misima Island	s				0.19			0.7		0.24
	<i>Porites</i> >1992	"	s				0.49			19.9		0.47
David (2003)	<i>Porites</i>	Caganhao Reef - Philippines	s				0.8		0.7	1.0		
	"	Ulan Reef - Philippines	s				1.0		3.1	1.8		
	"	Ihatub Reef - Philippines	s				0.8		1.4	2.0		
Reichelt-Brushett et al., (2003)	<i>Acropora tenuis</i>	Magnetic Island - Australie	t	<63	32.4		1.67	3.8	1.1	17.1	0.049	0.32
	"	"	s	<42			0.09	0.7	0.1	0.5	0.001	0.05
	<i>Acropora tenuis</i>	One Tree Island	t	<7	7.2		0.11	0.7	0.4	17.3	0.005	0.33
	"	"	s	<28			0.01	0.3	0.08	0.2	<0,001	0.01

Et uniquement sur le plomb dans les squelettes :

Référence	Espèces	Localisation	Pb
Dodge et Gilbert (1984)	<i>Montastrea annularis</i>	Virgin Island	9-40ppb
Shen (1986)	<i>Montastrea annularis</i>	Florida Straits	10-50ppb
Shen et Boyle (1987)	<i>Diploria sp.</i>	Bermuda	10-80ppb
Medina-Elizalde et al.,(2002)	<i>Montastrea annularis</i>	Mexique	10-90ppb
Reuer et al. (2003)	<i>Montastrea annularis</i>	Isla Tortugas	5-50ppb
Runnalls et Coleman (2003)	<i>Montastrea annularis</i>	Barbados	5-20ppm

-2-

**MISE EN OEUVRE
EXPERIMENTALE**

2. MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE

2.1. RECOLTE, OBSERVATION ET PREPARATION DES ECHANTILLONS

2.1.1. Stratégie de récolte

2.1.1.1. Carottage des colonies

Les carottes coralliennes étudiées proviennent de l'Arc Antillais. Deux colonies proviennent des Grandes Antilles et ont été forées, en mai 1998 par J. Nyberg sur l'île de Mona (Nyberg, 2002), et en octobre 1994 par A. Winter au sud-est de Porto-Rico dans la baie de La Parguera (Watanabe et al., 2001). Dans l'archipel des Petites Antilles, 13 autres carottes ont été forées en juin 2002 dans le cadre de la mission CEREGE « Caraïbes » par G. Camoin, C. Bouchon et moi-même (Cf. rapport de mission en Annexes). La localisation, les caractéristiques océaniques et climatiques de chacun des sites sont exposées dans le chapitre 3. Les techniques de récolte des carottes de Mona Island et de La Parguera sont respectivement décrites par Nyberg (2002) et par Watanabe et al. (2001). Toutes deux sont très proches et sont similaires à la technique que nous avons appliquée en juin 2002 en Martinique et Guadeloupe.

Lors de la mission de juin 2002, les 13 forages (6 colonies en Martinique et 7 colonies en Guadeloupe) ont été réalisés en plongée autonome à l'aide d'une foreuse pneumatique équipée d'un carottier diamanté et reliée à des bouteilles de plongées disposées en surface dans le bateau (Planche photographique 1). Les fragments, d'une longueur maximum de 50cm et de 5cm de diamètre (9cm pour les carottes de Mona Island et de La Parguera) ont été forées perpendiculairement à la surface de la colonie. Chacun des fragments a été directement numéroté, orienté puis stocké dans des sacs d'échantillonnages

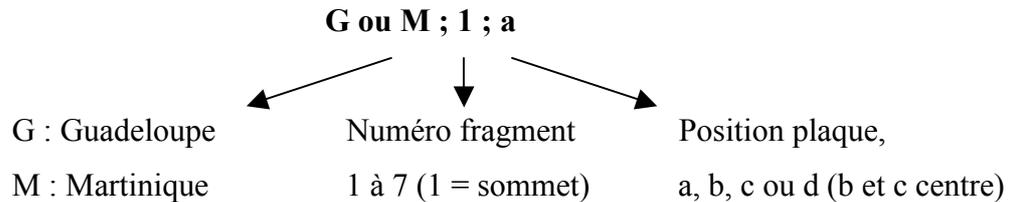
de type zip-log. Les fragments sous plastique ont ensuite été disposés dans des tubes PVC, rangés en caisse puis ramenés par voie aérienne au laboratoire.



Planche photographique n°1 : *Image du haut* : Récolte en plongée autonome d'une colonie corallienne au large de la Pointe Borgnesse (Martinique – Juin 2001) à l'aide de d'une foreuse à tête diamantée reliée à des bouteilles d'air sous-pression – *Image du bas* : Marquage des fragments récoltés.

2.1.1.2. Découpe des carottes

Les carottes collectées en Martinique et en Guadeloupe, ont été séchées (air ambiant sous hotte à flux laminaire) à leur arrivée au CEREGE. Quatre carottes, les plus longues, ont été découpées en plaques de 10mm d'épaisseur parallèlement à l'axe de croissance par un marbrier à l'aide d'une scie circulaire sous jet d'eau. Toutes les plaques ont été de nouveau numérotées, orientées, puis stockées. Le code d'identification des différentes plaques doit permettre de retrouver directement l'origine de la carotte et la position de la plaque par rapport au sommet de la colonie. Ainsi les carottes forées en **Guadeloupe** sont marquées d'une lettre majuscule **G** et les colonies de **Martinique** d'un **M** majuscule. Vient ensuite un **numéro** qui correspond au **fragment**, celui du haut de la colonie qui comprend la partie vivante de **surface porte le n°1**. La **lettre minuscule** qui suit (a, b, c, d) correspond à la **plaque** : les plaques a et d étant les plaques externes et les plaques **b et c** proviennent du **cœur du fragment**. Toutes les plaques de Martinique et de Guadeloupe sont donc référencées comme suit :



Toutes les analyses géochimiques réalisées ensuite ont été effectuées sur des échantillons provenant des plaques b ou c, du cœur des fragments, afin de diminuer au maximum les contaminations métalliques apportées lors du forage et du stockage des carottes. Les plaques notées b étant plutôt destinées aux analyses métalliques et les plaques c aux analyses géochimiques des isotopes de l'oxygène et du carbone.

Les carottes de l'île de Mona et de Porto-Rico, nous ont été transmises en plaques de 4mm d'épaisseur par A. Winter et J. Nyberg, en Novembre 2001. La même logique d'identification a été adoptée : la carotte de Mona Island porte les lettres **Mo** ; la carotte de La Parguera étant identifiée par l'abréviation **Par** ; et les fragments sont numérotés de la surface vers la partie la plus ancienne de la colonie, de 1 à 7. La lettre minuscule ne représente pas la position de la plaque lors de la découpe mais identifie des morceaux qui proviennent de la fragmentation des plaques de 4mm d'épaisseur. Les fiches

d'échantillonnages présentées en Annexes indiquent le protocole d'identification de ces différents morceaux.

Les plaques obtenues ont subi un rapide nettoyage à l'eau ultra-pure (Milli-Q), un passage de quelques secondes dans un bain à ultrasons puis un séchage en salle blanche sous hotte à flux laminaire.

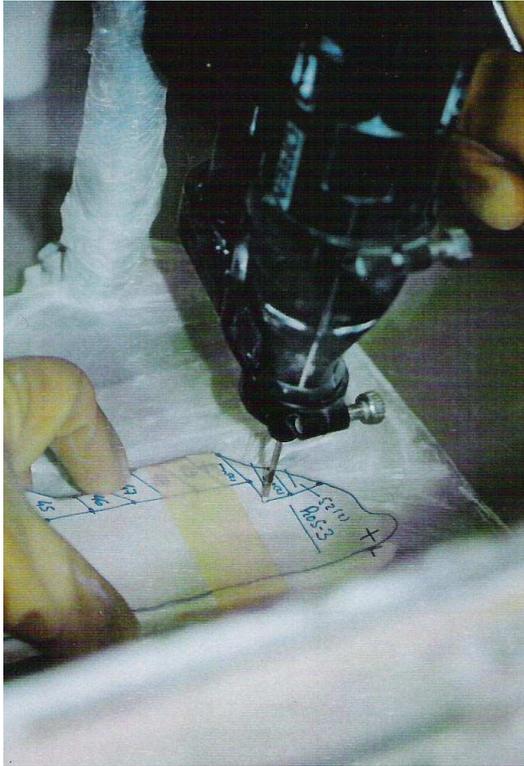


Planche photographique n°2 : Vues du dispositif de sous échantillonnage des fragments coralliens pour les analyses du plomb et de ses isotopes mise en place au centre IRD de Nouméa (juin - décembre 2001).

Image de gauche : Etape de repérage des limites des sclérobandes, à partir d'un calque réalisé sur les radiographies X et opération fine de micro forage permettant la découpe du fragment. Le micro forage a été réalisé à l'aide d'une micro perceuse (type Dremel) montée sur une colonne et équipée d'un foret à tête diamanté de 0,4µm

Image de droite : découpe des fragments de corail à l'aide d'une micro perceuse (type Dremel) équipé d'un disque diamanté. Les deux opérations ont été réalisées dans une boîte à gant placée sous une hotte à flux laminaire de sorte à limiter les contaminations extérieures.

2.1.2. Observations des structures coralliennes

2.1.2.1. Sclérochronologie

De très nombreux organismes (récifaux ou non) possèdent des marques de croissance, sous forme de variations dans la densité de leur squelette, susceptibles d'être détectées par radiographie (Guillaume, 1988). L'application de la radiographie aux rayons X à l'étude de la croissance des Scléactiniaires coloniaux a été pour la première fois décrite par Knutson et al. en 1972. Deux années plus tard, par analogie à l'étude de la croissance des arbres (dendrochronologie) Buddemeier et al. (1974) définissent le terme de sclérochronologie comme "*l'étude portant sur les modalités de croissance des exosquelettes calcaires ou des coquilles*". Depuis, cette méthode a été employée dans de nombreuses études en particulier dans la région des caraïbes (Aller et Dodge, 1974 ; Graus et Macintyre, 1976 ; Hudson et al., 1976 ; Weber et White, 1977 ; Fairbanks et Dodge, 1979 ; Druffel, 1982 ; Dodget et Gilbert, 1984 ; Reuer et al., 2003, Runnalls et Coleman, 2003).

Les images radiologiques obtenues révèlent des bandes de forte densité (HD) qui apparaissent claires sur les images négatives et des bandes moins denses (LD) qui absorbent moins les rayons X et qui apparaissent noires sur les négatifs. Les causes de ces variations ne sont pas totalement élucidées mais le couplage d'une bande claire et d'une bande sombre, une sclérobande, correspond généralement à une croissance annuelle. Cette alternance sert d'outil de **datation relative**. L'interprétation de la variabilité de l'épaisseur de ces sclérobandes, la connaissance des paramètres qui contrôlent cette succession, les anomalies de densité qui affectent les bandes, sont autant de questions auxquelles on ne peut apporter une réponse générale et absolue. La controverse scientifique est très active sur ce point (Wellington et Glynn, 1983 ; Pätzold, 1984 ; Dodge et al., 1992 ; Barnes et Lough, 1993 ; Taylor et al., 1993). De plus, certaines bandes n'ont pas une extension régulière sur toute la largeur de la carotte : certaines se dédoublent, d'autres disparaissent ou sont irrégulières (Fairbanks et Dodge, 1979). D'autres stries, à d'autres échelles de temps ont été observées : (1) à l'échelle du jour (Barnes, 1972) ; (2) du mois (rythme lunaire, Buddemeier, 1974) ; ou encore (3) à des échelles de temps indéterminées, en fonction des conditions anormales à l'origine d'un stress de la colonie (Leder et al., 1991).

Pour pallier aux limites de la sclérochronologie, l'établissement de la chronologie de croissance d'une colonie peut reposer sur la cyclicité annuelle d'enregistrements géochimiques (Pätzold, 1984 ; McConnaughey, 1989a ; Winter et al., 1991). Basée essentiellement sur la saisonnalité dans le squelette corallien des rapports Sr/Ca, Mg/Ca et/ou du $\delta^{18}\text{O}$ (Cf. Chapitre 1), cette méthode prend en compte des cycles qui sont le reflet des conditions environnementales dans lesquelles s'est réalisée la squelettogenèse corallienne. Les traceurs géochimiques, après calibration sur des enregistrements instrumentaux, permettent ainsi de reconstituer la variabilité saisonnière ou interannuelle des paramètres physico-chimiques des eaux de surface (Weber et Woodhead, 1972 ; Dunbar et Wellington, 1981 ; Quinn et al., 1993, 1996, 1998 ; Swart et al., 1996 ; Heiss et al., 1997 ; Cole et al., 2000 ; Le Bec et al., 2000 ; Corrège et al., 2000 ; Watanabe et al., 2001, 2003 ; McGregor et Gagan, 2003). Sur la plupart des enregistrements coralliens, la différence moyenne entre la datation sclérochronologique et la datation géochimique, est sur une carotte de 200ans, de l'ordre de 2 à 3 ans. L'intégration de ces variations à différentes échelles peut conduire à la mise en évidence d'événements climatiques à l'interface océan - atmosphère comme : (1) l'évolution des températures à l'échelle du globe, (2) les événements ENSO dans le Pacifique, (3) la mousson dans l'océan Indien, ou encore (4) les fluctuations climatiques qui touchent l'océan Atlantique Nord.

Les plaques utilisées dans le cadre de ce travail pour les études géochimiques, puis pour les observations microscopiques présentées ci-après, ont été radiographiées avec un appareil TRIPLUNIX avec les réglages suivants : distance focale de 1m. à 45Kv sous une intensité de 50mA avec un temps d'exposition de 0,2s. Les radiographies scannées sont présentées dans les chapitres 4, 6 et dans les Annexes.

2.1.2.2. Observations des zones de colorations atypiques

Outre les stries de densité que l'on observe par imagerie aux rayons X, le squelette des coraux massifs peut être marqué par des bandes de colorations diverses (vertes, grises, noires) que l'on attribue le plus souvent à la présence d'algues perforantes (Buddemeier, 1974 ; Highsmith, 1979 ; Guillaume, 1988). L'espèce la plus fréquemment rencontrée est une micro algue vertes (chlorophycée – *Ostreobium queckettii*) qui est capable de perforer de nombreux substrats calcaires dans presque toutes les mers du monde. Elle se présente sous forme de filament de diamètre voisin de 5 à 10 μm et semble être à l'origine des bandes

vertes bien visibles sur les plaques des coraux des coraux massifs. Ces stries vertes sont observées aussi bien dans les bandes de faibles densités (LD) que dans les bandes denses (HD), les micro algues ne semblent pas perturber la squelettogenèse annuelle de la colonie (Macintyre et Smith, 1974).

D'autres bandes, de coloration gris verdâtre peuvent être observées. L'observation de micro algue verte du genre *Ostreobium* est dans ce cas couplée à la présence de filaments mycéliens d'un diamètre compris entre 1 et 4 μm (Priess, 1997). La taille des stries verdâtres est souvent plus petite que celle des bandes vertes. De plus elles semblent plus anciennes car éloignées des polypes qui vivent en surface. Di Salvo (1969) a observé, sur des colonies de *Porites*, des bandes grises, qui résultaient du métabolisme sulfato-réducteur de micro organismes.

L'origine de ces stries colorées doit plutôt être mis en relation avec des paramètres environnementaux responsables de ces proliférations. Des observations ont donc été entreprises afin de mettre en relation ces colorations avec différents traceurs géochimiques utilisés dans la reconstitution des paramètres physico-chimiques du milieu marin ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Pb et isotopes). De plus, des analyses géochimiques des isotopes stables de l'oxygène et du carbone ont été conduites à haute résolution dans le souci de quantifier l'impact de ces striations sur les enregistrements géochimiques. La problématique inhérente à ces travaux était d'apprécier l'impact géochimique de la présence de ces filaments endolithiques carbonatés sur la signature géochimique enregistrée dans l'aragonite du squelette corallien.

L'étude ultra structurale de ces stries colorées a été conduite à la station marine d'Endoume (Marseille - 13) sur microscope électronique à balayage (MEB) après une étape de métallisation à l'or des fragments coralliens initialement découpés à l'aide d'un disque diamanté (type Dremel). Les observations ont été essentiellement menées sur une colonie de *Diploria strigosa* collectée sur l'îlet Gosier (G4 - Guadeloupe – juin 2002) et sur la colonie de *Montastrea faveolata* M1(Martinique - juin 2002). D'autres observations ont été initiées sur la précipitation des carbonates (Calcite, Aragonite et Vatérite) avec la collaboration de S. Golubic (Boston University ; Desenfant et al., travaux en cours). Les résultats dont nous disposons à ce jour sont consignés dans le Chapitre 6 et sont mis en relation avec les enregistrements géochimiques et les fluctuations climatiques de l'Atlantique Nord.

2.1.3. Sous-échantillonnage

2.1.3.1. Sous-échantillonnage plomb

Des images calques des radiographies ont été réalisées, numérotées, orientées et repositionnées par rapport à trois points de référence : rondelles métalliques fixées sur les plaques dans les angles qui apparaissent blanches sur les radiographies sur chacune des plaques coralliennes. De cette façon, chaque sclérobande est parfaitement repérées sur les plaques coralliennes. A l'aide d'une perceuse de maquettiste (type Dremel), montée verticalement sur un portoir et équipée d'un foret en diamant de 0,5mm, les limites de chaque doublet HD/LD ont été tracées. Ensuite, à l'aide de ce même outil équipé cette fois d'un disque diamanté de 1mm d'épaisseur, les échantillons destinés aux analyses du plomb et de ses isotopes, ont été coupés perpendiculairement à l'axe des calices. Chaque fragment regroupe un doublet bande sombre - bande claire, il correspond donc à la croissance annuelle de la colonie. Les découpes perpendiculaires aux axes de croissance ont été faites au sommet de chacune des bandes sombres sur les radiographies (faible densité - LD) et sur des longueurs de 2,5cm pour les plaques des carottes de diamètre 5cm (mission Caraïbes juin 2002) et de 4,5cm pour les plaques de Mona Island et de La Parguera (Cf. Annexes).

Les "rectangles" annuels obtenus ont été placés dans des tubes en polyéthylène. La planche photographique n°2 permet de visualiser les différentes étapes de sous échantillonnage réalisées au centre IRD de Nouméa en Novembre 2001 dans une boîte à échantillonnage (carottes Mona Island et La Parguera) puis au CEREGE sous une hotte à flux laminaire en salle propre (carotte M1).

L'identification des échantillons reprend le code établi pour les plaques, auquel est associée l'année déterminée par comptage sclérochronologique. La carotte provenant de l'îlet du Gosier (Guadeloupe – G2) n'a pas fait l'objet d'un sous échantillonnage systématique, les 5 mesures tests effectuées au sommet de la colonie traduisaient un impact local fort. Au total, près de 350 échantillons de ces différentes carottes ont été découpés. Il reste à ce jour environ 50% du matériel, en plaques, conservés au titre d'archives.

J'ai réalisé le même type de manipulation sur trois autres colonies coralliennes provenant du Pacifique Tropical (Ile de Marquises, Ile de Yasawa au sud des Fidji et Ile de Rotuma au nord des Fidji). Les colonies, appartenant, à l'Institut Français de Recherche et de Développement (IRD-Nouméa) ont fait, ou font, l'objet de recherches sur le phénomène

ENSO (El Nino Southern Oscillation ; Le Bec et al., 2000 ; Corrège et al, en préparation). Une trentaine de tests plomb ont été réalisés sur les trois carottes mais les résultats sont à ce jour encore insuffisants pour permettre l'établissement d'hypothèses sur l'origine et le transport de ces atomes de plomb. Dans les mois à venir, avec l'utilisation d'un spectromètre de masse multi collecteur couplé à une torche à plasma (MC-ICP-MS) selon le protocole décrit par Reuer sur des carbonates (2002), les analyses d'une plus grande rapidité et d'une fiabilité proches de celles établies par TIMS, devraient permettre de comparer les enregistrements géochimiques de nombreux éléments métalliques (Pb, Cd, Cu, Zn, V.....) avec les enregistrements géochimiques réalisés sur les trois colonies des Caraïbes.

2.1.3.2. Sous échantillonnage $^{18}O/^{13}C$

Le micro échantillonnage des plaques de corail pour les analyses géochimiques des isotopes de l'oxygène et du carbone se fait suivant des lignes que l'on repère sur les radiographies le long de l'axe principal de croissance de la colonie (cf. en Annexes). Dans la mesure du possible, on essaye de suivre de haut en bas un seul calice, c'est-à-dire un seul individu de la colonie, de façon à s'affranchir au maximum de l'hétérogénéité isotopique du squelette et des individus voisins (Barnes et al., 1995 ; Taylor et al., 1995 ; Leder et al., 1996). Les échantillons en poudre sont obtenus par perçage à l'aide d'une perceuse de maquettiste équipée d'un foret diamanté de 0.5mm de diamètre. La transformation locale de l'aragonite en calcite sous l'effet de la chaleur dégagée par le foret lors du perçage ne semble pas poser de problème (Dunbar et Wellington, 1981 ; Cornu, 1995).

La profondeur d'échantillonnage est fonction de l'espèce corallienne, c'est-à-dire du diamètre moyen des polypes. Avec les plaques de *Montastrea faveolata* (carottes de Mona Island et de Martinique M1), le diamètre moyen des polypes étant de 3mm, j'ai effectué un sous-échantillonnage de 4mm de profondeur. Avec la colonie de *Diploria strigosa* (carotte Guadeloupe G2), les polypes sont plus gros (4-5mm de diamètre), j'ai donc choisi une profondeur de forage supérieure (6mm).

Le pas d'échantillonnage, dont va dépendre la quantité d'échantillons à analyser mais surtout le degré de variations dans le temps, a été fixé à 2mm pour les carottes G2 et M1 et à 1mm pour la carotte de Mona Island (Mo). Les croissances annuelles mesurées étant de $11,5 \pm 0,8$ mm pour G2, $12,4 \pm 0,6$ mm pour M1 et $6,0 \pm 1,96$ mm pour Mo (Nyberg et al., 2002) cela permet, sachant que 240 échantillons ont été réalisés sur la carotte de Guadeloupe, que

490 échantillons ont été effectués sur la carotte de Martinique et que le haut de la carotte de l'île de Mona Island a été sous échantillonné en 200 aliquotes, d'estimer les périodes respectivement couvertes :

- 1- pour G2 de 2002 au début des années 1960 (1963-1964) ;
- 2- pour M1 de 2002 au milieu des années 1920 (1925) ;
- 3- et pour la carotte Mo de 1998 au milieu des années 1960 (1965-1966).

En replaçant, sur les radiographies X, les points initiaux et terminaux des lignes de sous-échantillonnage, il est également possible d'estimer les périodes recouvertes par comptage des sclérobandes : 2002-1966 (G2) ; 2002-1926 (M1) et 1998-1966 (MO). Les différences obtenues résultent de taux de croissance hétérogènes et d'anomalies de calcification. L'établissement de la chronologie " absolue " sur chacune des carottes doit donc être discuté.

2.2. LES TECHNIQUES D'ANALYSES GEOCHIMIQUES

2.2.1. Analyses géochimiques du plomb et de ses isotopes

2.2.1.1. Procédures de nettoyage et d'attaque

La géochimie des éléments traces nécessite, pour les étapes de préparation, d'attaque et de purification des échantillons, la mise au point d'un protocole rigoureux. Afin de diminuer les risques de contamination, toutes les manipulations doivent être réalisées en salle blanche sous atmosphère contrôlée. Les produits et le matériel nécessaires doivent, eux aussi, être source d'un minimum de pollution. Pour les analyses du plomb dans les coraux, une description complète des procédures à suivre a été élaborée par Shen et Boyle (1988a). Le protocole adopté ici repose fortement sur les étapes préconisées par les deux auteurs, même si quelques changements m'ont semblé nécessaires, tant dans les phases de nettoyages que dans les étapes de purification par chromatographie anionique. La séquence complète mise en place dans la salle blanche du CEREGE, nécessite 4 jours de travail et permet d'obtenir 12 échantillons purifiés prêts à être déposés sur filament de rhénium pour les analyses au spectromètre de masse à thermo-ionisation (TIMS). La figure 8 schématise l'ensemble du protocole suivi.

a. Séquences de nettoyage

Les échantillons annuels découpés puis stockés dans des tubes en polyéthylène subissent une première phase de décontamination avec 2ml d'acide nitrique dilué à 0,2N (HNO_3) dans des béchers en PTFE de 15ml préalablement nettoyés puis conditionnés en acide nitrique. Plusieurs rinçages à l'eau ultra pure (milli-Q) sont alors effectués durant lesquels les béchers sont placés en cuve à ultrason. Cette première phase a pour but de réduire la contamination de surface des échantillons.

Les échantillons séchés dans les béchers en téflon sur plaque chauffante à 90°C pendant 3 heures sont fragmentés en morceaux de 4 à 6mm dans un mortier en agate. Ils sont ainsi prêts pour la seconde phase de décontamination. Pour ce faire, les petits fragments sont placés dans d'autres flacons en téflon préalablement nettoyés puis conditionnés en HNO_3 . La seconde phase de nettoyage se fait en quatre étapes que l'on répète deux fois consécutivement : dans un premier temps, les échantillons placés dans un bac à ultrasons pendant 10 minutes, sont noyés dans 3ml d'eau ultra pure (H_2O) ; ils sont ensuite, pendant 2 minutes, nettoyés avec 2ml HNO_3 0,2N rincés sous ultrason pendant 10 minutes avec 3ml de H_2O ; au troisième stade les échantillons sont oxydés pendant 10 minutes sous ultrason avec 2ml de peroxyde d'hydrogène à 50% (H_2O_2 ou eau oxygénée) et de nouveau rincés avec 3ml de H_2O ; finalement ils sont nettoyés avec 2ml d' HNO_3 0,2N puis rincés avec 3ml de H_2O .

L'intérêt de cette seconde séquence de nettoyage est d'éliminer sur la surface des petits fragments le plomb qui n'est pas incorporé dans la structure cristalline du corail ainsi que le plomb associé à la matière organique. Lors de cette seconde phase, Shen et Boyle préconisent l'utilisation d'acide nitrique à 0,15N, c'est-à-dire moins acide que celui utilisé ici. Cette légère différence a pour principal intérêt de diminuer le nombre d'acide à préparer et donc de diminuer les risques de pollution.

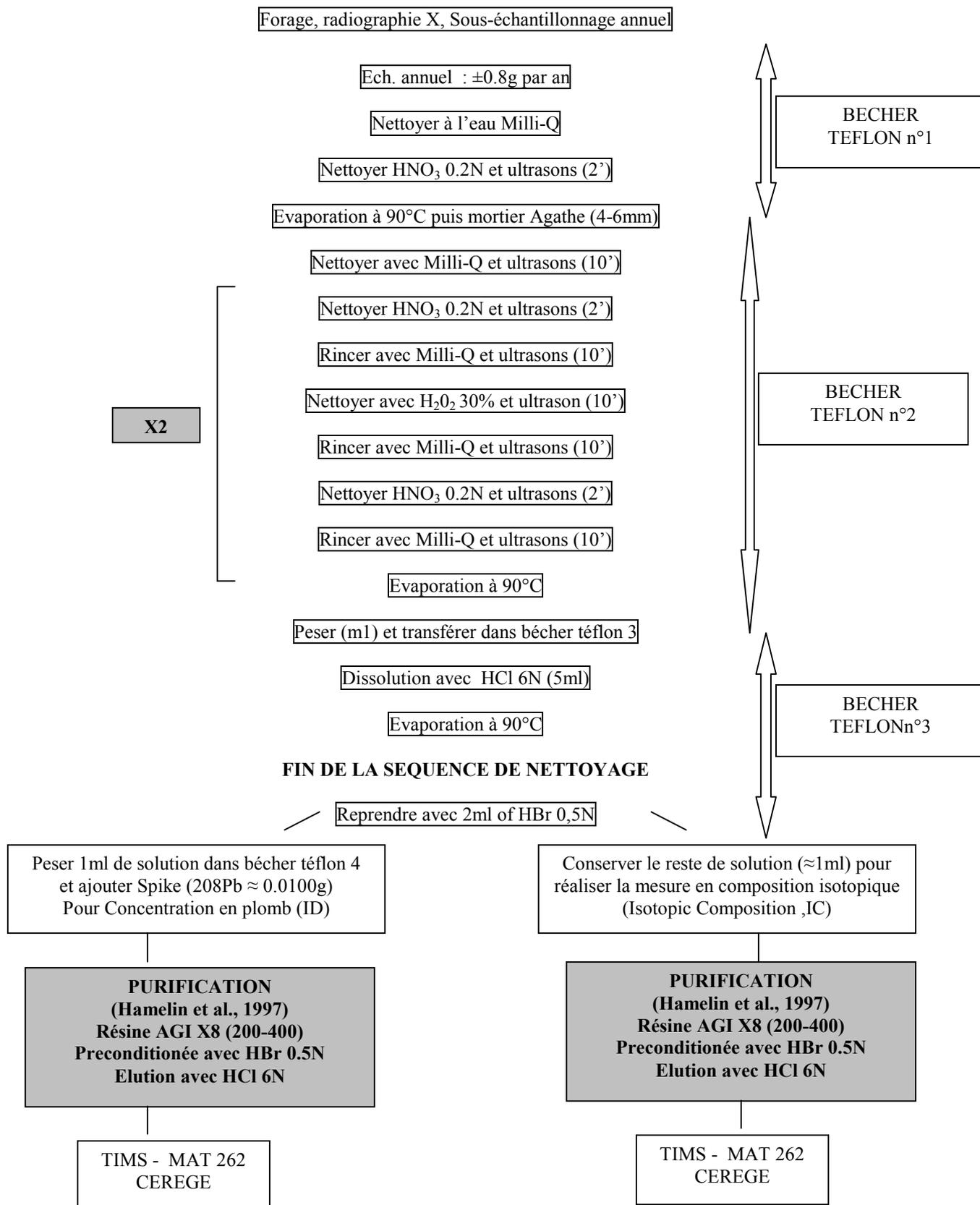


Figure 8 : Protocole analytique suivi pour la réalisation des analyses du plomb et de ses isotopes (TIMS-MAT262-Cerege).

Les fragments de 4-6 mm nettoyés sont séchés sur plaque chauffante à 90°C pendant 5 à 6 heures dans les béchers en téflon. Ils sont prêts pour l'attaque acide. Le protocole de Shen et Boyle (1988a) préconise une troisième phase de nettoyage, similaire à la seconde mais dans laquelle une réduction, avec un mélange d'hydrazine, d'ammoniaque, et d'acide citrique, apparaît à la place de l'étape d'oxydation. L'enjeu de cette réduction est d'éliminer les oxydes de fer et de manganèse ainsi que les atomes de plomb adsorbés sur ces oxydes. Les tests comparatifs, réalisés sur des fragments des carottes de Mona (Mo) et de Martinique (M1), avec ou sans cette étape de réduction, conduisent à une différence sur la concentration en plomb inférieure à 1%. Compte tenu des risques d'utilisation de ce mélange et des contaminations introduites, cette étape de réduction n'a pas été effectuée ici ; j'ai préféré dédoubler la seconde séquence de nettoyage et la phase d'oxydation de la matière organique. La forte affinité du plomb vis-à-vis la matière organique exposé par Reuer (2002) nous conforte dans ce choix.

b. Dissolution des échantillons

A ce stade, les fragments d'échantillons sont débarrassés des atomes de plomb adsorbés sur la surface des éléments structuraux des polypes coralliens et des atomes de plomb apportés par la matière organique. Les fragments secs sont pesés et placés dans des béchers en téflon nettoyés et pré conditionnés avec de l'acide chlorhydrique 0,6N. Les fragments sélectionnés lors de ce travail avaient une taille comprise entre 2 et 4mm, de façon à obtenir une masse voisine de 0,7-0,8mg avant attaque. Les attaques ont été réalisées dans des béchers hermétiques avec 2ml d'acide chlorhydrique 0,6N. Shen et Boyle (1988a) ont effectué toutes les dissolutions avec de l'acide bromique 9,8N (HBr) mais cela nécessite ensuite une étape de dilution cause de nombreuses erreurs. La dissolution de 1g de carbonate (99% de CaCO_3) est totale avec moins de 2ml d'acide chlorhydrique 0,6N. L'attaque que j'ai réalisée permet donc de mettre l'ensemble des éléments en solution. L'utilisation de HCl est plus simple : la normalité est la même que celle utilisée ci-après lors des étapes de purifications, et aucune dilution n'est nécessaire. Il suffit, après quelques heures d'attaques (5-6h) sur plaque chauffante à 90°C, d'ouvrir délicatement les béchers et de laisser s'évaporer la fraction liquide. Le dépôt solide est ensuite repris avec 2ml d'acide bromique 0,5N (HBr) de façon à passer sur les résines chromatographiques.

2.2.1.2. Purification sur résine échangeuse d'ions

Pour obtenir la concentration et les compositions isotopiques du plomb dans un échantillon une étape de purification est nécessaire. Les fragments d'aragonite après dissolution dans de l'acide chlorhydrique 0,6N, sont séchés, repris avec 2ml de HBr 0,5N puis sont injectés sur une résine échangeuse d'ion selon la méthode décrite par Manhes et al. (1978) et par Hamelin et al., (1997).

Pour accéder aux concentrations en plomb l'ajout d'une quantité définie de « spike » est nécessaire. Le spike, enrichi majoritairement en isotope ^{208}Pb , modifie les rapports isotopiques faisant intervenir cet isotope ($^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) et perturbe les autres rapports. Certains auteurs ont établi une droite de correction sur les rapports qui ne font pas intervenir l'isotope 208 de façon à estimer les proportions isotopiques des échantillons (Alleman, 1997). Cette méthode de correction est sujette à quelques erreurs ; j'ai donc préféré dédoubler les échantillons de façon à réaliser la mesure de concentration sur une fraction connue et les compositions isotopiques sur l'autre fraction de l'échantillon. Les fractions d'échantillons enrichies en ^{208}Pb permettent, par la méthode de la dilution isotopique (ID : Isotopic Dilution ; Cf. Chapitre 2 - 2.2.1.3. b. *Dilution isotopique*) d'accéder à la concentration en plomb alors que les fractions d'échantillons non enrichies permettent d'obtenir les abondances isotopiques de l'échantillon (IC : Isotopic Composition). Chacune des deux fractions d'échantillons est ensuite purifiée séparément selon le protocole de Manhes et al. (1978).

L'étape de purification des échantillons se fait dans des colonnes en polyéthylène de 3ml préalablement nettoyées dans trois bains acides pendant 24h dans chacun de ces trois bains. Les colonnes sont préparées avec 50 μl de résine (AGI X8 ; 200-400mesh ; BIORAD) initialement nettoyées avec de l'acide chlorhydrique (0,6N) et de l'eau ultra pure. Les colonnes mises en place subissent de nouveau 3 séquences de nettoyage avec 0,3ml d'HCl 0,6N et 0,3ml d' H_2O . Enfin, les résines échangeuses d'ions sont conditionnées en Br^- par addition de 0,5ml d'HBr 0,5N. A ce stade, les fractions d'échantillons dissoutes, évaporées puis reprises avec du HBr 0,5N sont injectées sur les résines. Les cations en solution sont, du fait de la différence de charge électrique, adsorbés aux anions Br^- de la résine. L'ajout de 0,1ml de HBr 0,5N permet ensuite d'éliminer les anions présents dans la solution et les cations autres que Pb^{2+} de la résine. L'élution des cations Pb^{2+} est réalisée dans des béchers

en téflon propres avec 0,3ml de HCl 0,6N. L'éluât obtenu contient une proportion de Ca^{2+} (près de 50%) qui n'est pas compatible avec les analyses en spectromètre de masse à thermo-ionisation (TIMS). Pour réduire cette quantité de calcium, deux autres séquences de purification similaire à celle décrite ci-dessus sont nécessaires. En fin de préparation, la proportion de Ca^{2+} contenue dans l'éluât de la troisième purification est inférieure à 15%.

A la fin de la triple séquence de purification sur résine anionique, le plomb élué dans de l'acide chlorhydrique est mélangé à 30 μl d'acide ortho phosphorique 0,1N (H_3PO_4), puis évaporé sur plaque chauffante à 90°C jusqu'à obtention d'une micro goutte de 1mm de diamètre. Avec une micro seringue équipée d'un capillaire en téflon, les micro gouttes sont mélangées respectivement avec 15 à 18 μl de gel de silice (Silicagel - Référence interne CEREGE WB02) puis déposées sur un filament en rhénium. L'intérêt du mélange plomb, gel de silice et acide ortho phosphorique est de former un verre de silice qui emprisonne les atomes de plomb et qui, sous l'effet d'un courant électrique, permet une bonne ionisation dans la source du spectromètre de masse.

2.2.1.3. Spectrométrie de Masse à Thermo-Ionisation (TIMS)

Les concentrations en plomb et les compositions isotopiques mesurées lors de ce travail ont été réalisées par Spectrométrie de Masse à Thermo-Ionisation (TIMS) au CEREGE sur Finnigan MAT262. Le principe de cette technique est exposé ci-après.

a. Principe - Appareillage

Les analyses réalisées par spectrométrie de masse peuvent se résumer à une production puis une séparation des ions produits. La production d'ions est obtenue par chauffage sous vide (10^{-7} à 10^{-8} atm.) du filament sur lequel l'échantillon purifié a été déposé. Les filaments de rhénium utilisés ont été chauffés en deux étapes successives de façon à permettre la formation du gel de silice : de 0 à 1,3amps en 13' et de 1,3 à 1.8amps en 10'. La correspondance en température d'émission est difficile du fait de l'absence de pyromètre sur le Finnigan mais une calibration récente tend à démontrer qu'un filament de rhénium soumis à un ampérage de 1.8 présente une température d'émission proche de 1600°C (W. Barthélemy comm. pers. 2003).

Après l'ouverture manuelle de la vanne qui sépare la source d'ionisation du reste du spectromètre, les ions sont accélérés, focalisés puis la séparation des ions s'effectue à l'aide d'un champ magnétique selon l'équation suivante :

$$F = qvB = \frac{mv^2}{r} \quad (10)$$

où F représente l'énergie de Lorentz, B le champ magnétique, q , m et v la charge, la masse et la vitesse des ions et r le rayon de la trajectoire de la particule. Il suffit alors de mesurer sur des cages de Faraday le courant proportionnel au nombre d'ions qui viennent frapper cette cage. Dans le cas du Finnigan MAT262, 5 cages de Faraday sont disponibles, ce qui permet de mesurer simultanément tous les isotopes stables du plomb (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb). Le spectromètre est également équipé d'un compteur d'ions qui permet de mesurer de très faibles quantités de plomb.

b. Dilution isotopique

Pour mesurer la concentration en plomb d'un échantillon purifié puis déposé sur un filament de rhénium, la méthode de détermination des concentrations par dilution isotopique (Moore et al., 1973) a été utilisée. Cette méthode repose sur la mesure de la composition isotopique d'un élément dans un mélange d'une quantité connue de « spike » avec une quantité inconnue de cet élément. Le spike est une solution contenant une concentration connue d'un élément dont on a enrichi fortement l'un de ces isotopes. Connaissant la composition isotopique et la concentration du spike, on peut déterminer la concentration de l'élément dans l'échantillon suivant la formule suivante :

$$[Pb]_{ech} = [Pb]_{sp} \times \left[\frac{\left(\frac{^{208}Pb}{^{206}Pb} \right)_{sp} - \left(\frac{^{208}Pb}{^{206}Pb} \right)_{mes} \times \left(\frac{^{206}Pb}{^{208}Pb} \right)_{sp}}{\left(\frac{^{208}Pb}{^{206}Pb} \right)_{mes} \times \left(\frac{^{206}Pb}{^{208}Pb} \right)_{ech} - \left(\frac{^{208}Pb}{^{206}Pb} \right)_{ech}} \right] \quad (11)$$

J'ai utilisé cette technique avec un spike enrichi en ^{208}Pb dont le rapport $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ était de 1558 et une concentration en plomb voisine de 503ppb. J'ai du ensuite corriger les concentrations obtenues des erreurs inhérentes au fractionnement de masse.

c. Fractionnement de masse

Le fractionnement isotopique est un phénomène physique qui affecte l'émission des différents isotopes au cours de l'analyse. L'élément est émis quand la température du filament sur lequel est déposé l'échantillon purifié est suffisante. Or les enthalpies

d'ionisation des isotopes légers sont moins élevées que celles des isotopes lourds. Ainsi, les premiers seront émis plus facilement que les seconds. Les rapports isotopiques des éléments ionisés pour un même échantillon seront donc différents et évolueront dans le temps. On admet que le fractionnement isotopique est linéaire en fonction de l'écart de masse entre les isotopes analysés. Dans la pratique, pour s'affranchir de cette erreur, on utilise un standard (NBS-SRM 981 provenant du National Bureau of Standard – Maryland, USA) qui est analysé systématiquement avec chaque série d'échantillons dans les mêmes conditions de mesure. Les compositions isotopiques mesurées sont comparées aux rapports isotopiques naturels et le coefficient de fractionnement obtenu pour chaque rapport permet de corriger les compositions isotopiques des échantillons. Le tableau 7 présente la moyenne des standards SRM 981 obtenus sur Finnigan MAT262, le nombre de mesure réalisé et la moyenne des coefficients de fractionnement pour les différents rapports isotopiques.

Tableau 7 : Bilan statistique des mesures réalisées sur le standard SRM981 entre janvier 2001 et août 2003 sur TIMS MAT262 (CEREGE).

	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
Nbr. Valeur	36	36	36
Valeur moyenne	36.583 ± 0.07	2.164 ± 0.003	1.094 ± 0.001
Fract. masse moy.	1.004 ± 0.002	1.002 ± 0.001	0.999 ± 0.001

2.2.1.4. Validité des mesures

Les concentrations en éléments métalliques dans les coraux, les eaux ou les glaces sont très faibles : elles varient, suivant le métal, de quelques ng/g (10^{-9} g/g ou ppb) à quelques fg/g (10^{-15} g/g). Comme le font remarquer de nombreux auteurs (Murozoni et al., 1969 ; Patterson et Settle, 1976 ; Shen, 1986 ; Boutron, 1990), il est donc nécessaire d'avoir recours à des techniques de traitements des échantillons ultra propres pour présenter des valeurs les plus fiables possibles. L'objectif est de limiter au maximum les apports extérieurs ; il convient donc de travailler dans un milieu où l'air est filtré pour éliminer les apports métalliques particuliers (salle blanche) avec des outils (bêchers, colonnes, pipettes.....) nettoyés et exempts de toutes sources de contaminations, d'utiliser des réactifs chimiques ultra purs (eau, acides....), et de n'accepter qu'un personnel limité en nombre ayant revêtu une combinaison et des gants d'une grande propreté.

Le CEREGE dispose d'une salle blanche dans laquelle il est possible de réaliser l'ensemble des préparations d'échantillons. Outre la partie chimique du déroulement des protocoles de nettoyages, d'attaques, puis de purifications des échantillons, la plus grande partie du travail réalisé dans cette espace protégé consiste en des nettoyages acides du matériel utilisé et à des distillations d'acides (HCl, HBr ou HNO₃) dans l'objectif de diminuer le niveau de contamination. L'eau ultra pure utilisée pour toutes ces étapes provient de l'eau de distribution qui est évaporée puis injectée dans deux colonnes échangeuses d'ions de type Milli-Q.

Malgré les nombreuses précautions, les analyses effectuées ne sont pas exemptes de contaminations, il convient donc de procéder régulièrement à des tests afin de vérifier le niveau de contamination apporté par les diverses manipulations. Des blancs, c'est-à-dire des mesures de concentrations ont donc été réalisés tout au long de ce travail. Le tableau 8 présente les teneurs moyennes mesurées sur l'eau et les différents réactifs utilisés lors de la phase de purification sur résines échangeuses d'ions puis sont comparées aux données obtenues en 1997 par Alleman dans les mêmes conditions. Il est à noter qu'une analyse a été systématiquement effectuée à chaque nouveau réactif mis en service. Pour les deux acides (HCl, HBr) ainsi que pour l'eau, les quantités de plomb apportées par 1ml de solution sont inférieures à 10pg et sont très proches de celles publiées par Alleman (1997).

Des mesures de contamination ont été également réalisées sur les résines échangeuses d'ions utilisées lors de la purification des échantillons (Cf. - Protocole Analytique Chapitre 2). La résine AG1 X8 (200-400mesh) que j'ai employée apporte en moyenne $64 \pm 20 \text{pg}/50 \mu\text{l}$ (Tableau 8). Le triple passage, nécessaire à l'élimination de plus de 85% du calcium, conduit donc à une contamination en plomb moyenne de 192pg.

Enfin des mesures de blancs totaux (protocoles de nettoyage, d'attaque puis triple purification)s ont été régulièrement exécutées. Elles présentent un apport total de $404 \pm 65 \text{pg}$ (pour 26 tests) qui permet d'estimer la part de la pollution des béciers et de l'atmosphère de la salle blanche à 155pg. Shen et Boyle (1988a) puis Alleman (1997) fournissent des valeurs de contaminations totales inférieures, respectivement de 235pg et de 290pg mais leurs protocoles n'incluaient pas un triple passage sur résine. La pollution de la salle blanche et des béciers est elle, très proche de la valeur exposé par Alleman (1997) : 170 pg.

Tableau 8 : Contamination des acides utilisés lors de la phase de purification.

	[Pb]moy ¹ ($\mu\text{g/ml}$)	Ecart ¹ ($\mu\text{g/ml}$)	Nbr. ¹ test	Volume utilisé (ml) ¹	Quantité Pb apporté (μg) ¹	[Pb]moy ² ($\mu\text{g/ml}$)	Ecart ² ($\mu\text{g/ml}$)	Nbr. ² test
HCl	9,1	8	8	3	27,3	8	4	5
HBr	8,2	2	8	2,5	20,5	10	4	11
H ₂ O	3,2	2	7	3	9,6	3	2	23
AGI X8	64	31	17	50ml * 3	192	58	28	18
Blancs totaux	404,8	65	26	Total =	249,4	290	130	23

¹ : Concentrations moyennes, écart-types, nombres de tests réalisés lors de ce travail de thèse

² : Concentrations moyennes, écart-types, nombres de tests réalisés par Alleman (1997)

Les réplifications réalisées sur des sclérobands datées de la même année, permettent de constater que :

- 1- la teneur en plomb est relative uniforme sur une sclérobande,
- 2- les pollutions externes (acides, atmosphères) ne modifient que très légèrement le signal ;
- 3- et que l'utilisation de la scie diamantée n'apporte qu'une très faible fraction de plomb. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 9.

Tableau 9 : Ecarts mesurés sur les teneurs en plomb et le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ en réalisant différents tests.

	Ecart sur la [Pb]	Ecart sur le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
Réplikat sclérobande	2.4±0.8 (6)	0.005±0.002 (4)
Réplikat temps	3.2±2.1 (6)	-
Réplikat sous-ech	2.6±1.4 (4)	-
Réplikat nett.	54.7±46 (10)	0.04±0.01 (6)

Réplikat sclérobande : test sur deux fragments appartenant à la même sclérobande

Réplikat temps : test sur deux fragments appartenant à la même sclérobande dans des conditions externes différentes

Réplikat sous-ech. : test sur deux fragments l'un sous échantillonné manuellement et l'autre avec la scie diamantée

Réplikat nett. : test sur deux fragments l'un nettoyé et l'autre pas.

2.2.2. Analyses Géochimiques de l'Oxygène et du Carbone

2.2.2.1. Principe de la Spectrométrie de masse

Comme pour les analyses du plomb et de ses isotopes stables, les analyses de la composition isotopique de l'oxygène et du carbone, contenus dans les squelettes coralliens,

se font à l'aide d'un spectromètre de masse. Il s'agit donc de séparer des ions en fonction du rapport masse/charge grâce au couplage d'un champ électrique et d'un champ magnétique. La grande différence provient de l'étape d'ionisation initiale. Dans le cas du plomb, différentes étapes de purifications puis de dépôt sur un filament de rhénium étaient nécessaires pour permettre, sous l'effet d'un courant électrique, cette étape d'ionisation. Pour accéder à la séparation des ions carbonés et des ions oxygènes d'une poudre de corail, il est nécessaire de passer par une phase d'attaque acide d'un échantillon corallien. L'acide orthophosphorique (H_3PO_4) est utilisé pour extraire du CO_2 de la matrice carbonatée. Le gaz produit est en équilibre avec la composition isotopique de l'échantillon, il suffit alors d'analyser le CO_2 produit pour accéder aux $\delta^{18}O$ et $\delta^{13}C$ de l'échantillon. Le CO_2 est analysé après quelques étapes de purifications (pièges froids à l'azote). La mesure de la composition isotopique de l'échantillon se fait alors par rapport à un gaz de référence de composition isotopique connue et propre au laboratoire.

2.2.2.2. Procédure de préparation

La présence de matière organique dans le squelette aragonitique des coraux massifs ainsi que les recristallisations carbonatées secondaires pourraient être des causes principales d'erreur lors des mesures de la composition isotopique de l'oxygène et du carbone (Boisseau et Juillet-Leclerc, 1997). Afin de limiter ces effets, différents protocoles ont été élaborés dans l'objectif d'éliminer la matière organique et de dissoudre les microstructures carbonatées issues d'une diagenèse récente. Selon l'âge de la colonie, l'espèce, le lieu et même la plaque sur laquelle les analyses vont être réalisées, l'utilité des protocoles de pré-traitements des échantillons n'est pas clairement établie. Pour certains auteurs (Leder et al., 1996 ; Mc Connaughey, 1989a, 1989b ; Le Bec, 2001) ces étapes peuvent même être inutiles. Les trois carottes sur lesquelles j'ai souhaité réaliser les analyses étant récentes (âge inférieur à 100ans), j'ai estimé que les effets diagenétiques devaient être limités. Les poudres d'échantillons, avant leur attaque acide, n'ont donc subi aucune phase de préparation.

2.2.2.3. Appareillage

En raison du temps analytique nécessaire à l'obtention d'un enregistrement complet, les échantillons ont été analysés sur différents spectromètres de masse, dans trois laboratoires distincts (CEREGE, France ; GEOMAR Kiel, Allemagne et Université Leibniz

Kiel, Allemagne). De plus, bien que non présentée dans ce travail, plus de deux siècles d'analyses à la résolution annuelle ont été effectuées, au LSCE de Gif sur Yvette (France), en partenariat avec A. Juillet-Leclerc et D. Blamart, sur une colonie actuelle de l'île de Rotuma (Iles Fiji – Pacifique Tropical ; Programme IRD ; Corrège et al., en préparation).

Dans les caraïbes, trois carottes ont été analysées à la résolution bimestriel (soit 6 échantillons en moyenne par an). Les colonies de l'île de Mona (Mo), de la Martinique (M1) et de Guadeloupe (G2) ont respectivement fait l'objet d'analyses, au CEREGE, au GEOMAR et à l'Université Leibniz de Kiel. Les caractéristiques techniques des appareillages utilisés, les références des standards internes utilisés et la validité des mesures sont détaillées ci-après.

Les échantillons en poudre de la carotte de l'île de Mona ont été analysés au CEREGE sur le spectromètre Finnigan Delta Advantage avec la collaboration de L. Vidal et C. Sonzoni. La partie spectromètre dans la continuité d'un séquenceur automatique d'attaque (Carbo Kiel Version II). Le standard interne utilisé au CEREGE est le SHK (Solnhofener Kalk : Solnhofen limestone) qui est calibré par rapport au NBS19 (National Bureau of Standard) de façon à exprimer les résultats en PDB (Pee Dee Belemnite ; Craig, 1957). Au total 250 échantillons et 135 standards ont été réalisés. La reproductibilité interne des mesures est de 0,036‰ en $\delta^{18}\text{O}$ et de 0,023‰ en $\delta^{13}\text{C}$.

Les 240 échantillons de la colonie de *Diploria strigosa* de l'îlet du Gosier (carotte G2 - Guadeloupe) que j'ai sous échantillonnée manuellement dans les laboratoires du GEOMAR en février 2003 ont été analysés sur Finnigan MAT 262 et VG Delta Plus sous la direction de M. Pfeiffer et L. Haxhijaj au GEOMAR.

Les échantillons de la carotte de l'anse Sainte Anne (Martinique, carotte M1, *Montastrea faveolata*) que j'ai également sous échantillonnée au GEOMAR en Février 2003 ont été analysés par H. Erlenkeuser dans le laboratoire de géochimie isotopique de l'Université Leibniz à Kiel (Allemagne). Le spectromètre de masse utilisé est un Finnigan MAT 251 équipé d'un séquenceur automatique d'attaque et de purification (Type Carbonate Kiel Device I). Le standard gazeux utilisé était le KWSG4 calibré par rapport au standard international (NBS 20) et le standard carbonate interne est, comme au CEREGE, le SHK. La reproductibilité machine est de 0,07‰ en $\delta^{18}\text{O}$ et de 0,05‰ en $\delta^{13}\text{C}$.

Dans ce contexte, l'utilisation conjointe des observations microscopiques, des indicateurs géochimiques : Plomb et Isotopes ; $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ apparaît inédite et doit permettre de dissocier sur une colonie corallienne d'un site particulier : l'impact des apports particuliers atmosphériques et océaniques, de l'impact des apports induits par des mouvements océaniques. Les facteurs météorologiques, qui interviennent dans la compréhension du bilan évaporation - pluviométrie d'un espace géographique défini, permettent d'estimer des flux particuliers de l'atmosphère vers l'océan. Enfin, l'utilisation d'organismes vivants pour ces reconstructions, nous oblige à prendre en considération l'effet biologique dû à la croissance et au métabolisme de la colonie. Les changements de taux de croissance, les anomalies de calcification et la présence de striations anormales, nous indiquent en retour des épisodes, pouvant engendrer des perturbations dans l'incorporation squelettique, des éléments métalliques que nous recherchons. De plus, l'étude de ces perturbations biologiques pourraient permettre d'accéder à la variabilité de certains paramètres environnementaux (lumière, teneurs en nutriments, température, ph.....).

-3-

**CONTEXTE GEOLOGIQUE,
CLIMATIQUE
ET HYDROLOGIQUE
DES ZONES D'ETUDES**

3. CONTEXTE GEOLOGIQUE, CLIMATIQUE ET HYDROLOGIQUE DES ZONES D'ETUDES

3.1. LA MER DES ANTILLES

3.1.1. Contexte géologique

Outre les Grandes Antilles, les Petites Antilles et les Bahamas, le bassin des Caraïbes (ou des Antilles) comprend le sud de la Floride, la péninsule du Yucatan (Mexique), le Belize ainsi que les plaines côtières de la Colombie et du Venezuela (Figure 9). Les Grandes Antilles incluent les quatre grandes îles de Cuba, de la Jamaïque, d'Hispaniola (Haïti et la République Dominicaine) et de Porto Rico, ainsi que les îles Vierges. Les Petites Antilles sont constituées d'un alignement de petites îles d'origine volcanique et relativement jeunes d'un point de vue géologique. Elles s'étendent en arc de cercle de 4.000km depuis Anguilla au nord jusqu'à la Grenade au sud, puis cet alignement s'incurve vers l'ouest et se prolonge par d'autres petites îles comme Bonaire, Curaçao et Aruba (Antilles Néerlandaises). D'un point de vue géographique l'ensemble du bassin des caraïbes peut-être subdivisé en trois zones (Figure 9).

-1- L'archipel des Bahamas, auquel on rattache les Keys au sud de la Floride, se caractérise par un relief bas. L'archipel est formé de récifs coralliens et d'îles qui émergent à peine.

-2- Les Grandes Antilles offrent un tableau très contrasté du point de vue géologique avec l'existence de hautes chaînes de montagne qui peuvent dépasser 3.000m d'altitude (République Dominicaine) et de zones côtières plates. La flore, identique à celle de l'Amérique Latine, témoigne de la jonction qui a longtemps existé entre les Grandes Antilles et le continent américain.

-3- Les Petites Antilles sont relativement jeunes du point de vue géologique et bien délimitées d'un point de vue botanique. Elles sont en grande partie montagneuses et possèdent

un climat chaud, sec ou humide. L'existence de l'ensemble des Petites Antilles, découle de la collision tectonique de la plaque Atlantique et de la plaque Pacifique. Les différents frottements, qui ont donné naissance à un volcanisme de subduction, sont à l'origine de ces formations. Les récifs coralliens se sont ensuite développés sur les pentes.

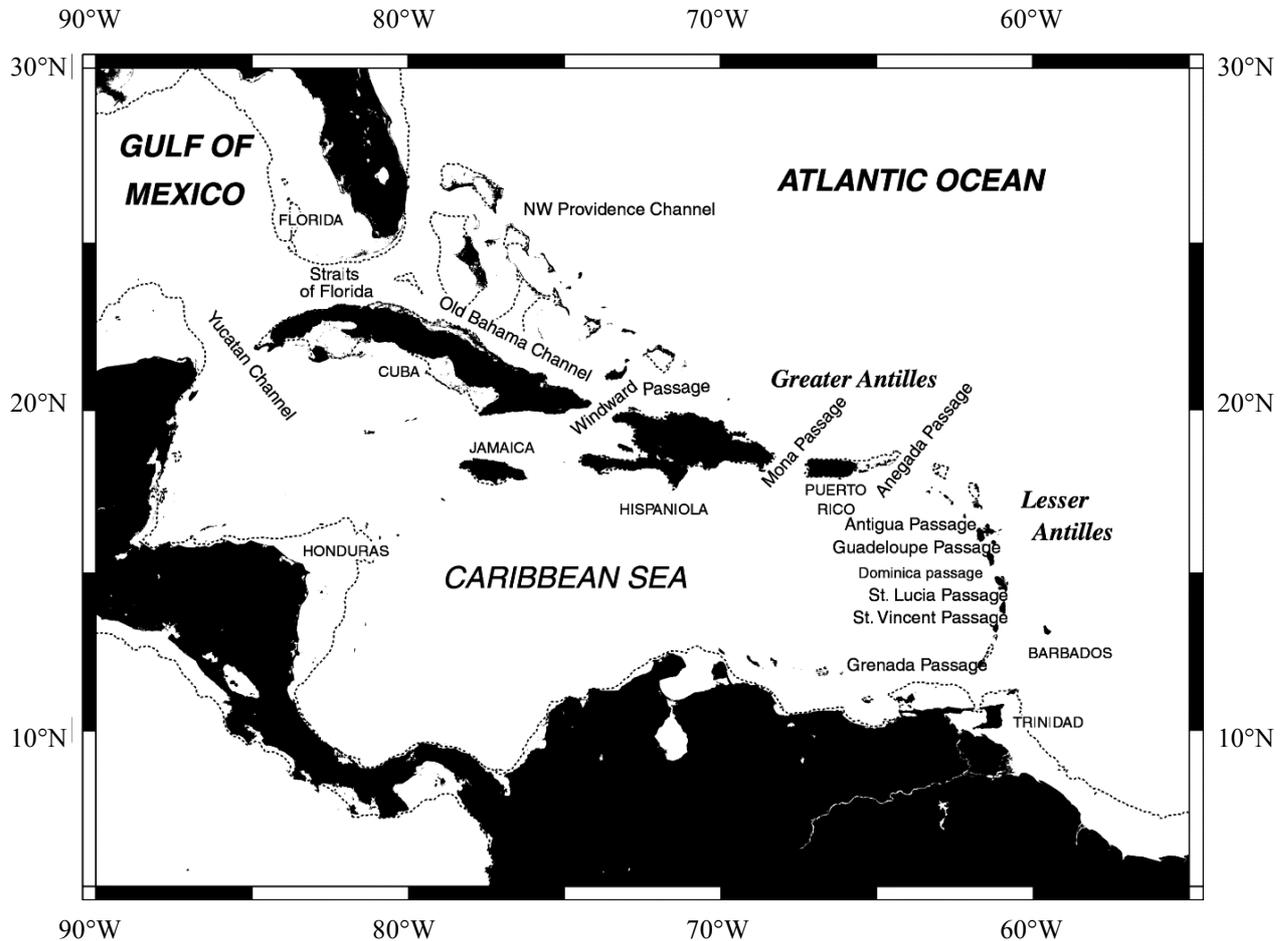


Figure 9 : Situation géographique de la Mer des Caraïbes.

L'organisation dans l'espace des trois domaines couplée à la morphologie du littoral des pays de l'Amérique du Sud, permet la formation d'une véritable mer intérieure qu'il est possible de diviser en deux bassins. La ride dite «de la Jamaïque», orientée selon un axe nord-sud sépare les deux entités qui peuvent néanmoins communiquer par un seuil immergé dont la largeur atteint 30 km et la profondeur 1.000 m.

-1- Le bassin occidental présente en son milieu une ride dite «du Caïman». Entre cette ride et le golfe du Mexique se trouve le bassin du Yucatán d'une profondeur de 4.700 m. Le long de cette ride, au sud-ouest de Cuba, la fosse du Caïman ou de Bartlett atteint la profondeur maximale de 7.680 m.

-2- Plus étendu que le précédent, le bassin oriental peut être lui-même subdivisé en trois parties communiquant entre elles par les rides de Beata et de l'Aves. Elles sont orientées selon un axe nord-sud, parallèle à la direction générale de l'arc des Petites Antilles. Elles permettent de distinguer le bassin de Colombie, le bassin du Venezuela et le bassin de Grenade.

La mer des Antilles présente de nombreuses communications, nommées « Passages », avec l'océan Atlantique. Les deux principaux, avec des profondeurs de plus de 1.500m, se localisent au nord, dans la région des Grandes Antilles et sont : (1) le chenal du Vent (Windward passage) entre l'extrémité sud-est de Cuba et l'extrémité nord-ouest d'Haïti (d'une largeur de 20 km et d'une profondeur de 1.650 m ; Figure 9) et (2) le chenal Anegada, prolongé par le chenal des îles Vierges. De plus, il existe entre les îles des Petites Antilles une multitude de petits chenaux avec des profondeurs qui sont inférieures à 1.000 m. Orientés selon une direction est-ouest, c'est-à-dire dans la direction dominante des vents et des courants marins de la région subtropicale nord atlantique, ces petits chenaux sont aussi nommés, sous le 15^{ème} parallèles Windward Island Passage (Passages de la Grenade, de Saint-Vincent, de Sainte-Lucie et de la Martinique) et entre 15 et 19°N les Leeward Island Passage (Passages de la Dominique, de la Guadeloupe). Les apports d'eaux océaniques dans la mer intérieure des Caraïbes se font par l'intermédiaire de ces passages et chenaux. La somme des apports doit permettre de compenser la sortie d'eau du bassin qui se fait vers le Golfe du Mexique via le détroit du Yucatan.

3.1.2. Contexte climatique

D'un point de vue géographique, le bassin des Caraïbes, peut-être, divisé en trois unités distinctes (L'archipel des Bahamas et la Floride au nord, Les Grandes Antilles et les Petites Antilles à l'est ; Cf. ci-dessus 3.2.1. Contexte géologique). Cette dissemblance géologique s'accompagne ou est à mettre en relation avec des différences climatiques qui peuvent être très marquées.

-1- Dans les îles des Bahamas, les précipitations annuelles atteignent 1.000mm environ, le climat est un climat aride, tropical océanique. La végétation est très monotone et surtout formée de fourrés bas, interrompus par les lacs salés et les marécages.

-2- Les îles des Grandes Antilles, qui sont alignées sur un axe est-ouest, présentent des variations climatiques importantes entre les côtes nord et les côtes caraïbes. Le relief accidenté et l'existence de chaînes de montagnes à l'intérieur des îles accentuent les disparités

climatiques régionales. Le climat est déterminé par la situation du lieu par rapport aux montagnes et aux vents dominants. Les versants exposés au vent sont couverts de forêts humides, de forêts pluvieuses montagnardes et de forêts de brouillard à mesure que l'altitude et les précipitations augmentent. L'humidité est apportée par les alizés et retombe en pluie sur les reliefs, lorsque l'air chaud, saturé en vapeur d'eau, se refroidit. Sur les pentes montagneuses les précipitations peuvent localement dépasser 4.000mm par an. En revanche, les versants sous le vent, à l'abris de la pluie (que l'on trouve sur presque toutes les îles), ne reçoivent que 900 à 1.700mm d'eau par an. Il y règne de hautes pressions et des vents violents. Ces régions sont couvertes de fourrés et de forêts sèches.

-3- Les Petites Antilles sont en grande partie montagneuses et possèdent un climat chaud, sec ou humide. Les îles les plus sèches font partie des Antilles Néerlandaises (comme Aruba ou Bonaire), au large du Venezuela mais, contrairement aux autres îles des Petites Antilles, elles sont entièrement plates. Les secteurs des Petites Antilles situés au niveau de la mer sont marqués par un climat aride, avec une saison sèche d'au moins six mois. Dans ces zones, les forêts sèches et les fourrés prédominent. Les Petites Antilles reçoivent en moyenne 1.000 à 1.500mm de pluie par an alors que dans les Antilles Néerlandaises, les précipitations annuelles sont plus faibles, entre 600 et 1.000mm. Les forêts pluvieuses montagnardes, perpétuellement humides, apparaissent à partir de 300m sur la façade atlantique et à partir de 600m du côté de la mer des Caraïbes. La forêt montagnarde est caractérisée par une grande diversité d'arbres et d'épiphytes. Très localement, sur certains sommets, on trouve des forêts extrêmement humides, avec parfois plus de 6.000mm de précipitations.

Les différences climatiques observées sur les trois unités géologiques, ainsi que les variations insulaires entre les côtes au vent et les côtes sous le vent, sont amplifiées par les fluctuations climatiques saisonnières. Dans l'ensemble du bassin deux saisons apparaissent distinctement : la saison sèche et la saison des pluies. Suivant l'unité géologique, des variations calendaires existent et le décalage maximale est de 2 mois entre les Antilles néerlandaises au sud du bassin et les côtes sud de la Floride.

3.1.2.1. La saison sèche

La distance terre soleil couplée à l'angle d'incidence du rayonnement solaire sont à l'origine des l'oscillations saisonnières de la planète. Durant l'hiver boréal, les régions situées dans l'hémisphère nord reçoivent moins d'énergie solaire que les régions de l'hémisphère sud : elles sont donc plus froides. La zone intertropicale de dépression des basses couches de

l'atmosphère (ITCZ) qui est généralement située au dessus des régions chaudes est, entre décembre et avril, proche de l'équateur (Figure 10a : ITCZ en janvier). La convergence des alizés dans la partie occidentale des bassins océaniques est à l'origine d'intenses précipitations. Dans l'océan Atlantique tropical, les pluies, durant l'hiver boréal, se produisent proche de l'équateur, c'est-à-dire au Venezuela, en Guyane et au nord du Brésil. En revanche, l'archipel des Petites Antilles est sous l'influence d'une masse d'air sèche et les vents alizés y sont moins fréquents.

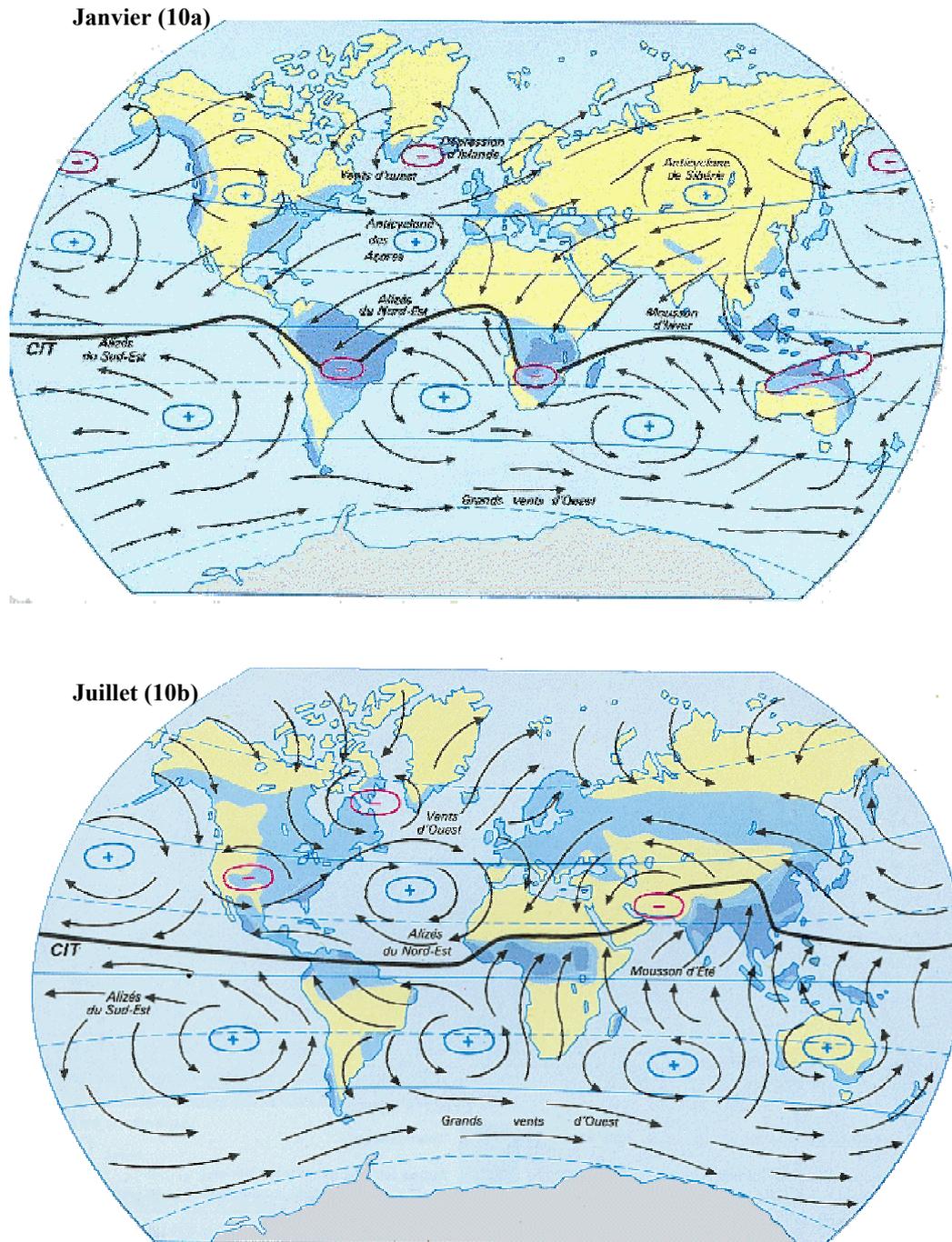


Figure 10 : Carte moyenne de la position de l'ITCZ en Janvier (10a en haut) et en Juillet (10b en bas).

3.1.2.2. La saison humide

Pendant l'hiver austral (Juin à Octobre), l'ITCZ et les précipitations associées se décalent vers les hautes latitudes de l'hémisphère nord (Figure 10b : ITCZ en juillet). Les Iles au Vent des Petites Antilles sont donc balayées par des alizés porteurs de l'humidité des deux hémisphères. Selon les années, la latitude, l'altitude et le cumul annuel de précipitation varient de 150 à 8.000mm. Enfin, selon les années, cette oscillation saisonnière peut être perturbée.

3.1.3. Contexte hydrologique

La structure hydrologique de la mer des Caraïbes est sous l'influence de la structure de l'océan Atlantique, des conditions climatiques qui règnent dans cette région subtropicale et des décharges d'eaux douces des grands fleuves de la région : l'Orénoque, l'Amazone au sud-est et la Magdalena au sud-ouest sur la côte nord de la Colombie. La circulation océanique, dans cette zone de 2.600.000km², est contrainte par une morphologie en cuvette. Les eaux du bassin ne forment cependant pas une boucle anticyclonique et ont plutôt tendance à s'écouler du sud-est vers le détroit du Yucatan et le Golfe de Floride au nord-ouest (Figure 11).

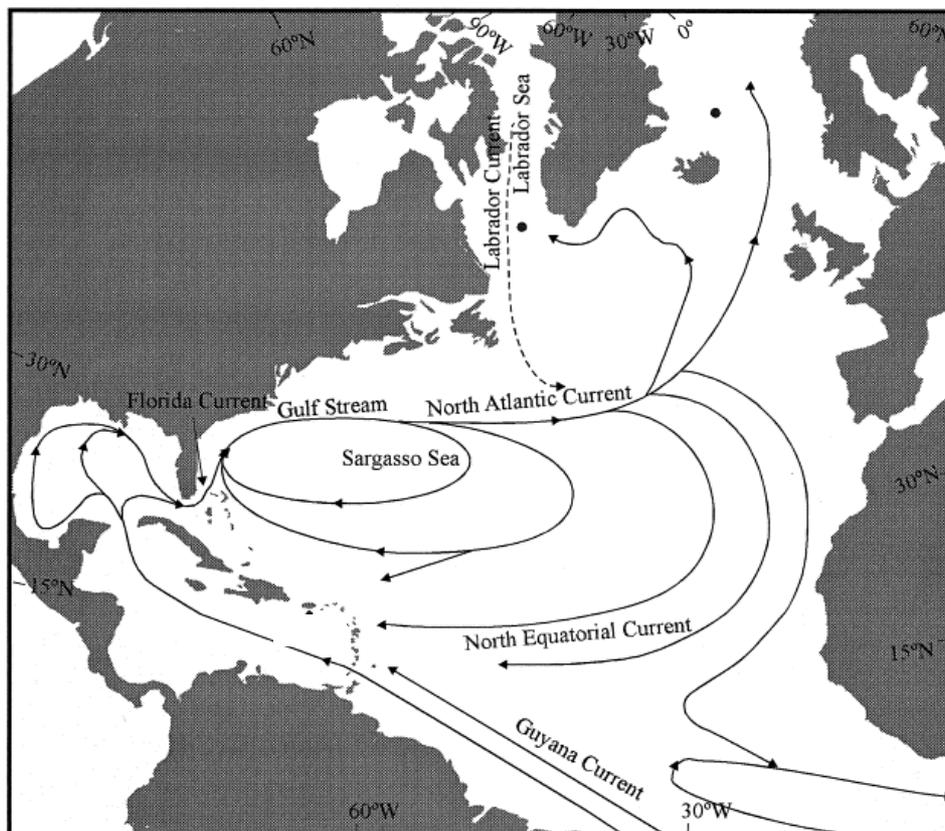


Figure 11 : Carte de la circulation océanique dans l'océan Atlantique Subtropical et en Mer des Caraïbes (d'après Nyberg et al., 2002).

3.1.3.1. Structure hydrologique de l'océan Atlantique au large des Petites Antilles

La structure de l'océan Atlantique à proximité des Petites Antilles semble maintenant bien comprise et de nombreux modèles océanographiques s'attachent à retracer la cinématique des différentes masses d'eaux (Townsend et al., 2000 ; Johns et al., 2002). Des couches de surface vers les grandes profondeurs la stratification de l'océan Atlantique au large des Petites Antilles peut se résumer de la façon suivante :

-1- En surface, une couche d'eau de 45-50m d'épaisseur, caractérisée par une homogénéité thermique voisine de 26,5°C et une salinité variable qui augmente avec la profondeur. La salinité passe de 35,16psu en surface à 36,46psu vers 50m. Ce changement est à mettre en relation avec l'apport des eaux douces de pluies et les eaux douces d'origine amazonienne.

-2- De 97 à 145m, une couche d'eau très salée (36,6 à 36,4 psu) et de température comprise du sommet vers le fond entre 23,5°C et 18,5°C. D'origine subtropicale cette masse d'eau se forme en surface au centre de la gyre subtropicale de l'atlantique nord.

-3- De 145 à 874m, on trouve une couche de mélange ou l'eau antarctique intermédiaire prédomine.

-4- Plus en profondeur, se trouve une eau froide qui provient d'un mélange entre les eaux de fonds de l'Antarctique et les eaux froides formées au nord du bassin Atlantique, en mer du Labrador et de Norvège. La salinité de ce mélange est voisine de 34,7psu.

L'océan Atlantique nord tropical est animé par une variabilité climatique qui est fonction de la position des zones de hautes pressions dans l'Atlantique nord (George et Saunders, 2001). La force des vents d'est (alizés), la position latitudinale de la zone balayée et la position de la zone de convergence intertropicale (ITCZ) sont directement liés et influent sur la dynamique océanique de l'atlantique nord tropical et sur les précipitations. Pendant la saison sèche (février à mai), l'ITCZ est proche de l'équateur alors que pendant la saison des pluies (août à octobre) l'ITCZ est en position plus septentrionale, entre 6 et 10°N (Etter et al., 1987). Cette variabilité saisonnière est marquée au plan océanique par la position et la vitesse des courants atlantique nord et sud équatoriaux (NEC : North Equatorial Current ; SEC : South Equatorial Current). Les deux courants qui ont une amplitude latitudinale de 15 à 20° circulent de l'est vers l'ouest de l'océan atlantique sous l'action des alizés et sont séparés par un courant de retour très étroit (<5°) centré en moyenne entre l'Equateur et 5°N. Le SEC

atteint la côte de l'Amérique du sud à l'avancée du Cap San Roque (5°S) et se divise en deux branches dont l'une remonte vers le nord-ouest le long de la côte nord brésilienne et forme le courant de Guyane (Figure 11). L'autre descend vers le sud et forme le courant du Brésil. Suivant les variations latitudinales de l'ITCZ de l'atlantique nord, les proportions respectives des deux branches sont différentes. Pendant l'hiver boréal, le courant du Brésil est dominant et en juillet – août le flux de courant de Guyane est supérieur ($6 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{s}$ ou 6 Sv*). Cela permet des échanges inter-hémisphériques et provoque des entrées d'eaux chaudes en surface dans le bassin des caraïbes.

3.1.3.2. Circulation océanique dans la Mer des Caraïbes

Le courant océanique dit des Antilles prolonge le courant équatorial nord atlantique (NEC), s'oriente vers le nord-ouest et contourne la mer des Caraïbes par le nord pour rejoindre le courant de Floride au sud-ouest de la mer des Sargasses (Figure 11). Suivant les variations latitudinales de l'ITCZ, le courant des Antilles se forme entre 12 et 16°N et résulte d'un mélange entre les eaux du NEC et du courant de Guyane. En été le NEC est repoussé vers le nord, les eaux du courant de Guyane pénètrent dans la mer des caraïbes par le sud des Iles Grenades et par les Windward Island Passage. Plus au nord, une partie des eaux du courant des Antilles pénètre elle aussi dans la Mer des Caraïbes via les deux principaux passages mais le courant n'influence que très localement la structure hydrologique qui règne dans le bassin intérieur (Lee et al. 1996 ; Johns et al., 2002). Au sud-est de la péninsule de la Floride, la jonction des eaux du courant des Antilles et des eaux du Golfe du Mexique va donner naissance au courant chaud du Gulf Stream.

Pour l'ensemble du bassin, les flux océaniques qui entrent dans la mer des Caraïbes sont compris entre 28 et 31Sv (Gordon, 1967, Roemmich, 1981, 1983 ; Wilson et Johns, 1997 ; Johns, 2002). Ceux-ci se font par l'intermédiaire des Windward Island Passage au sud-est de l'arc des Petites Antilles (10Sv), par les Leeward Island Passage (8Sv) et par les détroits des Grandes Antilles (10Sv). Les entrées sont en équilibre avec le flux sortant du détroit du Yucatan ($31,5 \pm 1,5 \text{ Sv}$; Lee et al., 1996).

L'eau de surface de la mer des Caraïbes provient essentiellement d'un mélange entre les eaux du courant atlantique nord équatorial et les eaux du courant de Guyane (Figure 11). Des entrées d'eau de basse salinité provenant des précipitations et des fleuves Amazone,

Sverdurp (Sv) :

Orénoque et Magdalena se retrouvent également dans les eaux de surface et peuvent atteindre une profondeur importante (100-150m) et une forte extension vers les hautes latitudes entre Octobre et Novembre (Ryther et al., 1967 ; Gade, 1961 ; Froelich et al., 1978 ; Yoshioka et al., 1985 ; Del-Castillo et al., 1999 ; Jordan et al., 2000 ; Nyberg et al., 2002). Plus en profondeur (400-500 m), les eaux de la mer des Caraïbes sont constituées par les eaux de surface du centre de la Gyre Subtropicale de l'Atlantique Nord (GSAN). Celles-ci entrent dans les Caraïbes orientales essentiellement par les passages d'Anegada, à l'est des Iles Vierges, et le passage de la Guadeloupe (Watanabe et al., 2001 ; Figures 9 et 11).

A cette structure, il faut ajouter des mécanismes de convergences, de remontées d'eaux (Up-Welling) et des phénomènes de plongées (Down-Welling). En effet, dans le bassin intérieur des Caraïbes, les eaux chaudes superficielles, jusqu'à une profondeur d'environ 400-500m forment, sous l'action des vents alizés, des courants marins permanents et vigoureux. Les eaux venant du sud des Petites Antilles, se déplacent vers le nord-ouest et provoquent un déficit d'eau dans la partie sud orientale du bassin. Ce déficit est comblé par des remontées d'eau le long des côtes d'Amérique du Sud (Venezuela, Colombie). A l'inverse, dans le nord-est du bassin des Antilles, l'afflux d'eau provoque des sur-côtes qui se traduisent par des plongées d'eaux sur les côtes méridionales de Porto Rico et de la Dominique (Margalef, 1965 ; Corredor, 1979 ; Corredor and Morell., 2001 ; Reuer, 2002).

Pour résumer, la zone des Caraïbes apparaît comme une zone de convergence des eaux des deux principaux courants de l'Atlantique subtropical : les eaux nord équatoriales et sud équatoriales. L'impact saisonnier est important et les apports d'eaux douces peuvent provoquer des phénomènes régionaux complexes. Les caractéristiques physico-chimiques des eaux du bassin présentent pendant l'hiver une salinité maximum de 36,5psu, un minimum de température de surface de 26°C (SST), alors que la salinité minimum (35,1psu) et la température maximale (29,5°C) se produisent pendant l'été (Levitus, 1982 ; Yoshioka et al., 1985). Pour chaque mois de l'année, la répartition moyenne des isothermes est schématisée sur la figure 12.

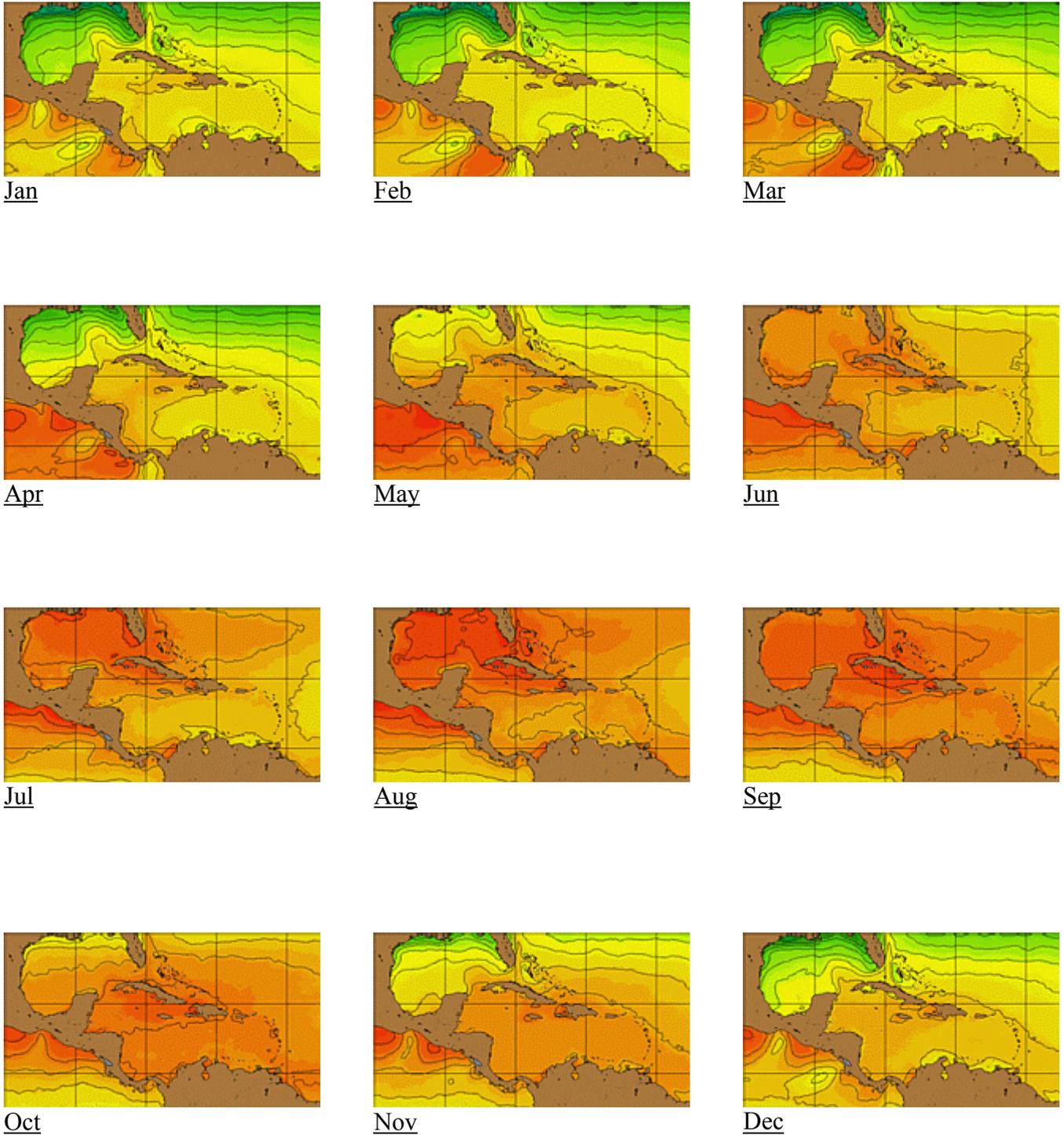


Figure 12 : Position moyenne sur chacun des mois de l'année des isothermes des eaux de surface du bassin des Caraïbes.

(source : <http://www.rsmas.miami.edu/~geoff/carib/decsst.html>, le 27/04/2004).

3.2. PORTO-RICO

3.2.1. Géographie, Climatologie, Océanologie de l'île de Porto-Rico

3.2.1.1. Géographie

L'île de Porto-Rico appartient à l'archipel des Grandes Antilles et s'étend d'est en ouest sur une longueur de 150km entre les parallèles 18 et 19 nord (Figure 13). D'une superficie de 8.897km², l'île possède un relief modéré et un climat tropical chaud et humide. Le sud-ouest de l'île, recouvert par une forêt tropicale humide, est composé de plusieurs chaînes de montagnes qui isolent la région côtière (Ewel and Whitmore, 1973). A mi-distance entre la côte du sud-ouest de Porto-Rico et la pointe orientale de la République Dominicaine (Ile d'Hispaniola - Haïti) émerge l'île de Mona sur le flanc sud du passage océanique entre la mer des Antilles et l'océan Atlantique. L'île et la côte sud-ouest de Porto-Rico sont essentiellement composées de roches carbonatées déposées durant le Crétacé qui ont ensuite émergées à des altitudes variant de 0 à 80m au cours du Pléistocène (Almy, 1969).

Dans le sud occidental de Porto-Rico, proche de la ville de Mayaguez, se trouve une zone côtière constituée d'îlets et de nombreuses baies concentrées autour du village de La Parguera (Figure 13). L'écosystème marin de cette zone littorale est caractérisé par une exceptionnelle diversité et possède une grande particularité : la bioluminescence. Au large, la croissance corallienne a édifié un véritable récif barrière qui a permis, en fond de baie, le développement d'herbiers et de mangroves (Goenaga et al., 1989). L'une des colonies de *Montastrea faveolata* sur lesquelles j'ai réalisé les analyses du plomb et de ses isotopes provient du récif de la baie de La Parguera. La seconde colonie de Porto-Rico provient du sud de l'île de Mona, soit à 70km au sud-ouest de la baie de La Parguera.

3.2.1.2. Climatologie

a. La pluviosité

La baie de La Parguera est située au sud-ouest de l'île de Porto-Rico et contrairement au reste de l'île, le climat se caractérise dans cette zone par une pluviosité annuelle faible, inférieure à 750mm (d'après NOAA 665693).

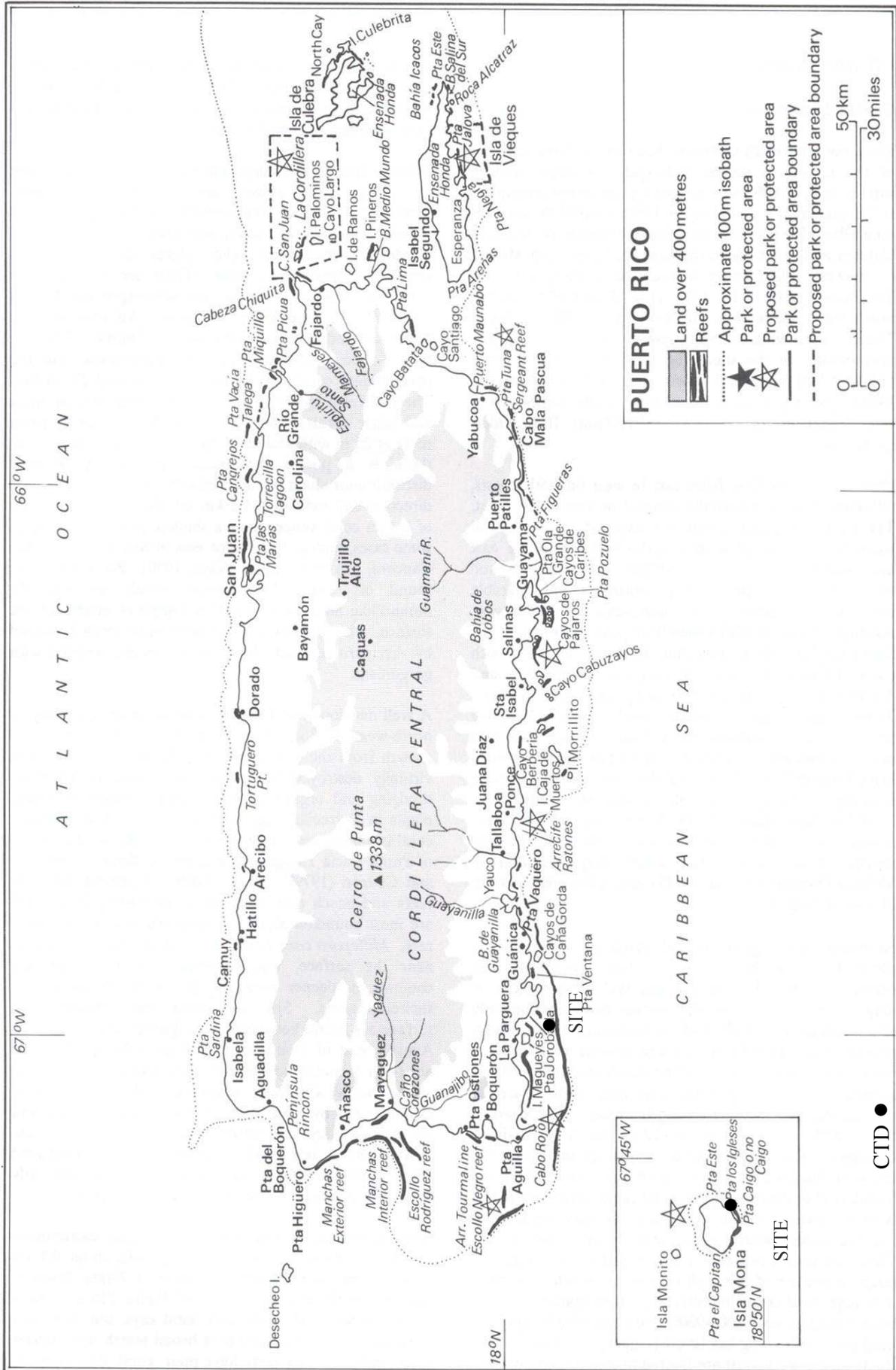


Figure 13 : Situation géographique de l'île de Porto-Rico et localisation des colonies étudiées.

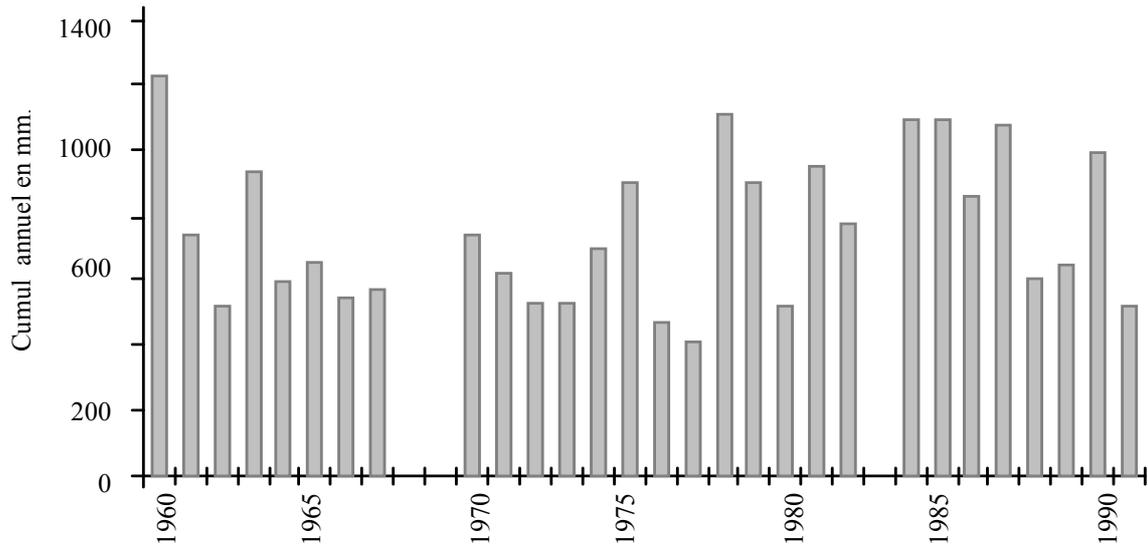


Figure 14 : Historique des cumuls annuels de pluies sur l'île de Magüeyes (La Parguera - Source NOAA 665693).

L'île de Mona est éloignée des hauts reliefs intérieurs de l'île Porto-Rico, les précipitations doivent donc être plus importantes que sur la côte sud-ouest de Porto-Rico. Le relief plat de l'île ne favorise cependant pas la condensation des masses nuageuses. Les données de pluviosité modélisées sur une grille de 1° de latitude et de longitude centrée sur l'île de Mona (64,5°W, 17,5°N) indiquent une fluctuation mensuelle comprise entre 2,5mm et 487mm (Nyberg, 2001 d'après UEA CRU Global Precipitation dataset). La figure 15 retrace sur le 20^{ème} siècle, avec une résolution mensuelle, l'évolution de la pluviosité à partir des données modélisées. La moyenne mensuelle sur la période 1900-1998 indique une saison sèche de janvier à avril avec moins de 100mm d'eau et une pluviosité sur les autres mois de l'année voisine de 160mm (Figure 16). L'île de Mona semble donc, d'après les données modélisées, encore plus sèche que la côte sud-ouest de Porto-Rico.

Encore plus vers l'Ouest, à moins de 80km de l'île de Mona, dans le Parc National situé dans la partie orientale de la République Dominicaine des relevés témoignent d'une pluviométrie annuelle supérieure (en moyenne de 1.000mm) et d'une période humide, avec plus de 70% des apports, pendant les mois de mai-juin et de septembre-octobre (Geraldès, <http://www.unesco.org/csi/pub/papers/geraldès.htm>, 04/11/2003). La période de minimum de pluviosité (janvier-avril) coïncide avec les données modélisées autour de l'île de Mona et avec celle de La Parguera. Le cumul mensuel présente cependant des disparités qu'il est possible d'associer au relief de la région considérée. Le cumul étant le plus faible dans les régions où le relief est le plus bas (île de Mona).

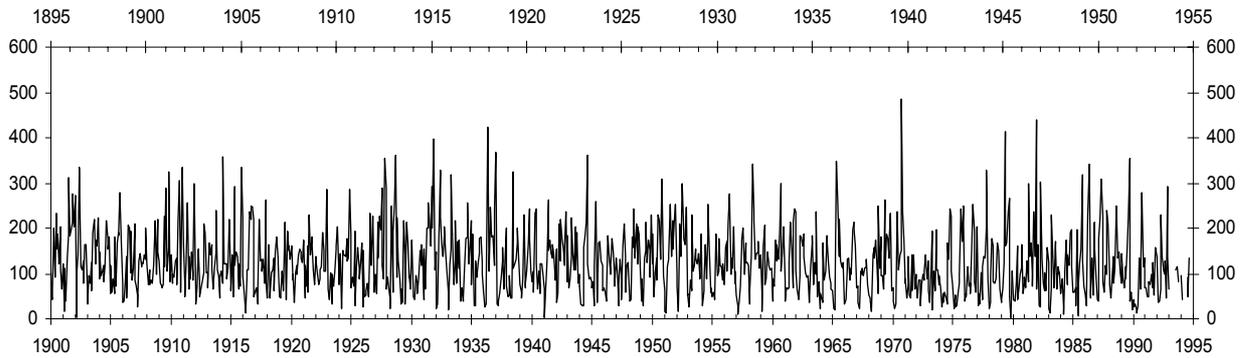


Figure 15 : Historique mensuel de la pluviosité (en mm.) modélisée sur une grille de 1° de latitude et de longitude centrée sur l'île de Mona (64,5°W, 17,5°N) entre 1900 et 1995. (source UEA CRU Global Precipitation dataset, Nyberg, comm. perso.).

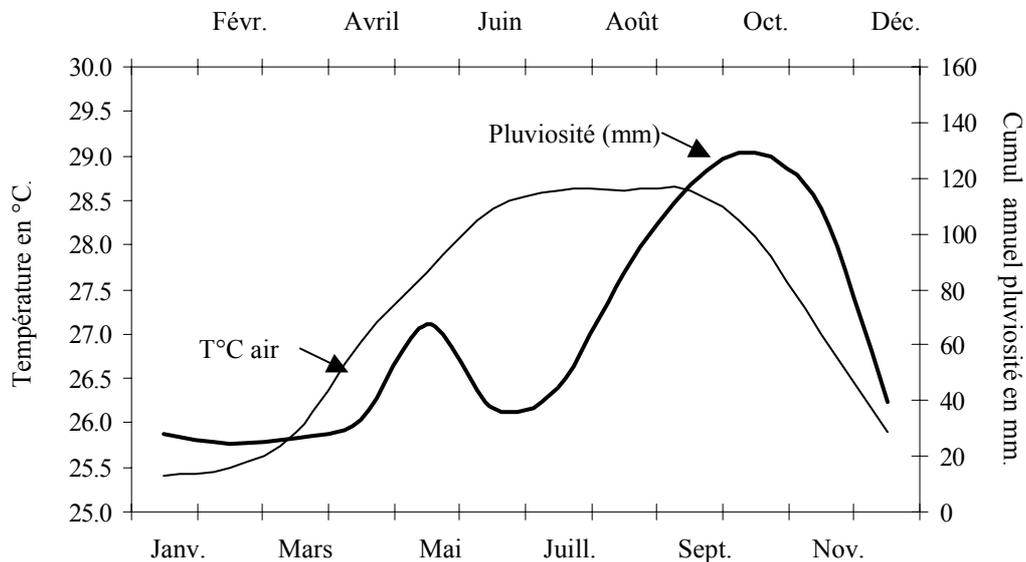


Figure 16 : Evolutions annuelles de la température de l'air (trait fin en °C) et de la pluviosité (trait épais en mm.). Les données moyennées sur la période 1960-1997 proviennent de la station météorologique de l'île de Magüeyes (La Parguera - Source NOAA 665693).

b. Les températures

La température atmosphérique moyenne mesurée à la station de Magüeyes sur la période 1960-1991 est de 27,0°C. Cette valeur est similaire aux mesures réalisées sur les autres régions côtières de l'île de Porto-Rico mais est supérieure à la température moyenne mesurée de l'autre côté du passage de Mona Island (26,5°C). Sur l'ensemble de la zone, la fluctuation moyenne annuelle est comprise entre 2 et 2,2°C. Dans la baie de La Parguera, l'air a atteint la température record de 41,1°C le 25 octobre 1991 et la température nocturne minimale est généralement voisine de 15,7°C. Sur l'année, les températures maximales (28-29°C en moyenne) sont enregistrées pendant l'été boréal et les mois de Janvier et Février sont les plus frais avec une température moyenne sur la période 1960-1991 de 25,4°C (Figure 16).

c. Les vents

Pendant la saison chaude, sur la côte sud-ouest de Porto-Rico, les vents atteignent une valeur annuelle maximale voisine de 5ms⁻¹ alors que durant la période froide la vitesse est comprise entre 3 et 4ms⁻¹ (Altaï et Farrugia, 2003). Pour la période 1998-2000, l'évolution sur l'année de l'intensité des vents qui ont balayé la ville de Ponce (à 60km à l'est de La Parguera) est présentée sur la figure 18 (Altaï et Farrugia, 2003). La comparaison avec d'autres enregistrements révèle que la côte sud de l'île est la plus ventée. Dans plus de 15% des cas, les vents de la région de Ponce proviennent du secteur nord nord-est, alors que dans les autres sites les vents dominants sont orientés à l'est (Figure 17). Sur la côte sud-ouest, les vents locaux descendant de la cordillère et deviennent prédominants sur les alizés. La vitesse maximale enregistrée sur la période 1998-2000 est de 46,9ms⁻¹ et correspond au passage du cyclone Georges les 21 et 23 septembre 1998.

Les données de vents modélisées sur une grille de 2° centrée sur l'île de Mona (64°W, 17°N) font état entre 1950 et 1998 d'une cyclicité annuelle autour d'un vent moyen de 6,8ms⁻¹ (Ocean Atmosphere Mean Wind Speed dataset). La période estivale est marquée par des vents plus forts (7,5ms⁻¹) alors que pendant les mois d'automne les vents porteurs de l'humidités sont faibles (Figure 18). Les vitesses modélisées sont supérieures aux mesures réalisées sur la ville de Ponce mais l'évolution sur l'année est similaire. L'île de Mona est davantage influencé par le milieu océanique que la ville de Ponce et l'intensité des vents qui y soufflent est certainement intermédiaire aux données mesurées et modélisées.

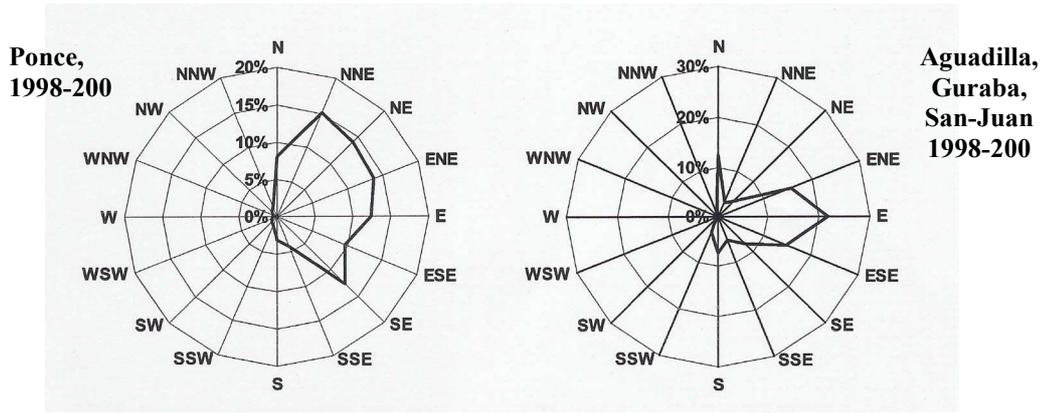


Figure 17 : Roses des vents pour la ville de Ponce entre 1998 et 2002 et sur 3 autres sites de Porto-Rico (Aguadilla, Gurabo et San-Juan ; Altaii et Farrugia, 2003).

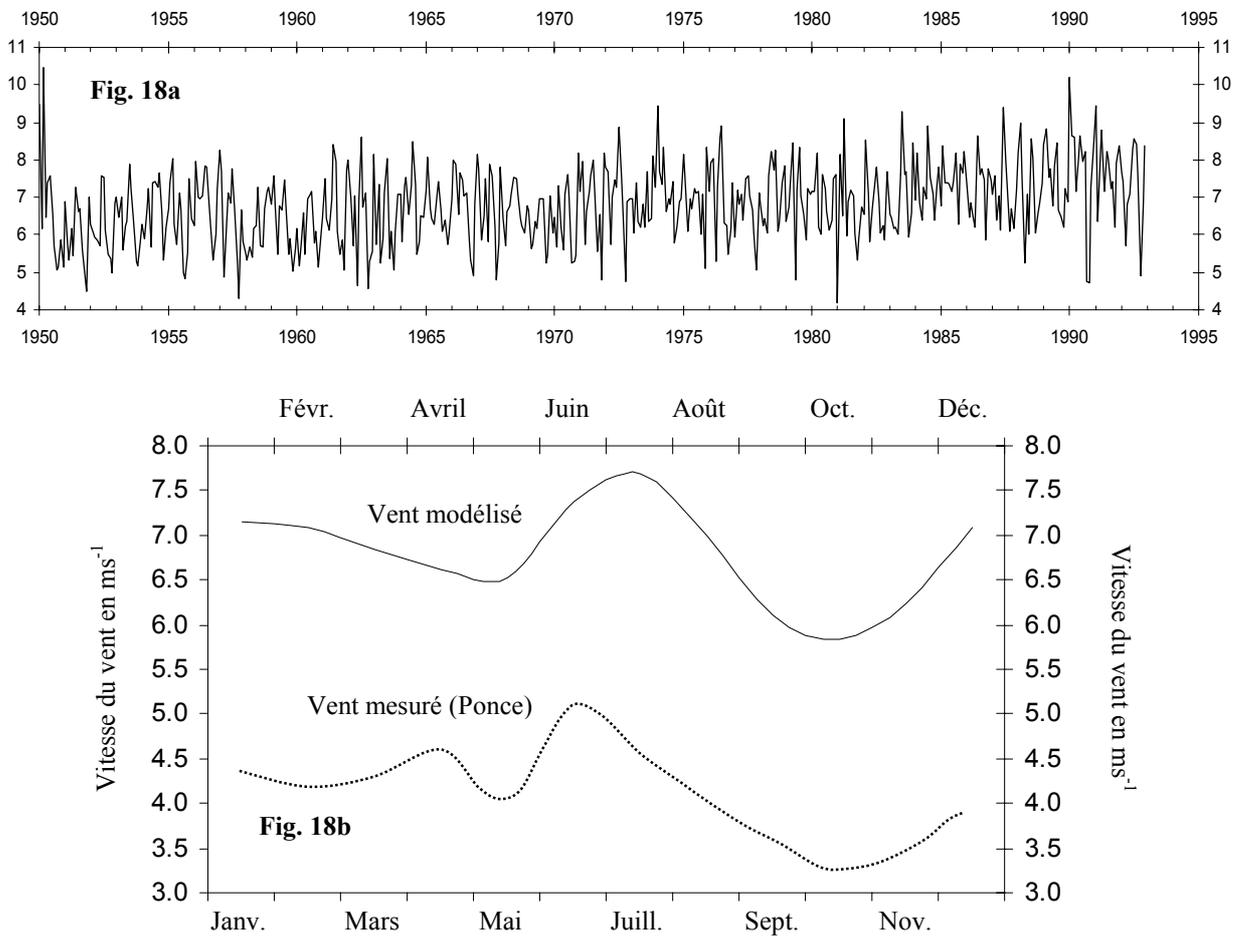


Figure 18 : -18a- Historique mensuel de l'intensité des vents modélisée sur une grille de 2° de latitude et de longitude centrée sur l'île de Mona (64°W, 17°N) entre 1950 et 1998 (source Ocean Atmosphere Mean Wind Speed dataset, Nyberg, comm. perso.) -18b- Evolution annuelle de l'intensité des vents calculée à partir des données modélisées et comparaison avec les données mesurées à la station météorologique de la ville de Ponce (Est La Parguera – source Altaii et Farrugia, 2003).

3.2.1.3. Océanologie

Le littoral sud de la région septentrionale des Caraïbes n'est pas directement sous l'influence des vagues et de la houle qui proviennent de l'est de l'Atlantique car l'arc des Petites Antilles joue un rôle de bouclier. Les vagues qui viennent frapper les côtes sud de Porto-Rico et des autres îles des Grandes Antilles ont une zone de fetch* très courte et ont donc une action érosive faible sur les récifs (Lugo, 1988). Néanmoins, l'alignement Est-Ouest des Grandes Antilles est l'une des trajectoires privilégiées des dépressions, des tempêtes tropicales et des cyclones. De tels systèmes génèrent des vagues pouvant atteindre 10 à 15m et les récifs côtiers sont très affectés. Des destructions massives se produisent surtout sur les plate-forme insulaires comme l'île de Mona. La chronologie des principaux événements est présentée en Annexe V et la figure 19 présente depuis 1876 la trajectoire de 30 cyclones qui sont passés à moins de 400km de la capitale San-Juan (nord est de l'île).

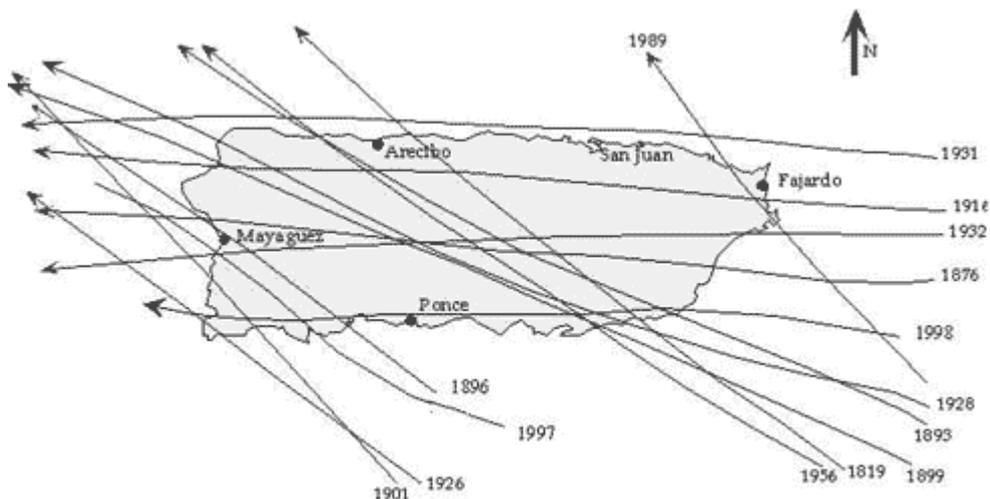


Figure 19 : Trajectoires des principaux cyclones qui sont passés à moins de 400km de la capitale de Porto-Rico (San-Juan) au cours du 19^{ème} et du 20^{ème} siècle.

Sur la côte ouest et dans le passage de Mona, des vents locaux viennent perturber la dominance des alizés. Générés par des contrastes thermiques, les vents soufflent de la mer vers la terre, sont au plus forts ($6-7\text{ms}^{-1}$) dans le courant de l'après-midi et animent une masse d'eau de surface. Les courants de dérive formés se manifestent jusqu'à une profondeur de 60m (d'après la formule suivante $p = 7,6v/\sin\Phi^{0,5}$, Φ étant la latitude ; d'après

Fetch : distance d'une étendue d'eau sur laquelle souffle un vent d'une force et d'une direction donnée

Mayençon, 1992) et ont, en surface, un angle de 45° vers la droite du lit du vent. Sur la côte ouest de Porto-Rico, dans la Passage de Mona, cela provoque des flux d'eau dirigés du nord vers le sud favorisant ainsi localement l'entrée de l'eau Atlantique de surface dans le bassin des Caraïbes. Le flux moyen à travers le Passage de Mona est compris entre 1 et 2Sv mais il est aussi fonction de la marée astronomique. La combinaison des conditions locales, des alizés et de la topographie provoque de nombreuses interférences et donne naissance à de multiples sources de vagues, spécialement dans les passages de l'est et de l'ouest de l'île de Porto-Rico.

Les variations des paramètres physico-chimiques des eaux qui circulent au sud-ouest de Porto-Rico sont généralement bien documentées. La température des eaux de surface (SST) de la baie de La Parguera a été en particulier mesurée depuis 1957 par le Département des Sciences Marines de l'Université de Porto Rico à Mayagüez. La figure 20 montre l'évolution annuelle et interannuelle de la température entre 1957 et 1992. Les valeurs indiquent une température moyenne de 28,4°C et ne révèlent pas un réchauffement spectaculaire des eaux de surfaces sur la période considérée. Durant les 35 années de mesures, les mois de Août 1958, Septembre 1987 et Septembre 1990 présentent une température moyenne supérieure à 30°C. On constate également depuis 1987 que pendant les mois de Mai à Août les eaux ont une température supérieure à 29°C et que cette particularité était déjà présente en 1958-1959, en 1969 et 1983. Sur l'ensemble de la période, il est possible de distinguer une saison marquée par des eaux de température inférieure à 27°C de Décembre à Mars, c'est dire pendant l'hiver boréal, et une saison chaude pouvant être marquée par un maximum pendant la période estivale.

Les profils d'évolution de température, de salinité et de chlorophylle réalisés depuis juin 1994 à 80km au sud de La Parguera confirment la saisonnalité des températures des eaux de surfaces entre 0 et 10m (Figure 21). Ils permettent d'accéder aux variations de salinité de la zone (Figure 22). En effet, à l'inverse de la température, il n'existe pas d'enregistrement à long terme de la salinité dans la baie de La Parguera. Des enregistrements sporadiques font état sur l'année d'une variation de salinité comprise entre 0,5 et 4psu (Glynn, 1973 ; Froelich et al., 1978 ; Yoshioka et al., 1985 ; Corredor et Morell, 2001). Toutes les mesures s'accordent sur un minimum de salinité entre Octobre et Novembre qui coïncide avec les périodes de crues de l'Amazone, de l'Orénoque et de la Magdalena (Figure 22 ; Muller-Karger et al., 1989 ; Corredor et Morell, 2001). L'évolution

du profil de salinité depuis 1994, témoigne cependant de variations interannuelles. La fin de l'été 1996 apparaît ainsi marquée par une salinité très basse ($\approx 33,5-34$ psu) alors que l'année suivante, la salinité des mois de septembre à décembre ne descend pas en dessous de 35psu.

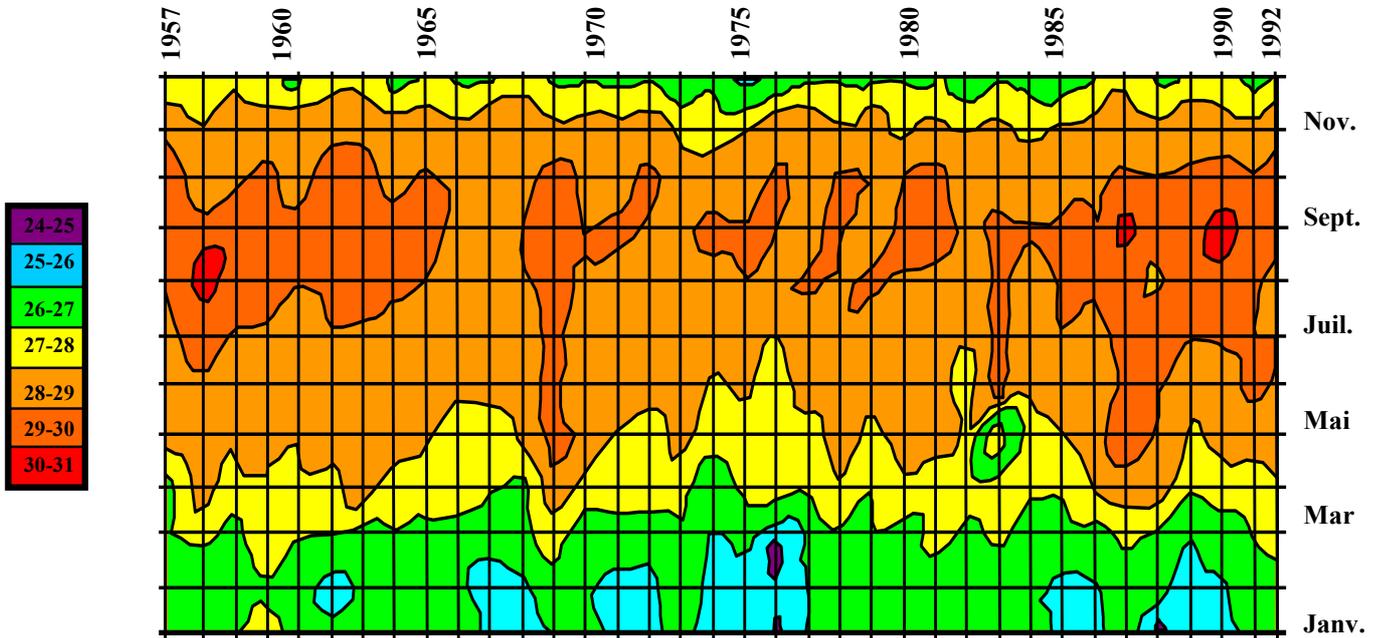


Figure 20 : Historique des moyennes mensuelles de la température des eaux de surfaces (SST en °C) mesurées à la station météorologique de l'île de Magüeyes entre 1957 et 1992 (adaptée de Garcia : <http://www.unesco.org/csi/pub/papers/garciab.htm>, 04/11/2003).

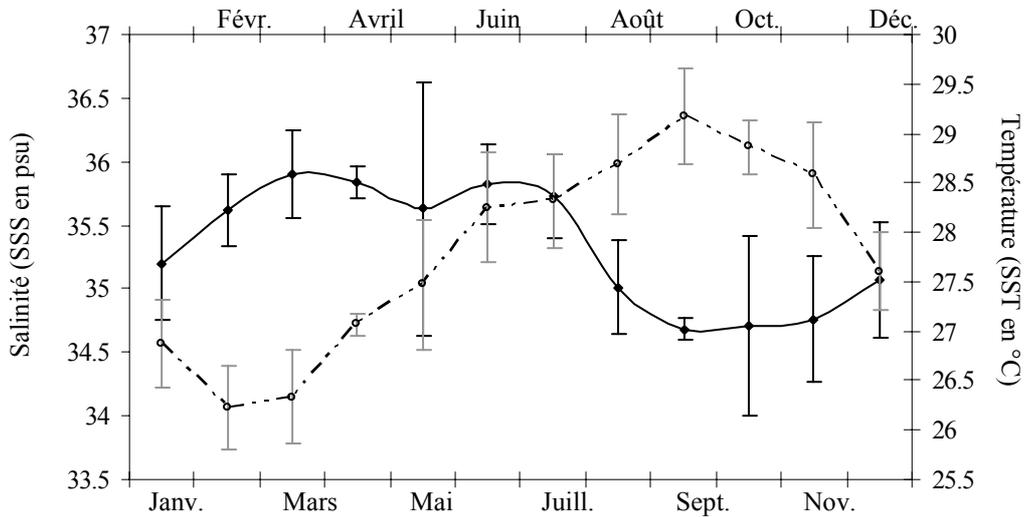


Figure 21 : Evolution sur l'année de la température (SST, trait pointillé) et de la salinité (SSS, trait plein) des eaux de surface (0-10m.) Les mesures ont été réalisées entre 1994 et 1999 au sud de Porto-Rico (station CaTS - 67°W, 17°36'N - d'après données CTD ; Corredor et Morell, 2001).

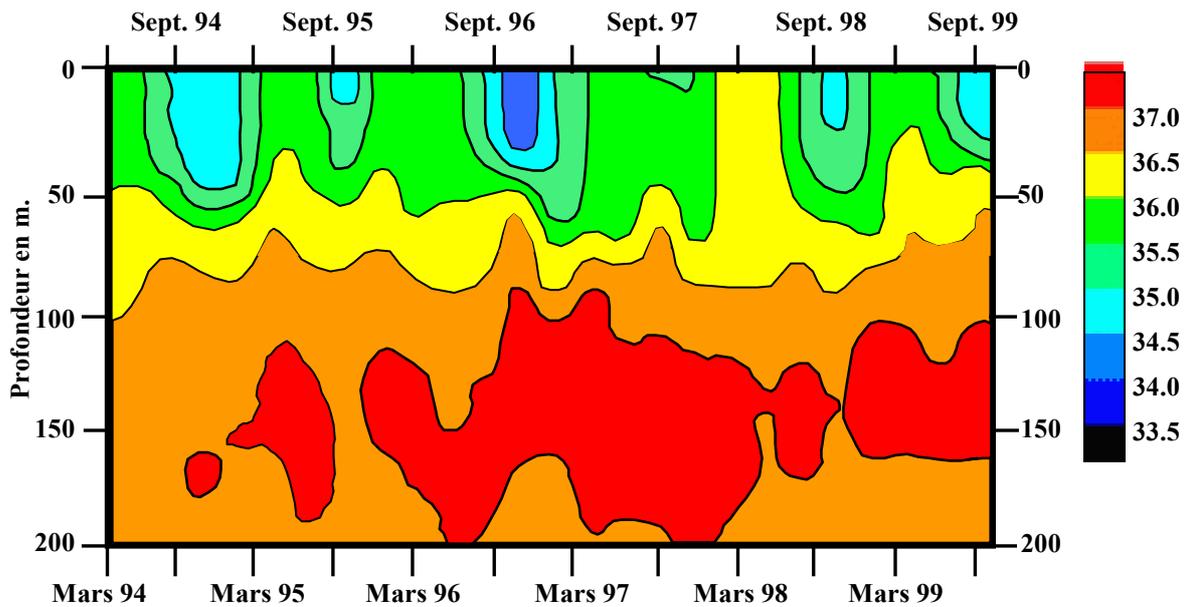


Figure 22 : Historique des profils verticaux de salinité réalisés entre 1994 et 1999 au sud de Porto-Rico (station CaTS - 67°W, 17°36'N - Adaptée de Corredor et Morell, 2001).

3.2.2. Description des sites de forages

3.2.2.1. La Parguera

La baie de La Parguera est reconnue dans le monde entier comme étant une zone d'une exceptionnelle diversité et d'une grande valeur biologique. Outre les zones de bioluminescence (Bahia Fosforescente et Monsio José), la baie est constituée d'une mangrove littorale, de petits lagons et de récifs coralliens (Cf. Photographie Annexes). Depuis une vingtaine d'années, l'activité de pêche qui était jusqu'alors dominante, a été remplacée par les activités touristiques. En 1984, la baie a, par exemple, reçu la visite de 35.000 visiteurs (source NOAA/DNR, 1984). Cette arrivée massive s'est accompagnée de nombreuses constructions et de vastes déforestations. De façon à limiter cette extension, le Département des Ressources Naturelles de Porto-Rico a décidé de classer la zone en Réserve Naturelle et actuellement un projet est en cours pour faire de la Baie un sanctuaire marin (Fiske, 1992).

La colonie de *Montastrea faveolata* que j'ai étudiée, a été forée en plongée autonome le 2 Juin 1994 à moins de 3km de la côte dans une profondeur d'eau de 7m (Watanabe et al., 2001). La colonie est située à mi-distance entre la côte et la barrière récifale elle est donc faiblement exposée aux forces destructrices de la houle et des vagues. La faible pluviométrie de la zone sud-ouest de Porto-Rico et l'absence de débouché de rivières contribuent à la transparence des eaux et à une bonne pénétration de la lumière. Le caractère oligotrophe des

eaux du nord des Caraïbes se combine à ces paramètres et permet ainsi une croissance maximale des organismes récifaux. A l'échelle du bassin, des apports particuliers du panache de l'Orénoque peuvent remonter jusque dans la baie et provoquer des proliférations planctoniques importantes (Muller-Karger et al., 1989 ; Yoshioka et al., 1985 ; Del-Castillo et al., 1999). Enfin, des phénomènes de blanchiments ont été observés dans la baie de La Parguera (Goenaga et al., 1989 ; Williams et al., 1989) et, au total, plus de 60 espèces de coraux ont été concernés.

3.2.2.2. L'île de Mona

L'île de Mona, au même titre que la petite île de Monito plus au nord, est très différente du reste de l'île de Porto-Rico. Elles apparaissent toutes deux comme des dalles blanches et plates flottant sur la mer (Morelock et al., 1977). Les côtes sont en grande majorité des falaises calcaires qui s'élèvent à la verticale entre 10 et 80m (Cf. Photographies en Annexe VI). Les deux îles appartiennent à la même structure géologique et présentent un structure en graben avec de nombreux plans de failles verticales (Kaye, 1959 ; Briggs et Seiders, 1972). L'île de Mona est constituée entièrement de calcaires stratifiés, de dolomies et de roches calcaires récifales (Reginald et al., 1964) dont les âges sont compris entre le Miocène et l'Holocène. Deux unités peuvent être distinguées : le massif dolomitique dans le nord et l'unité calcaire stratifiée dans le sud (Lirio Limestone). Une terrasse récifale d'âge Pléistocène affleure sur 14km au sud de l'île de Mona. Des plages de sable se sont développées dans cette zone et le récif actuel permet la formation d'un petit lagon, orientée est-ouest sur une largeur de 250m à 120m. Dans cette zone, la profondeur d'eau n'excède pas 6m. et l'action des vagues et des houles, qui proviennent de l'est et du sud-est, est diminuée. En Mai 1998, une colonie de *Montastrea faveolata* a été récoltée par le Département des Ressources Naturelles de Porto-Rico dans cette zone sud de l'île de Mona. Proche de la lisière littorale, dans une profondeur d'eau de 6m., la colonie a été forée en plongée autonome avec une foreuse hydraulique (Figure 23).

La grande particularité de l'île de Mona est la présence de nombreuses grottes et cavernes à la périphérie de l'île. Riches en dépôts phosphorés et en formations calcitiques (spéléothèmes), les grottes résultent de l'émergence des massifs calcaires puis de leur dissolution par les eaux de pluies. Les cavités formées étaient alors des biotopes idéaux pour la protection et la prolifération des oiseaux de mer et des chauves-souris. Avec le temps, le

« guano » constitué de déjections animales se mélange avec les débris carbonatés et forme des dépôts riches en phosphate. L'extraction de ces dépôts pour fertiliser les sols agricoles des pays de l'Europe de l'Ouest caractérise une des périodes les plus importantes de l'histoire des îles de Mona et de Monito (1848-1927). Totalement abandonnée aujourd'hui, des traces de cette intense exploitation subsistent dans le paysage et notamment dans la partie sud de l'île qui correspondait au lieu de chargement des navires (Cf. Photographies en Annexe VI). L'isolement géographique a préservé depuis plus de 400ans la plus grande partie de l'île des activités humaines. L'histoire est donc simple (Cf. Annexe VII d'après Franck Wadsworth, 1972) et cet isolement a permis le développement d'une faune et d'une flore uniques.

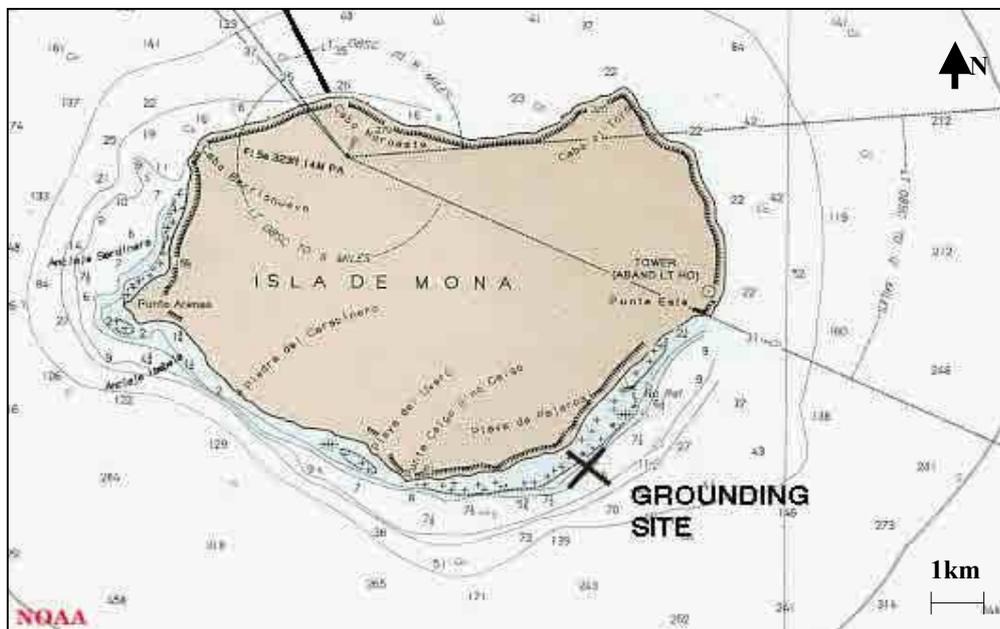


Figure 23 : Localisation géographique de la colonie de *Montastrea faveolata* récoltée en Mai par le Département des Ressources Naturelles de Porto-Rico (Nyberg, 2002).

A l'inverse de la côte sud-ouest de Porto-Rico, l'amplitude thermique diurne est faible et ne permet pas la mise en place d'un régime de brise côtière. L'île de Mona est donc davantage soumise aux conditions climatiques de l'océan et de par sa position sous le vent et l'absence de relief, l'île est encore plus sèche que les autres îles des Grandes Antilles. Les apports sédimentaires qui résultent d'intenses précipitations sont donc extrêmement faibles et les eaux autour de l'île de Mona sont les plus claires de Porto-Rico. Aucune trace de pollution n'a été relevée mais des maladies viennent cependant diminuer la biomasse corallienne (Morelock et al., 1977).

3.3. LA MARTINIQUE et LA GUADELOUPE

3.3.1. Géographie, Climatologie, Océanologie

3.3.1.1. Géographie

L'île de la Martinique, décrite par C. Colomb lors de son quatrième voyage (1502) comme « *la meilleure, la plus douce, la plus égale et la plus charmante contrée qu'il y ait au monde* », appartient aux îles du vent et se situe, au même titre que la Guadeloupe dans l'archipel des Petites Antilles (Figure 24). A la frontière entre l'océan Atlantique et la mer des Antilles (ou appelée aussi Mer des Caraïbes), les deux îles présentent une superficie de 1.100km² (Martinique) et de 1.704km² (Guadeloupe et dépendances). La Martinique s'étend du sud-est vers le nord-ouest autour du point de coordonnées 14°40'N et 61°10'W alors que la Guadeloupe, avec son aspect de papillon végétal, est plus septentrionale, et se trouve à environ 150km (16°30'N et 61°30'W).

La Martinique offre une grande diversité de paysages : montagnes abruptes, forêt tropicale, collines verdoyantes, plages de sable blanc. Elle comprend deux parties bien distinctes :

- le sud, assez sec, peu élevé, où l'on trouve les plus belles plages, s'étend de Fort de France à l'anse de Sainte-Anne. Les plantations de canne à sucre occupent la partie centrale de cette zone alors que les activités touristiques se concentrent sur le littoral.

- le nord est plus montagneux et comprend les massifs volcaniques actifs de la Montagne Pelée (explosion de 1902). La densité de population est plus faible que dans le sud (moins de 250 habitants au km²) et du fait des hauteurs, les pluies y sont plus fréquentes.

La Guadeloupe peut également se décomposer en deux unités : la Grande-Terre et la Petite-Terre. La Grande-Terre est en réalité la moins étendue et tire son appellation du relief plat propice aux cultures. Elle forme un triangle équilatéral d'environ 40km de côté et se rattache par un étroit bras de mer : la rivière salée, à La Basse-Terre. Le paysage de La Basse-Terre est modulé par le volcan de la Soufrière qui culmine à 1.467m. D'autres volcans, d'âges différents (25 millions d'années à 35.000ans) sont alignés sur une crête longitudinale et sont recouverts par la forêt tropicale. La population de l'île se concentre autour de Pointe-à-Pitre le long de la rivière salée et les activités touristiques se propagent vers l'est, sur la côte méridionale de la Grande-Terre. L'île est entourée de formations

coralliennes non bioconstruites et de récifs frangeants. Au nord de Pointe-à-Pitre, dans le Grand Cul-de-Sac Marin, s'étend une barrière récifale de 29km de long et d'une surface de 78km². Les herbiers sont très étendus, notamment dans le Grand Cul-de-Sac Marin et les mangroves autrefois dominants sont peu développées aujourd'hui mais résistent dans le Grand Cul-de-Sac Marin (3.000 ha).

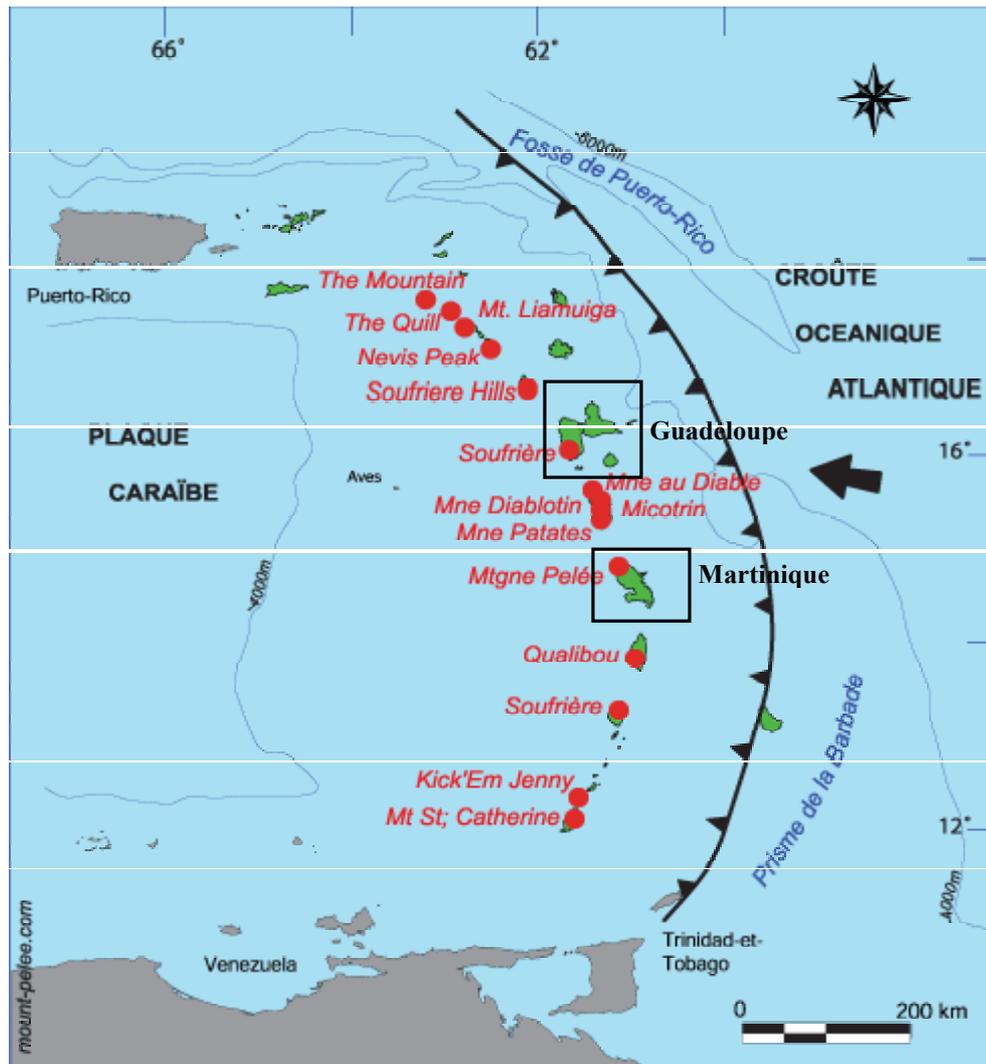


Figure 24 : Localisation géographique des Iles de la Martinique et de la Guadeloupe dans l'arc volcanique des Petites Antilles.

3.3.1.2. Caractéristiques climatiques

Le climat de la Martinique et de la Guadeloupe est de type tropical avec une consonance maritime sur les côtes Est, ouvertes sur l'océan Atlantique, et dans les régions montagneuses. Le climat est principalement soumis aux influences des vents alizés qui traversent généralement d'Est en Ouest les régions tropicales. Même si toute l'année des « grains » (précipitations importantes) tombent, deux saisons principales peuvent être distinguées (Figure 25) :

- de fin décembre à mai-juin, la saison sèche encore appelée localement « carême » et que l'on peut assimiler à une période hivernale mais avec des températures moyennes voisines de 27°C,

- et de juillet à novembre, la saison des pluies, avec un air lourd (30°C) et des après-midi souvent pluvieux.

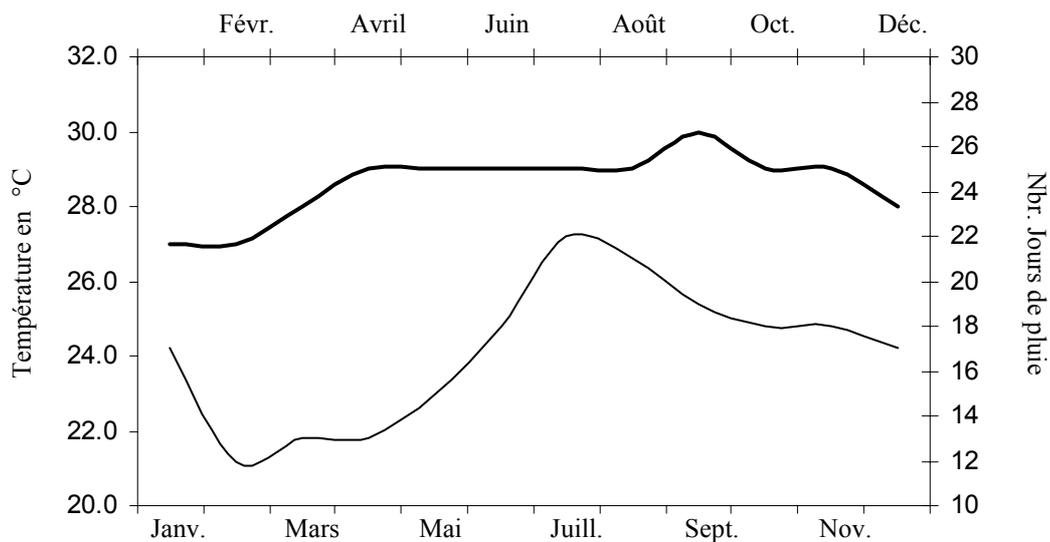


Figure 25 : Evolution sur l'année des températures atmosphériques moyennes mensuelles (trait plein) et du nombre de jours de pluie par mois (trait fin) sur les Iles de la Martinique et de la Guadeloupe (source Météo-France).

Les courbes annuelles de pluviosités des deux îles sont fonctions de l'altitude et sur les hauteurs, le cumul annuel peut atteindre 12.000mm. La saisonnalité observée est contrainte par les précipitations cycloniques.

Depuis 1950, les principaux cyclones répertoriés par la station Météo-France de Fort de France sont regroupés dans le tableau 11. Les deux événements de 1951 (DOG et CHARLIE) sont survenus après plus de 35 années de calme cyclonique et ont provoqué d'importantes inondations. DOROTHY en 1970 établit le record d'intensité pluvieuse pour les Antilles Françaises (680 mm en 24 heures), dépassant ainsi les précédents records établis par BEULAH trois ans plus tôt. Depuis, il y a eut CINDY en 1993 avec 147 mm en 1 heure dans la commune du Prêcheur au nord de l'île, tout proche du record d'intensité de DOROTHY. En 1995 la tempête tropicale IRIS provoqua de nouvelles inondations, avec 325 mm de pluies en 24 heures à l'aéroport du Lamentin et 411 mm à Ducos plus au sud. Si on remarque que DEBBY en 1994 et HORTENSE en 1996 se sont manifestées aussi par de fortes pluies, ce sont les 4 années successives de 1993 à 1996 qui auront vu des phénomènes cycloniques fortement pluvieux sur la Martinique. Les terribles cyclones de 1989 (HUGO), 1995 (LUIS) et 1999 (LENNY) 1999 avaient heureusement des trajectoires éloignées, ils ne sont pas comptabilisés comme des cyclones ayant touchés directement l'île même s'ils ont laissé de nombreuses marques.

Dans le passé, grâce aux archives locales ou chroniques laissées par plusieurs auteurs depuis 1635, on trouve certaines dates des phénomènes ayant causé des dégâts sur l'île de La Guadeloupe. Les événements mémorables 20^{ème} siècle sont regroupés dans le tableau 11 et les épisodes les plus "marquants" resteront sans doute le Grand Cyclone de 1928 pour sa violence et ses 1200 à 1500 morts, CLEO et ses 14 victimes en 1964, INEZ responsable de 25 morts en 1966 et HUGO en 1989 pour son intensité et ses dégâts. A un degré moindre, BETSY 1956 (6 victimes), HELENA 1963 (5 morts) et MARILYN 1995 ne seront pas oubliés de sitôt, les 2 derniers ayant amené des inondations catastrophiques, à "occurrence séculaire", sur la Basse-Terre (500 mm de pluies en 12 heures recueillies pour MARILYN à Saint-Claude). Quant à LENNY du 17 au 19 novembre 1999, il restera comme exceptionnel par ses inondations et sa houle d'ouest destructrice sur la côte caraïbe.

Tableau 11 : Historique sur le 20^{ème} siècle de l'activité cyclonique sur les Iles de la Martinique (Tableau de gauche) et de la Guadeloupe (Tableau de droite). La distinction Tempête/Ouragan repose sur la vitesse des vents (>120km Ouragan) (source Météo-France).

Tempêtes		Ouragans		Tempêtes		Ouragans	
05-juil-01				08-oct-01			
		09-août-03		19-juil-05			
06-juil-05				25-sept-08			
11-oct-06						21-août-09	
		13-août-16				10-août-15	
15-août-51	CHARLIE	02-sept-51	DOG	12-août-16			
30-août-58	ELLA			21-sept-17			
		25-sept-63	EDITH	28-août-24			
29-sept-67	BEULAH					12-sept-28	
20-août-70	DOROTHY					01-sept-30	
		29-août-79	DAVID	31-oct-32			
09-sept-88	GILBERT					21-août-50	BAKER
14-août-93	CINDY					11-août-56	BETSY
10-sept-94	DEBBY			18-août-59	EDITH		
26-août-95	IRIS	14-sept-95	MARILYN	01-oct-61	FRANCES		
				26-oct-63	HELENA		
						22-août-64	CLEO
						27-sept-66	INEZ
				08-sept-81	GERT		
						16-sept-89	HUGO
				27-août-95	IRIS	04-sept-95	LUIS
						14-sept-95	MARILYN
				07-sept-96	HORTENSE		
						20-sept-98	GEORGES
				19-nov-99	LENNY		

3.3.1.3. Contexte océanographique

Comme toutes les régions de l'archipel des Iles au Vent, le contexte hydrodynamique est différent selon que l'on se trouve sur les côtes est, au vent et ouvertes sur l'océan Atlantique, ou sur les côtes ouest, sous le vent et protégées des assauts des vagues et des courants atlantiques. En effet les houles proviennent majoritairement d'un secteur compris entre le Nord et l'Est. Au large de la côte Atlantique, l'amplitude de 75% de ces houles varie entre 0,25 et 1,5m mais, lors des cyclones, des amplitudes de 6 à 9.5m ont été observées. Proche du littoral rocheux de l'est des îles, l'amplitude maximale observée de la houle est comprise entre 1,5 et 2,5m mais aucune observation n'est possible durant les épisodes

cycloniques. Sur les côtes Ouest, sous les vents dominants, le train de houle a une amplitude plus faible et les effets de baie provoquent une inflexion de l'orientation principale de propagation.

La marée dans cette région des Caraïbes a un marnage faible compris entre 30 et 60cm. Les vents dominants ont une influence dominante sur les conditions marégraphiques. On observe 2 pleines mers et 2 basses mers par jour de hauteurs inégales. Le marnage est donc semi-diurne mais avec une plus grande durée le jour que la nuit. L'onde de marée qui, est dans cette région orientée Est-Ouest, aborde les deux îles par le sud.

3.3.2. Description du site de forage de la Martinique

La colonie corallienne sur laquelle les analyses isotopiques du plomb et de ses isotopes stables ont été réalisées appartient aux carottes forées en juin 2002 lors de la mission CEREGE « Caraïbes ». D'une longueur de 1,33m cette carotte de *Montastrea faveolata* (appelée M1) provient de l'anse Sainte Anne, au sud de la Martinique. Rendue célèbre depuis le développement des activités touristiques et à la présence à quelques kilomètres vers l'ouest du rocher du Diamant, l'anse Sainte Anne s'ouvre au Sud-Ouest, sur la Mer des Caraïbes, mais n'est distante, à vol d'oiseau, de la côte Atlantique que de moins de 10km. Située à 4m. de profondeur et à environ 500m. de la Pointe de Borgnesse (Figure 26), la colonie appartient à un platier sur lequel d'autres coraux massifs sont fixés (*Diploria*, *Siderastrea*). Le biotope n'est que très rarement soumis à de forts courants mais la visibilité, en fonction des pluies et du ruissellement des terrains des alentours, peut être extrêmement réduite.

Les apports particuliers provenant des sols peuvent être importants mais, du fait de la taille des particules, la sédimentation est très rapide et les eaux peuvent redevenir claires très rapidement. L'anse Sainte-Anne se trouve à la frontière entre la mer des Antilles et la baie du cul de sac du Marin lieu d'une progradation intense (Saffache et Desse, 1999). En effet, au cours des 40 dernières années, plus de 20ha de la baie du Marin ont été gagnés sur la mer, ce qui représente une avancée du trait de côte dans cette zone de 30m environ (Saffache et Desse, 1999). Dans cette région sud de l'île de la Martinique, les activités industrielles sont quasi-nulles et les éléments particuliers à l'origine de cette avancée du trait de côte proviennent de l'érosion des bassins-versants. La surface totale des terrains drainés vers le cul de sac du Marin est de 22km². Depuis 1980, il est possible de

différencier le bassin-versant en 3 domaines : (1) les zones de forêts (17km²), (2) les pâturages (3km²) et (3) les surfaces de maraîchages (2km²). Dans les trois cas, les sols sont homogènes et appartiennent à la classe des vertisols (Colmet-Daage et al., 1965). Ils sont riches en sodium, leur agrégation est faible et la stabilité du sol est fonction de la teneur en matière organique, c'est-à-dire de la proportion de ciment, de ligan. La quantité de matière organique est importante sous une couverture végétale forestière et est faible dans les zones cultivées. Les sols des zones maraîchères, qui ne représentent en surface que 9% du bassin-versant sont plus érodés que les sols des zones de pâturage et de forêts, elles fournissent ainsi, en volume annuel, plus de 99% des apports sédimentaires (Saffache et Desse, 1999). Les surfaces de maraîchages se sont développées au début des années 1980 et on observe depuis une arrivée massive d'argile sur la côte, des risques d'envasement des structures portuaires touristiques et surtout un envasement et une nécrose des niches écologiques de la baie du cul de sac du Marin. Le platier de la Pointe Borgnesse semble, pour le moment, résister à cet envasement mais durant les grands épisodes pluvieux, tout laisse à penser que les apports sédimentaires viennent perturber le milieu et la croissance des coraux.

3.3.3. Description du site de forage de la Guadeloupe

Les colonies coralliennes récoltées pendant la mission « CEREGE Caraïbe » de Juin 2002 sur l'île de la Guadeloupe proviennent exclusivement du lagon de l'îlet du Gosier. Abrisé de la houle et des vagues par un petit récif frangeant des colonies se sont développés dans des profondeurs comprises entre 1 et 12m. Proche de la plage sous le vent de l'îlet, quelques « patates » de *Diploria strigosa* font la joie des baigneurs et des touristes ; nombreux dans cette région de la Guadeloupe.

L'îlet du Gosier est situé à moins de 600m de la côte sud de la Grande Terre (Figure 27). Inhabité, l'île sert de zone de baignade et de loisir et connaît pendant la période estivale une affluance record. Les coraux de la zone témoignent de cette forte activité et la destruction du récif dans cette région des caraïbes atteint 70% (Smith et al., 1996). Les pollutions anthropiques et l'intensification du défrichage ont, depuis le début des années 1970, provoqué des apports importants de sels minéraux dans le milieu marin. Cette enrichissement a provoqué l'apparition puis l'expansion des algues au détriment des communautés récifales. L'eutrophisation des eaux de la Guadeloupe est un problème environnemental majeur mais qui paraît face aux enjeux économiques et touristiques de l'île

comme secondaire. La côte sud de la Grande Terre est proche des activités portuaire et citadines de Pointe-à-Pitre. Elle est certainement l'une des zones de l'île les plus touchées. Ainsi par exemple, dans le Petit Cul-de-sac Marin, les eaux de drainage de surface de la centrale thermique EDF du Jarry ont été à l'origine d'une pollution chronique (DRIRE, 1994). Cette centrale a été fermée fin 99.

En Guadeloupe, des concentrations anormales de certains métaux lourds ont été relevées dans l'eau, les sédiments et les organismes marins par la Cellule du Littoral et de L'Environnement de la DDE (Lamour et Burgaud, 1993) et par l'Université Antilles Guyane (Bernard, 1994). Les éléments les plus fréquemment impliqués sont : le plomb, le cadmium, le vanadium, le cuivre, le zinc et l'étain. Le plomb provient des déchets industriels et urbains. Cadmium et vanadium sont introduits dans le milieu marin par les huiles de vidange. Le cuivre, le zinc et l'étain proviennent en majorité des produits "anti-fouling" utilisés pour protéger les coques de navires. Les zones concernées par ce type de pollution en Guadeloupe sont encore une fois situées dans le Petit Cul-de-Sac Marin où sont concentrées la plupart des activités industrielles. Une étude menée dans cette zone et dans la Rivière Salée, a fait apparaître la présence de cadmium dans l'eau ainsi qu'une forte concentration de plomb dans les huîtres de palétuviers.

Enfin des épisodes de blanchissement des coraux ont été signalé en 1984 et 1987 et correspondent à une augmentation de la température des eaux de surface. Les origines sont liées au phénomène climatique "El-Niño" qui a également affecté, ces années là, la région indo-pacifique.

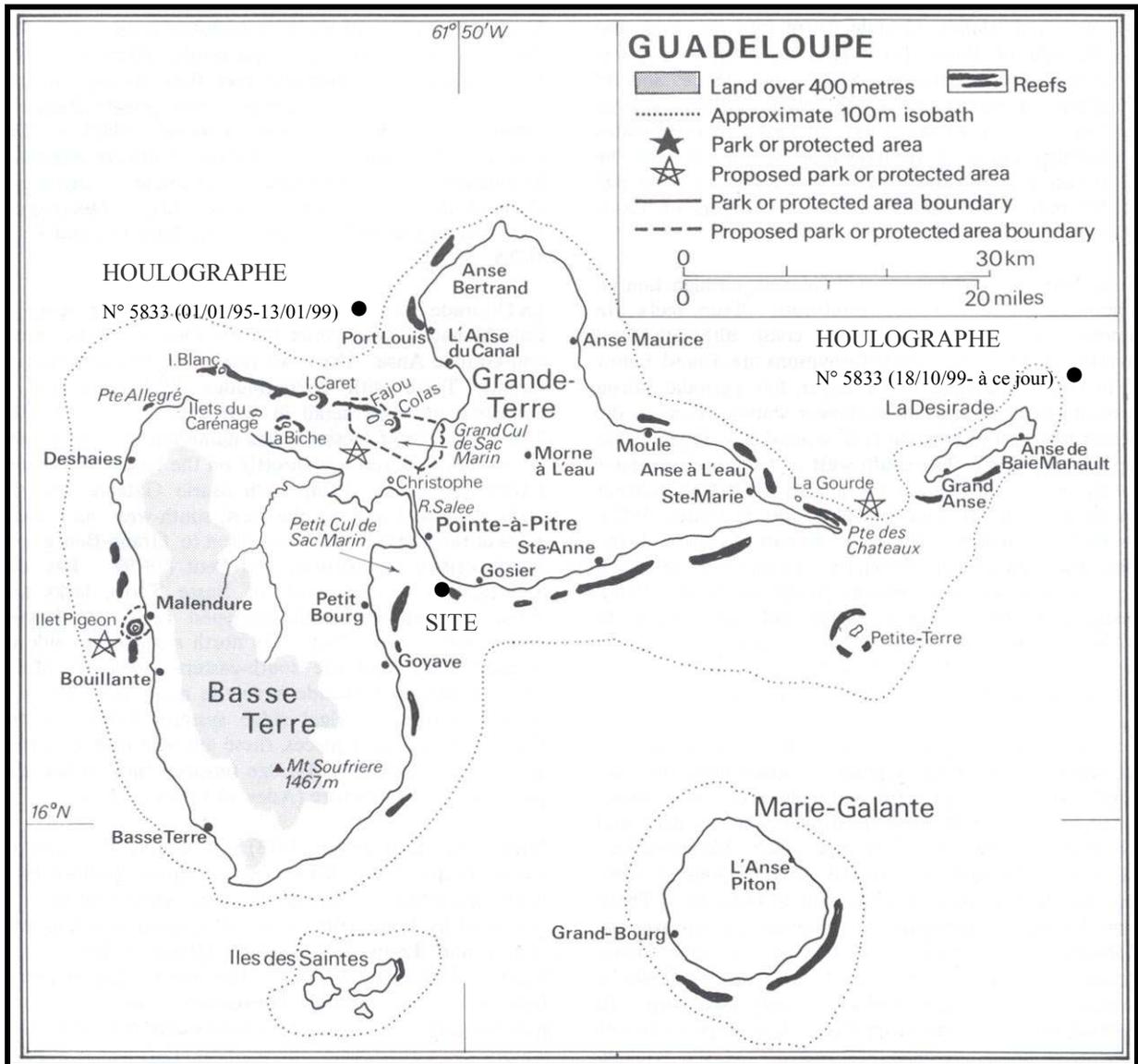


Figure 27 : Positions géographiques sur l'île de La Guadeloupe de la colonie de *Diploria strigosa* récoltée en Juin 2002 sur l'île du Gosier lors de la mission « CEREGE Caraïbe » et du houlographe Météo-France (5833).

-4-

**EVOLUTION TRANSITOIRE
DES APPORTS DE PLOMB
DANS LA ZONE CARAÏBE
DURANT LE 20^{ème} SIECLE**

4. EVOLUTION TRANSITOIRE DES APPORTS DE PLOMB DANS LA ZONE CARAÏBE DURANT LE 20^{ème} SIECLE

4.1. INTRODUCTION

Le développement des activités anthropiques au cours du 20^{ème} siècle s'est accompagné d'une augmentation considérable du nombre de particules émises dans l'atmosphère. L'activité automobile s'est révélée être l'une des causes majeures de production de plomb dans l'atmosphère. L'origine continentale des aérosols permet de retracer les trajectoires des principaux polluants anthropiques et de mettre ainsi en évidence une cyclicité saisonnière et/ou interannuelle des circulations atmosphériques (Véron et al., 1994, Hamelin et al., 1997, Véron et Chuch, 1997).

Les études menées sur les coraux, qui vivent à l'interface entre l'océan et l'atmosphère, permettent de retracer l'impact des rejets anthropiques sur les milieux récifaux (St. John., 1974 ; Dodge et Gilbert, 1984 ; Scott, 1990 ; Shen et Boyle, 1987 ; Barns et al., 1995 ; Bastidas et Garcia, 1999 ; Medina-Elizalde et al., 2002 ; Reichelt-Brushett et McOrist, 2003 ; Ramos et al., 2003). Toutefois, les travaux faisant état de l'origine et du cheminement des particules plombées dans les milieux atmosphériques et océaniques sont, quant à eux, plus rares et sont concentrées sur la côte est des Etats-Unis (Shen, 1986, Shen et Boyle 1987, 1988b ; Reuer, 2002, Reuer et al., 2003). Ce chapitre décrit les reconstructions des teneurs et des compositions isotopiques en plomb des eaux de surfaces de la région caraïbe au cours du 20^{ème} siècle. Les résultats ont été obtenus sur des colonies coralliennes massives récoltées au nord et à l'est de la mer des Antilles (Iles de Porto-Rico et de la Martinique). Les données sont comparées, sur le dernier siècle, à d'autres enregistrements coralliens et sont reliées aux émissions industrielles mondiales, afin de reconstituer les apports de plomb dans le bassin des Caraïbes.

4.2. LES ENREGISTREMENTS CORALLIENS DE PORTO-RICO

4.2.1. Etablissement de la chronologie

La chronologie d'une carotte de corail dont on connaît la date de forage, peut-être établie à partir de la sclérochronologie (Cf. Chapitre 2) et/ou à partir de la cyclicité des enregistrements géochimiques, qu'il s'agisse des rapports Sr/Ca, Mg/Ca ou encore du $\delta^{18}\text{O}$. La méthode basée sur le décompte des alternances de bandes de faible (LD) et de forte densité (HD) a été utilisée afin d'établir la chronologie des deux carottes de Porto-Rico. Les clichés des images radiographiques sont présentés sur les figures 28 et 29.

La carotte de l'île de Mona couvre une période comprise entre 1998 et 1690 mais les plaques qui ont fait l'objet d'analyses du plomb et de ses isotopes ne concernent que la période récente (1998-1914). La croissance annuelle mesurée sur l'ensemble de la carotte entre les bases consécutives des bandes de haute densité (HD) est d'environ $6,00 \pm 1,96\text{mm}$ (Nyberg et al., 2001). La seconde colonie prélevée dans la baie de La Parguera à 70km de l'île de Mona, au sud ouest de Porto-Rico, présente sur les images radiographiques, 329 bandes de haute et faible densité. Si l'on admet, en première approximation, que chaque couplet représente la croissance annuelle de la colonie (Knutson et al., 1972), la carotte collectée en juin 1994 couvre la période 1994-1665.

4.2.2. Evolution des teneurs en plomb

Les enregistrements de l'évolution des concentrations en plomb dans les squelettes des deux colonies de Porto-Rico couvrent la période 1914-1998. Ils sont présentés sur la figure 30 et les valeurs annuelles sont reportées en Annexes. Les teneurs sont comprises entre 18 et 81ngPb/g pour la carotte de l'île de Mona et entre 12 et 227ngPb/g pour celle prélevée à La Parguera. Sur la carotte de l'île de Mona, les analyses ont été réalisées avec une résolution annuelle alors que la seconde colonie n'a fait l'objet que d'une quinzaine d'analyses pour l'ensemble de la période 1993-1940. La fluctuation annuelle moyenne enregistrée sur la carotte de l'île de Mona est de 15ng/g. Les concentrations en plomb mesurées pour une même année sur les deux carottes sont souvent différentes, les valeurs enregistrées à La Parguera sont généralement inférieures (de 7 à 15ng/g) aux teneurs mesurées sur l'île de Mona. Toutefois, les teneurs en plomb maximales ont été enregistrées à La Parguera en 1964, 1981, 1990 et 1991.

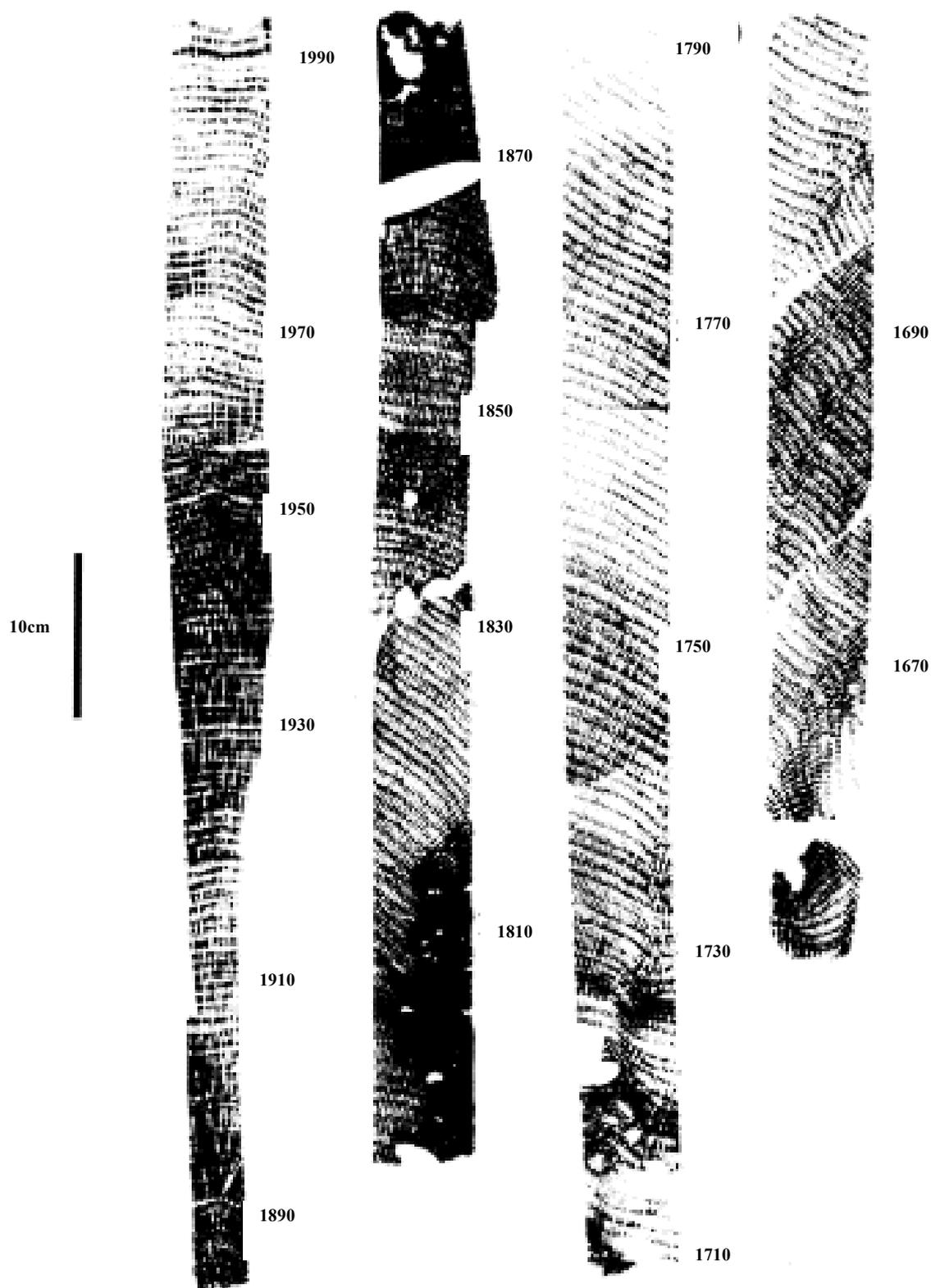


Figure 28 : Radiographie X de la carotte de *Montastrea faveolata* récoltée dans la baie de La Parguera (SW. de Porto-Rico) en Octobre 1998 (d'après Watanabe et al., 2001).

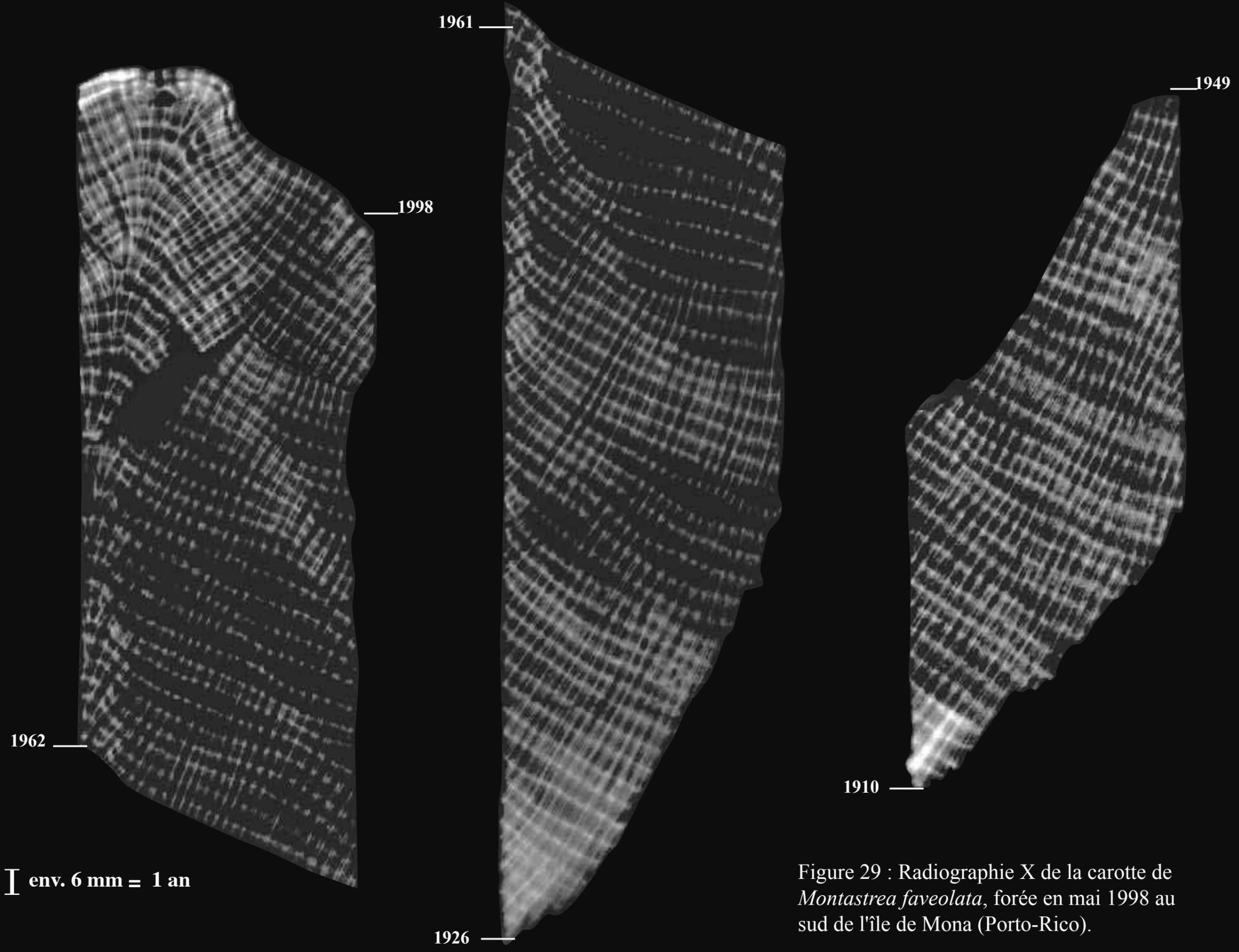


Figure 29 : Radiographie X de la carotte de *Montastrea faveolata*, forée en mai 1998 au sud de l'île de Mona (Porto-Rico).

A partir de l'enregistrement de l'île de Mona (de 1910 au sommet des carottes – 1994 et 1998), le profil général de l'évolution des concentrations peut-être découpé en cinq périodes ; (1) 1915-1951, (2) 1952-1959, (3) 1960-1969, (4) 1970-1976 et (5) de 1977 à 1996 (Figure 30).

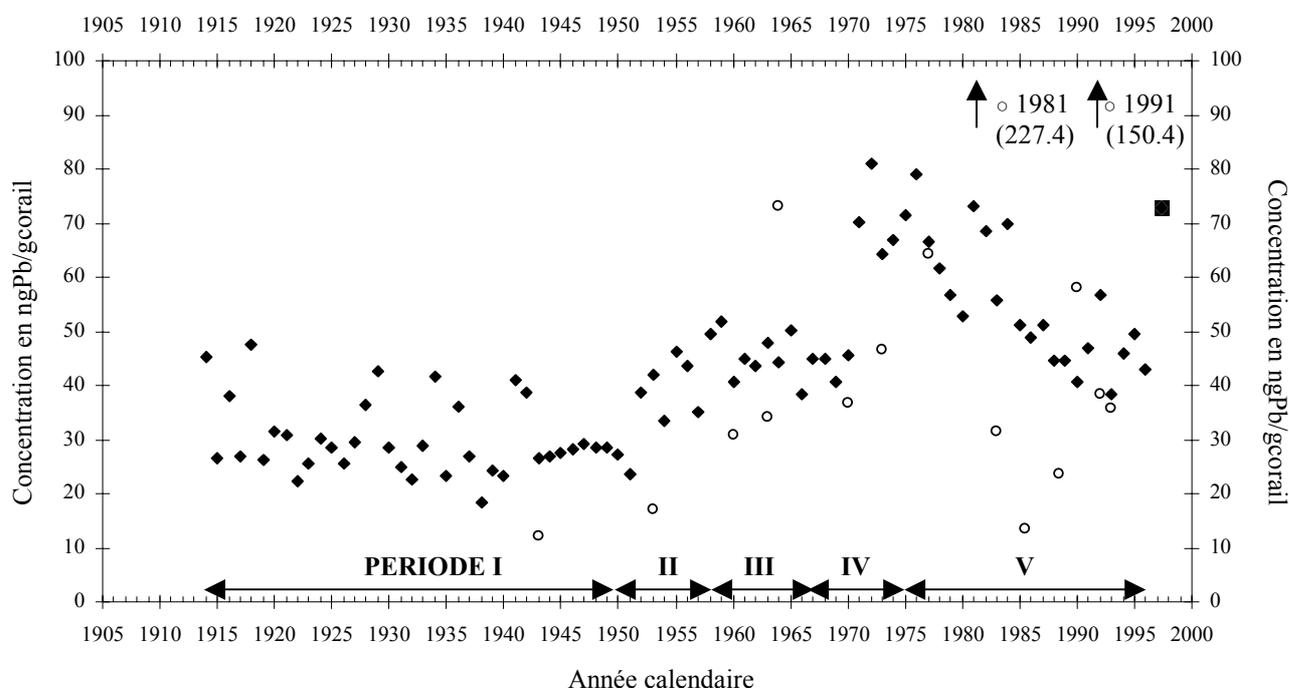


Figure 30 : Evolution des teneurs en plomb ($\text{ngPb/g}_{\text{corail}}$) dans le squelette des colonies coralliennes de l'île de Mona (■) et de La Parguera (○).

4.2.2.1. La période 1915-1951

De la base de l'enregistrement, au milieu du 20^{ème} siècle, les concentrations en plomb sont faibles, voisines de 30ng/g. On observe de grandes variations d'une année à l'autre et il est possible de séparer en deux groupes les valeurs annuelles de cette première période : (1) les années où les teneurs sont très basses, comprises entre 20 et 30ng/g, et (2) les années au cours desquelles les concentrations en plomb sont supérieures à 35ng/g (1914, 1916, 1918, 1928, 1929, 1934, 1936 et 1941-1942). Dans ce second groupe, les teneurs peuvent atteindre des valeurs importantes (47,4ng/g en 1918) alors que la concentration minimale mesurée sur l'ensemble de la période est de 18,5ng/g (1938). A partir de cette distinction, il est possible de proposer, pour cette carotte, un apport de plomb annuel constant voisin de 30ng. L'origine de cette fraction de plomb est à déterminer mais il pourrait s'agir du bruit de fond géochimique local.

Sur la colonie de La Parguera, une seule mesure de concentration en plomb a été réalisée sur la même période (1915-1951). La valeur obtenue pour la sclérobande de l'année 1943 (12,3ng/g) est inférieure d'un facteur 3 à la moyenne annuelle obtenue sur l'île de Mona (30ng/g) mais tend à se rapprocher de la valeur minimale (18,5ng/g) de l'année 1938.

4.2.2.2. L'explosion des années 50

A partir de l'année 1951, on assiste à une augmentation brutale des teneurs en plomb. En moins de dix ans (1951-1959), la concentration en plomb contenu dans la colonie corallienne de l'île de Mona a plus que doublé (23,49ng/g en 1951 puis 51,95ng/g en 1959). Cette augmentation est brutale entre 1951 et 1952 mais durant les années 1954 et 1957 les concentrations mesurées sont voisines des teneurs moyennes relevées sur la période précédente (30ng/g). Néanmoins, les maxima mesurés à la fin des années 50 sont supérieurs aux maxima de la période 1915-1950 (Figure 30).

Sur l'enregistrement de La Parguera, la concentration en plomb de l'année 1960 (30,6ng/g) est également supérieure à la valeur de 1953 (17,1ng/g). Dans cette zone nord de la Mer des Caraïbes, les apports en plomb au cours des années 1950 ont donc été plus importants que ceux de la première partie du 20^{ème} siècle. L'origine de cet excès est à déterminer mais il peut provenir soit d'une source locale soit d'une source d'émission plus lointaine.

4.2.2.3. La stabilité au cours des années 60

Suite à l'augmentation des années 50, l'enregistrement des concentrations en plomb de la carotte de l'île de Mona marque, jusqu'en 1970, un palier autour de 44ngPb/g de corail (Figure 30). Cette valeur est inférieure au maximum de la fin des années 1950 (52ng/g en 1959) et cela peut être la conséquence d'une diminution globale des émissions de particules plombées mais aussi d'un ralentissement des apports particuliers sur cette île. La fluctuation annuelle est généralement faible (moins de 4ng/g en moyenne) et présente un écart maximum de 12ng/g entre les années 1965 et 1966. Les apports particuliers sont plus faibles que ceux de la fin des années 50 mais semblent relativement plus constants.

Sur la période 1960-1970, quatre mesures de concentrations ont été réalisées sur la carotte de La Parguera. Les valeurs obtenues sont inférieures à celles de l'île de Mona mais stables et voisines de $33,8 \pm 3,0$ ng/g. La concentration maximale mesurée pour l'année 1964 (73,1ng/g) apparaît comme extérieure au profil général et n'est pas corrélée avec une hausse

des concentrations sur l'enregistrement de l'île de Mona. Ce pic de concentration en plomb ne semble pas refléter une augmentation régionale des apports mais doit plutôt être lié à un événement local.

4.2.2.4. L'augmentation des années 70

Le début des années 1970 est marqué par une hausse brutale de la concentration en plomb mesurée dans la colonie corallienne de l'île de Mona. En effet, entre 1969 et 1972, le facteur d'augmentation de la concentration est de deux et les teneurs passent de 40ng/g à 81ng/g. Il s'agit de la seconde augmentation importante de la concentration sur l'ensemble du 20^{ème} siècle. Cette dernière est moins forte que celle des années 50 mais elle se produit sur une période de temps très courte (moins de 3 ans) alors que l'augmentation des années 50 était progressive sur une dizaine d'années. La concentration mesurée en 1972 (81ng/g) apparaît comme la valeur maximale obtenue sur l'ensemble de la carotte.

Après l'année 1972, les concentrations mesurées marquent une diminution avec des valeurs voisines de 65ng/g puis un second pic en 1976 (79,11ng/g). L'enregistrement présente ensuite une décroissance exponentielle très rapide jusqu'en 1980 (Figure 30).

L'enregistrement de La Parguera, révèle également une augmentation des apports de plomb durant les années 1970. La valeur de l'année 1977 confirme une multiplication par un facteur 2 des concentrations et est proche de celle enregistrée pour la même année sur l'île de Mona (66,6ng/g). Par la suite, l'absence de mesures ne permet pas de confirmer la décroissance exponentielle enregistrée sur l'île de Mona.

4.2.2.5. La décroissance exponentielle de la fin du 20^{ème} siècle (1977-1997)

La diminution très rapide des concentrations mesurées à la fin des années 1970 sur l'île de Mona est brutalement interrompue par les fortes teneurs en plomb mesurées au cours des années 1981 et 1982 dans les deux colonies coralliennes (Figure 30). La valeur maximale mesurée sur les deux carottes est atteinte en 1981 sur la colonie de La Parguera. La concentration de l'année 1983 mesurée sur l'île de Mona est proche des teneurs des années 1979-1980 et semble s'inscrire dans la courbe de décroissance exponentielle débutée en 1976.

L'équation de la courbe de décroissance exponentielle de la concentration en plomb dans le temps est la suivante :

$$y = 67,608e^{-0,0265x} \quad (12)$$

y étant la concentration en plomb exprimée en ng/g de corail,
et x l'année à compter de l'année 1976 c'est-à-dire de l'initiation de cette décroissance.

Les concentrations modélisées présentent un coefficient de détermination (r) de 0,77 pour l'ensemble de la période 1976-1996 avec les teneurs mesurées. La corrélation est plus significative (r=0,8) s'il on fait abstraction des valeurs maximales mesurées lors des années 1981, 1982, 1984. Elle augmente encore d'avantage (r=0,9) si l'on fait abstraction des données des années 1992, 1994 et 1995. La réalisation de ce modèle simple va, par la suite, nous permettre de comparer cette période de décroissance avec d'autres paramètres et d'expliquer les anomalies annuelles observées en 1981, 1982, 1984, 1992, 1994 et 1995.

Pour la carotte de La Parguera, il est impossible, du fait de la résolution adoptée, d'établir un tel modèle de décroissance. Après le pic de l'année 1981 (227,4ng/g), les analyses réalisées témoignent d'une forte décroissance des apports de plomb. Le début des années 1990 est ensuite caractérisé, comme pour l'enregistrement de l'île de Mona, par une augmentation des teneurs en plomb. Le sud de l'île de Porto-Rico semble à nouveau sous l'influence accrue d'apports particuliers. La valeur maximale de l'année de 1991, au même titre que celles des années 1981 et 1964, traduit plutôt une augmentation des apports locaux dans la baie de La Parguera.

Enfin le pic de l'année 1997 de l'île de Mona (Figure 30) est difficilement interprétable du fait d'une quantité importante de matière organique au sommet de la carotte. Cette question sera débattue ultérieurement, en comparaison avec d'autres enregistrements.

4.2.3. Evolution des rapports isotopiques

Les sources naturelles et anthropiques de plomb peuvent être déduites des rapports de ses quatre isotopes naturels (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb) non radioactifs (Cf. Chapitre 1). Pour effectuer cette distinction, deux rapports isotopiques sont particulièrement utilisés : $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. La composition isotopique des plombs de contaminations industrielles et automobiles, proviennent pour, une large part, de gisements dont l'âge varie entre le Précambrien et le Tertiaire et sont en moyenne moins radiogéniques que celle provenant des apports naturels (Ault et al., 1970 dans Petit, 1974). La signature isotopique des apports de plomb naturel est variable d'un point à l'autre de la Terre et résulte d'un mélange entre les émissions volcaniques et la composition des sols, des roches et de l'eau. Les travaux de Cumming et al. (1981) font état d'un rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ voisin de 1,21 pour les différentes formations géologiques de surface des Grandes Antilles et les datations Uranium/Plomb réalisées sur des récifs du Pléistocène sur la cote caraïbe du Costa Rica présentent un rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ très radiogénique, compris entre 1,637 et 1,981 (Getty et al., 2001).

Sur les deux carottes (Ile de Mona et de La Parguera), le rapport $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ est compris entre 1,958 et 2,092 et le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ varie entre 1,153 (Ile de Mona 1946) et 1,274 (Ile de Mona 1937). Les rapports sont reportés en Annexes et la figure 31 présente les fluctuations annuelles des deux rapports sur la période 1914-1997.

Le profil général de la colonie de l'île de Mona apparaît comme extrêmement bruité, la variation annuelle moyenne sur le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ est inférieure à 0,02 et l'amplitude maximale du signal est de 0,08 entre les années 1937 et 1938. Entre les deux enregistrements, les différences annuelles du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ sont inférieures à 0,02 avant 1960, en 1970 et en 1990. En revanche, elles présentent des écarts de 0,04-0,05 en 1964, 1986, 1989 (Figure 31). Les atomes de plomb qui sont incorporés dans les deux squelettes coralliens possèdent donc une origine commune lors des années où les rapports isotopiques sont voisins (1940, 1950, 1970 et 1990) alors qu'une ou plusieurs autres sources se font davantage ressentir pendant les autres années. De plus, les écarts annuels permettent d'envisager l'impact, (1) d'une source de plomb plus radiogénique avec un rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ supérieur à 1,22 et (2) des apports, d'une fraction de plomb avec un rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ voisin de 1,15-1,16, qui semblent davantage concerner la colonie de La Parguera à la fin des années 1980.

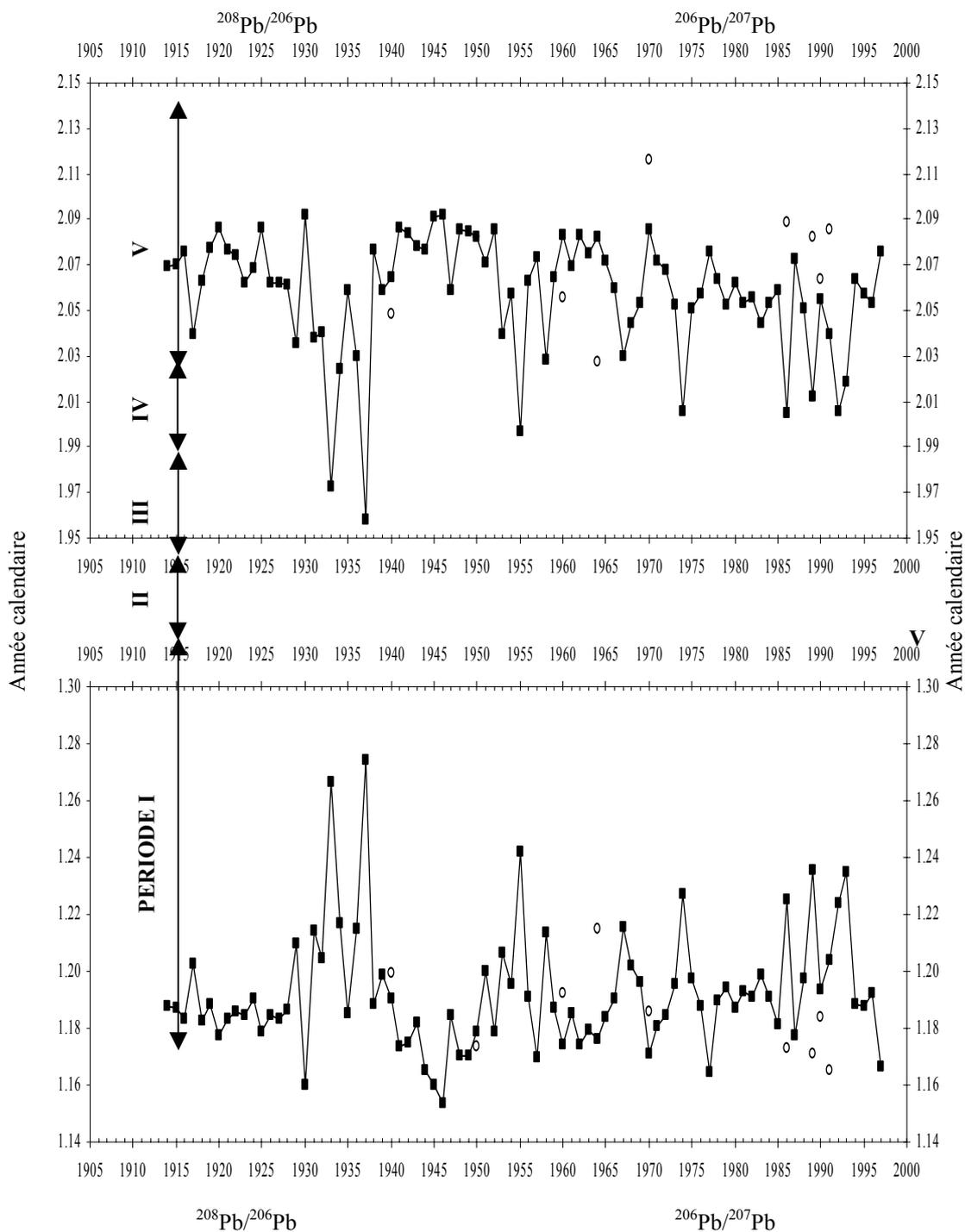


Figure 31 : Evolution sur le 20^{ème} siècle des rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (à gauche) et $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (à droite) sur les squelette des colonies de Porto-Rico (Ile de Mona ■ et baie de La Parguera ○).

4.3. ENREGISTREMENTS CORALLIENS DE LA MARTINIQUE

4.3.1. Etablissement de la chronologie

L'établissement de la chronologie de la colonie de *Montastrea faveolata* de l'Anse Sainte-Anne a été réalisé, dans un premier temps, à partir des alternances annuelles des sclérobandes visibles par imagerie X. La figure 32 permet de visualiser les images en négatifs. Le squelette de la colonie couvre une période de temps continu entre la surface 2002 et 1926. Toutefois, des erreurs de datation peuvent intervenir du fait de l'épaisseur variable des sclérobandes. Les analyses isotopiques de l'oxygène présentées dans le Chapitre 6 ont donc été réalisées dans l'objectif de confirmer les datations. Les résultats vont de plus nous permettre de reconstruire les variations de température et de salinité des eaux de surfaces après calibration avec les données instrumentales. La comparaison des datations est discutée dans le chapitre 5 mais le décalage entre les deux méthodes d'établissement de la chronologie est inférieur à deux années à la base du 20^{ème} siècle. Sur la période couverte par les analyses du plomb et de ses isotopes (1955-2002) l'erreur chronologique est encore plus faible, voisine d'une année au maximum.

4.3.2. Evolution des apports de plomb

L'aspect général de la courbe d'évolution de la concentration en plomb contenu dans la colonie corallienne de Martinique (M1 ; Figure 33) présente des différences notables avec l'enregistrement de l'île de Mona (Mo). Les valeurs, présentées dans le tableau en Annexes, sont comprises entre 14,5 (2000) et 413,7 (1982) ng/g sur la période couverte par les analyses (1955-2002). Sur l'ensemble du profil, quatre valeurs extrêmes apparaissent en 1960, 1980, 1992 et 1995 et présentent des concentrations en plomb supérieures à 190ng/g. Les pics des années 1992 et 1995 sont très nets et témoignent d'une importante perturbation environnementale, alors que l'enrichissement important de la concentration constatée en 1982 s'inscrit dans un profil général d'augmentation à partir de l'année 1978. Les teneurs en plomb mesurées sur cette période traduisent :

- 1- soit une perturbation environnementale capable d'apporter plus de matériel,
- 2- soit des émissions locales ou régionales plus importantes.

Hormis ces maximum, la concentration en plomb augmente régulièrement et passe de 20 à 40ng/g entre 1955 et 1978. Les teneurs des années 1964, 1966 et surtout 1971

sortent légèrement de cette tendance et sont marquées par des valeurs supérieures comprises entre 45 et 56ng/g. A la suite de l'envol signalé précédemment au début des années 1980, les concentrations reviennent à compter de 1984 à des valeurs voisines de 25ng/g. Une augmentation, d'une quinzaine de ng/g, apparaît lors des années 1988, 1993, 1999 et 2001 (Figure 34).

4.3.3. Evolution des rapports isotopiques

Les valeurs des rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ sont reportés en Annexes et la figure 35 présente leurs évolutions sur la période 1955-2002.

Le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ moyen sur l'ensemble de la période est de $1,174 \pm 0,05$ et présente une gamme de variation comprise entre 1,15 à 1,25 ; le rapport $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ varie de 1,98 à 2,14 avec une valeur moyenne de $2,082 \pm 0,006$. Les rapports obtenus sur les sclérobandes des années 1960, 1967, 1979, 1987, 1991, 1994 et 1999 ressortent nettement du profil général et sont caractérisées par des valeurs plus radiogéniques du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, voisines de 1,22 et pouvant atteindre 1,25 (1991).

Le rapport $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ tend, quant à lui, vers une valeur inférieure à 2. En traçant le diagramme $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ *versus* $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (Figure 35), il est possible de constater que les données s'alignent sur une droite de mélange entre un pôle A, déterminé par un rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ voisin de 1,26-1,27 et un rapport $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ inférieur à 2, et un pôle B déterminé par $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1,15$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ proche de 2,12. La grande majorité des compositions isotopiques tendent vers les caractéristiques du pôle B alors que les valeurs extrêmes des années 1960, 1966, 1978, 1980, 1991, 1995 et 1999 sont plus proches de la signature isotopique du pôle A. Les atomes de plomb que l'on retrouve dans le squelette des coraux proviennent d'un mélange entre une source marquée par les caractéristiques isotopiques du pôle A et d'une seconde source caractérisée par les compositions isotopiques du pôle B. De cette manière, il est possible pour chaque valeur annuelle, d'estimer la contribution respective des deux sources de plomb, en supposant constante dans le temps les signatures isotopiques des deux pôles. Cette approche ne prend pas cependant en compte l'existence d'une ou d'autres sources de plomb avec des caractéristiques intermédiaires qui s'aligneraient parfaitement sur la droite définie par les deux points A et B.

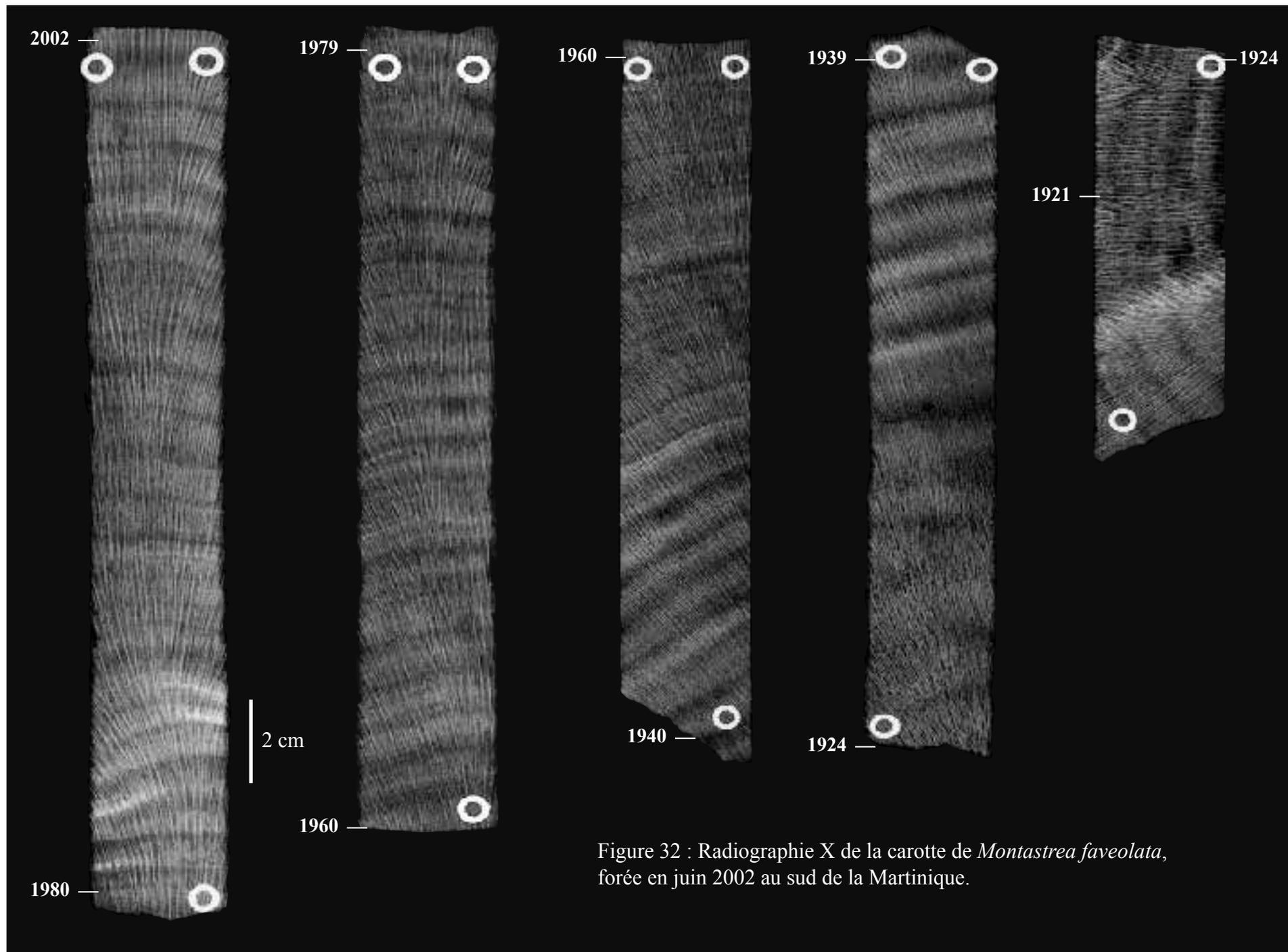


Figure 32 : Radiographie X de la carotte de *Montastrea faveolata*, forée en juin 2002 au sud de la Martinique.

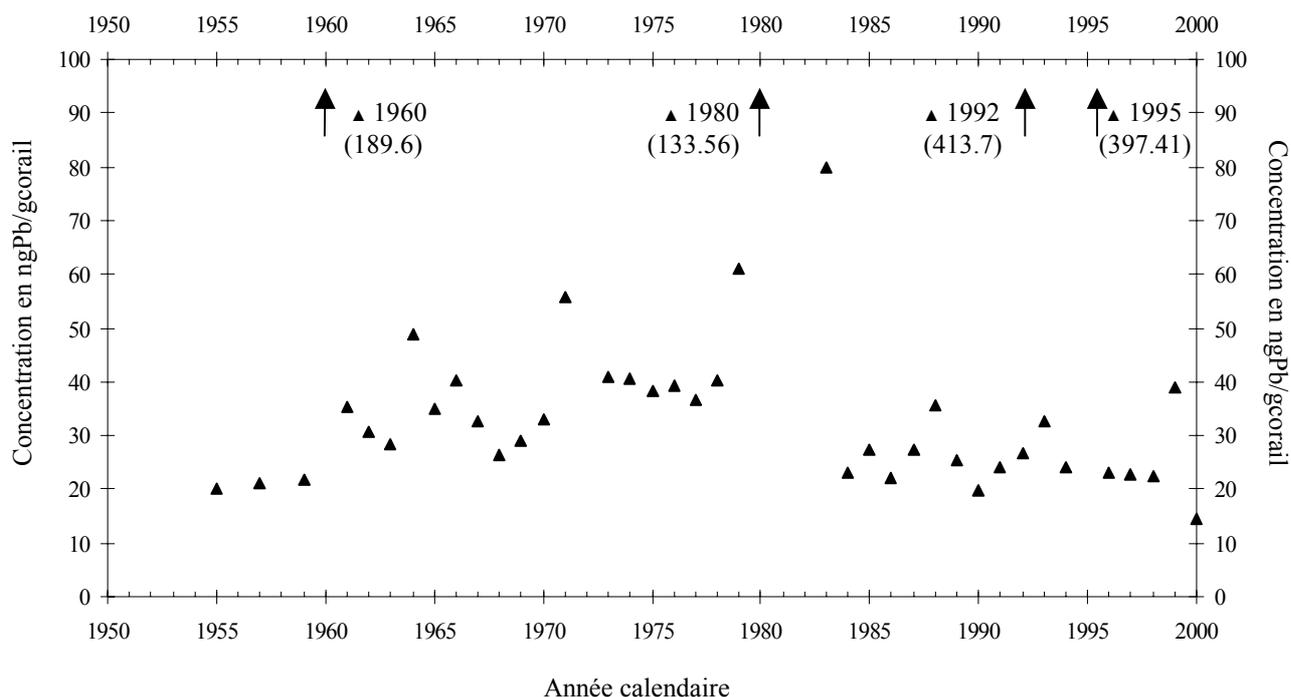


Figure 33 : Evolution au cours du 20^{ème} siècle de la concentration en plomb (ngPb/g_{corail}) dans le squelette de la colonie de *Montastrea faveolata* récoltée en Juin 2002 au large de la Pt. Borgnesse (Martinique).

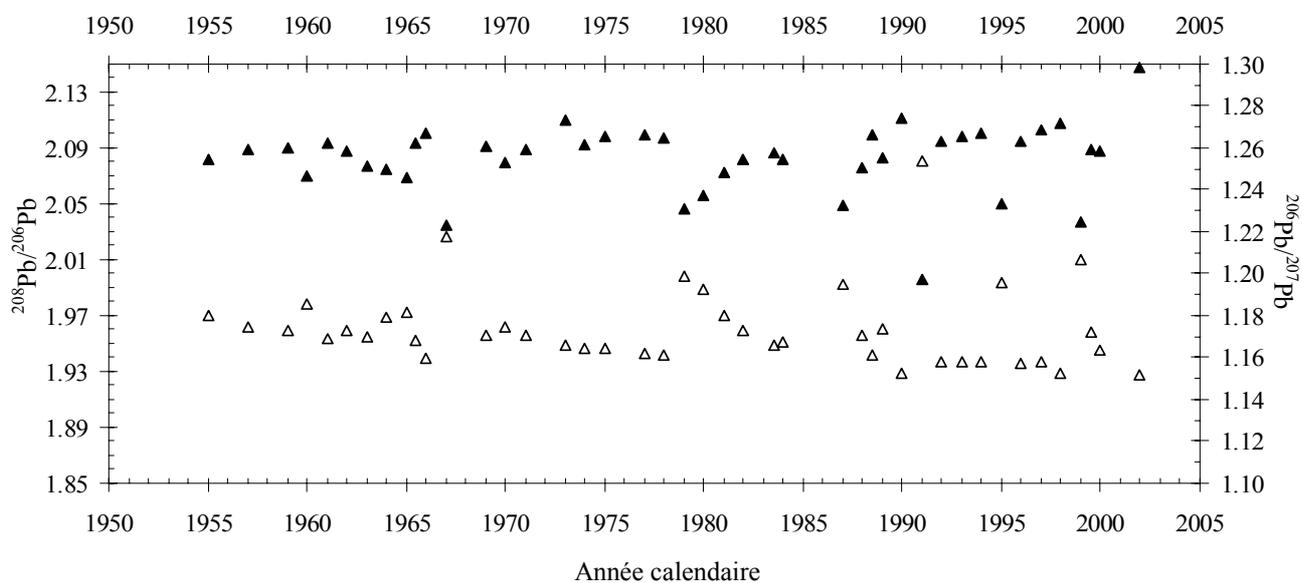


Figure 34 : Evolution, sur la période 1955-2002, des rapports $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (axe de gauche : ▲) et $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (axe de droite : Δ) mesurés dans le squelette d'aragonite de la colonie de *Montastrea faveolata*.

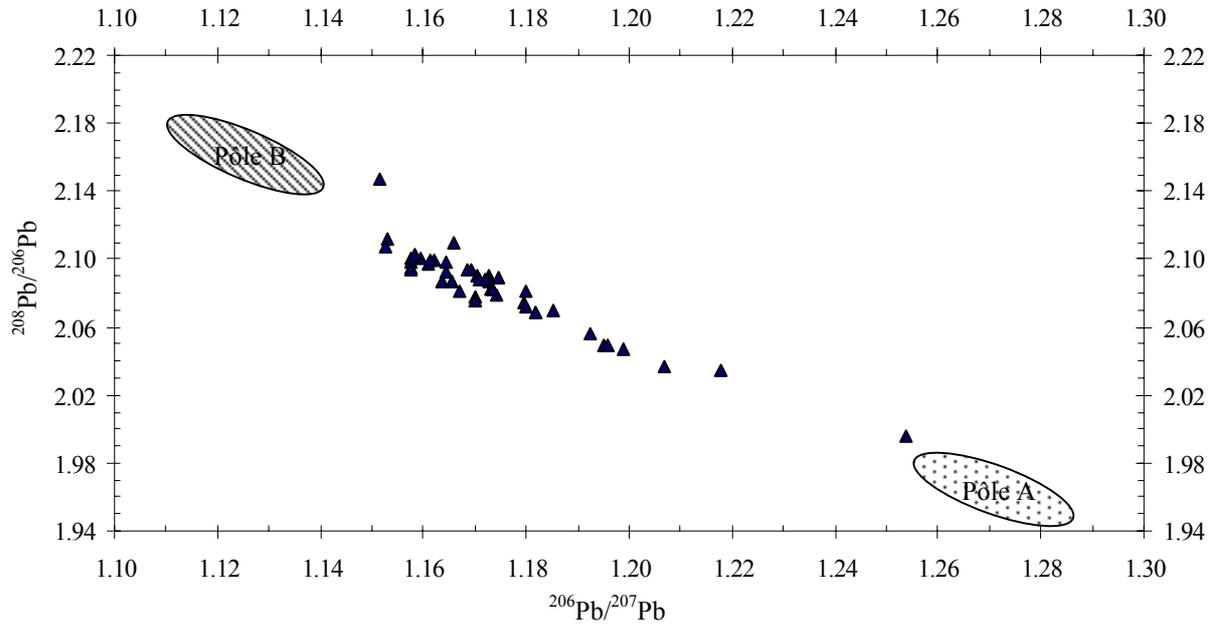


Figure 35 : Diagramme $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ des sclérobandes du squelette de la colonie de *Montastrea faveolata* de la Martinique. Les points s'alignent sur une droite de mélange entre un pôle A ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1,26$; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \approx 1,97$) et un pôle B moins radiogénique ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1,14$; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \approx 2,16$).

4.4. DISCUSSION – SYNTHÈSE

Les contributions dominantes des apports de plomb dans l'environnement correspondent aux émissions atmosphériques liées aux activités automobiles et industrielles (Patterson, 1980). Dans l'ensemble du bassin des Caraïbes, les activités anthropiques se sont développées tardivement et jusqu'au début des années 1980 ; le plomb incorporé dans le squelette des coraux est la conséquence des activités anthropiques extérieures. Les évolutions des profils de concentrations obtenues sur les colonies de Porto-Rico et de La Martinique au cours du 20^{ème} siècle reflètent majoritairement l'intensité des émissions des grands pays développés et sont modulées par les mécanismes et les vitesses de transport des particules émises. Pour expliquer les profils obtenus, il convient donc de se référer à l'historique mondial des émissions de plomb (Cf. Chapitre 1) et aux voies de transfert des aérosols.

Afin d'accéder à la distribution atmosphérique du plomb dans l'océan Atlantique Subtropical, les profils obtenus sur les colonies coralliennes de Porto-Rico et de la Martinique sont comparés sur le siècle dernier aux mesures réalisées dans la région :

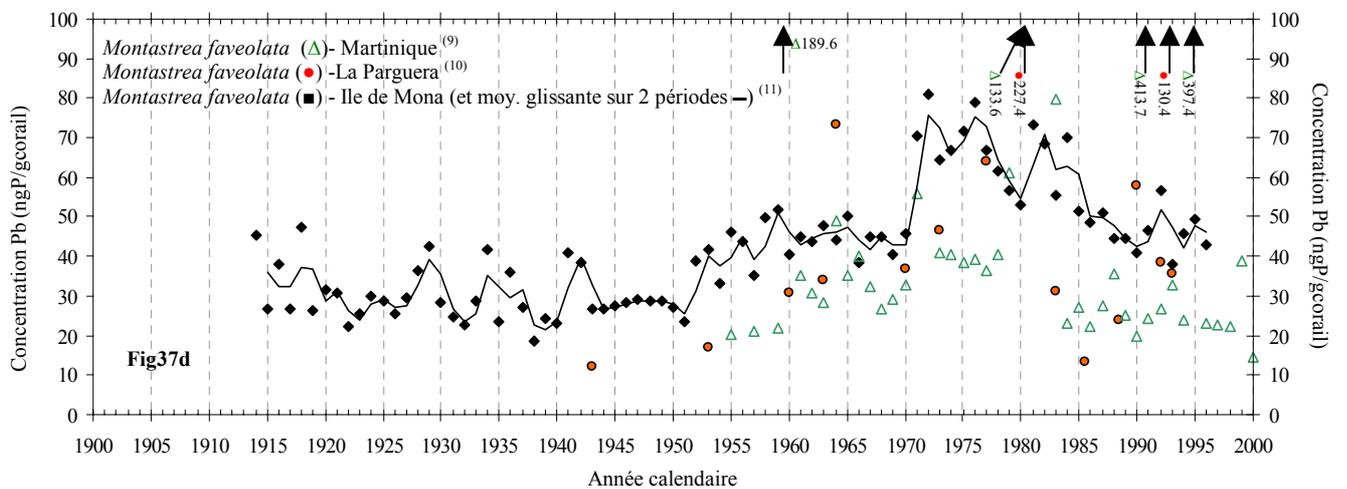
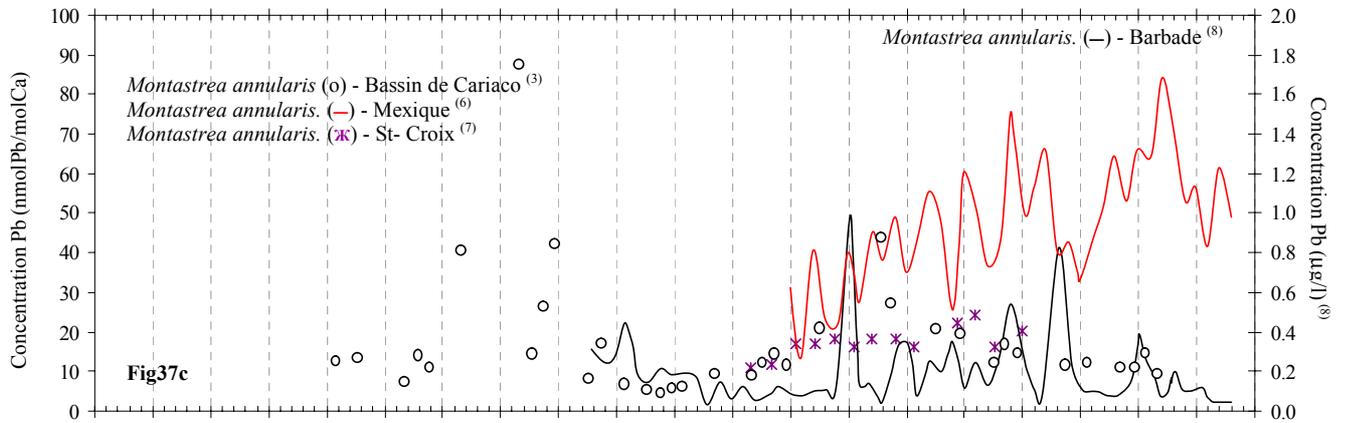
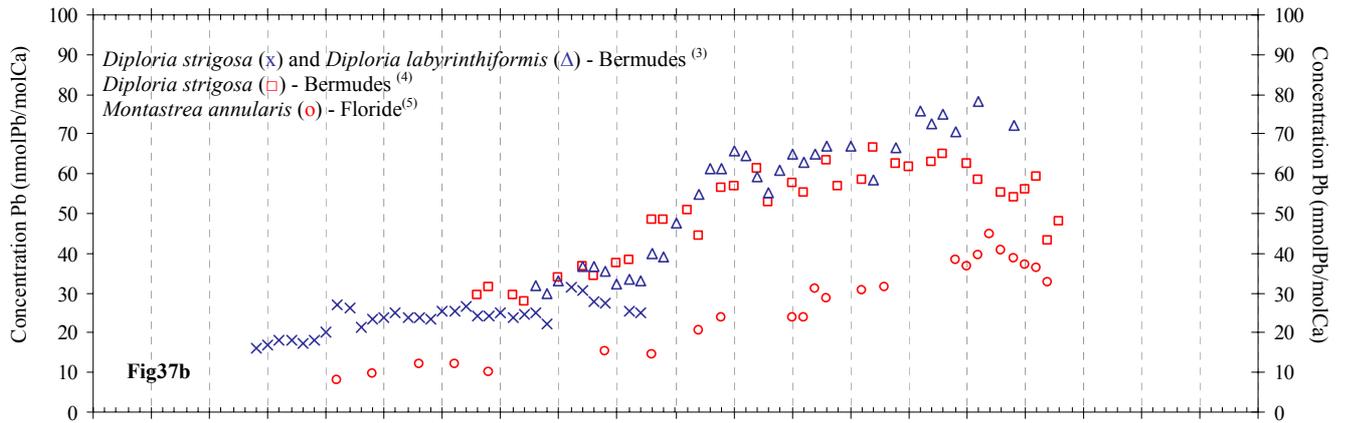
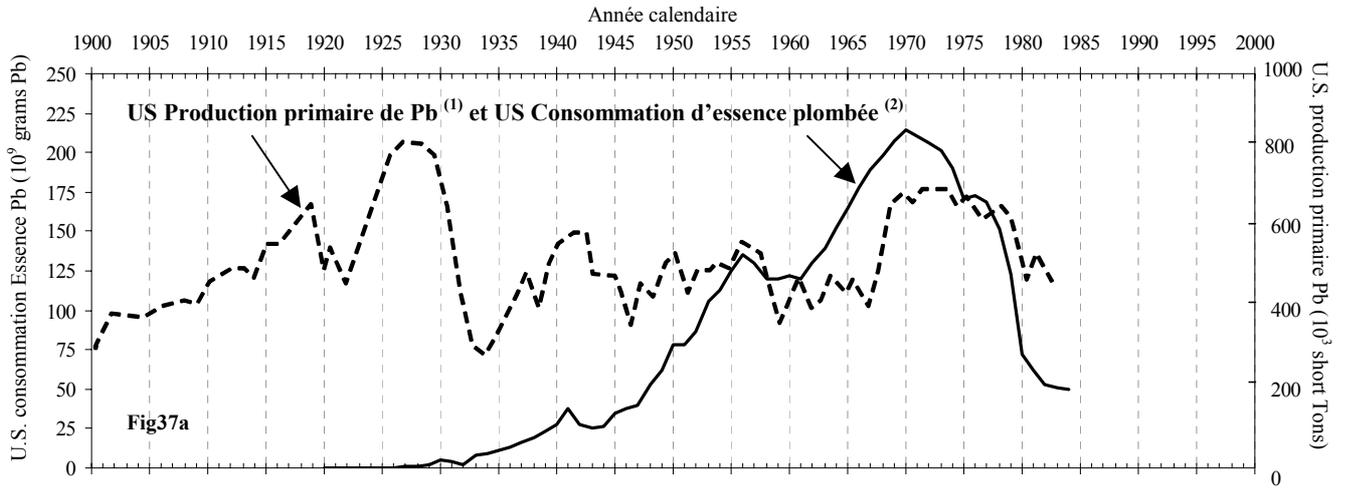
- 1- sur l'île de St. Croix (Dodge et Gilbert, 1984) ;
- 2- sur des colonies des Bermudes (Shen, 1986 ; Shen et Boyle, 1988a ; Reuer, 2002) ;
- 3- sur une colonie de *Montastrea annularis* de la côte de Floride (Shen, 1986) ;
- 4- dans le bassin de Cariaco sur une colonie de l'île de Tortuga (Reuer, 2002) ;
- 5- sur une colonie de la péninsule du Yucatan (Medina-Elizalde et al., 2002) ;
- 6- et sur une colonie de *Montastrea sp.* de la Barbade (Runnalls et Coleman, 2003).

Les différentes colonies sont replacées dans la partie ouest de l'océan Atlantique Subtropical (Figure 36) et les profils obtenus sont regroupés sur la figure 37.



Figure 36 : Localisation des colonies coralliennes ayant fait l'objet d'analyses de plomb dans le cadre de ce travail (★) et comparaison avec d'autres études (☆).⁽¹⁾ Dodge et Gilbert, 1984 ; ⁽²⁾ Shen, 1986 ; Shen et Boyle, 1987, 1988 ; Reuer 2002 ; ⁽³⁾ Shen, 1986 ; ⁽⁴⁾ Reuer, 2002 ; ⁽⁵⁾ Medina-Elizalde et al., 2002 ; ⁽⁶⁾ Runnalls et Coleman, 2003.

Figure 37 (au recto): Evolution au cours du 20^{ème} siècle des concentrations en plomb dans les différentes colonies coralliennes (Fig.37b,c et d) et comparaison avec (1) la production primaire américaine de plomb (¹ Source : Bureau of the Census of the US Department of Commerce - Shen, 1986) (Fig.37a) et (2) la courbe de consommation américaine d'essence plombée (² Source : Testimony by Ethyl Corporation to EPA public hearing on proposed regulations on lead content of gasoline, Aug 31, 1984 - Shen, 1986) (Fig.37a). ⁽³⁾ Reuer 2002 ; ⁽⁴⁾ Shen et Boyle, 1987, 1988 ; ⁽⁵⁾ Shen, 1986 ; ⁽⁶⁾ Medina-Elizalde et al., 2002 ; ⁽⁷⁾ Dodge et Gilbert, 1984 ; ⁽⁸⁾ Runnalls et Coleman, 2003 ; ^(9, 10, 11) ce travail.



Reuer (2002) puis Runnalls et Coleman (2003) ont réalisé l'ensemble des analyses par ICP-MC couplé à un spectromètre de masse (Reuer, 2002) ou à une atomisation par ablation laser (Runnalls et Coleman, 2003). Dodge et Gilbert (1984) puis Shen et Boyle (1987, 1988) avaient utilisé un spectrophotométrie d'absorption atomique équipé d'un four en graphite (GFAAS) pour mesurer les concentrations et un spectromètre de masse pour les abondances isotopiques. Si la méthode analytique mise en place a été différente suivant les auteurs, la rapidité des mesures par ICP-MC a permis d'acquérir une résolution dans le temps bien supérieure pour une précision similaire. La comparaison entre les deux méthodes a été réalisée par Reuer (2002) sur des colonies coralliennes des Bermudes proches de celles étudiées par Shen et Boyle (1987, 1988). Les conclusions avancées par ces derniers ont été confirmées par Reuer (2002) et la situation géographique de l'île des Bermudes apparaît comme le facteur essentiel de contrôle de l'historique de l'évolution des émissions américaines de plomb pendant le 20^{ème} siècle (Figure 37a).

L'enregistrement de Floride (Shen, 1986) présente un profil quelque peu différent (Figure 37b) de ceux des Bermudes avec des teneurs plus faibles et voisines de celles mesurées sur les colonies des Grandes et des Petites Antilles (Ile de St. Croix ; Dogde et Gilbert, 1984 ; Iles de Porto-Rico et de La Martinique, ce travail). Au plan climatique, la pointe de Floride est davantage influencée par les vents alizés et par les conditions météorologiques de l'océan Atlantique subtropical alors que l'archipel des Bermudes est sous le vent des vents d'ouest (westerlies) porteur des émissions américaines. Cette différence climatique peut traduire un signal plus faible et une dilution des émissions américaines. Les mesures récentes de Runnalls et Coleman (2003) sur une colonie corallienne de la Barbade vont à l'inverse de cette tendance car le profil présente des concentrations en plomb supérieures d'un ou deux ordre de grandeur à celles mesurées aux Bermudes (Figure 37c). Les analyses ont cependant été menées sans aucune séquence de nettoyage et le signal obtenu ne correspond pas à la fraction de plomb substitué dans la matrice aragonitique des coraux.

Au nord du Venezuela, l'enregistrement de l'île de Tortugas (Reuer, 2002) indique des concentrations voisines de celles obtenues sur les colonies des Grandes et des Petites Antilles entre les années 1920 et 1992, mais avec une variabilité anthropogénique forte dans les années 30 et à la fin des années 60 (Figure 37c ; Reuer, 2002). Les fluctuations des

rappports Cd/Ca et Ba/Ca témoignent sur l'ensemble de la période couverte des variations de l'intensité des remontées d'eaux de fonds dans le bassin des Cariaco mais ne présentent aucune anomalie majeure dans les années 30 et à la fin des années 60 (Figure 38 ; Reuer, 2002). Ils indiquent plutôt un ralentissement de l'upwelling équatorial à partir de 1950 qui ne semble pas corrélérer avec une variation du profil de plomb et suggèrent que la zone tropicale de l'Atlantique fonctionne d'une manière plus compliquée que ce qui est généralement admis.

Sur les colonies de Porto-Rico et de Martinique, les analyses ont été effectuées sur un spectromètre de masse à thermo-ionisation (TIMS : Cf. chapitre 2) et la procédure choisie est proche de celle établie par Shen (1988). Le nombre d'analyses réalisées permet d'obtenir sur la carotte de l'île de Mona une résolution annuelle similaire à celle obtenue en ICP-MC-MS (Reuer, 2002). Les analyses de calcium n'ont pas été systématiquement menées lors de ce travail, et les valeurs ne sont pas exprimées avec les mêmes unités que celles de Shen et Boyle (nmolPb/molCa). Les quelques tests réalisés indiquent que les échantillons coralliens sont composés à plus de 98% de carbonate (aragonite avec localement quelques traces de calcite). Ces tests répondent aux observations faites par de nombreux auteurs (Houck, et al., 1978 ; Johnston, 1980 ; Le Campion-Alsumard et al., 1995 ; Preiss, 1997). Un gramme de corail correspond ainsi à environ 0,98g de CaCO₃ soit 0,0098mol de calcium. Ainsi par la formule suivante, les concentrations exprimées en ngPb/g de corail peuvent être estimées en nmolPb/molCa et être directement comparées avec les données établies par les autres auteurs (Figure 39 et les valeurs sont en Annexes).

$$[\text{Pb}]_{\text{nmolPb/molCa}} = \frac{[\text{Pb}]_{\text{ngPb/gcorail}} \times \text{MasseMolaireCaCO}_3}{\% \text{Carbonate} \times \text{MasseMolairePb}} \quad (13)$$

La discussion que j'ai choisie de mener ci-après repose à la fois sur l'enregistrement à résolution annuelle de l'île de Mona et sur l'impact dominant des émissions américaines établi par Shen et Boyle (1987, 1988a) puis reprise par Reuer (2002). La courbe américaine de production primaire du plomb puis la courbe américaine de consommation d'essence plombée sont les supports de base de cette discussion. Notre objectif est de retracer, sur le dernier siècle, l'origine des particules de plomb substitué dans les squelettes coralliens des Caraïbes.

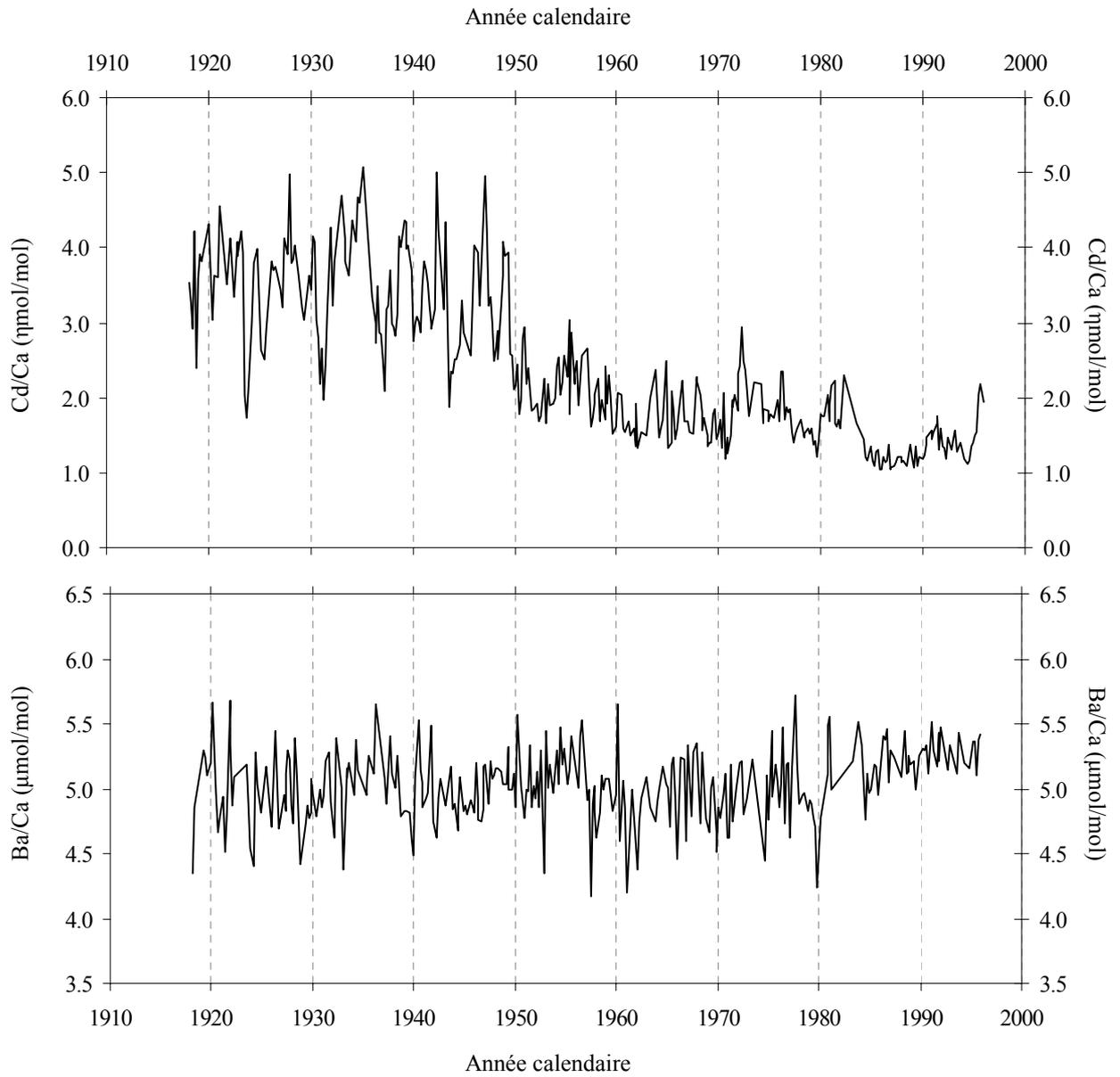


Figure 38 : Evolution des rapports Cd/Ca et Ba/Ca mesurés sur une colonie de *Montastrea annularis* de l'île de Tortugas (Bassin des Cariaco, Adaptée de Reuer, 2002).

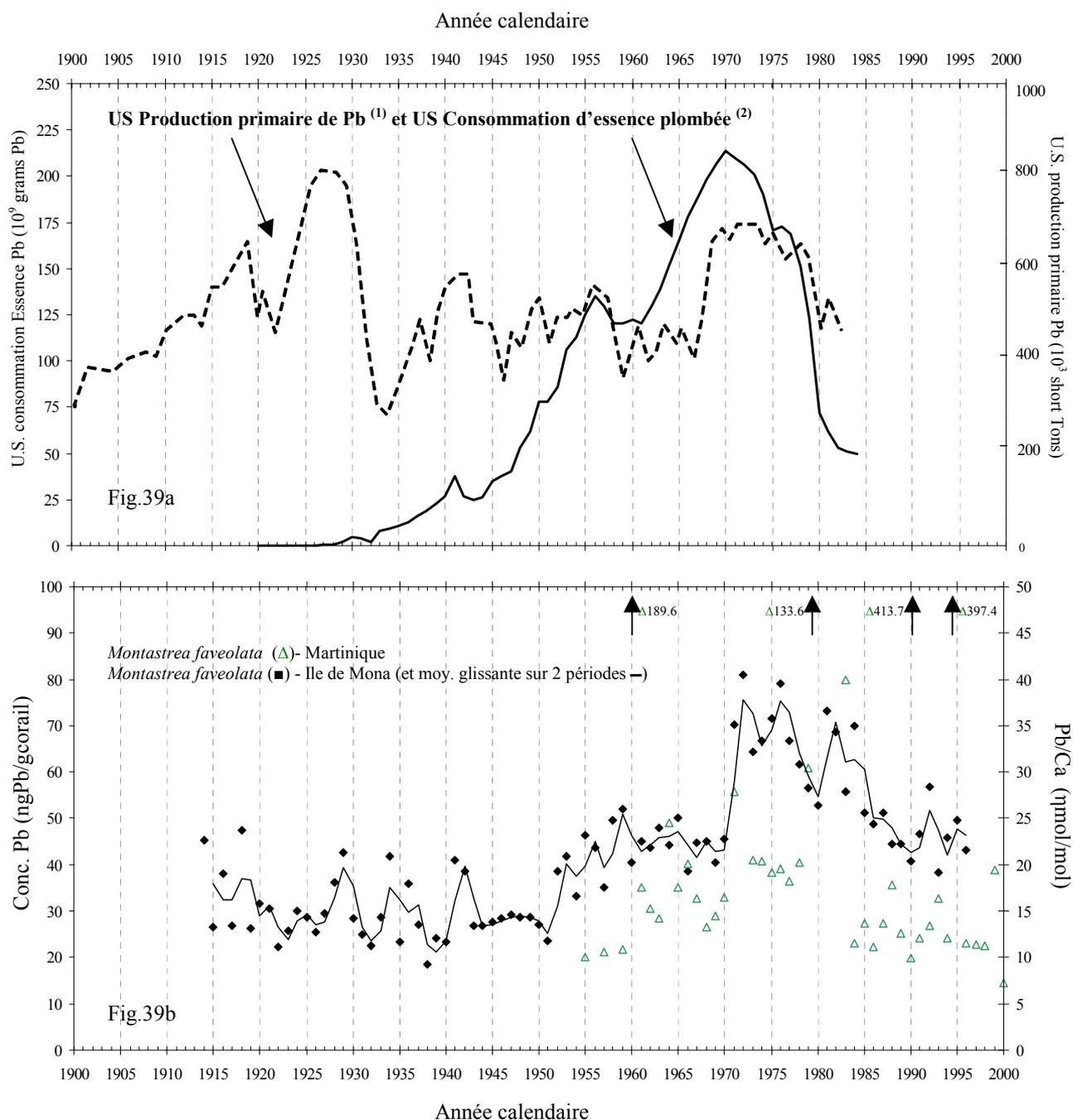


Figure 39 : Evolution sur le 20^{ème} siècle des concentrations en plomb dans le squelette des colonies de l'île de Mona (Mo) et de La Martinique (M1) exprimées en ng/g et en nmol/mol (Fig. 39b). Comparaison des profils avec (Fig. 39a) : ⁽¹⁾ la courbe de production primaire américaine de plomb (Source : Bureau of the Census of the US Department of Commerce - Shen, 1986) et ⁽²⁾ la courbe de consommation américaine d'essence plombée (Source : Testimony by Ethyl Corporation to EPA public hearing on proposed regulations on lead content of gasoline, Aug.31, 1984 - Shen, 1986).

4.4.1. Enregistrement par les coraux de l'activité industrielle américaine 1915-1951

Les concentrations en plomb mesurées de la base de l'enregistrement de l'île de Mona (1915) jusqu'au milieu du 20^{ème} siècle sont faibles, de l'ordre de 30ppb (ngPb/gde corail), soit environ 14,8 nmolPb/molCa. Elles présentent des maxima compris entre 35 et 47 ppb (17,2 et 23,1nmolPb/molCa) sur certaines périodes (Figure 39 : 1914, 1916, 1918, 1928-1929, 1934, 1936, 1941-1942) et la valeur moyenne de base calculée sur les autres années est voisine de 26ppb (12,7nmolPb/molCa). Sur la période 1920-1930, les mesures réalisées en Floride sont proches de cette valeur moyenne (Shen, 1986 ; Figure 37b) mais sont inférieures aux valeurs de concentrations mesurées aux Bermudes (Shen, 1986 ; Reuer, 2002 ; Figure 37b). Aux Bermudes, des valeurs comparables n'ont été enregistrées qu'à la fin du 19^{ème} et à l'aube du 20^{ème} siècle, c'est-à-dire lors de la période préindustrielle. Cette contribution est assimilée au bruit de fond géochimique (Shen et Boyle, 1988a). Dans les coraux plus anciens (Pléistocène) la contribution naturelle en plomb est inférieure à 5ppb (Getty et al., 2001). Les valeurs mesurées sur les colonies à la fin du 19^{ème} et au début du 20^{ème} siècle témoignent de l'impact d'une fraction anthropique (\approx 10ppb). Les émissions atmosphériques de charbon étaient la source principale de plomb pendant cette période et provenaient uniquement des Etats-Unis, du Canada et des Pays de l'Europe de l'Ouest. Les enregistrements effectués dans les glaces confirment sur cette période l'impact des émissions de charbon (Cf. Chapitre 1 Figure 5).

A l'inverse des profils obtenus sur les colonies coralliennes des Bermudes (Shen, 1986 ; Reuer, 2002 ; Figure 37b), l'enregistrement de l'île de Mona présente des fluctuations annuelles importantes et ne montre pas une augmentation en palier des concentrations sur la période 1915-1951 (Figures 37d et 39). Reuer (2002), aux Bermudes a mesuré des concentrations voisines de 18-19nmolPb/molCa jusqu'à l'année 1920, puis a successivement déterminé une augmentation entre 1920 et 1940 (teneurs de 24 à 25nmolPb/molCa), une seconde augmentation durant la seconde guerre mondiale (30nmolPb/molCa) et un retour aux concentrations d'avant guerre au début des années 50. Le premier palier d'augmentation de 1920 mesuré aux Bermudes a été associé à l'augmentation de la production métallurgique américaine de plomb (Shen et Boyle, 1988b ; Reuer, 2002). Sur l'enregistrement de l'île de Mona, certaines années sont marquées par une hausse brutale de la concentration avec des valeurs proches des teneurs mesurées aux Bermudes. L'impact des émissions de la

production métallurgique américaine de plomb semble se faire ressentir sur l'île de Mona et la fluctuation annuelle des apports témoigne des variations de cheminement des particules (Figure 39).

L'enregistrement de l'île de Mona est marqué, en 1941 et 1942, par une augmentations des teneurs mesurées (19nmolPb/molCa) et semble en phase avec à la seconde augmentation de l'enregistrement des Bermudes (Figure 37 ; Shen et Boyle, 1987 ; Reuer, 2002). La production métallurgique américaine marque également une légère augmentation (production de guerre) mais la courbe d'utilisation d'essence plombée aux Etats-Unis traduit encore plus fidèlement cette augmentation (Figure 39).

Le rapport d'abondance isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mesuré durant la période 1915-1950 sur la carotte de l'île de Mona est compris entre 1,178 et 1,19 jusqu'en 1929. Il devient ensuite très radiogénique (1,20-1,26), fluctue dans les années 30 entre 1,16 et 1,27 et se stabilise autour de 1,17-1,19 au début des années 40. A la fin de la seconde guerre mondiale, il diminue fortement (1,15-1,16) et, à l'amorce des années 1950, le rapport est à nouveau proche de 1,17-1,19 (Figure 40). Sur les coraux des Bermudes (Figure 40 ; Reuer, 2002) le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ diminue de 1,21 à 1,18 entre la période préindustrielle (1886) et les années 1920. Ensuite, entre 1920 et 1965 il s'est stabilisé entre 1,178 et 1,190. Cette évolution résulte de l'augmentation de l'exploitation américaine du gisement en minerai de plomb de l'Idaho peu radiogénique ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,05$). L'impact des émissions américaines est dominant aux Bermudes et se traduit sur la période par un rapport isotopique compris entre 1,17 et 1,19. Une telle composition semble se retrouver sur l'enregistrement de l'île de Mona sur la période 1915-1929 mais est moins marquée dans les années 1930 et 1940.

Les fluctuations annuelles enregistrées en composition isotopique sur la carotte de l'île de Mona ne sont pas corrélées aux anomalies de concentrations. Cela signifie que l'excédent de plomb ne peut être imputable à une source unique de composition constante comme pourraient l'être des apports détritiques en relation avec des précipitations intenses. Par contre, il est important de constater que les variations enregistrées dans les années 30 interviennent dans une période où l'île de Mona a été soumise à des précipitations importantes (pluviométrie mensuelle moyenne supérieure à 1.800mm) en relation avec des événements cycloniques successifs (San Felipe II en 1928, San Nicolas en 1931 et San Ciprian en 1932). Ces catastrophes climatiques d'une grande violence pourraient être

responsables d'un apport de plomb américain plus important (augmentation des concentrations dans les années 1934 et 1936) couplée à un apport, même faible, d'un plomb très radiogénique issu d'une érosion locale. Les mesures de plomb réalisées sur l'île de Tortugas dans le bassin des Cariaco (Figure 37c) présentent également un excédent de plomb dans les années 30. Les mesures des rapports Cd/Ca et Ba/Ca réalisées conjointement ne révèlent pas d'augmentation des apports d'éléments particuliers de l'Orénoque ou de l'Amazone, à la suite d'une augmentation de la pluviométrie au cours de cette période (Figure 38). Les deux rapports ne témoignent pas non plus d'une intensification des remontées d'eaux profondes, et d'un apport de plomb des grandes profondeurs (Reuer, 2002).

4.4.2. 1951-1970's : La consommation automobile d'essence plombée

4.4.2.1. Phase 1 (1951-1960) : L'envol de la consommation américaine d'essence plombée

Entre 1951 et 1959, la concentration en plomb que nous avons mesurée sur la colonie de l'île de Mona est multipliée par un facteur 2 (Figures 37d et 39). Sur les carottes des Bermudes, (Figure 37b ; Shen et Boyle, 1987, 1988a ; Reuer 2002) une augmentation semblable a été mesurée entre 1947 et 1955. Les concentrations mesurées sont comprises entre 47 et 67 nmolPb/molCa et sont, par conséquent, trois à quatre fois supérieures aux teneurs mesurées sur les colonies de l'île de Mona (12 à 25nmolPb/molCa) et de Floride (Shen, 1986). Les mesures réalisées en Martinique témoignent d'un apport de plomb encore plus faible et constant entre 1955 et 1959 (20,5ppb ; Figure 37d) et les mesures réalisées à la Barbade présentent un signal relativement constant et plus faible que dans les années 1940. L'enrichissement en plomb dans les coraux des Bermudes et de Floride est associé à l'envol de la consommation américaine d'essence plombée (Figure 37b ; Shen, 1986 ; Shen et Boyle, 1988a ; Reuer, 2003). L'éloignement géographique des zones d'étude vis-à-vis de la côte est des Etats-Unis, source majeure d'émissions de plomb dans l'atmosphère sur la période 1950-1960, semble être le principal facteur responsable des teneurs en plomb dans les squelettes des coraux. La similitude des coefficients de distribution (D_p ou K_d) entre l'eau de mer et les squelettes coralliens de genres différents (K_d pour *Diploria sp.* = 2,1-2,3 et K_d pour *Montastrea sp.* = 2,3-2,5 ; Shen, 1986 ; Runnals et Coleman, 2003) indique que les différences observées ne résultent pas d'un effet taxonomique mais sont liées aux variations de concentrations, donc à des arrivées de plomb dans le milieu.

La multiplication par 5,4 de la consommation américaine n'est pas comparable au facteur d'enrichissement mesuré sur les colonies coralliennes les plus proches (Bermudes, Floride, Porto-Rico). Cette différence peut résulter d'une limite biologique d'accumulation des particules métalliques lors de la calcification (Livingston et Thomson, 1971 ; St John, 1974 ; Swart et Coleman, 1980) ou encore d'une non disponibilité du plomb du fait de sa spéciation.

La concentration maximale enregistrée sur l'île de Mona en 1959 présente un décalage de 3 ans avec le pic de la consommation américaine d'essence plombée de 1955-1956 (Figure 39) alors qu'aux Bermudes (Figure 37 ; Shen, 1986 ; Reuer, 2002) la concentration maximale est en phase avec le maximum de consommation (1955-1956). Le déphasage observé sur la colonie de l'île de Mona peut être attribué à l'éloignement géographique de cette zone et doit permettre, une fois l'origine américaine des particules confirmée, de calculer un temps de transfert dans le milieu (Cf. Chapitre 6).

La composition isotopique du plomb étant propre à la source d'émissions, l'étude du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ va permettre d'appréhender l'origine des particules. Sur la carotte de l'île de Mona le rapport présente une fluctuation annuelle comprise entre 1,17 et 1,24 sur la période 1951-1960 (Figure 40). Aux Bermudes le signal isotopique diminue régulièrement de 1,19 à 1,179 entre 1951 et 1960 et témoigne de l'exploitation américaine du gisement de l'Idaho et de l'impact des rejets automobiles américains (Figure 40 ; Reuer, 2002). Les mesures réalisées sur les années 1955-1960 de la colonie de Martinique et sur les années 1952, 1956, 1959 de la carotte de l'île de Mona sont caractérisées par un rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ voisin de celui des Bermudes. La contribution des particules de plomb issu des rejets automobiles américains est dominante. Un signal isotopique inférieur à ces valeurs indique l'intervention d'une autre source moins radiogénique (1957 et 1960) ; inversement, les rapports supérieurs à 1,19 démontrent un apport de plomb plus radiogénique lors des années 1951, 1958 et sur la période 1953-1955. Les variations isotopiques peuvent être associées à des conditions météorologiques particulières. Les courbes de pluviométrie enregistrées dans la baie de La Parguera (Station météorologique de l'île de Magueyes) indiquent, en effet, de faibles précipitations annuelles sur la période 1953-1956 (inférieure à 1.500mm/m²/an), des précipitations supérieures à 1.500mm/m²/an sur la période 1948-1950, et des maxima lors des années 1952, 1958 et 1960 (Cf. Chapitre 3). D'une façon générale, les années durant lesquelles le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ est supérieur à 1,19 correspondent à des années de faible

pluviométrie mais sont marquées par une forte activité cyclonique (Alice, 1955 puis Betsy, 1956). Les périodes pluvieuses (1948-1952, 1956, 1958 et 1960) ne sont pas toujours associées à un signal isotopique fort et suggèrent que l'érosion de la plate-forme carbonatée de l'île de Mona n'est pas l'unique source naturelle de plomb (Cf. ci-après : Modulation des signaux anthropiques par les apports naturels).

4.4.2.2. Phase 2 (1960-1970's) : Reprise et maximum de la consommation d'essence plombée

La consommation américaine d'essence plombée augmente d'un facteur 1,8 entre 1961 et 1970 et les concentrations en plomb mesurées sur les colonies des Bermudes atteignent des valeurs maximales en 1971 puis en 1976. L'enregistrement de l'île de Mona est marqué par une multiplication par 2 des concentrations en plomb entre 1969 et 1972 (19,7 à 39,5 nmolPb/molCa). Les profils concernant les Petites Antilles (Martinique et Barbade) présentent également une augmentation de la concentration en plomb au début des années 70 (Figures 37 et 39).

La rupture brutale de l'augmentation des concentrations en 1966-1967 aux Bermudes et sur l'île de Mona n'est pas reliée à un ralentissement de la consommation américaine d'essence plombée. A l'inverse, en Martinique et à la Barbade, des valeurs maximales de plomb ont été enregistrées dans les coraux en 1965-1966 (Desenfant et al., en cours ; Runnalls et Coleman, 2003). Ces variations correspondent à un transport plus faible de la masse d'air américaine dans le nord-ouest de l'océan Atlantique et à un apport de plomb plus fort sur les Petites Antilles. Elles peuvent être des indicateurs de changement climatique à l'échelle de la Gyre Subtropicale de l'Atlantique Nord (GSAN). De plus, sur l'enregistrement de l'île de Mona, l'augmentation de la concentration n'est effective qu'à partir de la fin des années 60 alors que l'augmentation de la consommation américaine est initiée dès 1961 (Figure 39). Sur les différentes colonies, la concentration maximale est atteinte avec un déphasage dans le temps que l'on peut rapprocher du décalage signalé vers la fin des années 50 entre le maximum de la consommation américaine de 1956-57 et la concentration maximale mesurée sur l'île de Mona en 1959. Le décalage peut résulter :

- 1- du temps de transfert du plomb entre les Bermudes et le bassin des Caraïbes,
- 2- ou des variations du régime des vents et des conditions climatiques dans la GSAN.

Outre le décalage observé, la seconde phase d'augmentation de la consommation américaine d'essence plombée est mieux marquée dans les enregistrements coralliens que celle des années 1950. La mise au point de filtres particuliers sur les échappements automobiles a provoqué une diminution granulométrique des rejets atmosphériques ; ce fractionnement granulométrique augmente la capacité de transport atmosphérique des particules émises et, surtout, rend le plomb encore plus mobilisable par des organismes vivants comme les coraux.

Au plan isotopique, la période est marquée par le changement de gisement dans la production américaine de minerai de plomb. Sur les enregistrements des Bermudes le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ voisin de 1,18 dans les années 60 connaît à partir de 1968 une hausse brutale pour atteindre 1,205 en 1977 (Figure 40 ; Shen, 1986 ; Shen et Boyle, 1987, 1988 ; Reuer, 2002). Cette variation reflète l'arrêt de l'exploitation du gisement américain de l'Idaho au profit du minerai du Mississippi.

Sur l'île de Mona, le signal isotopique mesuré donne une valeur moyenne de 1,18 jusqu'en 1966 puis une valeur proche de 1,20 (Figure 40). L'augmentation des concentrations du début des années 1970 s'accompagne d'un changement du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Voisin de 1,17 en 1970, le rapport remonte autour de 1,20, atteint 1,22 en 1974 puis se stabilise autour de 1,195 jusqu'au milieu des années 80. L'impact des émissions américaines provoque ce changement mais le signal très peu radiogénique des années 1970 et 1977 laisse supposer l'apport de particules moins radiogéniques. Sur la période, les activités anthropiques sont peu développées dans le bassin des Caraïbes alors que sur la partie nord-est de la GSAN (Gyre Subtropical de l'Atlantique Nord), les émissions automobiles européennes deviennent importantes. Par l'intermédiaire des mouvements atmosphériques au niveau de l'anticyclone des Açores, des alizés qui soufflent d'Est en Ouest entre 5 et 25° en Atlantique Nord et/ou du courant océanique nord équatorial, les rejets européens pourraient être à l'origine de cet apport de plomb moins radiogénique dans les Grandes Antilles. Dans l'Arc des Petites Antilles l'impact des émissions peu radiogéniques se traduit par une diminution du rapport isotopique entre 1970 (1,174) et 1978 (1,161) et par une concentration en plomb constante, voisine de 40ppb.

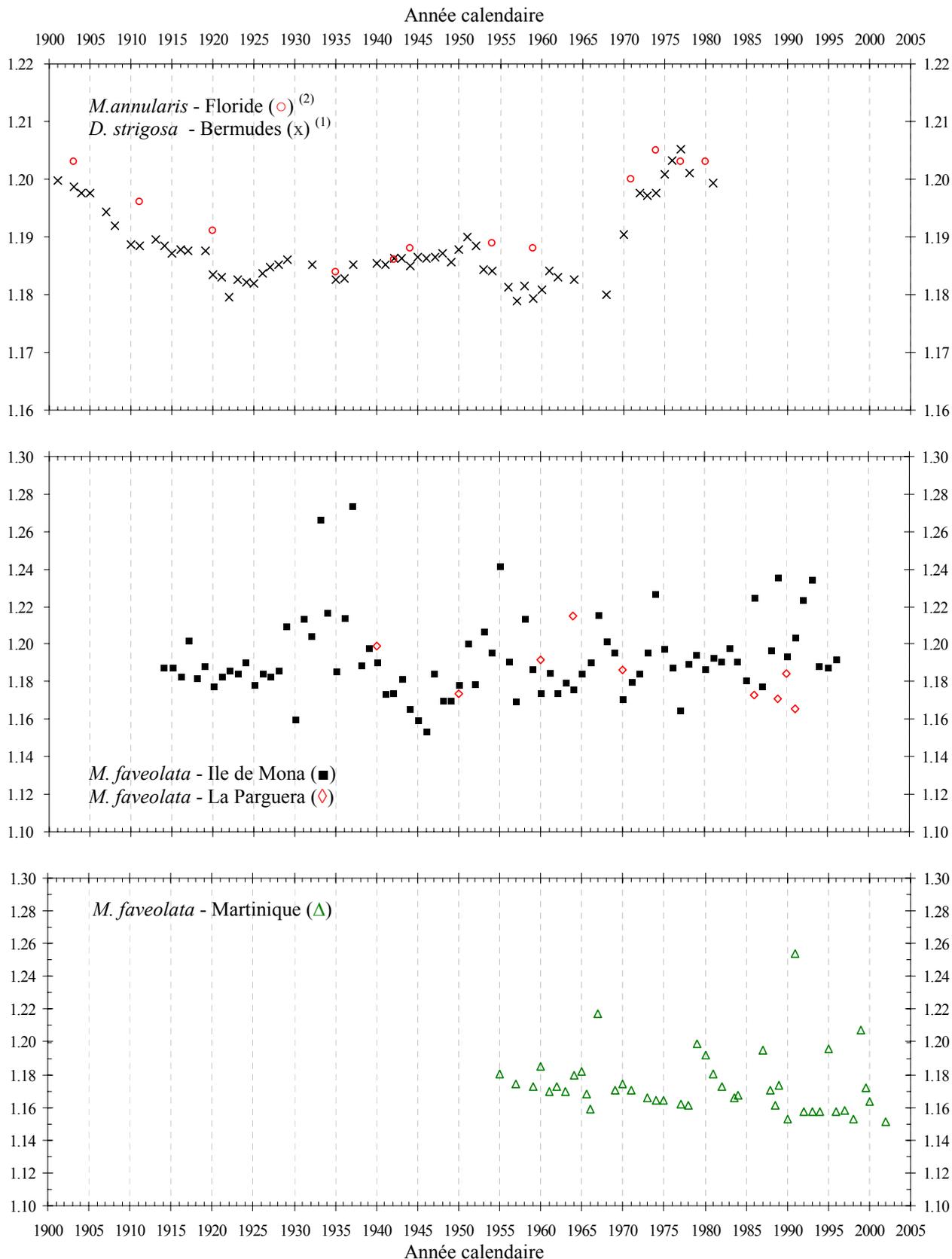


Figure 40 : Evolution sur le 20^{ème} siècle des rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mesurés sur les colonies de Porto-Rico (Fig.40b) et de La Martinique (Fig.40c). Comparaison avec les profils obtenus aux Bermudes⁽¹⁾ (Reuer, 2002) et en Floride⁽²⁾ (Shen, 1986) (Fig.40a).

4.4.3. L'interdiction des essences plombées : vers d'autres sources de pollution ?

A partir du maximum de 1976, la concentration en plomb mesurée sur la colonie de *Montastrea faveolata* de l'île de Mona décroît de façon exponentielle jusqu'en 1993 pour atteindre une valeur similaire aux teneurs enregistrées à la fin des années 60 (38-40ppb) (Figures 37d et 39). La diminution exponentielle observée sur l'île de Mona se retrouve dans les enregistrements obtenus sur les autres colonies coralliennes situées sur le pourtour de la Mer des Sargasses mais avec quelques nuances. Les diminutions sont à rapprocher du ralentissement brutal de la consommation américaine d'essence plombée initiée dès 1971 (Figure 39). Du fait de la nouvelle législation américaine, l'essence plombée a été rapidement délaissée au profit de l'essence sans plomb. La courbe de décroissance de la consommation américaine entre 1971 et 1984 suit la formule suivante :

$$z = 311,61e^{-0,1304x} \quad (14)$$

La consommation d'essence plombée, exprimée en $10^9 T$ est symbolisée par la lettre z , x correspondant à l'année à compter de 1971 qui est l'année de l'initiation de la décroissance. Sur la période 1971-1984, la formule présente une fiabilité de 90% et correspond à l'équation de décroissance établi sur l'enregistrement de l'île de Mona (Voir Chapitre 4 Eq. 13).

Sur l'enregistrement de l'île de Mona, la courbe exponentielle de décroissance fait apparaître des anomalies positives lors des périodes 1981-1984, 1991-1992 et 1994-1997. Les pics de concentrations sont généralement associés à un rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ supérieur ou égal à la signature américaine. La courbe de consommation américaine ne montre toutefois aucune augmentation au cours de cette période. A l'inverse, la courbe de pluviométrie enregistrée sur l'île de Porto-Rico indique pour cette période des précipitations annuelles supérieures à 1.800mm et pouvant atteindre 2.200mm en 1981. Les masses d'air humide responsables de cette augmentation de pluviométrie pourraient être chargées de particules de plomb américain de rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ compris entre 1,19 et 1,20. Toutefois l'augmentation du ruissellement local peut également conduire à une augmentation de l'érosion et à un apport d'un mélange de plomb naturel et anthropique très radiogénique.

Dans l'Arc des Petites Antilles (Martinique et Barbade) des pics de plomb apparaissent au début des années 1980 avec des signatures isotopiques faiblement radiogéniques ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1,17$) (Figure 40). Ces augmentations peuvent résulter :

- 1- de nouveaux apports,
- 2- d'un temps de cheminement plus long dans le milieu,
- 3- ou encore de remises en suspensions locales de dépôts atmosphériques anciens.

L'augmentation de la concentration en 1991-1992 est associée à des rapports isotopiques plus radiogéniques ($> 1,20$) et signe l'intervention d'autres sources de plomb dans les Grandes Antilles. L'étude de la contamination des récifs coralliens du Mexique entre 1960 et 1998 (Medina-Elizalde et al., 2002) indique que l'année 1992 correspond à la concentration maximale mesurée (Figure 37c ; 85nmolPb/molCa). Ce maximum traduit, pour ces auteurs, l'impact du développement touristique et économique des nouveaux pays développés de la zone nord caraïbe. L'enregistrement de l'île de Mona confirme ce développement qui semble également se retrouver entre 1994 et 1997.

Cette dernière augmentation est cependant à nuancer du fait de la présence de matière organique au sommet des colonies. Ainsi, Reuer a observé la présence de matière organique en quantité importante au sommet d'une carotte corallienne de North Rock aux Bermudes (Reuer, 2002) et ne signale pas la diminution exponentielle établi par Shen (1986) sur le même site (Figure 37b). Le plomb présente un fort pouvoir d'adsorption vis à vis de la matière organique et, de ce fait, les mesures de concentrations de plomb incorporé dans le squelette corallien peuvent être biaisées en dépit du protocole analytique. Sur la carotte de Mona la matière organique est visible jusqu'en 1997. Les maxima enregistrés au sommet de la colonie de l'île de Mona ne peuvent donc être comparées directement aux concentrations mesurées dans le squelette au cours des périodes antérieures.

4.4.4. Modulation des signaux anthropiques par les contributions naturelles

Les atomes de plomb que l'on retrouve dans la matrice carbonatée des coraux peuvent avoir une origine naturelle ou une origine anthropique. Les apports de particules naturelles de plomb sont modulées par :

- 1- les processus locaux d'érosion et d'altération des roches et des sols,
- 2- la vitesse et le mode de transport des particules,
- 3- et par les apports extérieurs de particules par les voies aérienne et océaniques.

La composition isotopique des particules de plomb naturel est souvent plus radiogénique que celle des particules anthropiques (Ault et al., 1970). En replaçant dans un diagramme $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Figure 41), les compositions isotopiques mesurées sur les différentes colonies coralliennes et en les comparant avec les signatures des sources de plomb généralement admises dans le bassin atlantique, on constate que les compositions isotopiques mesurées dans les coraux au cours du 20^{ème} siècle sont dominées par les sources anthropiques. Elles sont, en effet, différentes des signatures :

- 1- des sédiments pélagiques de l'est et de l'ouest de l'océan Atlantique (Chow et Patterson, 1962 ; Sun, 1980),
- 2- des signatures des roches géologiques locales (Cumming et al., 1981),
- 3- des rapports isotopiques des coraux du Pléistocène du Costa Rica (Getty et al., 2001).
- 4- des signatures des dépôts de crues de l'Orénoque (White et al., 1985)

L'ensemble de ces résultats révèle qu'il existe trois pôles de mélange :

-1- un pôle naturel voisin de la signature des sédiments holocènes de l'Atlantique, des formations géologiques et récifales des Caraïbes et des dépôts de crues de l'Orénoque ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \geq 1,21$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \leq 2,08$) ;

-2- un pôle anthropique très peu radiogénique ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,12-1,16$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,14$) similaire à la signature euro-africaine et à celle du gisement de l'Idaho (1930-1965) ;

-3- un pôle anthropique correspondant aux émissions américaines « modernes » et à l'extraction du gisement du Missouri après 1965 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1,20$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,04$).

Chaque valeur résulte d'un mélange à proportions variables des trois sources mais le fait que les émissions n'ont pas été constantes dans le temps rend difficile la détermination de la contribution annuelle exacte de chacune des sources. De plus, suivant la zone dans laquelle la colonie corallienne a été forée, la signature isotopique naturelle locale est à ajouter à ce diagramme. Cette dernière est souvent inconnue et résulte du mélange des roches et des sédiments d'âges différents.

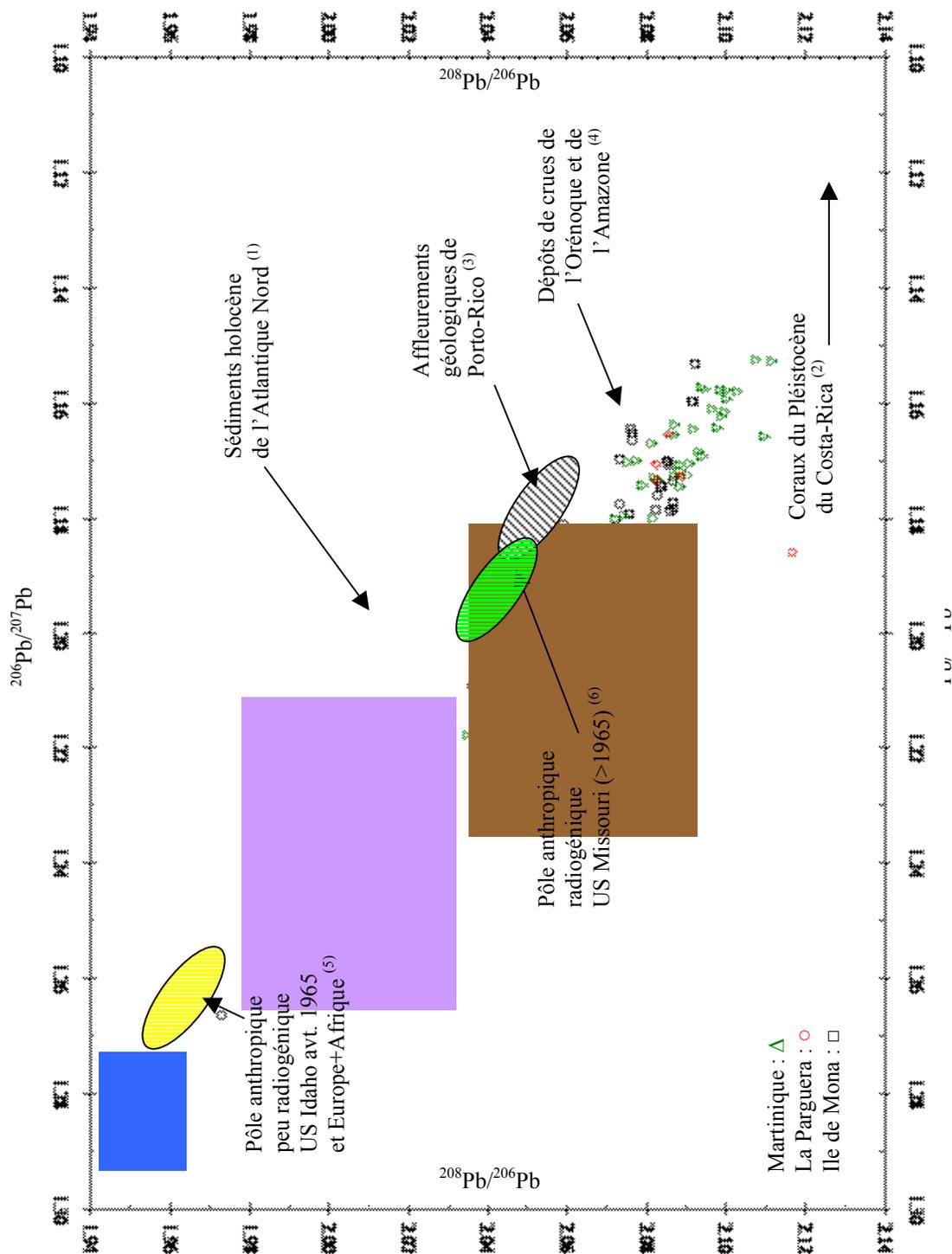


Figure 41 : Rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ des colonies coralliennes de Porto-Rico et de Martinique comparés aux valeurs isotopiques : ⁽¹⁾ des sédiments holocène de l'Atlantique Nord (Sun, 1980) ; ⁽²⁾ des coraux du Pléistocène du Costa-Rica (Getty et al., 2001) ; ⁽³⁾ des afléurements géologiques de Porto-Rico (Cumming et al., 1981) ; ⁽⁴⁾ des dépôts de crues de l'Orénoque et de l'Amazone (White et al., 1985) ; ⁽⁵⁾ des émissions anthropiques US (<1965) et Euro-Africaine (Shen et Boyle, 1988 ; Véron et Church 1997) ; ⁽⁶⁾ des émissions anthropiques US (>1965) (Shen et Boyle, 1988a).

4.4.4.1. Origine naturelle locale du plomb

A l'échelle mondiale, l'impact des activités anthropiques se fait ressentir à partir de la fin de la seconde guerre mondiale. Dans les enregistrements, la proportion d'atomes de plomb d'origine naturelle a donc tendance à augmenter dans la première moitié du 20^{ème} siècle. Les teneurs en plomb des colonies de Porto-Rico, comprises entre 15 et 20ng/g de corail dans les années 1920-1950, témoignent de la faiblesse des apports et les valeurs du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ voisines sur cette période de 1,19-1,20 tendent vers les valeurs des formations géologiques des Grandes Antilles (1,21-1,23 ; Cumming et al., 1981). Ces deux caractéristiques marquent l'impact des particules de plomb naturel au début du siècle sur les colonies de Porto-Rico. En utilisant le coefficient de substitution du plomb défini pour l'espèce *Montastrea faveolata* ($D_p = 2,3$; Chapitre I ; Shen en Boyle, 1988) cela permet de proposer, pour le début du siècle des teneurs en plomb d'origine naturel comprises entre 30 et 40pM dans les eaux du sud-ouest de l'île de Porto-Rico. Cette valeur est supérieure à la concentration en plomb des eaux de surfaces de la Mer des Sargasses de l'époque préindustrielle estimée par Flegal et Patterson (16pM ; 1983).

Sur l'île de Mona, le relief bas et la pluviométrie faible sont deux facteurs qui ralentissent les processus d'érosion et d'altération. Cela se traduit notamment par la faible charge particulaire et la transparence des eaux décrites par Morelock et al. (1977). Sur l'ensemble du 20^{ème} siècle, l'impact des apports locaux de plomb naturel est considérablement réduit et le signal naturel est contrôlé par d'autres sources. A la résolution annuelle une augmentation brutale du signal peut être la conséquence d'une augmentation locale de l'érosion ou d'une arrivée massive d'éléments pédologiques.

Les teneurs en plomb mesurées dans la colonie de Martinique (M1) entre 1979 et 1983 témoignent d'une arrivée massive de plomb caractérisé par un rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ voisin de 1,18-1,20. La déforestation intense menée au début des années 80 sur le pourtour de l'Anse Sainte Anne (Saffache et Desse, 1999) et le taux annuel de pluviométrie supérieur à 1.500mm sont à l'origine de cet apport important de matériel vers la zone littorale. L'envasement du port de la commune Du Marin et la progradation du trait de côte de la zone sont les conséquences de ces apports d'éléments fins. Les particules fines porteuses d'atomes de plomb issus des sols ont été transportés par l'eau dans la baie, puis ont

sédimenté et ont recouvert partiellement les colonies coralliennes. La calcification du squelette s'est ensuite réalisée en utilisant une partie du matériel déposé.

L'envol des concentrations mesurées en 1960 (189,6ng/g) et 1995 (397,41ng/g) coïncide avec un rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ voisin de 1,19. Les deux années sont donc à rapprocher de la période 1979-1983 et traduisent un apport massif de plomb naturel dans la baie. Lors de ces événements, la concentration en plomb dans les eaux de surfaces peut être estimée à 400-800pM grâce à l'utilisation du coefficient de substitution.

La déforestation a également touché le sud-ouest de Porto-Rico pendant les années 80 et les pics de plomb mesurés sur la colonie de La Parguera en 1981 et 1991 résultent des mêmes mécanismes et traduisent, eux aussi, une augmentation des apports naturels locaux. Les analyses d'éléments terrigènes comme l'aluminium pourraient confirmer l'impact de ces apports naturels mais les protocoles et la faisabilité des mesures à la résolution annuelle ne sont actuellement qu'en cours de développement.

4.4.4.2. Origines naturelles externes du plomb

Le plomb naturel capable d'être substitué dans les squelettes coralliens de la zone caraïbe peut provenir de l'érosion et de l'altération de massifs et de sols plus lointains. Les voies aériennes et océaniques de cheminements des particules régissent la répartition des éléments dans la zone caraïbe. Sur les côtes ouest des îles de l'Arc des Petites Antilles, la charge particulaire des eaux est contrainte à la fois par l'érosion des îles voisines, par la charge particulaire des eaux de l'Atlantique et par les retombées d'aérosols. Le contexte hydrologique de la baie de Sainte Anne rend les apports issus de l'érosion des îles voisines extrêmement faibles alors que les particules transportées par les courants de l'Atlantique viennent s'accumuler dans cette zone en entonnoir. Les variations saisonnières qui caractérisent le bassin Atlantique tropical provoquent entre février et mai (saison sèche), une position de l'ITCZ (Zone Intertropicale de Convergence) proche de l'équateur (0°-5°S) et, en Mer des Caraïbes, une dominance des eaux de l'Atlantique Nord (Busalacci et Picaut, 1983). Les apports naturels provenant du pourtour de la GSAN sont ainsi transportés dans le bassin des Caraïbes.

Pendant la saison dite humide (août à octobre) la cellule anticyclonique de l'Atlantique nord remonte vers le nord, le courant de Guyane est important et permet ainsi l'entrée des eaux du courant Atlantique Sud Equatorial (SEC) dans le bassin des Caraïbes

(Busalacci et Picaut, 1983). La charge particulière des eaux du sud de l'Atlantique est plus faible que celle de l'Atlantique nord mais la proportion des apports naturels est dominante sur les apports anthropiques. De plus l'entrée des eaux de surface du courant de Guyane (prolongement du SEC) dans le bassin des caraïbes est accompagnée par les eaux douces et chargées de l'Amazone et de l'Orénoque (Muller-Karger et al., 1989). Les études menées sur la dispersion du panache des deux rivières indiquent que la Martinique n'est que très faiblement touchée et reste, de par sa position latitudinale, sous l'influence des eaux du CEN. Dans la région sud de Porto Rico des proliférations planctoniques importantes sont signalées en bordure boréal du panache d'eau douce (Yoshioka et al., 1985). Les colonies coralliennes de Porto-Rico peuvent donc emmagasiner du plomb naturel provenant de l'érosion des massifs du continent sud-américain.

4.5. CONCLUSIONS

Les mesures des concentrations et des rapports isotopiques du plomb effectuées sur les colonies coralliennes des Grandes et des Petites Antilles (Porto-Rico et Martinique) permettent, pour la première fois dans le bassin des Caraïbes, d'obtenir des enregistrements à la résolution annuelle. A l'aide d'une telle résolution, les profils obtenus permettent d'affirmer que :

-1- Les coraux, notamment ceux de l'île de Mona, sont de très bons enregistreurs des pollutions atmosphériques et de leur distribution en fonction des variations climatiques à haute fréquence (pluviosité, saisonnalité et événements cycloniques).

-2- Le travail de recherche mené sur les colonies coralliennes de Porto-Rico et de Martinique confirme les travaux de Dodge et Gilbert (1984), de Shen (1986), de Shen et Boyle (1987, 1988a) puis de Reuer (2002). **L'origine dominante du plomb sur le dernier siècle est anthropique et provient des émissions américaines industrielles puis automobiles.** Cette conclusion est à nuancer pour les enregistrements de la Martinique et de la Guadeloupe, où les apports annuels locaux provenant de l'érosion des sols peuvent devenir dominant.

-3- Les différences de concentration observées entre la colonie de l'île de Mona et le profil de référence de l'île des Bermudes, témoin privilégié de par sa position géographique des émissions américaines (Shen, 1986 ; Shen et Boyle, 1988a ; Reuer, 2002), peuvent être expliquées par **l'éloignement géographique de l'île de Mona.** D'autres enregistrements coralliens localisés sur le pourtour du bassin des Caraïbes, font également état, sur des périodes de temps plus courtes, de variations : (1) Shen (1986) en Floride, (2) Reuer (2002) dans le bassin des Cariaco, (3) Runnalls et Coleman (2003) à la Barbade, (4) Medina-Elizalde et al. (2002) au Mexique, et (5) cette étude sur les colonies de la Martinique et de la Parguera. **Les mesures réalisées enregistrent généralement les émissions américaines mais l'amplitude du signal diminue en fonction de la distance qui sépare les colonies de la côte nord-est des Etats-Unis.**

-4- Le déphasage des événements marqués, comme les pics d'émissions américaines des années 1941-1942 et 1955-1956, le maximum de consommation d'essence plombée aux USA de 1971, et de la décroissance exponentielle, peuvent témoigner du **temps de transfert du plomb dans le milieu**. Du fait d'un temps de séjour relativement court dans l'atmosphère (<10jours, Francis et al., 1970) des particules émises, les déphasages constatés indiquent un mode de transport des particules différent.

Les enregistrements obtenus vont dans un premier temps nous permettre de proposer, à l'échelle de la GSAN des scénarios atmosphériques de transport et de distribution du plomb et de retracer l'impact des fluctuations météorologiques et climatiques sur cette dispersion (Chapitre 5). Les déphasages que nous avons constatés seront ensuite comparés aux anomalies océaniques, retranscrites dans les coraux à l'aide des analyses isotopiques de l'oxygène et du carbone (Chapitre 6).

-5-

**IMPACT DES CHANGEMENTS
METEOROLOGIQUES ET
CLIMATIQUES SUR LA DISTRIBUTION
ATMOSPHERIQUE DU PLOMB
DANS L'OCEAN ATLANTIQUE NORD
SUBTROPICAL**

5. IMPACT DES CHANGEMENTS METEOROLOGIQUES ET CLIMATIQUES SUR LA DISTRIBUTION ATMOSPHERIQUE DU PLOMB DANS L'OCEAN ATLANTIQUE NORD SUBTROPICALE.

Ce chapitre a pour but de retracer les fluctuations des apports atmosphériques de plomb en fonction de la variabilité météorologique et climatique qui caractérise les Caraïbes et la région subtropicale de l'Atlantique Nord. Les fluctuations météorologiques saisonnières ou pluriannuelles que l'on constate dans ces zones peuvent être attribuées à la variabilité de l'ensemble de la gyre de l'Atlantique Nord (Hurrell, 1995b ; Deser et al., 2000 ; Marshall et al., 2001) voire de la variabilité globale (Jones et al., 1997 ; Thompson et al., 1998 ; Gimeno et al., 2002). En particulier, des indices de connexion entre la fluctuation climatique qui anime le bassin Nord Atlantique (ONA : Oscillation Nord Atlantique) et l'oscillation climatique ENSO (El-Nino Southern Oscillation) qui se développe dans la région Subtropicale de l'océan Pacifique) ont été considérés (Hastenrath, 1976 ; Enfiel, 1996 ; Enfield et Mayer, 1997 ; Enfield et Alfaro, 1999 ; Giannini et al., 2000, 2001 ; Chen et al., 2001). Dans ce contexte, le bassin Caraïbes, qui n'est séparé du Pacifique que par l'Amérique Centrale (Panama, Costa Rica, Nicaragua, Honduras), se trouve à la jonction équatoriale des deux plus grands bassins océaniques et devrait, de ce fait, enregistrer les oscillations climatiques et météorologiques qui animent les deux océans.

L'approche que j'ai retenue repose sur une phase de corrélation des signaux géochimiques du plomb et de ses isotopes avec les indicateurs d'oscillations atmosphériques de l'Atlantique Nord (ONA) puis du Pacifique (SOI-PDO). Les résultats partiels de cette étude ont fait l'objet d'une publication dans Coral Reef (Desenfant et al., soumis ; Annexe X).

5.1. DISTRIBUTION AERIENNE DU PLOMB EN FONCTION DES INDICES STATISTIQUES D'OSCILLATIONS ATMOSPHERIQUES DE L'ATLANTIQUE NORD

Les mesures des concentrations et des rapports isotopiques en plomb réalisées sur les colonies coralliennes de la région Caraïbes démontrent clairement une régulation des apports en fonction d'événements météorologiques spécifiques. Les émissions américaines industrielles et automobiles portées par les vents d'ouest (westerlies) apparaissent comme dominantes aux Bermudes (Shen, 1986, Shen et Boyle, 1987, 1988a, 1988b, Reuer, 2002) mais sont enregistrées dans les carottes coralliennes des Antilles. La dilution latitudinale du signal de plomb américain que nous avons démontrée dans le chapitre précédent ne peut être établie linéairement dans l'espace mais semble plutôt contrôlée par la circulation atmosphérique générale de l'Atlantique Nord.

Dans le bassin des Caraïbes les vents d'est (alizés) correspondent aux vents dominants (Harlan et al., 2002 ; Altaii et Farrugia, 2003) et ne peuvent donc véhiculer directement les émissions atmosphériques américaines. Par conséquent, la présence de particules de plomb américain dans l'arc des Petite Antilles résulte d'une boucle de transport atmosphérique et/ou océanique au dessus de l'Atlantique subtropical nord, de l'ouest vers l'est puis de l'est vers l'ouest. Les émissions américaines industrielles et automobiles sont, dans un premier temps, véhiculées dans les masses d'airs des westerlies ; la majorité des particules, par le biais des précipitations, retombent très rapidement dans les eaux de surface du Gulf Stream et sont ensuite réparties dans l'océan Atlantique au gré des courants océaniques. Dans un second temps, la fraction qui reste dans l'atmosphère chemine en fonction du mouvement des masses d'airs et de la position des centres de hautes et de faibles pressions atmosphériques. Suivant la saison et la phase interannuelle d'oscillation atmosphérique de l'Atlantique, la masse d'air des westerlies est plus ou moins animée et occupe une tranche latitudinale variable. En retour, les vents alizés qui suivent l'oscillation, reprennent une partie de la masse d'air des westerlies. Les émissions atmosphériques américaines reviennent ainsi sur la bordure ouest du bassin Atlantique (Galloway et al., 1986 ; Church et al., 1990). Ce schéma général de circulation atmosphérique est modulée à l'échelle saisonnière par les variations de l'ITCZ et répond à l'échelle interannuelle à l'Oscillation atmosphérique du Nord de l'Atlantique (ONA).

5.1.1. L'Oscillation Nord Atlantique

5.1.1.1. Définition

Depuis les travaux menés par Walker en 1924, les fluctuations hivernales, de la température, des pluies et des pressions atmosphériques enregistrées en Europe Centrale, en Afrique de l'ouest, et sur la côté Est du continent Nord-américain, ont été rapprochées et regroupées sous l'appellation d'Oscillation climatique Nord Atlantique (ONA ou NOA en anglais pour North Atlantic Oscillation - Rogers, 1984). Pour décrire cette variabilité climatique, Walker et Bliss (1932) ont défini un indice ONA comme étant « *l'expression de la différence de pression atmosphérique, au niveau de la mer et pendant la période hivernale, entre l'Islande et l'archipel des Açores au sud ouest de l'Europe* ». Depuis, chaque année, l'indice ONA est calculé à partir de la différence de pression entre Lisbonne (Portugal) et Reykjavik (Islande) mais en prenant l'anomalie moyenne de pression de janvier à mars et normalisée, c'est-à-dire divisée par l'écart type de la pression calculé sur une longue période (Hurrell, 1995a). La figure 42 représente les valeurs annuelles de l'indice ONA depuis 1830.

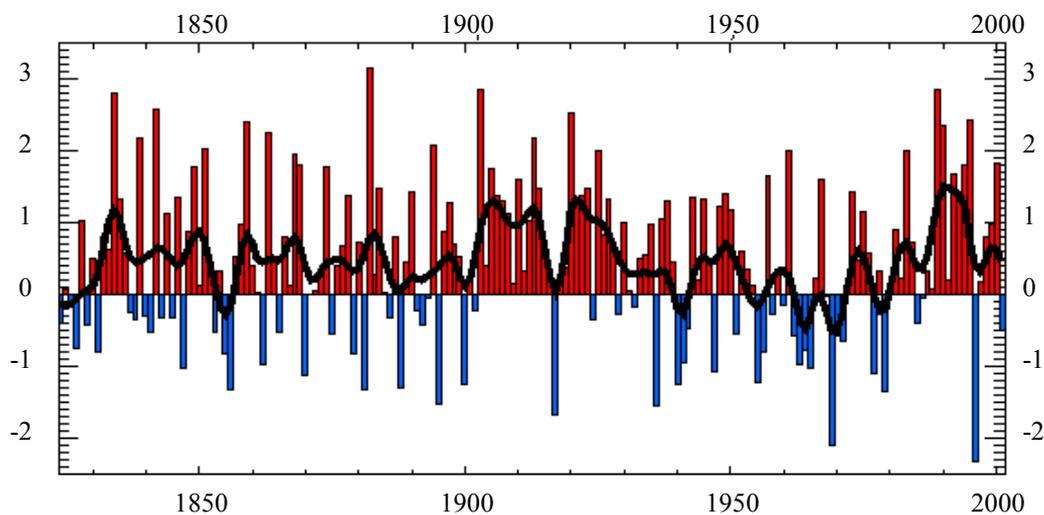


Figure 42 : Evolution de l'indice ONA d'hiver (Hurrell, 1995b) sur la période 1825-2000 (adaptée de Climatic Research Unit, University of East Anglia, UK). Les périodes pendant lesquelles l'indice moyen est supérieur à la moyenne de l'indice sur toute la durée concernée sont colorées en rouge (phase positive de la ONA), alors que les époques où l'indice moyen est inférieur à la moyenne sont colorées en bleu (phase négative de la ONA).

L'indice ONA présente une grande variation annuelle principalement à la fin du 19^{ème} siècle. Depuis le milieu du 20^{ème} siècle, il est possible de distinguer des périodes durant lesquelles l'indice moyen est plutôt positif (1980-1998), et d'autres pendant lesquelles il est plutôt négatif (1955-1974).

5.1.1.2. Influence climatique de l'ONA

Sur les 20 dernières années, l'anomalie positive la plus prononcée de l'indice ONA a été enregistrée pendant l'hiver 1989-1990. Elle résulte d'un déplacement net des masses d'air originaires des régions arctiques et islandaises vers la ceinture subtropicale près des Açores et de la péninsule ibérique (Hurrell, 1995a,b ; Walsh et al., 1996 ; Watanabe et Nitta, 1999). Cette migration atmosphérique a eu pour effet de renforcer les vents d'ouest (westerlies) au-dessus de l'océan Atlantique Nord et d'apporter un air humide et plus chaud au-dessus du continent européen. Plus au sud, dans les régions Méditerranéennes le temps a été plus sec et plus doux qu'à la normale. Sur le nord du Canada et le Groenland, l'hiver a été plus froid et plus sec alors que sur la côte est des États-Unis, l'hiver 1989-1990 a été plutôt doux et humide. Pour l'ensemble du bassin Atlantique, la carte des anomalies de la phase positive de la ONA est présentée sur la figure 43a (Hurrell et Dikson, sous presse).

A l'inverse, pendant les années 1960-1969, l'indice ONA présente des valeurs très négatives. Cette période correspond à des vents d'ouest moyens plus faibles au-dessus de l'océan Atlantique nord et à des hivers européens plus froids que la normale. Un indice négatif traduit donc des pressions associées à l'anticyclone des Açores plus faible que sa valeur normale d'hiver, alors que la dépression d'Islande est à peine plus creuse. Par conséquent, les vents d'ouest ne sont pas très forts et les tempêtes qui circulent d'ouest en est entre 30° et 50° de latitude nord sont plus rares (Figure 43b ; Hurrell et Dikson, sous-presse). De plus, les perturbations circulent plus au sud et s'engouffrent en Méditerranée, apportant la pluie sur ses rivages alors que le nord de l'Europe (dont la moitié nord de la France), passe sous l'influence de l'anticyclone de Sibérie et connaît des hivers secs mais froids. Sur la côte est du continent nord américain, les hivers sont plus secs pendant les phases négatives de l'indice ONA et les alizés qui apportent fraîcheur et humidité sur les côtes orientales de la Floride sont plus faibles.

5.1.1.3. Impacts et limites de l'ONA dans l'océan Atlantique Subtropical

Dans la région subtropicale de l'océan Atlantique Nord, la corrélation entre l'indice ONA et les fluctuations climatiques sont plus délicates du fait de la variabilité climatique qui règne dans la cellule tropicale de l'Atlantique (VAT : Variabilité Atlantique Tropical ; Nobre et Shukla, 1996 ; Marshall et al., 2001). Le climat de la région subtropicale de l'Atlantique Nord est principalement contrôlé par l'intensité et la position des vents d'est (alizés) ainsi que par la température et la position latitudinale des eaux de surface nord et sud équatoriales.

Au plan strictement atmosphérique, il existe une relation directe entre l'intensité et la position des alizés et l'ONA. Pendant les phases négatives, les vents d'est sont plus faibles que d'ordinaire et soufflent préférentiellement entre 10° et 20° de latitude nord. A l'inverse, pendant les périodes de hautes pressions sur les Açores (phase positive de l'indice ONA), les alizés sont plus forts et balayent les régions comprises entre 5° et 25° de latitude nord. Cette migration latitudinale des alizés est à rapprocher de l'oscillation saisonnière de la zone intertropicale de convergence (ITCZ ; Cf. Chapitre 3 3.1.2. Contexte climatique des Caraïbes). Les périodes ONA positives étant plutôt à rapprocher de la position estivale de l'ITCZ.

La réponse de l'atmosphère à l'ONA est très rapide et agit sur le compartiment océanique qui, pour sa part, possède un temps de réponse plus long. Une anomalie atmosphérique peut ainsi avoir des conséquences océaniques déphasées de plusieurs mois. Ainsi, par exemple, une anomalie hivernale de l'ONA se fera ressentir sur la température des eaux de surface de l'océan (SST) quelques mois après entre les mois de mars et mai (Nobre et Shukla, 1996). Suivant la circulation océanique de la zone, l'anomalie thermique va ensuite se propager à l'ensemble du bassin et augmenter son déphasage.

Dans l'océan Atlantique Tropical, les fluctuations thermiques des eaux de surface des courants nord (NEC) et sud équatoriaux (SEC) ne sont pas directement corrélées (Houghton et Tourre, 1992 ; Rajagopalan et al., 1998) et suggèrent que les écarts de températures ne sont pas uniquement liés à la force et la position des alizés. Les échanges thermiques inter-hémisphériques viennent perturber l'influence des ONA dans la partie subtropicale du bassin Nord Atlantique (Marshall et al., 2001).

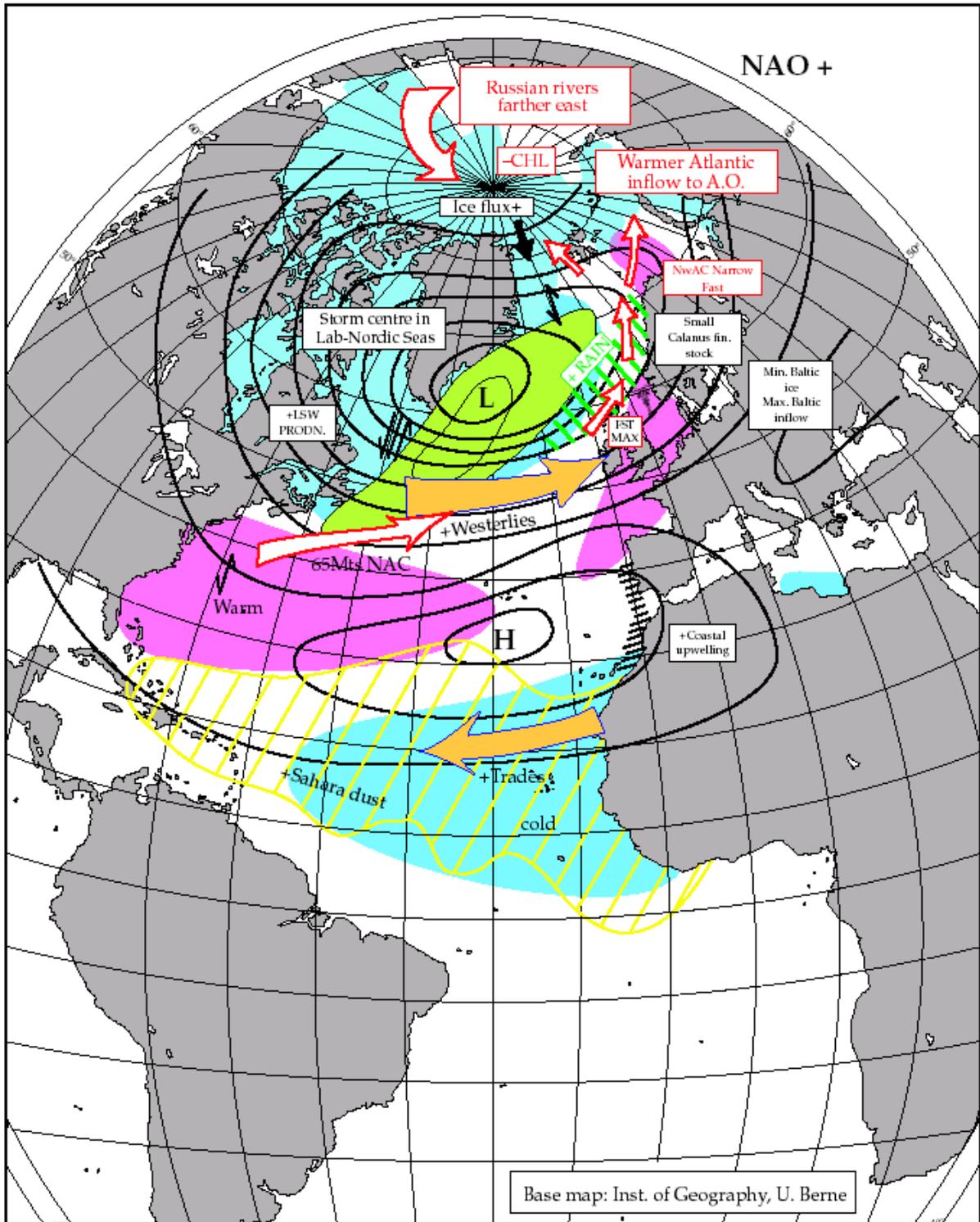


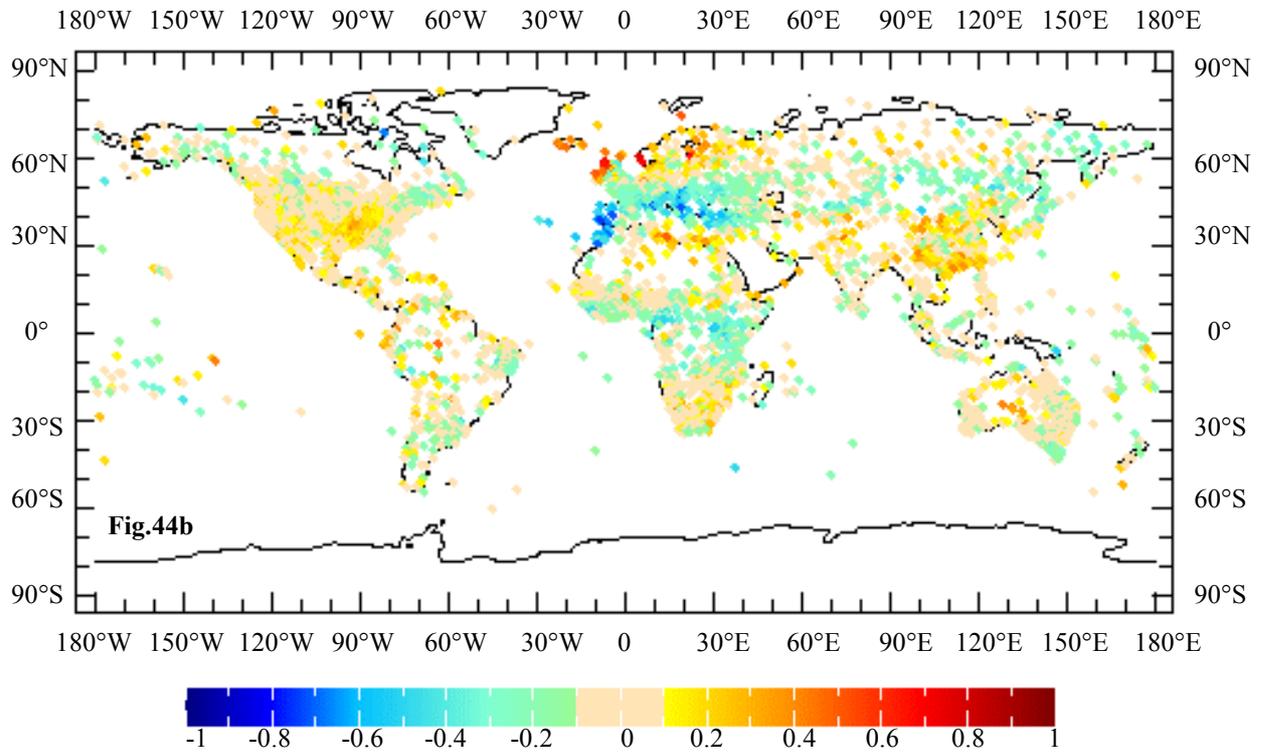
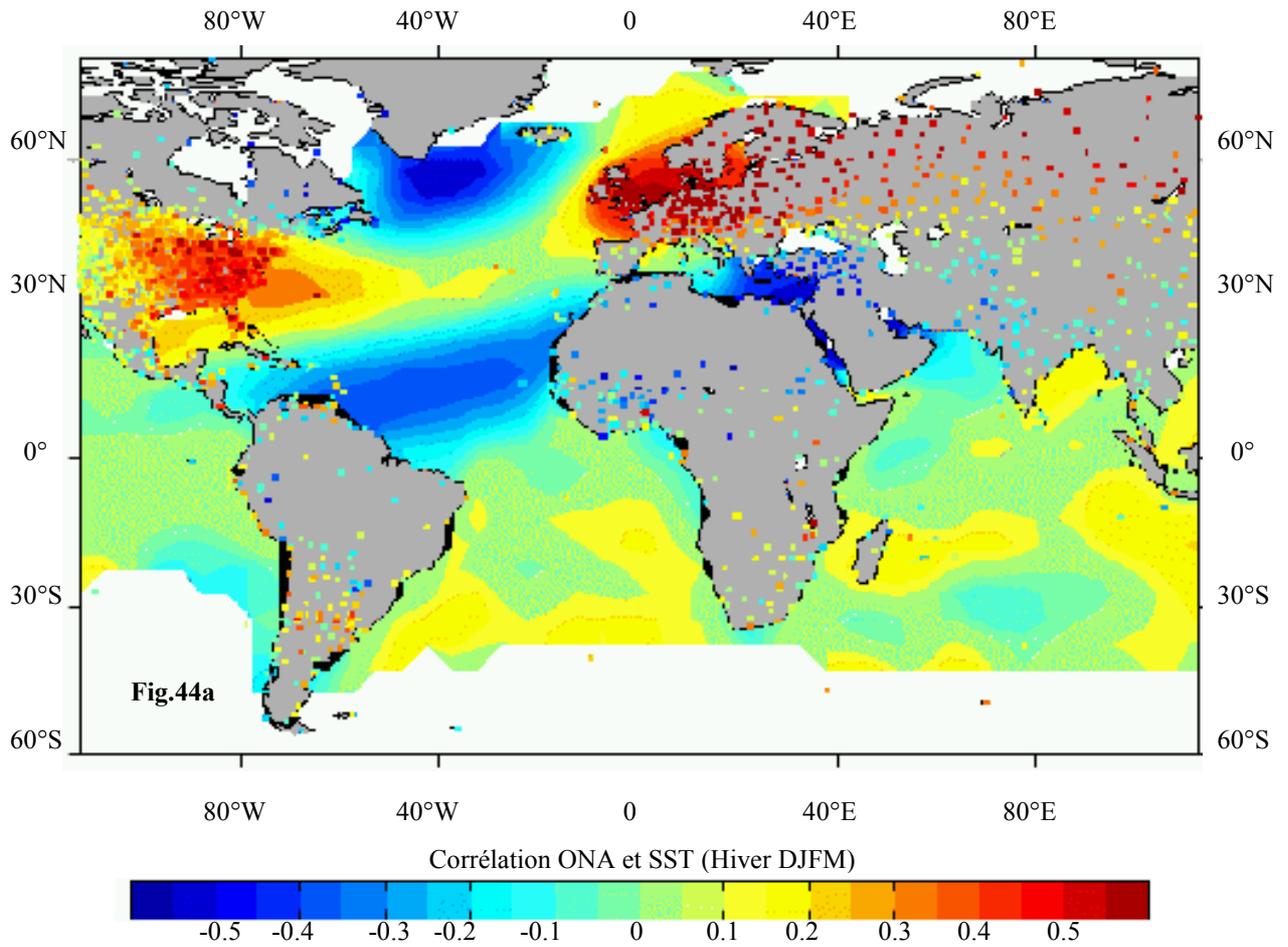
Figure 43a : Schéma des conditions atmosphériques et océaniques en phase ONA d'hiver positive (d'après Hurrell et Dikson, sous-presse).

Le compartiment atmosphérique tropical est également sensible au gradient de SST inter-hémisphériques mais la connexion directe entre l'ONA et le gradient de SST est l'objet de nombreuses controverses (Déqué et Servain, 1989 ; Sutton et al., 2000 ; Rajagopalan et al., 1998 ; Visbeck et al., 2003). La figure 44a présente la corrélation spatiale des températures moyennes des mois de décembre à mars des eaux de surface et des continents en fonction de l'indice ONA. La figure 44b schématise, quant à elle, la pluviométrie hivernale moyenne en fonction de l'indice ONA (d'après Visbeck et al., 2003). Dans le bassin des Caraïbes les années où les alizés sont plus faibles que d'ordinaire (ONA en phase négative) correspondent à une augmentation de la température des eaux de surface alors qu'une augmentation de pluviosité sur les Grandes Antilles et sur le nord des Petites Antilles apparaît pendant les phases positives de l'ONA. Le synchronisme saisonnier observé entre le maximum de pluviosité de la fin de l'été boréal et les SST les plus chaudes (localisation nord de l'ITCZ) ne se retrouve pas dans ces corrélations spatiales. Les eaux chaudes du SEC et des fluctuations océaniques de l'Atlantique Tropical doivent être responsables de cette différence.

Figure 44 (ci-contre) : Corrélations spatiales entre l'indice ONA d'hiver (DJFM ; Hurrell, 1995) et : **-Fig.44a :** Les températures de surface hivernales (SST) - **-Fig.44b :** Les précipitations hivernales.

Dans les deux cas, une corrélation proche de 1 indique que pour une année où l'indice ONA est positif, les températures hivernales sont plus chaudes que la normale (nord de la France, Grande-Bretagne et côte est des Etats-Unis) ou encore que la pluviométrie est supérieure à la moyenne (nord de l'Europe). A l'inverse la corrélation est proche de -1 (points bleus foncés) lorsque, pendant les phases négatives, les températures hivernales sont plus chaudes que la normale (ou que la pluviométrie est supérieure).

(Adaptée de Heidi Cullen et Martin Visbeck, Lamont Doherty Earth Observatory, NOAA)



5.1.2. Enregistrements coralliens en plomb et indice ONA

La variabilité climatique de l'océan Atlantique Nord apparaît relativement simple au plan atmosphérique. Elle est fonction : (1) de la position des centres de hautes et de basses pressions d'Islande et des Açores, et (2) de l'amplitude de la différence de pression entre les deux sites. Selon ces deux paramètres, les flux aériens sont plus ou moins violents et sont responsables d'une distribution plus ou moins large des émissions atmosphériques. Dans l'océan Atlantique Nord, les distributions respectives des émissions américaines véhiculées par les westerlies et des émissions de plomb transportées par les alizés vont pouvoir, à l'aide des signatures isotopiques, être différenciées. Connaissant dans le temps l'évolution des principales signatures isotopiques des émissions anthropiques de plomb, notre objectif est de retracer la distribution spatiale de ces émissions au cours des périodes caractérisées par des signatures nettement différenciées. En réalisant une corrélation directe entre l'indice d'ONA d'hiver et les rapports isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mesurés sur les colonies coralliennes de la Martinique et de l'île de Mona ont obtenu respectivement un coefficient de corrélation (r) de 0,07 pour la période 1965-2000 et un coefficient (r) de 0,03 pour l'île de Mona sur la période complète 1914-1996 (Figure 46a).

En se plaçant sur des périodes de temps où les signatures isotopiques des émissions américaines et européennes sont bien différenciées, il est possible de faire ressortir, l'influence dominante de l'une ou l'autre des sources en fonction de la situation ONA. Les études réalisées sur le plomb et ses isotopes dans les eaux de surface de la GSAN, sur les aérosols ou dans les glaces permettent de distinguer trois périodes au cours du 20^{ème} siècle (Figure 45) :

- 1- la période 1915-1929 marquée par la prédominance des rejets américains très radiogéniques ($>1,18$) ;
- 2- la période 1930-1965 qui correspond à l'augmentation des rejets automobiles aux Etats-Unis puis en Europe, les signatures isotopiques très proches rendant toutefois la distinction entre les différentes sources délicate ;
- 3- la période 1965-1996 au cours de laquelle les signatures isotopiques des rejets américains ($>1,20$) et européens ($<1,165$) sont bien différenciées.

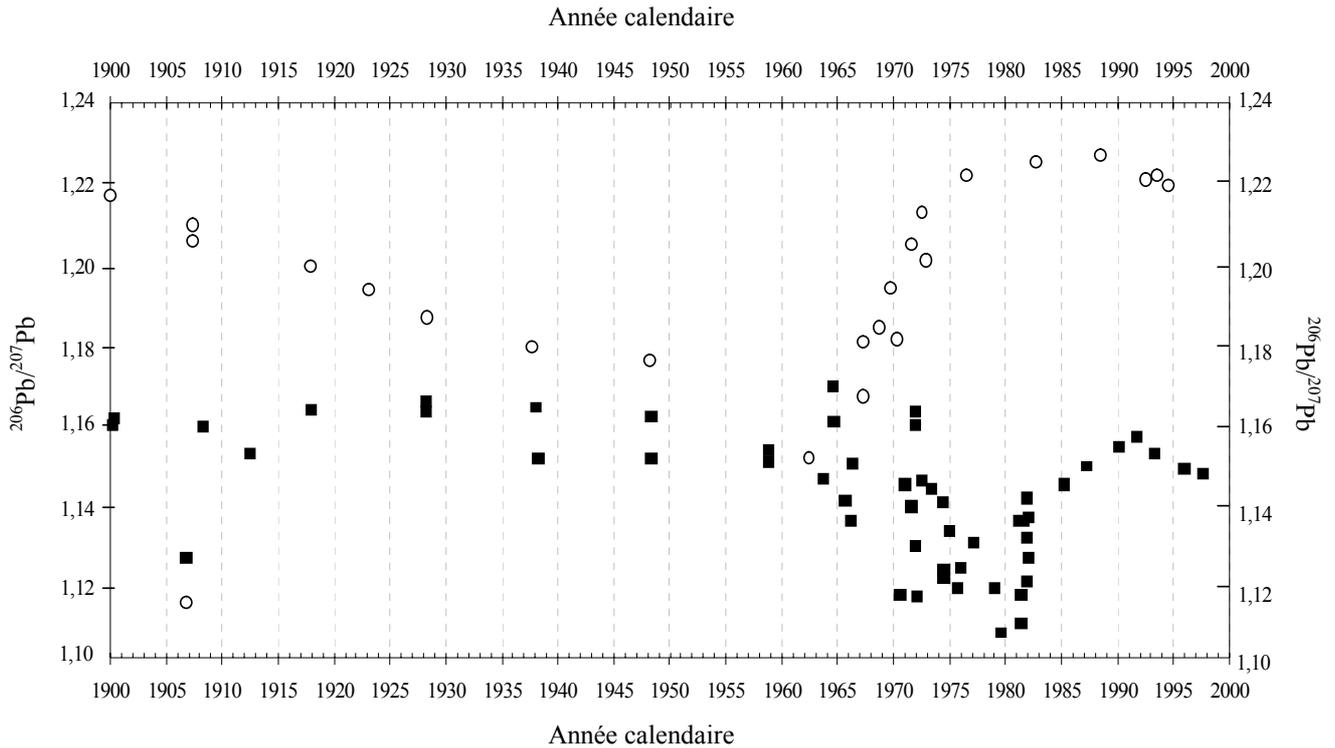


Figure 45 : Evolution au cours du 20^{ème} siècle des rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mesurés dans les retombées atmosphériques de plomb anthropique produits aux Etats-Unis (○ ; Chow et al., 1975 ; Shirahata et al., 1980 ; Ng et Patterson, 1982 ; Véron et Church, 1997 ; Alleman et al., 1999 ; Carignan et al., 2002) et en Europe (■ ; Elbaz-Poulichet et al., 1984 ; Flament, 1985 ; Hamelin et al., 1989 ; Rosman et al., 2000 ; Flament et al., 2002).

Sur l'enregistrement de l'île de Mona, les corrélations sur les périodes 1 et 2 entre le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et l'indice ONA sont nettement supérieures ($r_{1915-1929} = 0,64$ et $r_{1965-1996} = 0,58$) lorsque que l'on fait abstraction des données correspondant aux années perturbées par une forte activité cyclonique (marquées par un signal isotopique souvent très radiogénique). L'évolution transitoire des apports de plomb dans le sud de l'île de Mona est donc contrôlée par la variabilité météorologique et climatique de l'océan Atlantique Nord.

5.1.2.1. La période 1915-1929

Pendant la première moitié du 20^{ème} siècle, la majeure partie du plomb anthropique provenait des émissions américaines liées aux activités métallurgiques et industrielles (Cf. Figure 37 Chapitre 4). Sur la période 1915-1929, la source de plomb anthropique américaine est marquée sur les enregistrements coralliens des Bermudes par une signature isotopique du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ comprise entre 1,18 et 1,19 avec des concentrations croissantes avec le

temps et voisines de 20nmolPb/molCa (Shen et Boyle, 1988a ; Reuer, 2002). S'il n'existe pas de mesures des isotopes du plomb dans l'atmosphère durant cette période, les analyses effectuées sur les environnements lacustres du nord des Etats-Unis font toutefois état d'une diminution du signal isotopique avec le temps. Le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ passant de 1,20 en 1918 à 1,19 en 1928 (Figure 45 ; Chow et al., 1975 ; Shirahata et al., 1980 ; Ng et Patterson, 1982). Dans les Grandes Antilles (île de Mona) le signal en plomb que j'ai mesuré est plus faible (10nmolPb/molCa). Cette valeur est proche des teneurs mesurées dans le sud de la Floride (Shen, 1986) et sur l'île de Tortugas dans le bassin des Cariaco (Reuer, 2002). Les compositions isotopiques mesurées sur l'île de Mona oscillent entre un pôle américain voisin de 1,18-1,19 et un pôle plus radiogénique ($>1,21$). La corrélation entre l'indicateur isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mesuré sur le colonie de l'île de Mona et l'indice d'hiver de l'ONA (Hurrell, 1995b) est nettement plus significative ($r=0,64$; Figure 46b) durant cette période (1915-1929). Les signatures isotopiques les plus positives sont corrélées avec un index ONA négatif, c'est-à-dire à un affaiblissement de la ceinture de haute pression subtropicale alors que la signature américaine est davantage perçue pendant les phases positives de l'ONA. L'accélération des flux atmosphériques d'ouest durant les phases positives de l'ONA est associée : (1) à une augmentation de la vitesse des alizés, et (2) à une augmentation de la pluviosité dans les Antilles et sur la bordure ouest du bassin de la gyre subtropicale de l'Atlantique Nord (Visbeck et al., 1998, 2003).

Les émissions américaines suivent le flux des westerlies et une partie de la masse d'air contourne l'anticyclone des Açores et chemine vers l'ouest sous l'action des alizés. La masse d'air se réchauffe au dessus des eaux équatoriales et se charge progressivement en eau. Au niveau de l'ITCZ, la masse d'air atteint un haut degré de saturation en eau du fait des convections atmosphériques. Les reliefs des îles des Petites et des Grandes Antilles provoquent une ascension de la masse d'air humide et un mélange vertical de l'atmosphère. Cette ascension s'accompagne d'un refroidissement et d'une condensation importante autour des particules atmosphériques. Les précipitations sont fortes sur les sommets des Grandes et des Petites Antilles et la pluie est porteuse des émissions américaines. Le temps de transfert des masses d'air au dessus de l'océan est rapide (5 à 6 jours pour traverser d'est en ouest, Prospero et Ness, 1986). Cette distribution est donc limitée par le temps de séjour des particules de plomb dans l'atmosphère ($9,6\pm 2,0$ jours ; Francis et al., 1970) mais les connaissances sur les teneurs et le transport des éléments métalliques dans les hautes couches de l'atmosphère sont encore insuffisantes.

5.1.2.2. La période 1930-1965

Entre la fin des années 30 et le milieu des années 1960, les émissions atmosphériques anthropiques de plomb sont essentiellement générées par les parcs automobile américain puis européen. Dans les sédiments lacustres et du nord de l'océan Atlantique où l'origine du plomb est contrôlée par les retombées atmosphériques, les signatures isotopiques indiquent que les émissions américaines et européennes sont voisines de 1,16-1,18 (Figure 45). Dans les enregistrements coralliens des Bermudes, la signature isotopique des émissions américaines est confirmée (Shen et Boyle, 1988 ; Reuer, 2002) et se retrouve sur la colonie de Floride. Sur cette période il est cependant impossible de distinguer les émissions américaines de celles provenant des pays de l'Europe de l'ouest. L'établissement de la part respective de l'une ou l'autre de ces sources dans les enregistrements coralliens des Grandes Antilles (Parguera et Ile de Mona) s'avère toutefois plus difficile.

Néanmoins, il est intéressant de remarquer que sur cette période (1930-1965) l'indice ONA, globalement en phase négative, présente une anomalie positive faible entre 1944 et 1946. Cette anomalie correspond à une diminution du signal isotopique mesuré sur l'île de Mona (1,15-1,16). Sur cette courte période, l'activité automobile américaine est en pleine expansion et le minerai de l'Idaho, très peu radiogénique ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,05$) est intensément exploité. Les enregistrements coralliens des Bermudes ne présentent pas une diminution du signal isotopique entre 1944 et 1946 alors que le profil de concentration suit l'évolution du profil de la consommation d'essence plombée aux Etats-Unis. L'archipel semble plutôt marqué par les émissions industrielles que par l'émergence des émissions automobiles, alors que dans le nord des Caraïbes l'activité automobile américaine semble déjà se faire ressentir. Les différences granulométriques et chimiques entrent les deux types d'émissions (industrielle, automobile) peuvent être à l'origine d'un fractionnement particulière dans le compartiment atmosphérique et être ainsi à l'origine de cette distribution des produits émis.

Indice ONA d'hiver

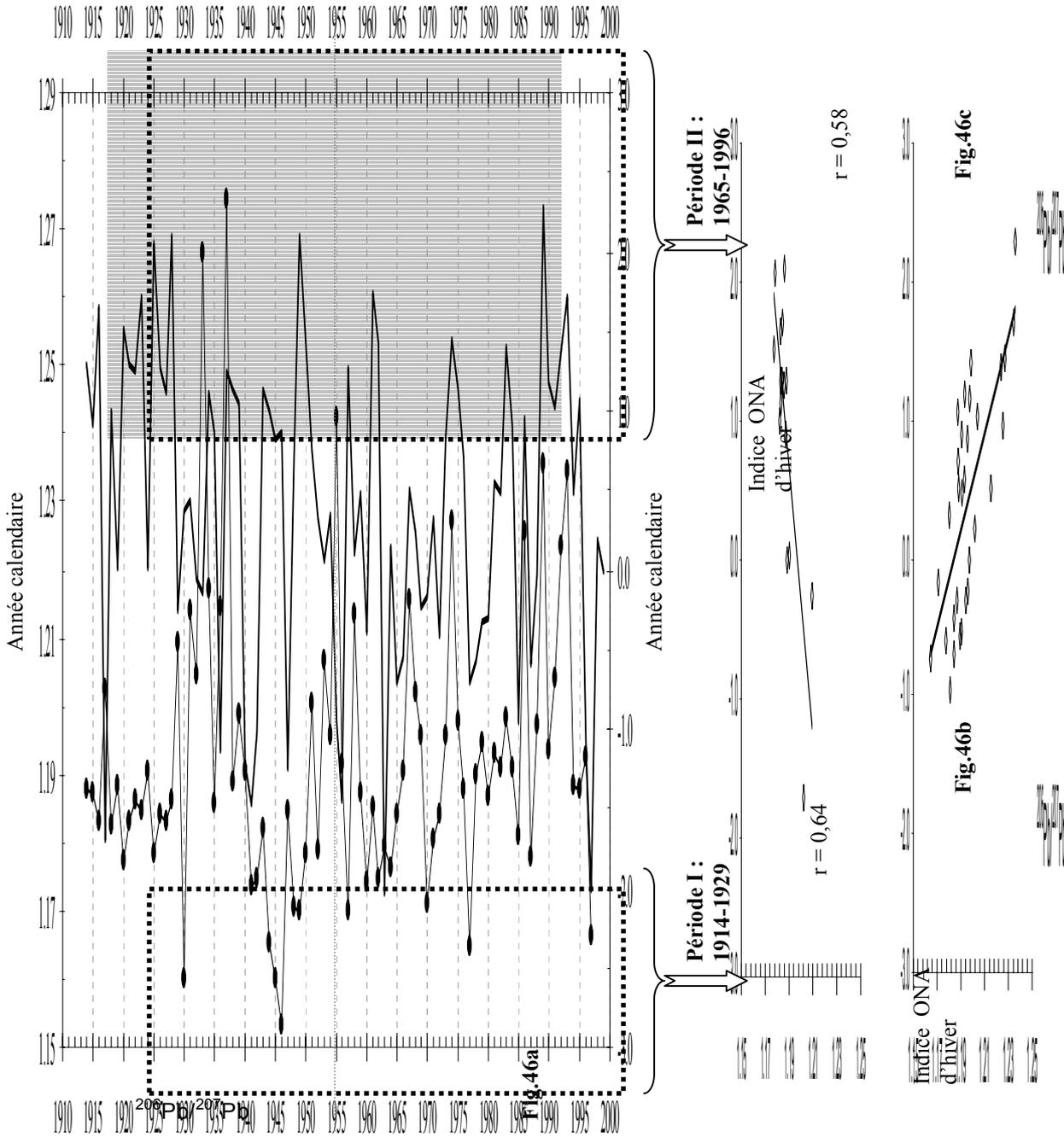


Figure 46 : Relation entre le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mesuré sur la colonie corallienne de l'île de Mona et l'indice ONA d'hiver (Hurrell, 1995b) au cours du 20^{ème} siècle (Fig.46a). Corrélations sur les périodes 1914-1929 (Fig.46b) et 1965-1996 (Fig.46c).

5.1.2.3. La période 1965-1996

A compter de 1965, le changement de gisement dans la production américaine de minerai de plomb va favoriser la distinction isotopique entre les émissions automobiles américaines et européennes. Les études réalisées sur les sédiments et sur les aérosols confirment cette distinction isotopique (Figure 45). Les coefficients de corrélation entre l'indice ONA d'hiver et les rapports isotopiques annuels $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ des colonies de Mona et de la Martinique sont respectivement de 0,45 (r) et de 0,09 (r). En faisant abstraction des années marquées par une activité cyclonique importante et/ou par des pluviosités fortes entraînant une érosion locale et une augmentation des apports locaux, la corrélation obtenue sur l'île de Mona est voisine de 0,58 (Figure 46c). Comme pour la période 1915-1930, les émissions américaines, signées ici par une signature très radiogénique ($>1,195$), sont véhiculées durant les phases positives de l'indice ONA dans la zone nord des Caraïbes. Les alizés plus faibles que d'ordinaire sont, en situation ONA inverse, porteur d'un signal isotopique faible résultant d'un mélange des émissions européennes et nord africaines (1,15-1,16). Cette distinction isotopique traduit clairement le rôle des alizés dans la distribution des émissions anthropiques dans les Caraïbes et l'océan Atlantique Subtropical. L'impact local de ces émissions est modulé par : (1) l'intensité des alizés, et (2) par la zone latitudinale balayée par les alizés. Les deux paramètres sont fonction de la position et de l'intensité du champ de pression atmosphérique des Açores et donc de l'ONA.

Plus au sud, les rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mesurés sur la colonie de la Martinique ne présentent pas de corrélation avec l'indice ONA. De plus, le signal est moins radiogénique et traduit plutôt l'impact des particules d'origines européenne et africaines. Plus proche de l'Equateur et sous l'influence permanente des alizés, les masses d'airs d'origine continentale que l'on retrouve dans cette région des Petites Antilles proviennent du sud de l'Europe et des régions centrale et occidentale de l'Afrique. Les fluctuations ONA se traduisent, dans cette zone, par une diminution des flux et ne permettent pas de déceler l'impact de la masse d'air américaine. Les aérosols collectés entre 1969 et 1985 à La Barbade confirment des apports de plomb moins radiogéniques dans l'arc des Petites Antilles que dans les Bermudes (Hamelin et al., 1989).

Le faible impact des émissions atmosphériques à la Martinique, renforce l'intérêt de l'enregistrement de l'île de Mona. En effet, l'île de Mona est à mi-distance entre les Bermudes et la Martinique et se trouve sous la double influence des émissions américaine (dominante aux Bermudes) et euro-africaine (dominante en Martinique). L'île est donc localisée dans la zone d'oscillation interannuelle des alizés et les enregistrements géochimiques obtenus répondent à la variabilité climatique et météorologique du nord et de la zone tropical de l'Atlantique (ONA et VAT).

5.1.3. Confirmation des apports atmosphériques de plomb

Les études menées sur les aérosols de l'Atlantique Nord depuis la fin des années 1960 confirment l'impact dominant des apports éoliens de plomb anthropique dans les eaux de surface de cette région (Flegal et Patterson, 1983 ; Schaule et Patterson, 1981, 1983). De plus, les stratégies de réduction des émissions automobiles, qui se sont accompagnées d'une augmentation de la qualité de l'air, ont eu pour conséquence de diminuer la proportion de plomb anthropique dans les aérosols (Spokes et al., 2001). Dans les eaux de surface de l'océan Atlantique occidental, la réduction des émissions automobiles américaines entre 1979 et 1989, s'est ainsi immédiatement traduite par une diminution de l'ordre de 30 à 40% des teneurs en plomb (Véron et al., 1993). Au centre de la Mer des Sargasses, les apports atmosphériques européens ont, depuis la réduction importante des émissions aux Etats-Unis, une incidence plus importante et représentent depuis le milieu des années 90 entre 25 et 40% des apports de plomb annuel (Véron et al., 1993, 1994 ; Huang et al., 1996 ; Hamelin et al., 1997 ; Véron et Church, 1997). Les missions de collectes réalisées à différentes latitudes de part et d'autre de l'Atlantique à partir de 1980 ont permis d'identifier trois sources continentales de plomb dans l'atmosphère et les eaux de surface de la GSAN :

- 1- la source américaine, véhiculée par les westerlies ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1,204 \pm 0,004$),
- 2- la source européenne véhiculée par les esterlies ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1,130 \pm 0,020$),
- 3- et la source continentale méditerranéenne et africaine contrôlée par les flux particuliers naturels du Sahara et du Niger ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1,158 \pm 0,0006$).

De plus, les enregistrements atmosphériques réalisés sur les différents sites depuis la fin des années 60 s'accordent pour présenter des apports atmosphériques maximaux pendant l'été 1983. Au plan climatique, cette période correspond à une situation positive dans l'océan

Atlantique Nord et doit être rapprochée, sur la période récente, de l'anomalie climatique El-Niño apparue dans le Pacifique sud Tropical (Prospero et Nees, 1986). Les fluctuations climatiques et météorologiques responsables des apports particuliers et de la distribution des particules anthropiques de plomb dans le bassin des Caraïbes ont une origine atlantique. Cependant, les interactions avec la variabilité climatique qui touche le Pacifique doivent être étudiées.

5.2. DISTRIBUTION ATMOSPHERIQUE DU PLOMB EN FONCTION DES INDICES STATISTIQUES D'OSCILLATION DU PACIFIQUE

5.2.1. Variabilité climatique et météorologique de l'océan Pacifique

Les observations météorologiques et les enregistrements géochimiques, magnétiques et minéralogiques obtenus sur des carottes sédimentaires, récifales ou coralliennes témoignent de variations interannuelles dans l'océan Pacifique. Les analyses spectrales réalisées sur les enregistrements s'accordent pour faire ressortir des oscillations à différentes périodes. Les périodes de 2 à 3 ans sont généralement caractéristiques des oscillations quasi-biennales qui touchent la stratosphère (OQB : Oscillation stratosphérique Quasi-Biennale) et la troposphère (OTB : Oscillation Troposphérique quasi-Biennale) de l'océan Pacifique équatorial (Meehl, 1987 ; Rasmusson et al., 1990). Cette périodicité est détectée dans l'indice atmosphérique d'oscillation du sud Pacifique (SOI : Southern Oscillation index). Les périodes de 6-8 ans et les fluctuations décennales (Brassington, 1997 ; Quinn et al., 1998) sont également associées à la variabilité SOI (Trenberth, 1976 ; Rasmusson et al., 1990 ; Jiang et al., 1995 ; Trenberth, 1998 ; Le Bec et al., 2000).

L'oscillation australe, caractérisée par son indice SOI traduit une différence de pression au niveau de la mer entre le centre de l'océan Pacifique tropical et l'Indonésie (Bjerknes, 1969). Lorsque la pression atmosphérique est forte dans le Pacifique central elle est faible sur la bordure indonésienne et l'indice SOI est en phase positive. Cette situation correspond généralement à un événement climatique de type La-Niña. A l'inverse, lorsque la pression atmosphérique est forte sur l'Indonésie et faible au large des côtes du Pérou et des pays d'Amérique Centrale, l'indice SOI est négatif. De part et d'autre de l'équateur, les alizés sont alors plus faibles et les eaux chaudes de surface migrent vers l'est de l'océan Pacifique et viennent bloquer les remontées d'eaux froides (Up-Welling) des côtes Péruviennes et de

Californie. L'océan Pacifique est alors en situation El-Niño. Les interactions entre les anomalies atmosphériques et océaniques ont été détaillées depuis 1963 et l'ensemble du phénomène est regroupé sous l'appellation ENSO (El-Niño Southern Oscillation). Les études géochimiques menées sur les coraux des îles du Pacifique s'inscrivent dans cette problématique et ont comme enjeux principaux : (1) la reconstruction des épisodes El-Niño/La-Niña sur les derniers siècles, et (2) la corrélation des fluctuations météorologiques et climatiques avec des perturbations environnementales majeures comme les volcans ou le développement des activités anthropiques. La figure 47 présente sur l'ensemble du 20^{ème} siècle l'évolution de l'indice SOI (Allan et al., 1991). Les fluctuations climatiques ENSO ont des répercussions sur l'ensemble de la Planète. Les connexions avec les différentes zones font encore l'objet de nombreuses discussions, mais dans le bassin subtropical nord Atlantique les anomalies météorologiques et climatiques observées au cours des événements ENSO récents commencent à être confirmées (Enfield et Mayer, 1997 ; Klein et al., 1999 ; Giannini et al., 2000 ; Sutton et al., 2000 ; Marshall et al., 2001 ; Gouirand et Moron, 2003 ; Moron et Gouirand, 2003) (Cf. 5.2.2. Impact d'ENSO sur les apports de plomb dans les Caraïbes).

Dans les moyennes latitudes du Pacifique nord, des fluctuations importantes des températures des eaux de surface et de la pression atmosphérique ont récemment été observées et ont été associées à une oscillation inter décennale du Pacifique (PDO : Pacific Inter-Decadal Oscillation ; Mantua et al., 1997 ; Zhang et al., 1997 ; Biondi et al., 2001). La PDO est définie par un facteur statistique qui correspond à l'évolution dans le temps du facteur principal de l'analyse en composantes principales de la température des eaux de surface de l'océan Pacifique nord (Mantua et al., 1997 ; Biondi et al. 2001). La figure 48 présente les cartes des anomalies de températures des eaux de surface et des flux atmosphériques lors des phases PDO positives (Figure 48a) et négatives (Figure 48b) ainsi que la courbe de variation de l'indice sur le 20^{ème} siècle (Figure 48c d'après Mantua et al., 1997). Durant le 20^{ème} siècle, les empreintes climatiques de la PDO sont plus visibles dans le secteur nord américain que les perturbations ENSO même si les situations PDO⁺ sont souvent rapprochées aux périodes El-Niño (Figure 49). Au cours du 20^{ème} siècle, plusieurs études indépendantes révèlent l'existence de deux cycles PDO complets (Latif et Barnett, 1996 ; Mantua et al., 1997 ; Minobe, 1997, 1999 ; Minobe et Mantua, 1999). Les phases négatives, dites fraîches, ont prévalu de 1890 à 1924 et de 1947 à 1976, alors que les phases chaudes (positives) dominaient de 1925 à 1946 et de 1977 au milieu des années 90 (Figure 48c).

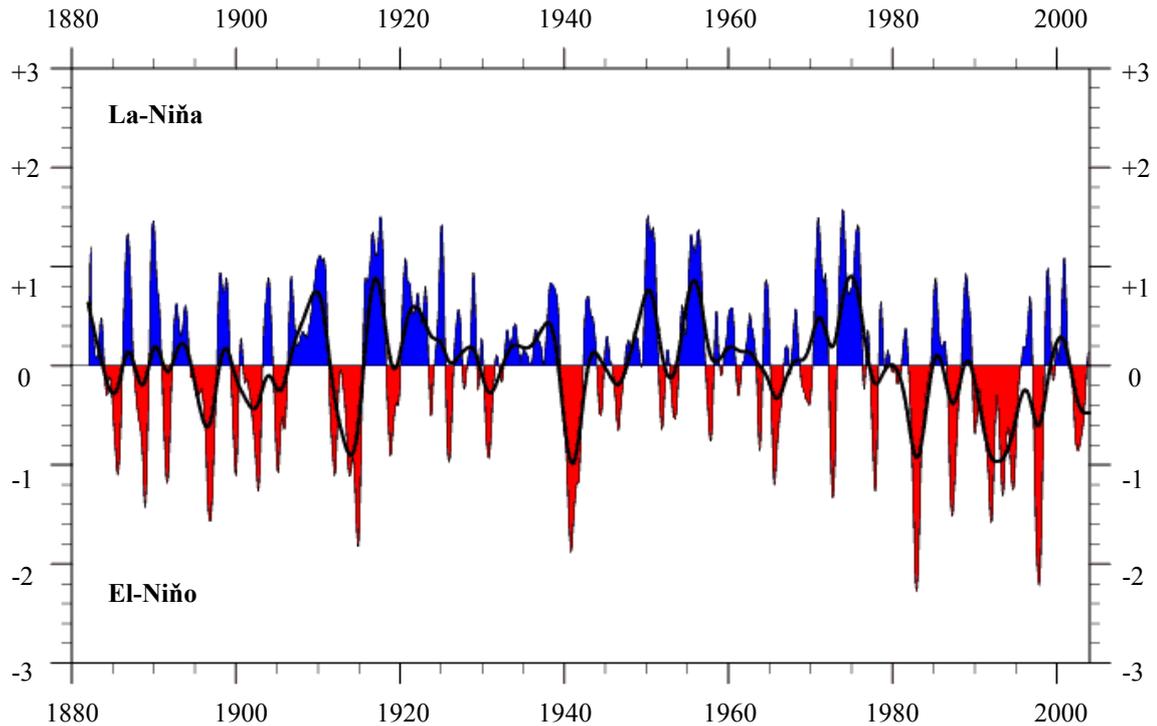


Figure 47 : Evolution de l'indice d'oscillation australe du Pacifique (SOI : Southern Oscillation Index). Les périodes pendant lesquelles l'indice moyen est supérieur à la moyenne de l'indice sur toute la durée concernée sont colorées en bleu (phase positive de la SOI) et correspondent à une situation de type La-Niña. A l'inverse les époques où l'indice moyen est inférieur à la moyenne sont colorées en rouge et correspondent à une situation du type El-Niño (phase négative de la SOI). La courbe en gras correspond à la moyenne mobile sur 2ans (Allan et al., 1991). (Source <http://www.cru.uea.ac.uk/cru/data/soi.html> ; 27/04/04).

5.2.2. Impact d'ENSO et de la PDO sur les apports d'aérosols dans les Caraïbes

Depuis les études de Hastenrath (1976), les anomalies générales des circulations atmosphériques et océaniques de l'océan Pacifique ont été associées aux fluctuations de la pluviosité dans l'océan Atlantique tropical et plus particulièrement dans la zone Caraïbe. Durant une période de réchauffement des eaux dans l'est du Pacifique (situation El-Niño), un déficit de pluie semble intervenir dans les Caraïbes. La situation est renforcée lorsque pendant l'hiver précédent, les remontées d'eaux froides sur les côtes péruviennes et californiennes ont été particulièrement fortes et ont provoqué un refroidissement de l'est de l'océan Pacifique tropical. Depuis ces premiers travaux, la connexion entre l'ENSO et l'océan Atlantique a été confirmée. Les situations ENSO sont bien corrélées avec les anomalies de températures au

nord de l'ITCZ (10-20°N) pendant le printemps ; une augmentation estivale de la SST dans le Pacifique s'accompagne d'un réchauffement dans l'Atlantique avec un déphasage de 4 à 5 mois (Enfield et Mayer, 1997). Pendant la période de novembre à avril (la saison sèche des Caraïbes) et, à un degré moindre, pendant la fin de la saison des pluies (septembre à octobre), le phénomène ENSO semble être en bonne corrélation avec la variabilité climatique des Caraïbes. L'effet d' El-Niño sur les précipitations est manifeste et se traduit par une baisse des précipitations dans les Caraïbes et une hausse des pluies dans le Golfe du Mexique (Figure 50). A l'inverse, des situations climatiques de type La-Niña dans le Pacifique provoque dans les Caraïbes une augmentation de pluviosité alors que la sécheresse se fait ressentir en Floride et sur les côtes sud des Etats-Unis (Figure 50). La variabilité des précipitations dans les Caraïbes est cependant influencée par les fluctuations de l'ONA et par la position de l'ITCZ (Stephenson et Chen, 2002). Les résultats de la modélisation de Penland et Mastrosova (1997) montrent, d'une part que les variations de la température de surface de l'eau (SST) dans l'Atlantique tropical correspondent à un forçage de type ENSO et que, d'autre part, l'ONA répond aux phénomènes El-Niño mais avec un retard de l'ordre de 4 à 5 mois. L'océan Pacifique tropical induit donc une rupture dans le système dipolaire de l'océan Atlantique.

Durant les phases négatives de l'ONA, les précipitations d'hiver sont plus importantes sur la Floride et les côtes nord des Grandes Antilles et sont en adéquation avec l'indice ENSO (Schmidt et al., sous-presse). Dans l'Atlantique subtropical, cette situation correspond à une position d'ITCZ d'hiver, c'est-à-dire proche de l'Equateur et à un affaiblissement des alizés. L'ensemble du Golfe du Mexique est sous l'influence des vents et des masses d'airs humides qui traversent d'ouest en est le Pacifique et le sud des Etats-Unis. Sur l'enregistrement de l'île de Mona, nous avons vu précédemment que les phases négatives de l'ONA étaient en phase avec une diminution du rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ liée à un impact plus net des émissions européennes et nord-africaines. Cette situation est à moduler en fonction de l'indice ENSO-PDO. En effet, lors d'un épisode El-Niño, l'île de Mona et le sud de la Floride sont davantage sous l'influence de la masse d'air Pacifique. Les émissions anthropiques mexicaines et sud-américaines sont alors acheminées vers le Golfe du Mexique et sur le nord des Iles des Grandes Antilles. En Amérique Centrale, les émissions automobiles et industrielles ont considérablement augmenté depuis la fin des années 1970 et l'impact de ce développement se retrouve dans les enregistrements coralliens des côtes caraïbes du pays (Guzman et Jimenez, 1992 ; Medina-Elizalde et al., 2002). Les mesures isotopiques réalisées en 1978 par Doe

(1970) indiquent une signature isotopique de 1,187, intermédiaire entre les signatures isotopiques des émissions américaines (1,20-1,22) et euro-africaines (1,13-1,15).

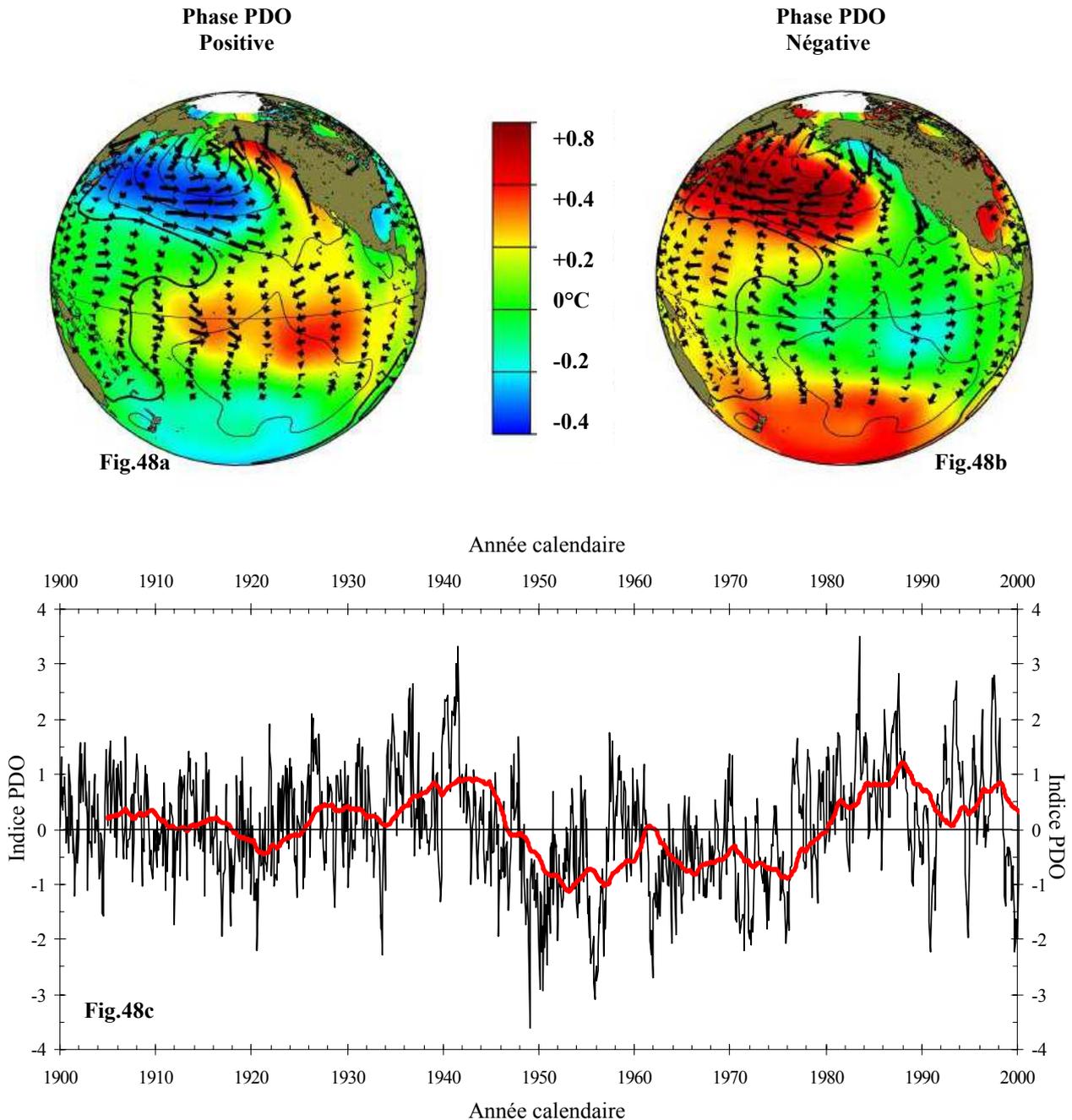


Figure 48 : Oscillation inter-décennale du Pacifique (PDO). Les cartes représentent les anomalies de SST (couleurs) et de flux aériens (flèches) au niveau de la mer lors des phases positives (Fig.48a) et négative (Fig.48b). La courbe (Fig.48c) montre l'évolution de l'indice PDO au cours du 20^{ème} siècle et la courbe en gras correspond à la moyenne mobile sur 5ans (Adaptée de Mantua et al., 1997).

(Source <http://www.atmos.washington.edu/~mantua/abst.PDO.html> ; 27/04/04).

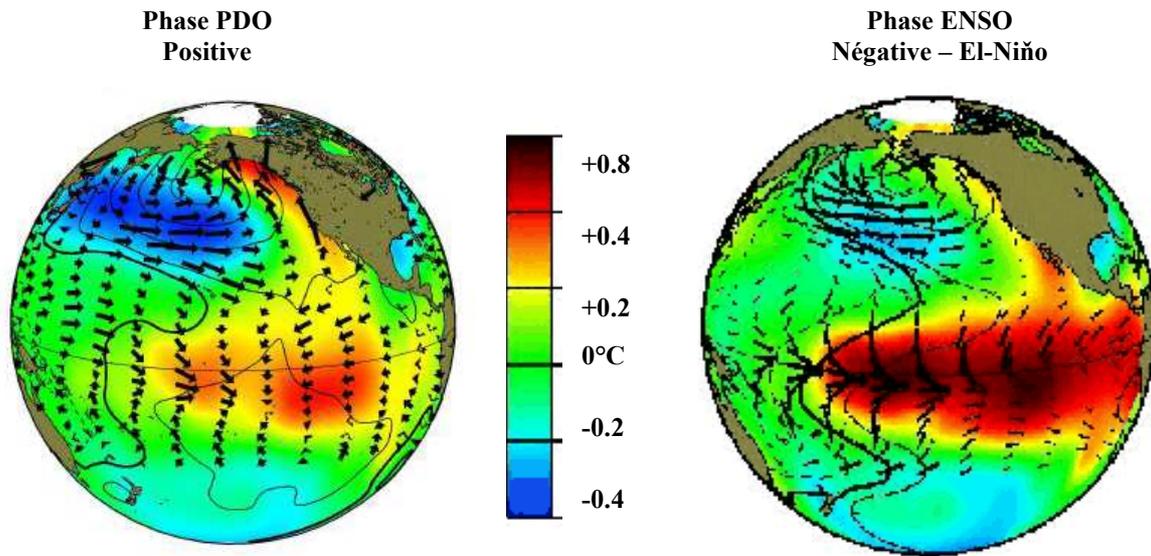


Figure 49 : Comparaison des situations climatiques de type PDO⁺ et El-Niño. Les cartes représentent dans les deux situations les anomalies de SST (couleurs) et de flux aériens (flèches) au niveau de la mer.

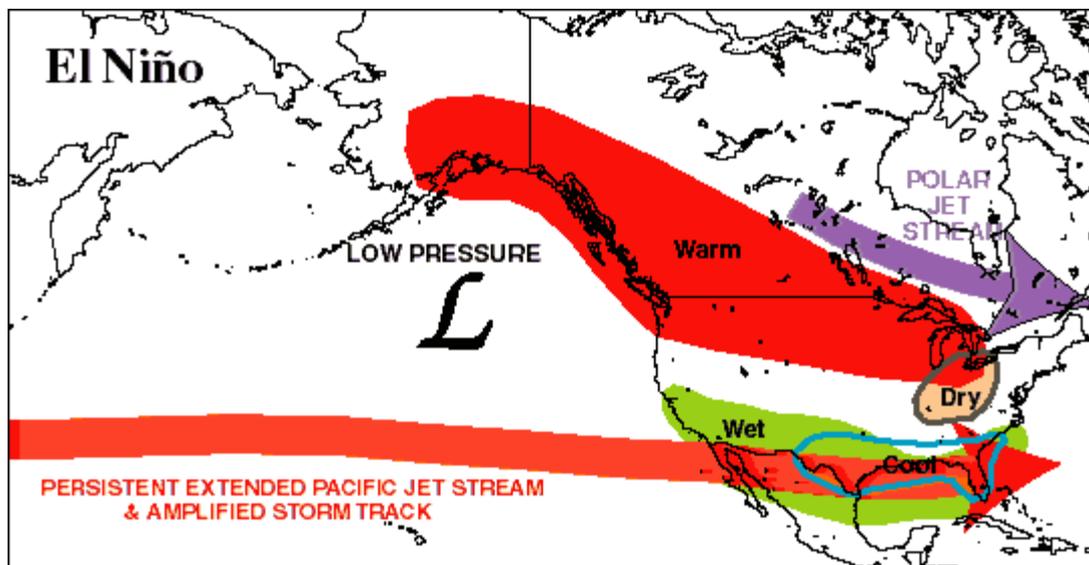


Figure 50 : Impact des épisodes El-Niño sur la circulation atmosphérique et les conditions météorologiques (pluviosité, température de l'air) sur les Etats-Unis et le Nord du bassin des Caraïbes (d'après NOAA Climate Prediction Center/NCEP/NWS).

5.3. CONCLUSIONS

Dans l'Atlantique subtropical, la **corrélation entre la charge particulaire de la masse d'air véhiculée par les alizés et l'indice ONA** a été proposée par Moulin et al. (1997) (Figure 51). **A la Barbade** (au sud de l'Arc des Petites Antilles) l'origine saharienne des aérosols est dominante sur la période 1964-1996 et la charge transportée présente une corrélation positive ($r = 0,43$) avec les variations de l'indice ONA (Moulin et al., 1997). **Une phase négative de l'indice ONA est généralement associée à une diminution de la quantité d'aérosols sahariens** alors que cette dernière augmente lors des phases positives, c'est-à-dire lors d'une intensification des alizés et d'une augmentation de la pression atmosphérique au dessus des Açores.

Au nord du bassin des Caraïbes, dans l'archipel des **Bermudes**, les mesures des teneurs en fer réalisées dans les aérosols depuis 1982 (campagnes AEROCE, WATOX ; Véron, comm. perso.) confirment l'impact des particules sahariennes mais indiquent que **l'origine africaine des aérosols est plus faible pendant les phases positives de l'ONA**.

Le sud du bassin des Caraïbes est davantage sous l'influence des aérosols transportées par les vents d'est lors des phases positives de l'ONA alors qu'un affaiblissement des westerlies dans les plus hautes latitudes (35°N, 50°N) s'accompagne, en phases ONA négatives, d'une augmentation de l'impact des apports sahariens dans la partie septentrionale du bassin (Bermudes). Les variations des apports sahariens obéissent aux mêmes règles que les émissions anthropiques de plomb. **Lors des phases négatives de l'indice ONA, les flux aériens sont réduits et la quantité de matière transportée est plus faible. Les aérosols sahariens et les émissions anthropiques sud européennes et nord africaines ont cependant un impact sur des régions situées dans le nord des Caraïbes et peuvent ainsi se retrouver jusqu'aux Bermudes. Les rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mesurés sur la colonie de l'île de Mona sont dans ce cas inférieurs à 1.19 (Figure 51) et confirment l'origine européenne et nord africaine des aérosols.** Les sources continentales de plomb identifiées dans l'atmosphère et les eaux de surface de la GSAN permettent alors de proposer une distribution des émissions anthropiques en fonction de l'indice ONA (Figure 52a et 52b).

Les variations interannuelles de l'ONA peuvent être rapprochées des variations saisonnières observées sur la bordure subtropicale est de l'océan Atlantique. En été, l'ITCZ

remonte vers le nord (10-15°N) et, de la Barbade au sud de la Floride, les apports sahariens augmentent et sont associés à une augmentation des précipitations (Chiapello et al., 1997 ; Prospero et al., 1999 ; Anderson et al., 1996). Pendant l'hiver, la position de l'ITCZ est proche de l'Equateur (5°N) et les apports sahariens sont moins importants dans le nord de la zone Caraïbe. Aux Bermudes, l'impact des aérosols africains et méditerranéens est minimal lors des phases ONA positives. Une période ONA positive agit donc comme une situation hivernale de l'ITCZ et correspond à une migration vers le sud des vents d'est et à une augmentation des apports de particules sahariennes sur les côtes nord-est des pays d'Amérique du sud (Brésil, Venezuela). **Les enregistrements mensuels des apports d'aérosols réalisés à Miami et à La Barbade entre 1989 et 1996 confirment la saisonnalité des apports atmosphériques, révèlent l'impact dominant des aérosols africain pendant l'été et démontrent que le sud du bassin des Caraïbes (Barbade) reçoit d'avantage de matériel que le nord du bassin** (Prospero et al., 1986 ; Husar et al., 1997 ; Chiapello et Moulin, 2002 ; Ginoux et al., 2004).

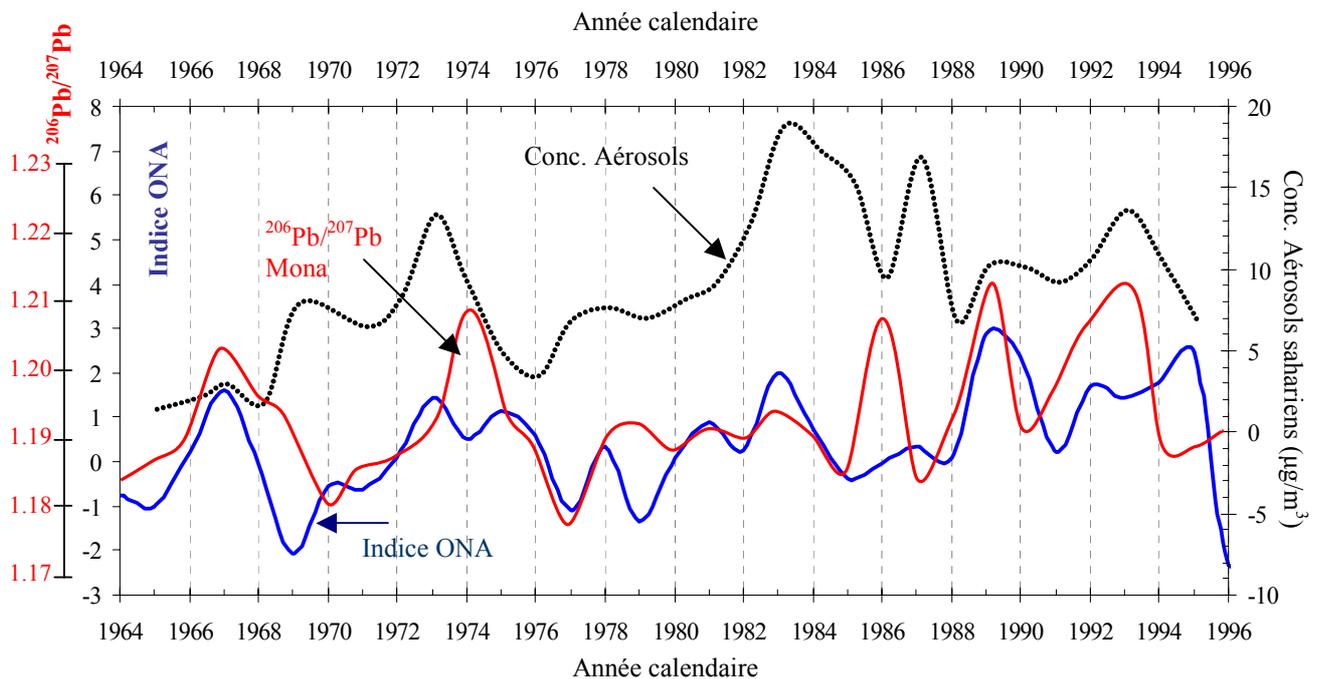


Figure 51 : Comparaison des rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mesurés sur la colonie de l'île de Mona avec l'indice ONA d'hiver et avec les concentrations de particules sahariennes récoltées à la Barbade (West Indies) entre 1965 et 1995 (Adaptée de Moulin et al., 1997).

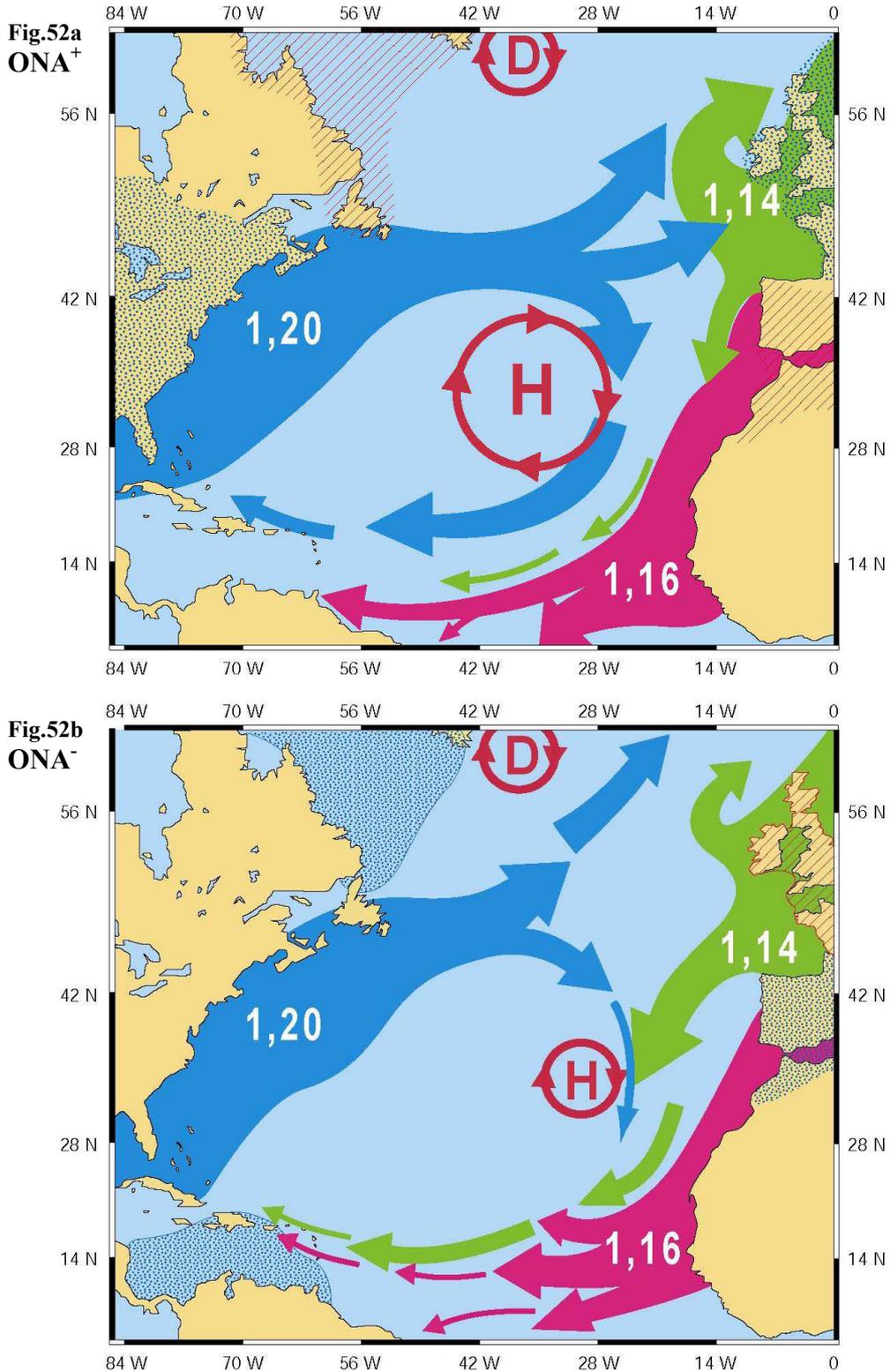


Figure 52 : Schémas atmosphériques de distribution des émissions anthropiques de plomb dans l'Atlantique Nord Subtropical, en fonction de l'Oscillation Climatique (Fig.52a en ONA⁺ et Fig.52b en ONA⁻). Les rapports isotopiques sont ceux des émissions de la période 1965-1996 et les rapports proviennent des études de Véron et al., 1993, 1994 ; Huang et al., 1996 ; Hamelin et al., 1997 ; Véron et Church, 1997.

Sur l'île de Mona et dans l'ensemble des Grandes Antilles, la période estivale est caractérisée par des températures chaudes ($>29^{\circ}\text{C}$) et des vents alizés forts ($>5\text{ms}^{-1}$) (cf. Chapitre 3 3.2.1.2. Climatologie). Les précipitations sont généralement faibles ($<100\text{mm}$ par mois) et une petite saison des pluies intervient au début de l'automne et s'accompagne d'un ralentissement des vents d'est.

L'observation par fluorescence des colonies coralliennes permet d'imager les apports de substances terrestres (acides humiques et acides fulviques) qui sont liés aux décharges des rivières, de l'érosion et donc des précipitations (Isdale et al., 1984 ; Smith et al., 1989 ; Wild et al., 2000 ; Barnes et Taylor, 2001). Sur la colonie de *Montastrea faveolata* de l'île de Mona, les profils de fluorescence réalisées sur les années comprises entre 1860 et 1990 présentent une corrélation positive avec la courbe modélisée de la pluviosité ($r = 0,53$; Nyberg, 2002). Une corrélation négative ($r = -0,67$) entre la fluorescence et la vitesse des vents d'est a été également établie (Nyberg, 2002). Les apports terrigènes régionaux augmentent avec la pluviosité et le flux particulaire transporté par les alizés relativement constant sur le reste de l'année accuse un ralentissement pendant cette petite saison des pluies. Cette distinction saisonnière importante devrait permettre dans le cadre d'études à très haute résolution (résolution mensuelle par exemple) de parfaitement caractériser l'origine et la quantité de particules apportés par l'atmosphère dans cette zone nord du bassin des Caraïbes.

La distribution spatiale des émissions atmosphériques proposée en fonction de l'indice ONA est à nuancer car elle est également reliée à la pluviométrie et aux fluctuations ENSO-PDO. **Néanmoins, l'impact des poussières sahariennes sur les coraux n'est plus à démontrer et les travaux de Shinn et al., (2000), indiquent, sur la période récente, que les périodes de forts apports correspondent généralement à des périodes de nécroses, de maladies voire de phénomènes de blanchissements intenses et que ces apports ne sont pas nécessairement associés à une augmentation de la pluviosité.** Les analyses microbiologiques réalisées sur les particules sahariennes indiquent en particulier la présence de champignons endémiques au Sahara qui provoquent des maladies sur les récifs de la zone Caraïbes (Shinn et al., 2000). Pour le plomb, l'impact des poussières sahariennes semble très limité dans les coraux car l'élément ne se trouve pas sous une forme soluble. Il n'est donc que très faiblement incorporé dans le squelette corallien. En revanche, les émissions automobiles des pays sud européens et nord africains qui cheminent d'est en ouest avec la masse d'air saharienne ont un impact en plomb plus important sur les colonies coralliennes. Le plomb des émissions anthropiques (automobiles et industrielles) est en effet plus soluble et peut

d'avantage se substituer au calcium. Les effets toxiques du plomb et des métaux lourds sur les récifs coralliens sont encore mal connus mais les épisodes récents de blanchissements observés dans la mer des Caraïbes, sont certes associés à une augmentation de la température des eaux de surface mais pourraient être accentués par des teneurs importantes en métaux lourds. De plus des épisodes récents de blanchissement ont été observés dans les zones d'Up-Welling, c'est-à-dire sous l'influence d'eau de fond froide (Montoya, 2004 dans Coral-List Digest, Vol 10, Issue 16).

Enfin, les apports atmosphériques directs associés ou non à la pluviosité du site d'étude ne sont pas l'unique source de matériel anthropique capable d'être incorporé dans le squelette des coraux. De par leur croissance dans les premiers mètres de l'océan, les coraux sont sensibles à la fois aux fluctuations du compartiment aérien et aux perturbations touchant l'eau de surface. De nombreuses études géochimiques ont été réalisées sur les coraux afin de déterminer les variations affectant les premiers mètres du compartiment océanique ; elles permettent de reconstituer les fluctuations de la température, de la salinité, de la teneur en éléments nutritifs des eaux de surface. En réalisant des études similaires sur les colonies coralliennes de Porto-Rico (île de Mona et de la Baie de La Parguera) et des Petites Antilles (Martinique et Guadeloupe) mon objectif était de caractériser des périodes d'anomalies des conditions de surface à partir des enregistrements géochimiques obtenus et de tenter de les rattacher à des fluctuations environnementales responsables d'apports de plomb océanique dans le bassin des Caraïbes.

-6-

**FLUCTUATIONS DES APPORTS
DE PLOMB EN RELATION AVEC
LA VARIABILITE OCEANIQUE DE
L'ATLANTIQUE NORD**

6. FLUCTUATIONS DES APPORTS DE PLOMB EN FONCTION DE LA VARIABILITE OCEANIQUE DE L'ATLANTIQUE NORD.

La mer des Caraïbes est sous l'influence océanique des courants de l'Atlantique Nord, de la masse d'eau du courant équatorial sud (SEC) et des apports d'eaux douces (précipitation et décharge des grands fleuves régionaux : Orénoque, Amazone et Magdalena – Cf. Chapitre 3). Les oscillations climatiques du compartiment atmosphérique de l'Atlantique Nord (ONA) influencent directement le réservoir océanique. Les oscillations climatiques de type ENSO-PDO générées dans l'océan Pacifique provoquent également des perturbations atmosphériques dans le bassin des Caraïbes (Giannini et al., 2000 ; Marshall et al., 2001 ; Stenseth et al., 2003 ; Gouirand et Moron, 2003 ; Moron et Gouirand, 2003 ; Schmidt et al., sous presse, Hurrell et Dickson, sous presse). Ces bouleversements ont des répercussions sur la circulation océanique du bassin caraïbe.

Afin de reconstituer les fluctuations océaniques, j'ai choisi de travailler sur le signal géochimique des isotopes de l'oxygène et du carbone du squelette des coraux. De nombreuses études ont en effet démontré le potentiel des analyses haute résolution du $\delta^{18}\text{O}$ et du $\delta^{13}\text{C}$ dans les reconstitutions dans le temps et dans l'espace des modifications hydrologiques d'un bassin (Boisseau et al., 1998, 1999 ; Carriquiry et al., 1988 ; Cole et al., 1990, 1993 ; Dunbar et al., 1994 ; Quinn et al., 1998 ; Evans et al., 2000 ; Felis et al., 2000 ; Linsley et al., 1994, 1999, 2000a ; 2000b).

Les mesures réalisées sur les colonies coralliennes des Caraïbes ont été calibrées avec les données océanographiques instrumentales (Température des eaux de surface : SST et salinité des eaux de surface : SSS) disponibles sur les sites. L'objectif de cette calibration est de proposer, sur les périodes de temps couvertes par les études géochimiques du plomb et de ses isotopes, une reconstruction qualitative de la variabilité de la température et de la salinité des eaux de surface. Il ne s'agit pas d'une reconstitution quantitative des paramètres physico-

chimiques des masses d'eau de surface dans le temps mais plutôt d'une recherche des anomalies de ces paramètres.

Les variations des compositions isotopiques des colonies étudiées (îles de Mona, de la Martinique et de la Guadeloupe) ont également été comparées à d'autres enregistrements géochimiques disponibles dans la zone, afin de reconstituer les fluctuations océaniques à l'échelle de la gyre subtropicale de l'Atlantique Nord (GSAN).

Pour conclure, les perturbations océaniques seront mises en relation avec les fluctuations des apports et des distributions du plomb dans la région subtropicale de l'Atlantique nord. Ces variations seront également reliées aux modifications physiologiques observées sur les coraux. Les épisodes de blanchissements et les périodes de nécrose des récifs coralliens semblent en effet liés à une augmentation anormale de la température des eaux de surface (Williams et al., 1989 ; Goreau, 1990) mais pourraient être accélérés par des apports particuliers. Ces perturbations font l'objet d'une nouvelle voie de recherche et les premiers résultats sont consignés à la fin de ce chapitre.

6.1. CALIBRATION ET SIGNIFICATION DU $\delta^{18}\text{O}$ MESURE SUR LES COLONIES CORALIENNES DE L'ÎLE DE MONA ET DES PETITES ANTILLES (MARTINIQUE-GUADELOUPE)

6.1.1. Etablissement des chronologies

Les chronologies des colonies de l'île de Mona et des Petites Antilles ont été initialement établies à partir de la méthode sclérochronologique définie par Knutson et al. (1972). Si l'on veut retracer les cycles annuels des conditions environnementales du biotope corallien, cette méthode présente de nombreuses restrictions et l'approche géochimique est souvent conseillée (Patzold, 1984 ; McConnaughey, 1989a, 1989b ; Winter et al., 1991 ; Evans et al., 1999).

La variabilité saisonnière obtenue sur les enregistrements de la composition isotopique de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) a été utilisée pour établir la chronologie géochimique des carottes. Les valeurs les plus négatives du $\delta^{18}\text{O}$ ont été attribuées aux 1^{ers} septembre de chaque année. Les mesures instrumentales réalisées entre 1994 et 2001 au sud de Porto-Rico (Corredor et al.,

2001) et les données Météo-France obtenues à partir des houlographes disposés autour des îles de la Martinique et de la Guadeloupe (Pourret, comm. perso) indiquent, en effet, que la température de l'eau est maximale à la fin de l'été (29°C en moyenne). Inversement, les valeurs les plus positives du $\delta^{18}\text{O}$ ont été attribuées à la période annuelle la plus froide (février-mars ; 26,2°C en moyenne).

Les signaux géochimiques ont été interpolés de manière linéaire à l'aide du logiciel *AnalySeries* (Paillard et al., 1996 ; <http://www.ngdc.noaa.gov/paleo/soflib.html>). Entre les deux points annuels fixés, les points intermédiaires ont été ajustés en fonction du pas d'échantillonnage de façon à obtenir une résolution bimestrielle (6 points par an). La chronologie géochimique obtenue est bien corrélée avec le développement annuel des sclérobandes. L'erreur de datation à la base des colonies est inférieure à l'année. Les périodes géochimiques couvertes sur les trois colonies sont :

- 1- 1968-1998 pour la colonie de l'île de Mona (Mo),
- 2- 1927-2002 pour la colonie de la Martinique (M1),
- 3- et 1966-2002 pour la colonie de la Guadeloupe (G2).

6.1.2. Île de Mona

6.1.2.1. Calibration du signal $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$

La calibration du signal $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$ a été réalisée sur la période 1994-1998 par comparaison avec les données SST mesurées par une sonde CTD à 70km au sud de l'île. Les mesures ont été réalisées avec une périodicité mensuelle de la surface jusqu'à la profondeur de 500m. Les valeurs de température et de salinité de la couche d'eau de surface (comprise entre 0 et 10m de profondeur) ont été extraites de chacun des profils. Les courbes d'évolution de la température et de la salinité sont présentées dans le Chapitre 3 (Figures 20 et 22). Les valeurs mensuelles de ces deux paramètres, ont été regroupées puis moyennées pour obtenir une résolution sur l'année similaire aux données géochimiques. Les mois de fév-mars ; avril-mai ; juin-juillet ; août-sept. ; oct.-nov. et déc-janv. ont été groupés.

Sur la période 1994-1998, la corrélation entre les SST instrumentales et les valeurs du $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$ est de 0,61 (r). L'équation reliant les analyses $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$ et les SST instrumentales est la suivante (Figure 53) :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}} = (-0,09 \times \text{SST}) - 1,46 \quad (r=0,61) \quad (15)$$

le $\delta^{18}\text{O}$ de l'aragonite du corail étant exprimé en PDB et la température en °C.

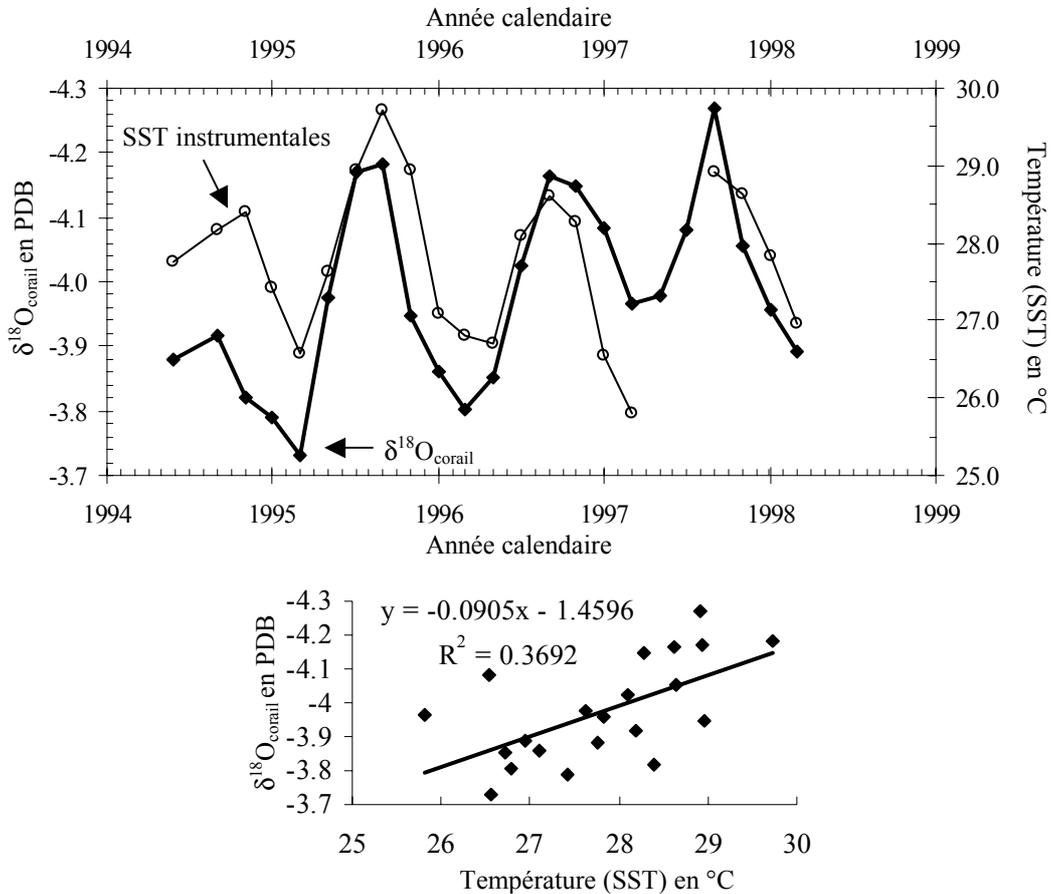


Figure 53 : Corrélation, sur la période 1994-1998, entre les SST instrumentales mesurées à 70km au sud de Porto-Rico (trait fin o) et les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ mesurées sur le squelette corallien de la colonie de *Montastrea faveolata* forée sur l'île de Mona en mai 1998 (trait épais ■).

La pente de l'équation 15 est de 0,09 et est inférieure à celle définie par Epstein et al. (1953) et confirmée par McConnaughey (1989). En effet, ces auteurs ont démontré qu'une augmentation de la température des eaux de surface de 1°C engendre une diminution des valeurs saisonnières du $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$ de l'ordre de 0,18 à 0,22‰. Cette pente est définie en supposant constante la composition isotopique de l'eau de mer ($\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$).

La reconstitution quantitative de la température des eaux de surface à partir du $\delta^{18}\text{O}$ mesuré sur la colonie de l'île de Mona et de la droite de corrélation est donc entachée d'une erreur qui est essentiellement fonction de la variabilité du $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ du sud de cette île.

La calibration effectuée sur l'enregistrement de cette même île est comparable aux calibrations réalisées sur d'autres colonies coralliennes de Porto-Rico, et en particulier de la Baie de La Parguera (Winter et al., 1991 ; Watanabe et al., 2001). Dans les deux cas, les mesures instrumentales provenaient de la station météorologique de La Parguera et couvraient respectivement les périodes 1964-1982 (Winter et al., 1991) et 1987-1993 (Watanabe et al., 2001).

Les mesures géochimiques du rapport Mg/Ca réalisées sur une colonie de *Montastrea faveolata* de la baie ont également permis de reconstruire les SST (Watanabe et al., 2001). L'amplitude thermique de 4°C est confirmée et a conduit l'auteur à utiliser le paléothermomètre Mg/Ca selon les recommandations de Mitsuguchi et al. (1996), Sinclair et al. (1998) et Fallon et al. (1999). Le rapport Mg/Ca n'est pas une fonction directe de la salinité et de la composition isotopique de l'eau de mer. Les variations du rapport sont directement reliées aux fluctuations de la température des eaux de surface (Mitsuguchi et al., 1996 ; Watanabe et al., 2001). Les outils mathématiques ont donc permis de dissocier les différents signaux (SST, SSS, $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$) et de retracer les fluctuations de chacun de ces paramètres (Ren et al., 2003). Nous ne disposons pas des analyses ICP-MS hautes résolutions du rapport Mg/Ca ou du rapport Sr/Ca sur la colonie de l'île de Mona. Il apparaît donc difficile de quantifier l'impact des différentes fluctuations (SST, SSS, $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$). L'obtention de ces signaux géochimiques va très certainement faire l'objet de futures investigations.

Néanmoins, les variations interannuelles du signal $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$ font apparaître des périodes d'anomalies. Ces anomalies isotopiques résultent de perturbations environnementales et peuvent traduire :

- 1- une variation de la température des eaux de surface,
- 2- une fluctuation de la composition isotopique de l'eau de mer ($\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$),
- 3- une perturbation biologique.

Les variations de la température des eaux de surface sont les conséquences : (1) d'une variation de la quantité d'énergie solaire reçue et/ou (2) d'une arrivée d'eau de température différente. Les fluctuations du $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau-de-mer}}$, sont fonction : (1) du bilan évaporation - précipitation ; (2) de la signature isotopique des précipitations ; (3) des mélanges océaniques ; (4) des perturbations biologiques. Le rôle des perturbations biologiques sur les variations isotopiques apparaît certainement comme la plus grande inconnue du système (Cf. Paragraphe 6.2. Présence de stries colorées).

6.1.2.2. Reconstitution des variations du signal $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$ sur la période 1968-1998

Entre 1968 et 1998, le signal $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$ fluctue entre -3,303‰ (février/mars 1993) et -4,316‰ (août/septembre 1976). Le profil général d'évolution bimestrielle est présenté sur la figure 54 et la composition isotopique de l'oxygène est exprimée suivant la norme internationale en PDB. Le tracé fait ressortir la périodicité saisonnière et sur le plan interannuel plusieurs fréquences peuvent être envisagées. Bien que la série de mesures du $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$ soit trop courte pour réaliser des tests statistiques suffisamment probants deux périodicités apparaissent, l'une voisine de 5 ans et l'autre décennale (Figure 54).

En utilisant la calibration établie sur la période 1994-1998, la courbe bimestrielle des variations de la température des eaux de surface de la zone peut-être proposée (Figure 54). Sur la période 1968-1998, cette reconstruction indique une température moyenne des eaux de surface de 27,3°C avec des écarts de températures compris entre 25,0 et 29,2°C. En réalisant la moyenne bimestrielle sur les trente ans, on obtient une variation de température moyenne sur l'année inférieure à 1,5°C. Le calcul confirme que les eaux sont les plus chaudes en août septembre, c'est-à-dire en fin d'été boréal, et sont les plus froides à la fin de la période hivernale (février mars). La corrélation n'est cependant pas parfaite et les valeurs extrêmes du signal isotopique ne sont pas toujours induites par la température des eaux de surface.

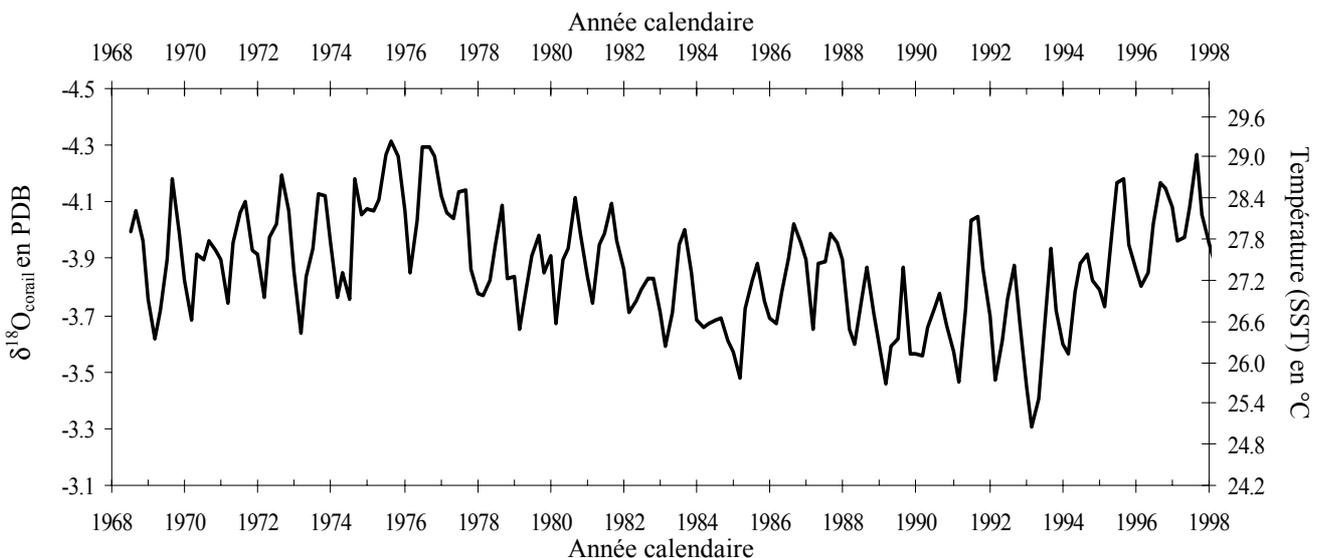


Figure 54 : Enregistrement, sur la période 1968-1998, du $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$ de la colonie de l'île de Mona et variations des SST déduites des fluctuations du signal isotopique.

Afin de faire ressortir du profil, les périodes pendant lesquelles les fluctuations du $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$ sont les plus marquées, j'ai choisi de travailler sur les données corrigées des moyennes bimestrielles. Cette méthode de correction du signal est fréquemment utilisée par les océanographes physiciens et les météorologues (Delcroix et al., 1991, Delcroix, 1998). Elle permet, en effet, de faire apparaître sur des enregistrements instrumentaux les périodes pendant lesquelles la variabilité a été la plus forte par rapport à la valeur moyenne. Dans le cas des analyses du $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$, j'ai, dans un premier temps, calculé sur la période 1968-1998, les compositions isotopiques moyennes de chacune des six périodes de l'année (fév-mars ; avril-mai ; juin-juillet ; août-sept. ; oct.-nov. ; déc-janv). Dans un second temps, les moyennes ont été soustraites aux données du $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$ bimestrielles obtenues à la suite de la calibration. **Les périodes marquées par une anomalie négative correspondent à des valeurs plus négatives que la valeur moyenne. Inversement, les anomalies positives résultent d'un rapport isotopique plus grand que le rapport $\delta^{18}\text{O}$ moyen.** D'un point de vue environnemental les deux situations correspondent :

➤ Situation 1 : Anomalie négative du $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$:

Ce cas traduit une valeur du $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$ de la période x, plus négative que la valeur moyenne de la période sur les trente années de mesure. Une diminution du rapport isotopique de l'oxygène correspond : (1) à une hausse des température des eaux de surface, (2) à une baisse du $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$, (3) à une perturbation physiologique.

➤ Situation n°2 : Anomalie positive du $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$:

Inversement, ce cas traduit une valeur du $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$ de la période x, plus grande que la valeur moyenne de la période sur les trente années de mesure. Une augmentation du rapport isotopique de l'oxygène correspond, (1) à une baisse des températures des eaux de surface, (2) à une augmentation du $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$, (3) à une perturbation physiologique.

La courbe des anomalies du $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$ obtenue sur la colonie de l'île de Mona présente une amplitude de 0,8‰ (entre 0,4‰ et -0,4‰ ; Figure 55). Sur la période 1968-1998, les anomalies positives sont essentiellement mesurées entre 1982 et 1995. Le début et la fin du profil sont marqués par des anomalies négatives du signal isotopique (1968-1978 ; 1996-1998). Afin de rechercher l'origine de ces anomalies isotopiques, la variabilité thermique des eaux de surface et les fluctuations du $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ vont être étudiées séparément.

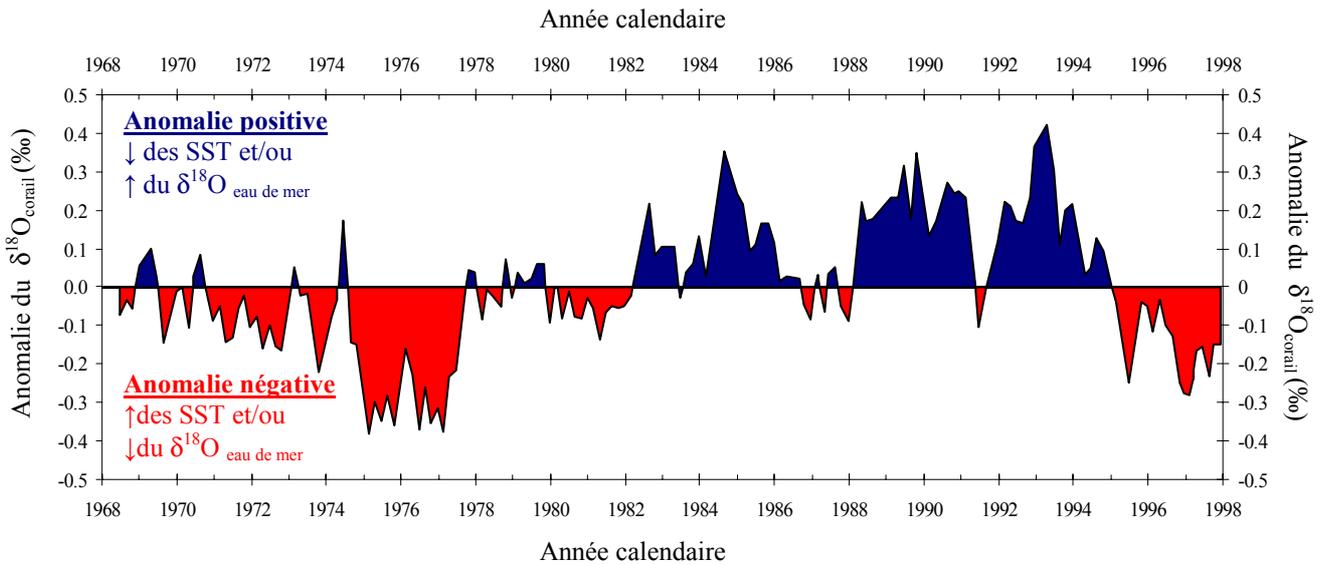


Figure 55 : Variations de l'anomalie du signal $\delta^{18}\text{O}$ mesurée sur la colonie corallienne (*Montastrea faveolata*) de l'île de Mona sur la période 1968-1998.

6.1.2.3. Variabilité thermique interannuelle des eaux de surfaces

En se plaçant dans cette première situation, je suppose que la composition isotopique de l'eau de mer est constante, et que les perturbations biologiques et physiologiques sont nulles. Nous nous plaçons dans les mêmes conditions que celles définies par Epstein (1953). En utilisant la relation entre la température et la composition isotopique des coraux, l'anomalie isotopique de 0,4‰ obtenue sur l'enregistrement de l'île de Mona correspond à une anomalie thermique inférieure à 2°C. Cela signifie que sur la période 1968-1998, la température des eaux de surface a pu varier de 2°C sur une même période de l'année. En effectuant un test de fréquence sur les périodes les plus marquées par les anomalies, on obtient :

- 1- sur les six périodes de l'année une constance des fréquences d'anomalies négatives,
- 2- pour les anomalies positives un déséquilibre, en faveur des périodes hivernales de la fin et du début d'année (oct.-nov ; déc.-janv ; fév.-mars).

Les fluctuations interannuelles des SST se font davantage ressentir pendant les périodes hivernales. Elles correspondent à un refroidissement pouvant atteindre 2°C, par rapport à la température d'hiver moyenne calculée entre 1968 et 1998. Les hivers les plus marqués par cette tendance (anomalie > à 0,15‰), sont ceux des années 1974, 1984-1985 et 1988-1991.

Les mesures de températures réalisées sur l'île de Magüeyes entre 1957 et 1992 révèlent la présence dans le sud de l'île de Porto-Rico d'une masse d'eau froide avec des températures inférieures à 26°C lors des mois d'hiver de 1967-1968, 1971-1972, 1974-1976, 1984-1986 puis 1988-1991 (Cf. Figure 20, Chapitre 3 p88.). Les anomalies du signal $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$ suivent les anomalies thermiques d'autant que le signal isotopique des hivers 1968-1969, 1971 montrent également une légère anomalie positive (Figure 55).

D'autres mesures isotopiques ont été réalisées sur des colonies coralliennes de l'île de Porto-Rico (Winter et al., 1991 ; Watanabe et al., 2001 ; Pfeiffer, comm. perso.). Les carottes proviennent : (1) de la côte ouest de l'île dans le Passage de Mona (Pfeiffer, comm. perso.) et (2) de la baie de la Parguera (Winter et al., 1991 ; Watanabe et al., 2001). Les enregistrements révèlent des variations inter-annuelles en relation avec des changements de température et confirment la présence d'une eau de surface plus froide que d'ordinaire au sud et à l'ouest de Porto-Rico lors des périodes 1984-85 et 1988-91 (Figure 56). Les profils s'accordent également sur la valeur très négative du $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$ lors de l'année 1992. A l'inverse, les différents enregistrements ne sont pas en phase avec l'anomalie négative de 1975-1977. Sur la côte ouest de l'île de Porto-Rico, le rapport $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$ présente une valeur minimale entre 1973 et 1974 et les données de températures instrumentales ne montrent pas un réchauffement anormal des eaux de surface. Les hivers de cette période sont, au contraire, marqués par des températures faibles (<26°C). Cette dissemblance confirme que le signal isotopique $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$ n'est pas uniquement contraint par les fluctuations de la température des eaux de surface.

6.1.2.4. Variabilité du $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$

Dans les régions tropicales, le $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ est contrôlé : (1) par l'intensité de l'évaporation, (2) par la signature isotopique et le cumul des précipitations et (3) par la signature et le mélange des masses d'eaux océaniques. Pour le climat actuel, le $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ peut être estimé à partir des modèles de circulations atmosphériques (Ostlund, 1987 ; Juillet-Leclerc et al., 1997 ; Schmidt, 1998 ; Delaygue et al., 2000). Lors de l'évaporation, les isotopes légers passent préférentiellement dans la vapeur d'eau et l'eau de mer s'enrichit en isotope lourd (^{18}O), le rapport isotopique $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ augmente ainsi que le $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$. Les signaux isotopiques de l'eau de mer et du corail diminuent dans la situation inverse, c'est-à-dire lors de fortes précipitations.

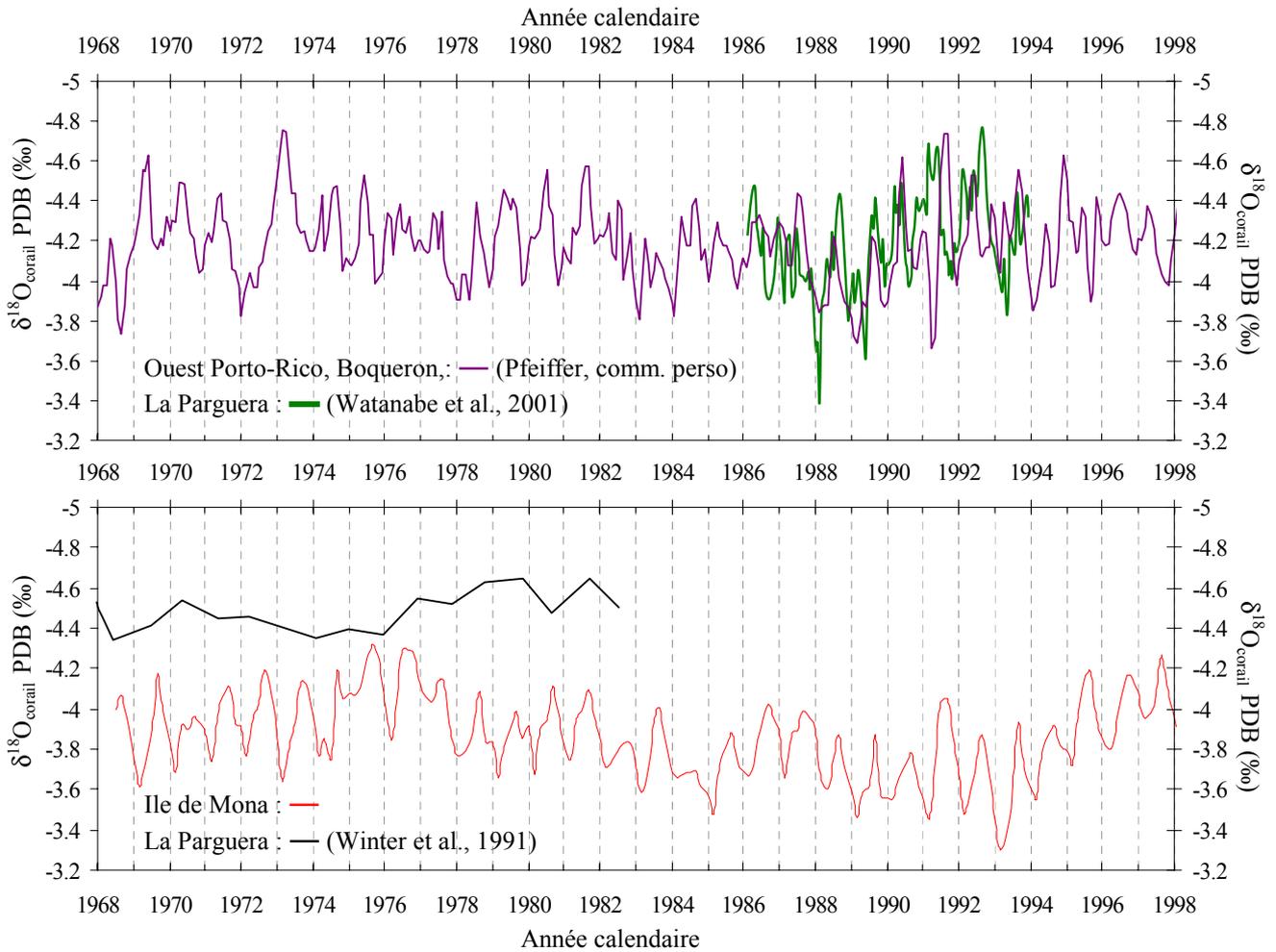


Figure 56 : Comparaison des fluctuations du signal $\delta^{18}\text{O}$ mesuré sur différents enregistrements coralliens localisés sur le pourtour de l'île de Porto-Rico (— : Pfeiffer, comm. perso. ; — : Winter et al., 1991 ; — : Watanabe et al., 2001 et Ile de Mona —).

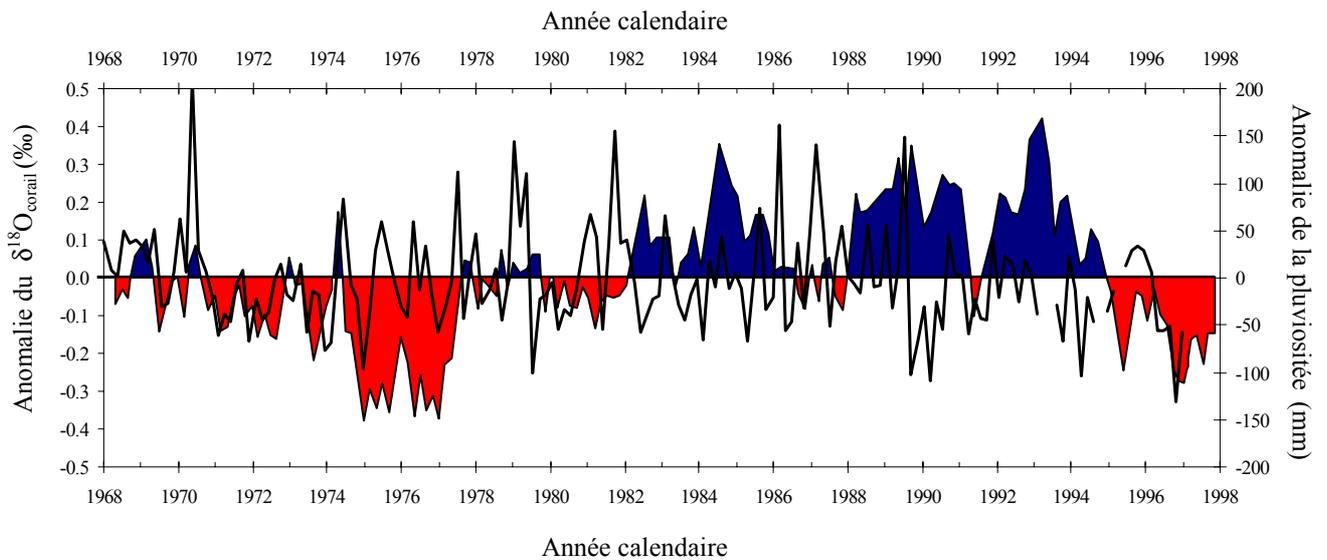


Figure 57 : Comparaison, sur la période 1968-1998, à la résolution bimestrielle des anomalies du signal $\delta^{18}\text{O}$ mesuré sur la colonie de l'île de Mona avec la courbe modélisée des anomalies de précipitation (—).

Dans les Grandes Antilles, les travaux de Watanabe et al. (2001), réalisée sur une colonie de la baie de La Parguera indiquent que le $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ est corrélé aux variations de salinité SSS ($r = 0,93$). Les périodes de faible salinité ($<35\text{psu}$) s'accompagnent d'une valeur très basse du $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ ($<0,25\text{‰}_{\text{SMOW}}$) et sont associées à une augmentation des précipitations dans la baie ($r = 0,86$) (Watanabe et al., 2001). Les anomalies négatives révélées sur l'enregistrement de l'île de Mona pourraient ainsi résulter d'une augmentation importante de la pluviosité.

En suivant la même démarche que celle que j'ai suivie pour obtenir la courbe des anomalies du $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$, j'ai retracé, à partir des données de pluviosité modélisée (Cf. Chapitre 3 : source UEA CRU Global Precipitation dataset) les anomalies à la résolution de 6 points par an. La corrélation entre l'anomalie du $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$ et l'anomalie des précipitations est de 0,13 (r), les valeurs des deux anomalies ne sont donc pas directement liées. **Néanmoins, de 1968 à la fin des années 70, et depuis le milieu des années 90, les anomalies isotopiques répondent bien aux fluctuations des précipitations. Sur la période intermédiaire, le signal isotopique est généralement plus positif mais ne correspond pas systématiquement à une baisse de la pluviosité (Figure 57).**

Entre 1975 et 1978, la courbe d'anomalie du $\delta^{18}\text{O}_{\text{coraux}}$ est en phase très négative ($-0,3$ à $-0,4\text{‰}$) et ne répond pas à une augmentation importante de la pluviosité. La période est marquée par une baisse importante des températures hivernales ($<26^{\circ}\text{C}$, Cf. Figure 20 p. 90) des eaux de surface qui devrait très logiquement se traduire par une anomalie positive du signal isotopique corallien mais qui au contraire correspond à une anomalie très négative du signal isotopique de l'eau de mer. Watanabe et al., (2001) ont démontré que les périodes où la composition isotopique de l'eau de mer du sud de Porto-Rico est très faible correspondent à des apports de crues de l'Orénoque et du Mississipi. Les deux bassins versants sont soumis à un climat de type tropical humide et les variations saisonnières du $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau rivière}}$ doivent être similaires aux fluctuations de l'Amazone (-4 and -9‰ , Mook, 1982). Les valeurs exactes du rapport isotopique des deux rivières ne sont pas actuellement établies. Les mesures font partie d'un programme de recherche déposé récemment auprès de la CEE (Communauté Economique Européenne ; Programme EUROCLIMATE Projet ORINOCO à l'initiative de D. Kroon, G. Davies et J. Zinke VU Amsterdam; W.C. Dullo et M. Pfeiffer, GEOMAR; G. Camoin, A. Véron, G. Delaygue et F. Desenfant, CEREGE).

Les mesures de décharges réalisées sur l'Orénoque entre 1925 et 1990 au niveau du delta sont fonction du débit du fleuve et présentent une valeur annuelle moyenne de 980.000hm^3 . Le matériel est principalement apporté par les crues qui interviennent entre juillet et novembre. Sur la période 1968-1998 (Figure 58), les périodes 1968-1973, 1979-1983 et 1986-1987 sont marquées par des décharges supérieures à $1.100.000\text{hm}^3$. Le pic de l'année 1976 ($>1.150.000\text{hm}^3$) a été mesuré après trois années de déficit de pluviosité et la crue est intervenue après presque 30ans (1957) de débit faible. Ces périodes de fortes décharges, correspondent à une augmentation du débit de l'Orénoque et sont à rapprocher des anomalies négatives du $\delta^{18}\text{O}_{\text{coraux}}$ (Figure 58).

Les fluctuations des pluies des régions boréales de l'Amérique du Sud provoquent des décharges d'eaux douces dans le sud-est du bassin des Caraïbes (Muller-Karger et al., 1989 ; Del Castillo et al., 1999 ; Corredor et al., 2004). Les panaches de crues suivent la circulation océanique et des lentilles d'eaux douces viennent en surface lécher les côtes sud des Iles de Porto-Rico. Cette arrivée d'eau douce perturbe le signal isotopique local des eaux. Les coraux enregistrent cette perturbation, le signal isotopique de l'oxygène étant plus négatif.

La variabilité interannuelle des précipitations dans le sud du bassin des Caraïbes est, au même titre que les fluctuations thermiques des eaux de surface, fonction de la position de la ceinture des hautes pressions tropicales. Les changements observés sont donc également liés à la variabilité climatique de l'ensemble de la région subtropicale.

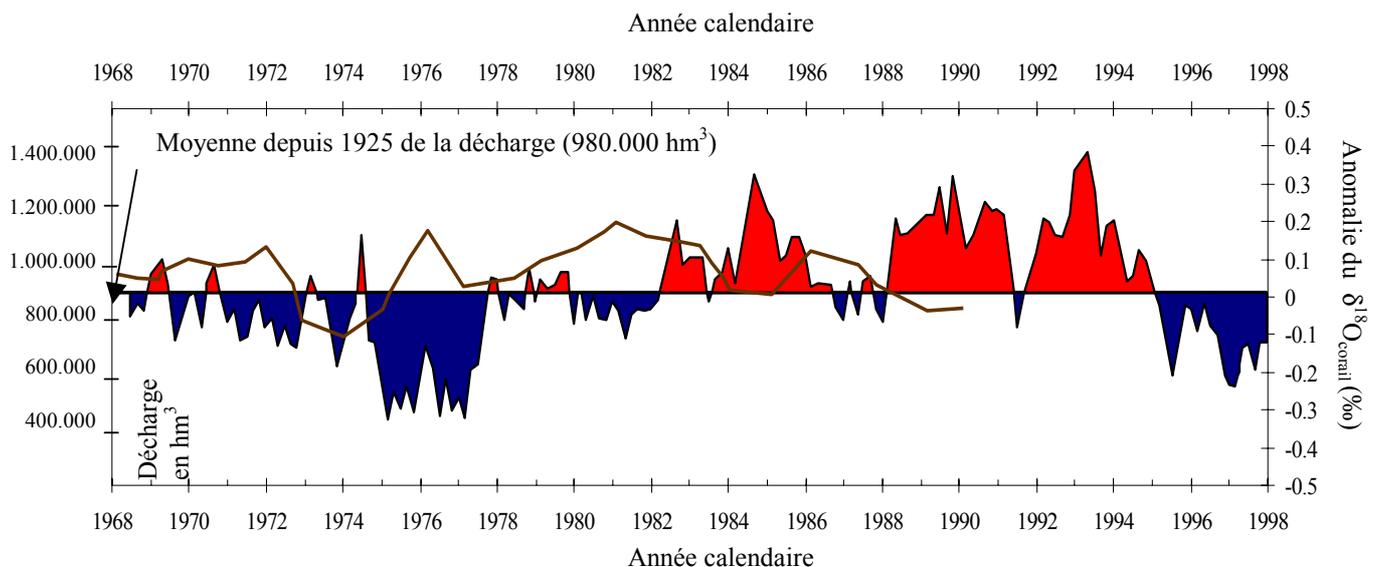


Figure 58 : Comparaison de l'historique des «décharges» (—) avec les anomalies du signal $\delta^{18}\text{O}$ mesuré sur la colonie de l'île de Mona sur la période 1968-1998.

6.1.2.5. Variabilité climatique et anomalies du $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$

La courbe d'anomalie du $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$ de l'île de Mona présente à l'échelle pluriannuelle une fluctuation que l'on peut rapprocher de l'oscillation Nord Atlantique (ONA) (Figure 59). En supprimant, sur la courbe d'anomalie du signal $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$, la variabilité saisonnière à l'aide d'un filtre sur 12 périodes (type moyenne glissante), trois périodes apparaissent :

- 1- **1969 - 1980.** Sur la période, le signal filtré de l'anomalie isotopique est négatif alors que l'indice ONA montre une fluctuation faible et généralement positive ;
- 2- **1981 - 1994.** Les deux signaux sont positifs et un retour à une anomalie isotopique voisine de zéro au milieu des années 1980 se traduit par un indice ONA moins prononcé (nul) ;
- 3- **1994 - 1997.** L'océan Atlantique passe en phase négative et le signal d'anomalie isotopique devient également négatif.

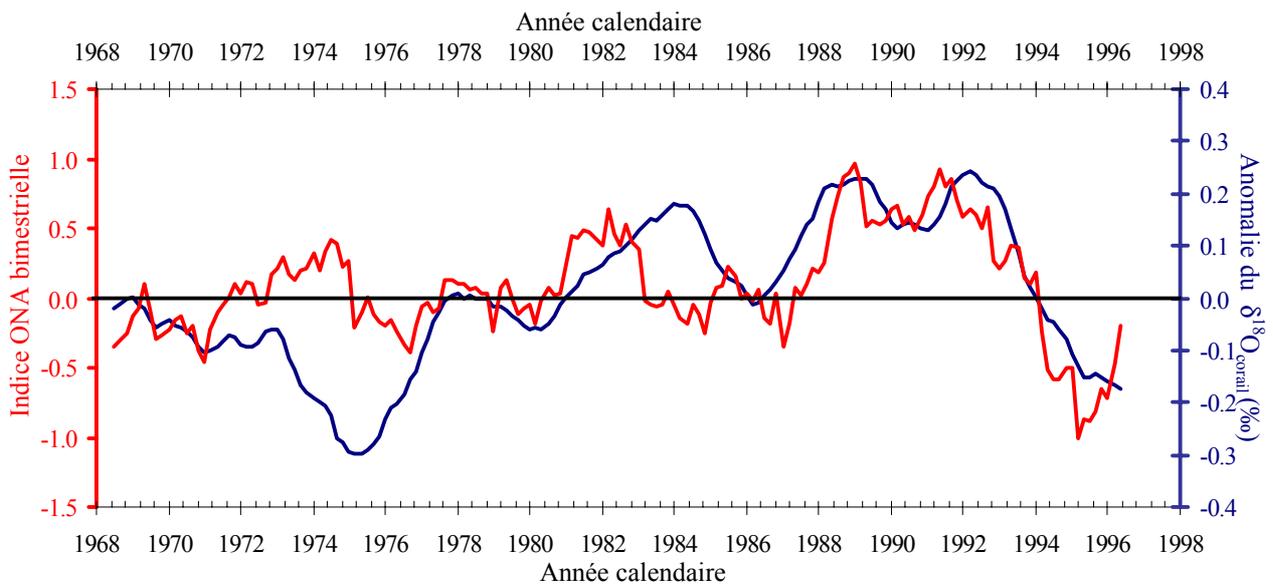


Figure 59 : Variations inter-annuelles de la courbe d'anomalie du signal $\delta^{18}\text{O}$ mesuré sur la colonie de l'île de Mona (—) et comparaison avec l'évolution de l'indice climatique de l'atlantique nord (ONA ; —) sur la période 1968-1998.

Depuis le début des années 1980, les deux signaux sont donc en phase alors qu'ils apparaissent être en opposition durant les années 1970. D'un point de vue thermique, depuis 1980, **les situations ONA positives correspondent à une arrivée d'eaux plus froides dans le passage de l'île de Mona.** Cette situation est associée à l'augmentation du signal isotopique de l'eau de mer. En effet, le renforcement des vents d'est dans les phases ONA+,

provoque une augmentation de l'évaporation et un enrichissement relatif en isotope lourd dans les eaux de surface. Les scénarii atmosphérique proposés à partir des enregistrements de plomb n'abondent pas dans ce sens. Cette situation traduit plutôt une baisse des précipitations sur l'île. A l'inverse, au milieu des années 90, l'océan Atlantique passe brutalement en phase ONA négative et cette période correspond à une anomalie négative du signal isotopique de l'île de Mona. Une telle situation marque une hausse de la température des eaux de surface et/ou une augmentation de la pluviosité et des apports d'eaux douces de l'Orénoque.

Dans l'océan Atlantique Subtropical l'impact de l'ONA sur la température des eaux de surface (Hurrell et Dickson, sous-presse) indique que les phases positives correspondent à des remontées d'eaux froides sur les côtes nord-est de l'Afrique (Up-welling de Mauritanie), le long de la ceinture équatoriale et à une propagation vers le bassin des Caraïbes d'une masse d'eau froide de surface (0 à 150m) (Cf. Figure 43a ; Chapitre 5 p150). Au nord du Venezuela (bassin des Cariaco), les situations ONA⁺ favorisent l'augmentation des alizés, renforcent l'évaporation et provoquent des remontées d'eaux froides et riches en éléments nutritifs (Reuer, 2002).

Aux Bermudes, les travaux récents de Cohen et al., (sous-presse), révèlent la situation inverse. Le signal isotopique des colonies coralliennes est plus négatif lors des phases positives de l'indice ONA. Les mesures instrumentales réalisées aux Bermudes depuis 1955 (Figure 60) confirment un réchauffement des eaux de surface lors des périodes ONA positives. **Les températures des eaux de surface déduites du signal $\delta^{18}\text{O}$ du squelette de la colonie de l'île de Mona répond aux ONA de façon inverse aux mesures réalisées aux Bermudes.**

Avant 1980, la courbe d'anomalie du $\delta^{18}\text{O}$ de l'île de Mona apparaît en opposition avec l'indice ONA (Figure 59). Cette situation est identique aux observations réalisées aux Bermudes et traduit un réchauffement des eaux de surface dans les phases ONA⁺. L'inversion qui apparaît à la fin des années 70, n'est pas clairement établie mais il est intéressant de constater que la période correspond, dans le Pacifique, au passage d'une phase PDO négative à une période PDO positive.

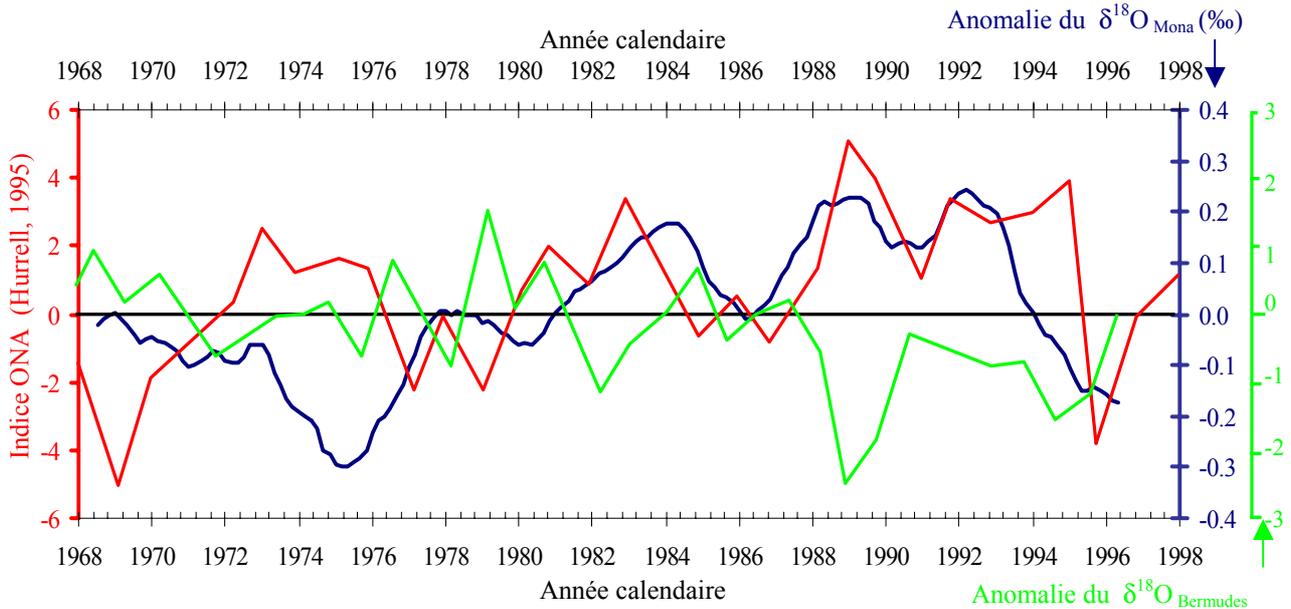


Figure 60 : Comparaisons des anomalies du signal $\delta^{18}\text{O}$ mesuré aux Bermudes (Cohen et al., sous presse : —) et sur l'île de Mona (cette étude : —) avec l'indice ONA (d'après Hurrell, 1995 dans Cohen et al., sous presse ; —) sur la période 1968-1998.

6.1.3. Enregistrements de la Martinique et de la Guadeloupe

6.1.3.1. Calibration des signaux $\delta^{18}\text{O}_{\text{Corail}}$

a. La Martinique

La calibration des données isotopiques réalisées à l'Université Leibniz de Kiel (H. Erlenkeuser) sur la colonie de *Montastraea faveolata* récoltée en juin 2002 en Martinique (Baie de St. Anne ; Cf. Chapitre 3 - 3.3.2. Description du site de forage de la Martinique), a été réalisée de façon similaire à celle de l'île de Mona. Les données instrumentales utilisées, proviennent du houllographe Météo-France n°5832 localisé au large de Fort de France (61°05,830'W ; 14°32,890'N). La distance qui sépare le site de mesure de la baie de St. Anne est inférieure à 25km et les deux sites s'ouvrent sur la mer des Caraïbes

Les données couvrent, à la résolution quotidienne, la période comprise entre le 21 avril 1995 et 28 février 2003. Un biais instrumental de 11 mois est signalé entre le 1^{er} octobre 1999 et 1^{er} septembre 2000. Les moyennes journalières ont permis de calculer la température moyenne mensuelle des eaux de surface et le profil d'évolution sur 8 ans est présenté sur la figure 61. Sur l'enregistrement, la cyclicité saisonnière est clairement établie et la fluctuation thermique est inférieure à 3°C. Le mois de septembre correspond à la période la plus chaude

de l'année et les températures sont voisines de 29,2°C. La période la plus fraîche apparaît en février-mars, la température des eaux est alors voisine de 26,2°C mais suivant les années une différence de 1°C peut se faire ressentir (1998 ; Figure 61).

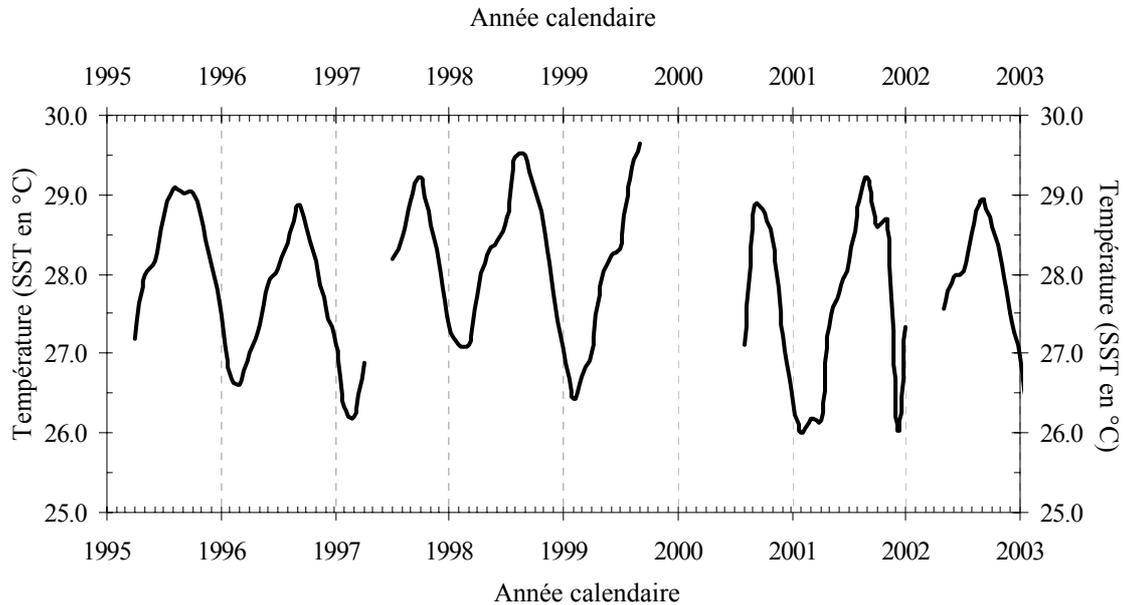


Figure 61 : Enregistrements de la température des eaux de surface au large de Fort de France (Météo-France, Pourret comm. perso) sur la période 1995-2003.

Le pas d'échantillonnage retenu pour les analyses isotopiques de l'oxygène a été de 2mm. La croissance annuelle moyenne de la colonie corallienne forée étant de 11,5mm, les analyses isotopiques de l'oxygène ont été menées à la résolution de 6 points par an (bimestrielle). La colonie de *Montastrea faveolata* a été forée en juin 2002 et la calibration SST/ $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$ recouvre la période comprise entre avril-mai 2002 et avril-mai 1995 (Figure 62a). La relation linéaire liant le signal isotopique $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$ et les SST instrumentales est la suivante (Figure 62b) et la corrélation entre les deux variables est de 0,75 (r) :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}} = (-0,19 \times \text{SST}) + 0,7307 \quad (r=0,75) \quad (16)$$

le $\delta^{18}\text{O}$ de l'aragonite du corail étant exprimé en PDB et la température en °C.

La pente de l'équation est différente de celle de l'île de Mona (-0,09) et appartient à la fourchette des valeurs définies par Epstein (1953) sur de l'aragonite inorganique (0,18 à 0,22). Sur la période, la calibration du signal isotopique semble bien contrainte par les fluctuations thermiques des eaux de surface. L'impact des fluctuations de salinité et de la composition isotopique de l'eau de mer est moins prononcé que sur l'enregistrement de cette île.

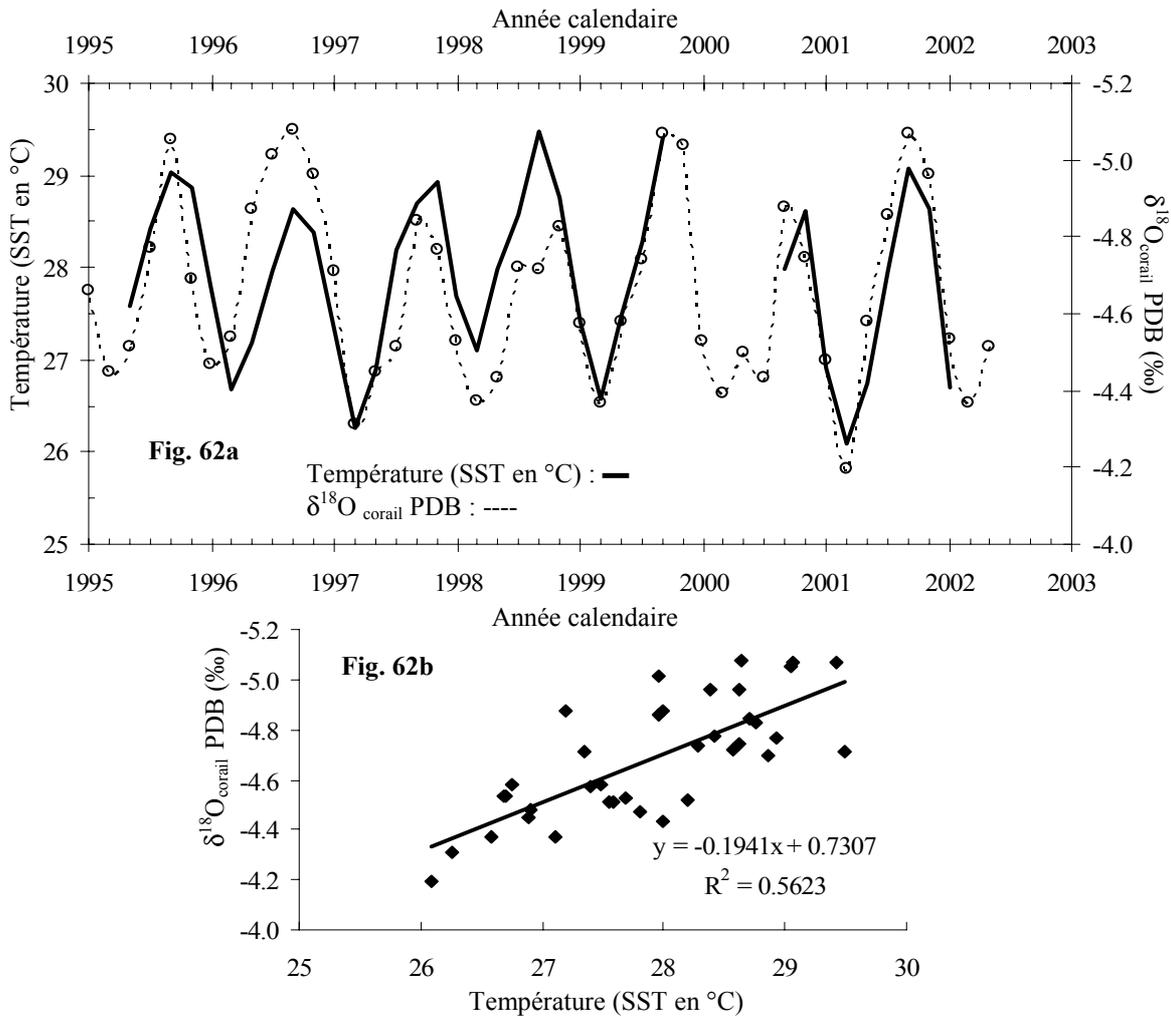


Figure 62 : Comparaison, sur la période 1995-2002, des SST instrumentales mesurées au large de Fort de France avec les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ mesurées sur le squelette de *Montastrea faveolata* de la pointe Borgnesse (Baie de St. Anne – Martinique ; **Fig62a**) et corrélation entre les deux enregistrements (**Fig62b**).

b. La Guadeloupe

L'enregistrement isotopique sur la colonie de *Diploria strigosa* récoltée en juin 2002, à l'ouest de l'îlet du Gosier (Guadeloupe) a été réalisé au GEOMAR de Kiel dans le cadre d'une collaboration avec M. Pfeiffer. Les 250 échantillons ont été analysés avec un double objectif environnemental :

- 1- retracer les fluctuations océaniques sur la zone, à l'aide des calibrations instrumentales de température ;
- 2- comprendre les perturbations biologiques et quantifier leur impact sur le signal géochimique de l'oxygène. La zone est, en effet, proche des activités humaines et les colonies sont très dégradées. Ce second point fait actuellement l'objet de recherches complémentaires et les résultats préliminaires obtenus sont présentés ci-après dans la partie 6.2.

La phase de calibration du signal géochimique de l'oxygène a été réalisée à partir des mesures instrumentales des températures des eaux de surface mesurées sur le houlographe Météo-France n°5833 localisé (Cf. Figure 27 Chapitre 3) :

- 1- au large de la ville de Port-Louis (Grande-Terre côte Caraïbe - 16° 28' 48"N ; 61° 52' 28"W) entre le 01 janvier 1995 et le 13 janvier 1999,
- 2- au large de la Pointe de l'île de la Désirade (16° 24,95' ; 60°53,16'), sur la côte Atlantique, depuis le 18 octobre 1999.

Comme pour les données instrumentales de La Martinique, les températures quotidiennes permettent de calculer une température moyenne mensuelle pour la période janvier 1995-décembre 2002 (Figure 63a). Sur cette période, la température moyenne a été de 27,8°C et les valeurs extrêmes ont été mesurées en février 2000 (25,9°C) et septembre 1998 (29,5°C). La période hivernale de l'année 1998 apparaît avoir été marquée par des eaux de surface moins froides que d'ordinaire, alors que les températures mesurées lors des mois d'été des années 1996 et 2002 étaient supérieures à la moyenne. Pendant ces deux périodes estivales des phénomènes de blanchissement ont été signalés sur les récifs du Petit et du Grand Cul de Sac.

Sur la période couverte par les données instrumentales (1995-2002), l'équation de la droite de corrélation entre la température et le $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$ est (Figure 63b) :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}} = (-0,1596 \times \text{SST}) - 0,2849 \quad (r=0,64) \quad (17)$$

La pente de l'équation (17) est intermédiaire entre celles obtenues sur les enregistrements de Martinique (0,19) et de l'île de Mona (0,09). La pente est inférieure à la pente théorique établie par Epstein (1953), ce qui pourrait traduire l'effet de la composition isotopique de l'eau de mer ($\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$). La courbe de température reconstituée à partir de la droite de calibration est entachée d'une erreur qu'il est pour le moment difficile de contraindre. Les investigations futures, à partir des mesures ICP-MS des rapports Sr/Ca ou Mg/Ca permettront de dissocier l'empreinte de la température et de la signature isotopique de l'eau de mer et de proposer ainsi une reconstruction des fluctuations des SST plus proches des mesures instrumentales. L'enregistrement actuel permet néanmoins de faire apparaître des périodes d'anomalies du $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$.

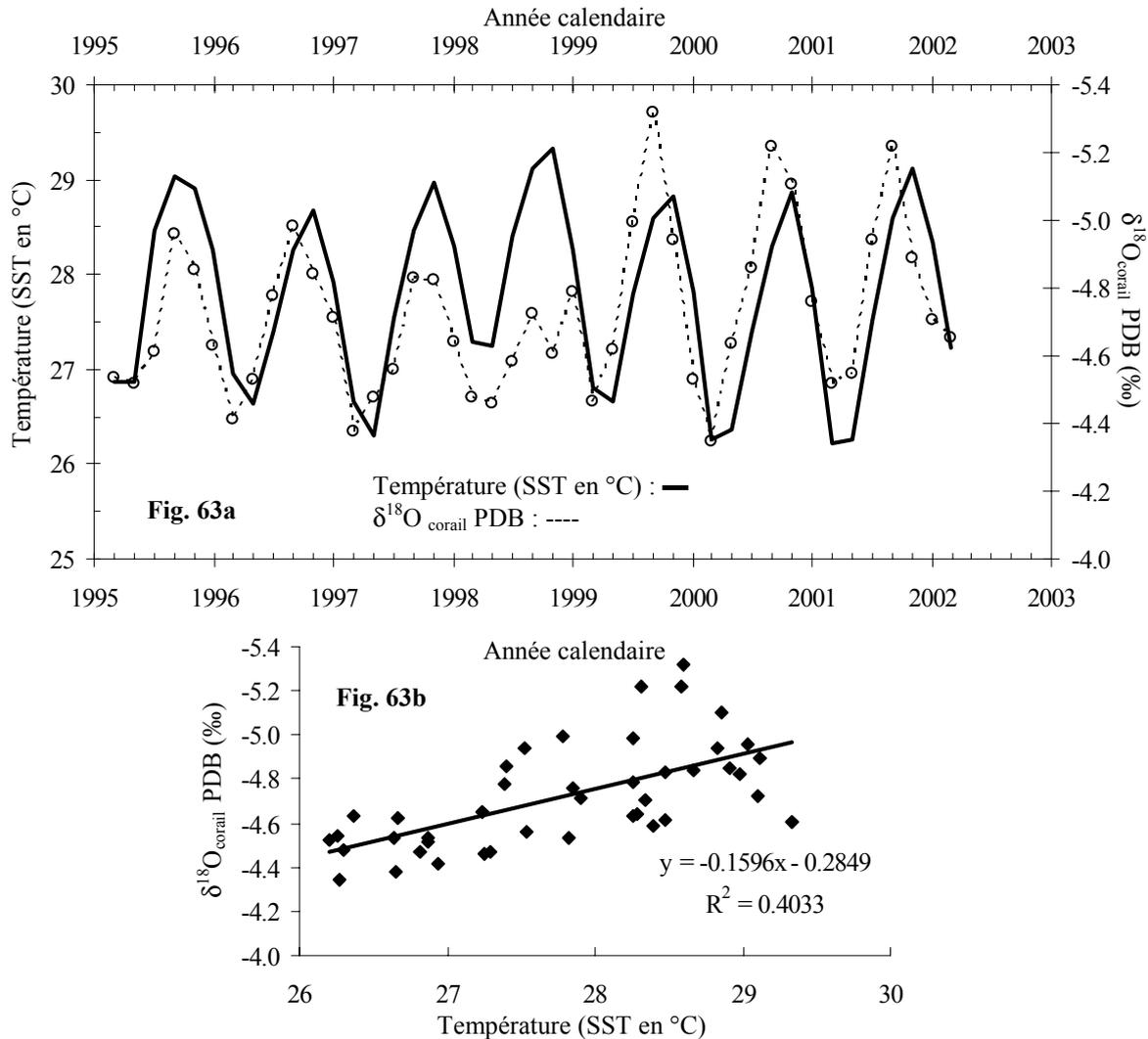


Figure 63 : Enregistrements de la température des eaux de surface autour de la Guadeloupe (Météo-France, Pourret comm. perso) sur la période 1995-2002 et corrélation avec les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ mesurées sur le squelette de *Diploria strigosa* de l'îlet du Gosier.

6.1.3.2. Reconstitution des variations des signaux $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$.

Entre le sommet de la carotte de Martinique (avril-mai 2002) et la base (février-mars 1927 d'après la chronologie géochimique), le signal isotopique de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}_{\text{coraux}}$) oscille régulièrement entre des valeurs d'août-septembre très négatives (-4,824) et des valeurs voisines de -4,327 lors de la période froide de février-mars. L'évolution du signal isotopique et la courbe des températures reconstituée sont présentées sur la figure 64. Les deux signaux ne montrent pas de cyclicité pluriannuelle significative mais présentent des périodes marquées par des valeurs éloignées de la situation moyenne (1930, 1948, 1966-1969, 1980, 1986-87). Entre le début du siècle et les années 1990-2000, le profil $\delta^{18}\text{O}_{\text{coraux}}$ marque une tendance à

être plus négatif. Ainsi, par exemple, la valeur moyenne des signatures isotopiques les plus négatives entre 1927 et 1970 était de $-4,8\text{‰}$ alors que sur la fin du siècle elle est voisine de $-5,0\text{‰}$. Ce décalage de données de $0,2\text{‰}$ vers des valeurs isotopiques plus négatives traduit certainement un réchauffement des eaux de surface de l'ordre de 1°C .

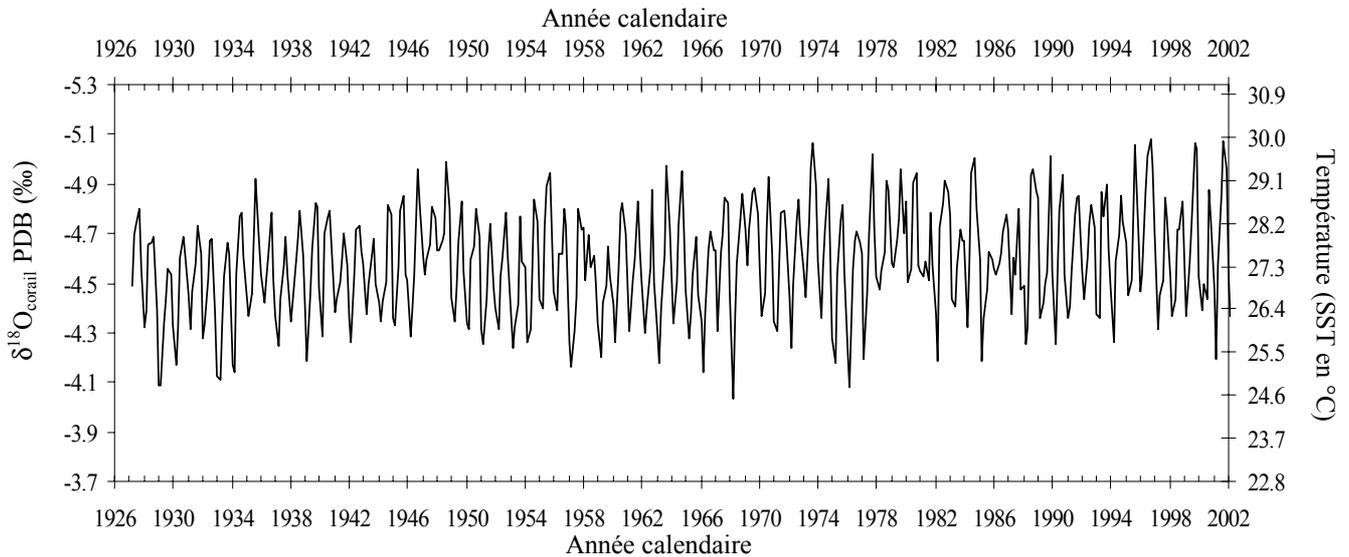


Figure 64: Enregistrement, sur la période 1927-2002, du $\delta^{18}\text{O}$ de la colonie de la Martinique et variations des SST déduites des fluctuations du signal isotopique.

Sur l'enregistrement concernant la colonie corallienne de la Guadeloupe (Figure 65), le signal $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$ oscille entre $-3,4\text{‰}$ et $5,3\text{‰}$. L'amplitude ($1,9\text{‰}$) est supérieure aux fluctuations obtenues en Martinique (1‰) et cette valeur est peu compatible avec une anomalie thermique (écart de 10°C). Le profil présente par exemple une diminution importante du $\delta^{18}\text{O}_{\text{coraux}}$ lors de l'année 1990 avec un signal voisin de $-3,88\text{‰}$ en février-mars 1990 puis proche de $-5,05\text{‰}$ pendant la période estivale (août-septembre). Cette situation annuelle, correspondrait à une amplitude thermique saisonnière de 6°C environ et cette valeur est incompatible avec la fluctuation thermique des zones intertropicales. Le décalage brutal de l'année 1990 se prolonge jusqu'au sommet de la colonie (2002) et durant l'été 1999 la valeur record de $-5,3\text{‰}$ est atteinte. L'augmentation de 1°C supposée à partir de l'enregistrement de l'île de la Martinique peut en partie expliquer ce brusque décalage isotopique, mais ce changement doit être couplé : (1) à une modification du $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$, sous l'effet d'une forte évaporation ou de la présence d'une eau de surface plus chaude, et/ou (2) à une forte perturbation environnementale.

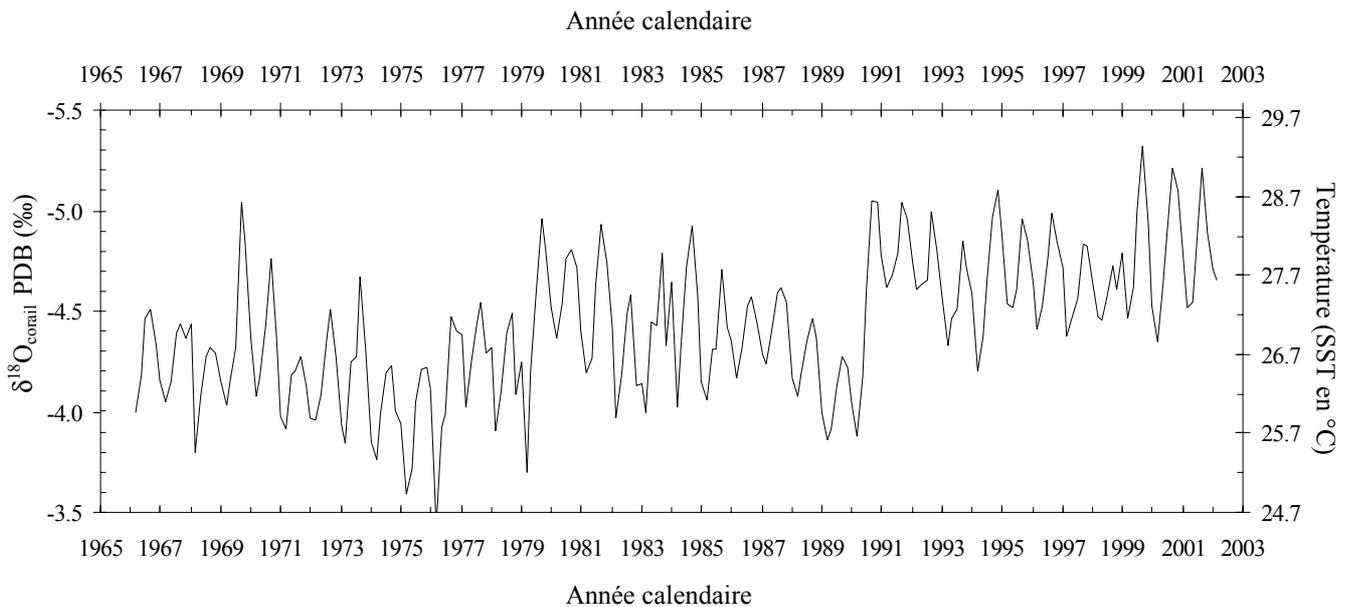


Figure 65: Enregistrement, sur la période 1966-2002, du $\delta^{18}\text{O}$ de la colonie de la Guadeloupe et variations des SST déduites des fluctuations du signal isotopique.

6.1.3.3. Variabilité climatique et anomalies du $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$

Les anomalies des $\delta^{18}\text{O}_{\text{coraux}}$ des colonies de la Martinique et de la Guadeloupe ont été reconstituées en suivant la même démarche que celle utilisée pour l'enregistrement de l'île de Mona. Les courbes d'anomalies lissées sur 12 périodes, permettent d'éliminer la variabilité saisonnière et révèlent les périodes de fortes anomalies. Sur l'enregistrement de la Guadeloupe, l'anomalie isotopique positive présente un maximum au milieu des années 70 en phase avec une oscillation ONA positive (Figure 66). Une telle situation se retrouve entre 1981 et 1983 puis entre 1987 et 1989. A partir de la fin des années 80, le signal isotopique présente une anomalie négative alors que l'océan Atlantique est en phase positive. Dès lors et sur l'ensemble de la fin du 20^{ème} siècle, l'anomalie du $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$ répond de façon inverse aux fluctuations de l'ONA et apparaît moins bien contrainte. Jusqu'en 1989, les variations des deux enregistrements ont une évolution similaire alors qu'ensuite, les deux signaux apparaissent être découplés. Sur le plan océanographique, les périodes marquées par un indice ONA positif, indiquent des apports d'eaux froides. La situation est alors identique aux observations réalisées sur la colonie de l'île de Mona. Cependant les phases ONA positives des années 90, ne suivent pas cette tendance et témoignent plutôt d'arrivée d'eaux chaudes. Le changement de situation au milieu des années 80, marque dans l'océan Pacifique le passage d'une phase PDO négative (1948-1980) à une phase généralement positive (1981-2000).

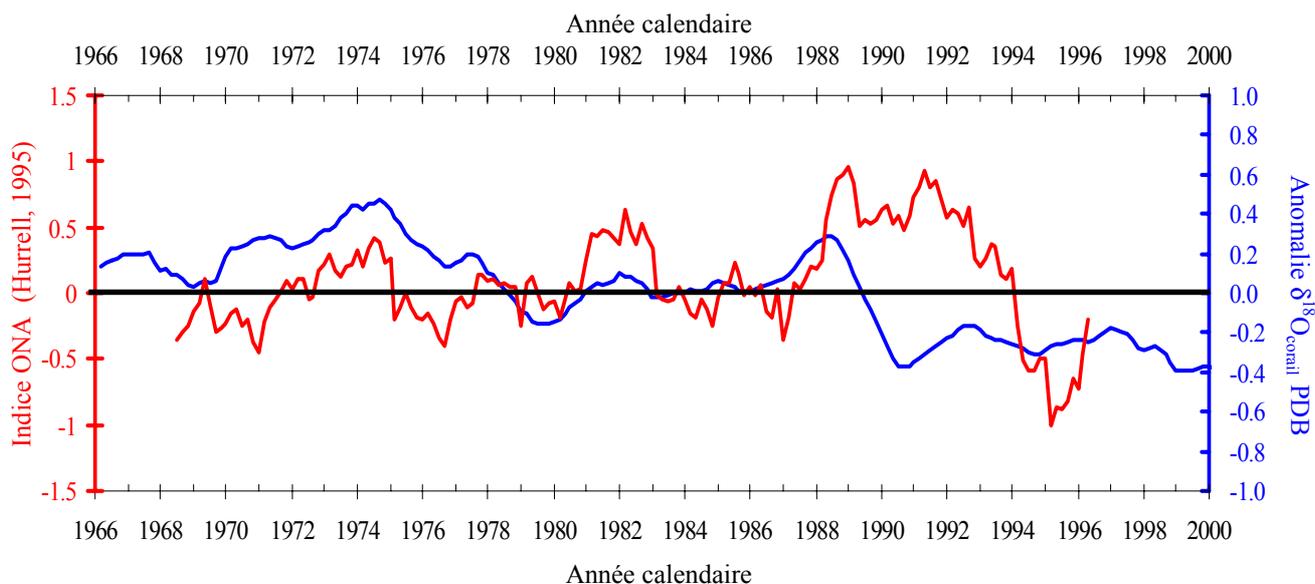


Figure 66 : Variations inter-annuelles de la courbe d'anomalie du signal $\delta^{18}\text{O}$ mesuré sur la colonie de l'îlet du Gosier (— ; Guadeloupe) et comparaison avec l'indice climatique bimestrielle de l'atlantique nord (— ; ONA) sur la période 1966-2000.

La situation établie, sur la période 1966-2000, sur la colonie de l'îlet du Gosier, se confirme sur le profil d'anomalie isotopique de l'île de la Martinique. Les conclusions peuvent être étendues à la période 1925-2000 (Figure 67). Ainsi, il est intéressant de constater, que :

- lors des périodes marquées par un indice PDO négatif, les anomalies isotopiques suivent les fluctuations de l'indice ONA (1950-1980 ; 1992-1994) ;
- lors des phases PDO positives (1923-1950 ; 1980-1992 ; 1995-2000) les anomalies bimestrielles du $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$ de Guadeloupe et de Martinique répondent de façon inverse aux oscillations climatiques de l'Atlantique Nord.

Les relations qui semblent apparaître entre les anomalies isotopiques du signal $\delta^{18}\text{O}$, l'indice ONA et les fluctuations PDO ne sont pas parfaitement contraintes et des études ultérieures devront être entreprises dans ce sens. Néanmoins, il est possible de proposer les hypothèses suivantes pour expliquer l'empreinte des fluctuations PDO, sur les enregistrements $\delta^{18}\text{O}$ et sur l'indice ONA.

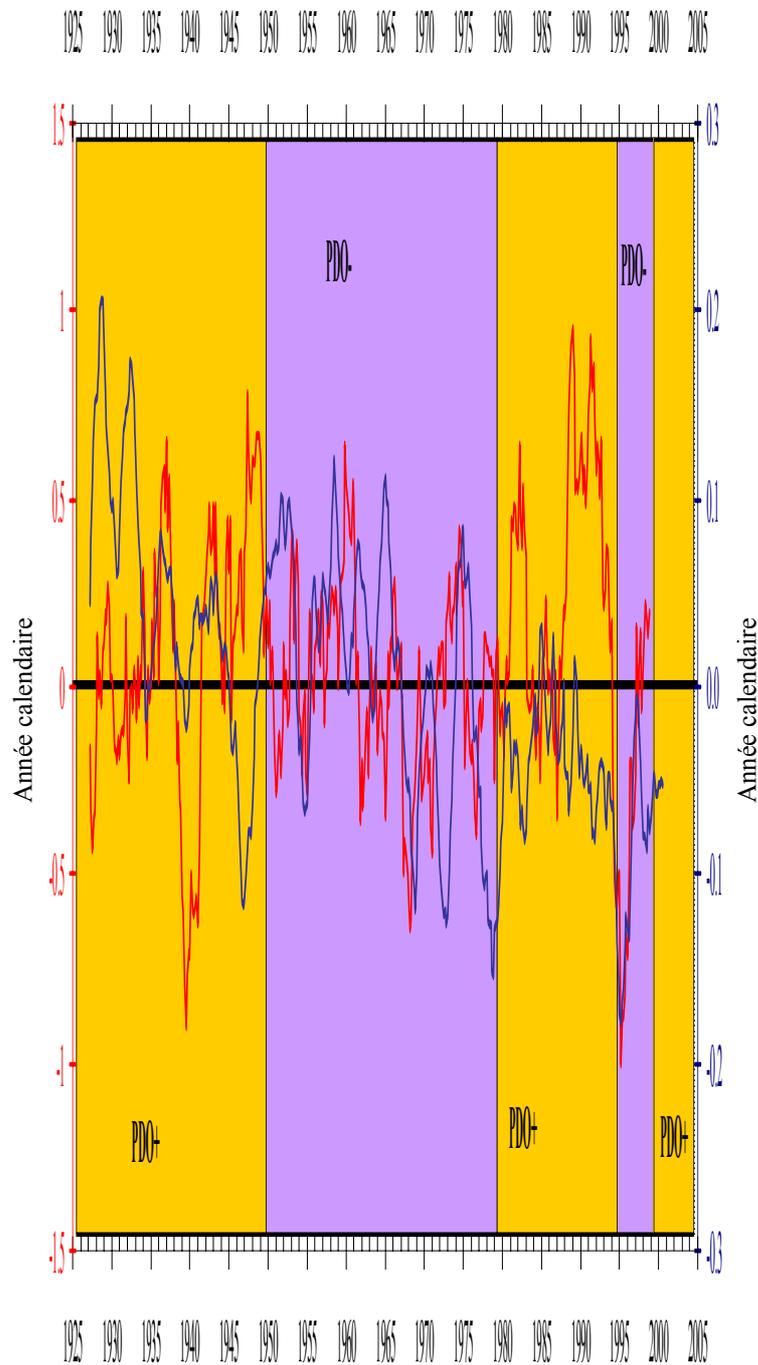
- **Durant les phases PDO négatives** : le signal $\delta^{18}\text{O}$ des coraux de Guadeloupe et de Martinique suit les fluctuations climatiques de l'océan Atlantique, c'est-à-dire qu'une augmentation des flux océaniques et atmosphériques dans la gyre subtropicale de l'Atlantique (GSAN) (phase ONA^+) se traduit par une anomalie isotopique positive. Cette situation

indique des arrivées d'eaux froides dans les Petites Antilles et/ou correspond à une évaporation plus forte sur la zone. A l'inverse, un ralentissement des flux dans l'Atlantique (ONA^-) est marqué par une anomalie isotopique $\delta^{18}O_{\text{corail}}$ négatif qui peut être induite par un réchauffement des eaux de surface et/ou une pluviosité plus forte. **Les conditions météorologiques dans le Pacifique n'ont qu'une faible incidence dans les Caraïbes. Les propriétés physico-chimiques des eaux de surface du bassin sont contrôlées par les variations météorologiques de l'ONA.**

- **Durant les phases PDO positives :** L'anomalie isotopique de l'oxygène des coraux est en opposition avec les phases ONA. Durant les phases ONA^+ , la présence d'eaux chaudes et/ou des apports d'eaux douces (pluie // Orénoque) provoquent des anomalies $\delta^{18}O_{\text{corail}}$ négatives. Pendant les périodes ONA^- les îles des Petites Antilles sont entourées d'eaux plus froides et cette situation peut-être couplée à des déficits de pluviosité. **Dans les deux situations ONA, l'empreinte des anomalies climatiques qui règnent dans le Pacifique deviennent les moteurs des conditions océaniques dans les Caraïbes.** Une telle situation dans le Pacifique, correspond à une diminution des alizés, un renforcement des vents d'ouest sur les pays d'Amérique Centrale et sur le Sud des Etats-Unis. Les vents d'ouest viennent ralentir les sorties d'eaux dans le détroit du Yucatan et provoquent à la fois un échauffement des eaux de surfaces dans le nord du bassin Caraïbes et un refroidissement dans le Golfe du Mexique. La masse d'air Pacifique vient affronter la masse d'air sub-Atlantique véhiculée par les alizés. Dans les situations ONA^+ l'affrontement se produit entre 60 et 70°W, et l'ITCZ est positionnée sur l'arc des Petites Antilles. Les pluies sur les îles sont alors plus intenses. Un ralentissement des alizés dans l'Atlantique sub-tropical (ONA^-) provoque un décalage vers le sud-est de l'ITCZ. Les entrées d'eaux chaudes équatoriales dans le bassin des Caraïbes sont ralenties et le déficit hydrique est comblée par des arrivées d'eaux plus fraîches de la Mer des Sargasses et du centre de la GSAN.

Les perturbations thermiques des eaux de surface et la variabilité des précipitations sont deux paramètres clefs qui interviennent dans de nombreux biotopes marins. L'incidence sur le développement des communautés coralliennes de ces deux paramètres est indéniable (Guillaume, 1988 ; Barnes et al., 1995 ; Reynaud-Vaganay, 2000) mais de nombreuses zones d'ombres restent encore à élucider. L'étude des squelettes coralliens et des anomalies de calcification est l'une des pistes que j'ai envisagée pour tenter d'apporter de nouveaux éléments de réponse.

Anomalie $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$ PDB (‰)



Indice ONA (Hurrell, 1995)

Figure 67 : Variations inter-annuelles de la courbe d'anomalie du signal $\delta^{18}\text{O}$ mesuré sur la colonie de la Martinique et comparaisons avec l'indice climatique bimestrielle de l'atlantique nord (ONA) et avec l'indice décennale du Pacifique (PDO) sur la période 1925-2000.

6.2. PRESENCE DE STRIES COLOREES

6.2.1. Observations - Identifications

Sur les colonies de la Martinique (M1), de la Guadeloupe (G2) et de Porto Rico (Mo et Par) des bandes de colorations vertes et/ou grises sont visibles sur les plaques des carottes (Figures 68 et 69). En accord avec les travaux de Hudson (1981), Guillaume (1988) et Priess (1997), la présence de ces stries est considérée comme un indicateur de «stress» pour les coraux. La colonie de l'îlet de Gosier (G2) apparaît, sur la période très récente (1990-2002), comme être la plus touchée par ces perturbations. D'autres colonies, forées sur le même site en juin 2002, confirment cette tendance et ont fait l'objet d'études ultra structurales sur microscope électronique à balayage (MEB, Cf. Chapitre 2 : 2.1.2.2. Observations des zones de colorations atypiques). Le nombre de stries colorées visibles sur les carottes coralliennes des différentes îles (Martinique, Guadeloupe, Mona, La Parguera) est consigné sur la figure 70a (p.206).

Les observations au MEB, montrent la présence à l'intérieur de la structure corallienne :

- 1- de micro-organismes perforants (Photographies 3 et 4),
- 2- de sphérules isolées ou formant des chapelets (Photographies 5 et 6),
- 3- de «ciment» non aragonitique dans les cavités du squelette (Photographies 7 et 8).

6.2.1.1. Les endolithes perforants

L'algue chlorophyte *Ostreobium quecketti* est bien connue pour être un organisme perforant divers substrats calcaires (Odum et Odum, 1955, Le Campion-Alsumard et al., 1998). Cette algue est la principale responsable de la formation des stries vertes bien visibles à l'intérieur du squelette des coraux massifs. La relation avec les bandes de densité n'est pas clairement établie mais sur les colonies étudiées, les bandes vertes apparaissent généralement dans les bandes de faible densité (LD) formées lors de la saison chaude. L'algue pénètre les substrats calcaires vivants et montre une croissance qui est dirigée vers la lumière. La rythmicité des stries vertes est encore très discutée mais les accumulations de filaments d'*Ostreobium* peuvent traduire un ralentissement de la croissance du corail (Golubic et al., 1981). Les siphons carbonatés qui entourent l'algue, ont un diamètre supérieur à 5µm (Photographie 3) et peuvent être associés à des filaments plus fins.



Figure 68 : Observation, en lumière visible de la carotte de *Montastrea faveolta* récoltée au large de la Pte Borgnesse (Martinique) en juin 2002.



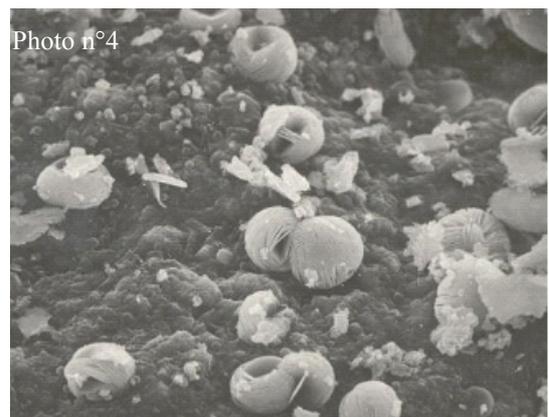
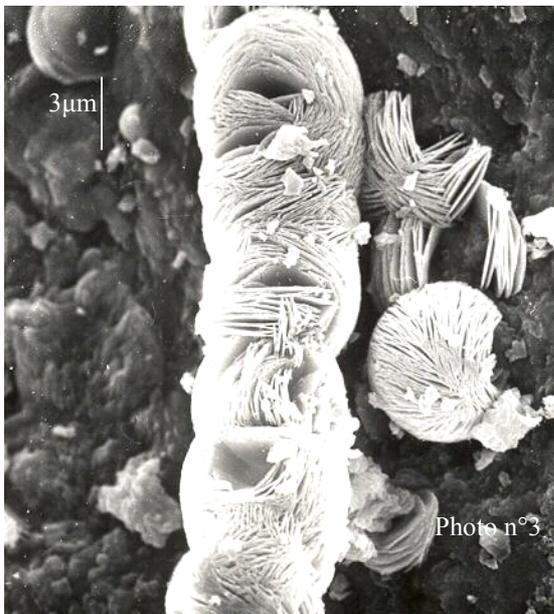
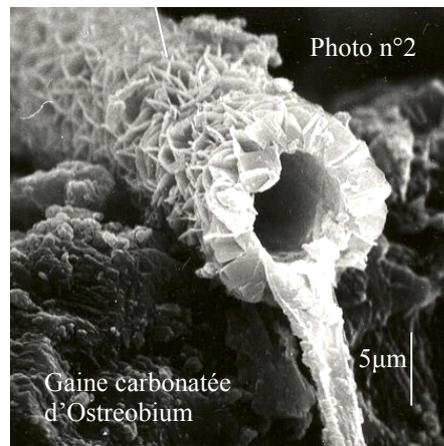
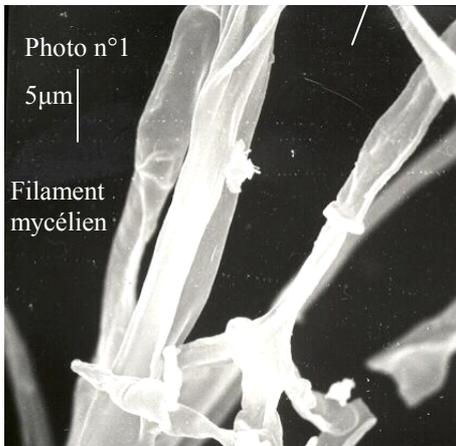
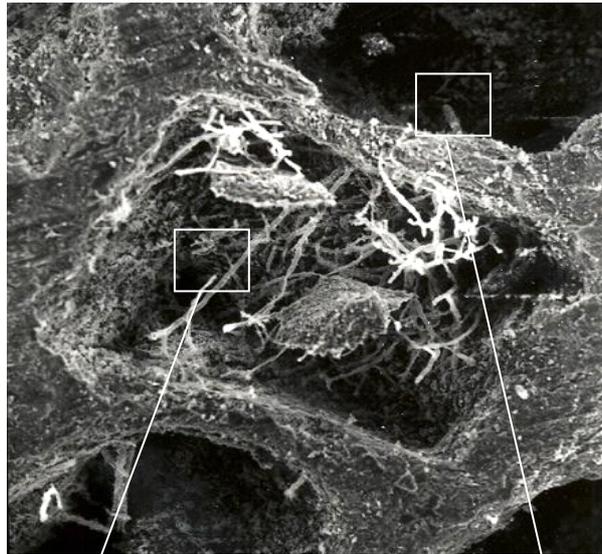
Figure 69 : Observation, en lumière visible de la carotte de *Diploria strigosa* récoltée sur l'îlet du Gosier (Guadeloupe) en juin 2002.

Les observations au MEB montrent, en effet, la présence de filaments plus fins (1 à 4 μ m) qui peuvent sortir de la matrice aragonitique et former ainsi des sacs en formes d'ampoules (Photographie 4). Les ampoules semblent pouvoir être interprétées comme des zones de formations des spores à l'origine de la reproduction asexuée des champignons (conidie). Kendrick et al., (1982) ont été les premiers à déterminer la présence d'une vingtaine d'espèces de champignons perforants dans les coraux massifs. Depuis ces travaux, il est apparu que les colorations grises et noires pouvaient être induites par la présence massive de filaments mycéliens (Bak et Laane, 1987 ; Le Campion-Alsumard et al., 1998).

Les tests de décolorations réalisés sur des plaques coralliennes de l'océan Indien (Priess, 1997) ont révélé que les bandes disparaissent presque totalement sous l'action de l'hypochlorite de sodium. L'origine de cette coloration semble donc plutôt d'origine organique que minérale. Les endolithes sont susceptibles de précipiter de l'aragonite, de la calcite magnésienne et de la vaterite à la surface des filaments (Golubic et al., 1975 ; Callot et al., 1985a,b). Le siphon formé à la surface des filaments d'*Ostreobium queckettii* ressemble à un moulage de cristaux d'aragonite alors que les surfaces des filaments mycéliens apparaissent plus lisses. Les relations entre la formation des gaines filamenteuses et l'édification du squelette corallien ne sont pas établies même si il apparaît que les micro-organismes perforants peuvent sélectivement favoriser ou inhiber la calcification (Scherer, 1974).

6.2.1.2. Les sphérules

Les observations réalisées au MEB sur des fragments coralliens appartenant à des bandes grises-vertes ont révélé la présence de sphérule de 1 à 2 μ m de diamètre. Les sphérules, isolés ou formant des chapelets, sont généralement associées à un tapis microbien (Photographies 5 et 6). Des gaines d'*Ostreobium* en cours de dégradation ont été observées dans ces zones alors que des carbonates amorphes viennent tapisser localement les filaments. L'activité microbienne semble avoir été intense dans ces bandes colorées. Il est cependant difficile de savoir si cette activité microbienne est synchrone de la croissance corallienne. A priori, elle semble maximale dans les deux ou trois premiers centimètres situés sous la partie vivante du corail mais des investigations plus approfondies à l'aide de colonies congelées et/ou formolées sont à envisager.



Sphérule en chapelets (Photo. 3) ou isolés (Photo. 4).

Planche Photographique n°3 :
Filaments d'endolithes (photos 3 et 4) et sphérules (photos 5 et 6).

6.2.1.3. Les ciments

Dans les cavités du squelette corallien, et principalement dans l'axe du calice, des ciments secondaires ont été observés (Photographies 7 et 8). Composés de cristaux d'aragonite, les ciments sont très certainement postérieurs à l'édification du squelette corallien. D'autres ciments formant des alvéoles ont été notés mais aucun cristal d'aragonite n'a été observé. Des analyses réalisées par diffractométrie X, traduisent la présence de traces de calcite dans les bandes vertes et grises. Des analyses plus approfondies, notamment à l'aide d'une microsonde diffractométrique devront être envisagées toutefois, les résultats préliminaires acquis dans le cadre de ce travail permettent :

-1- de démontrer la présence d'*Ostreobium* et de champignons dans les bandes vertes et grises des colonies coralliennes ;

-2- d'observer une forte activité microbienne capable de dégrader les filaments d'aragonite et de former des carbonates amorphes postérieurs à la calcification ;

-3- d'observer des ciments carbonatés secondaires capables d'archiver des conditions physico-chimiques différentes de celle de l'aragonite du squelette. Dans les études géochimiques, ce dernier point apparaît comme essentiel car il peut induire des variations des traceurs comme le $\delta^{18}\text{O}$ et le $\delta^{13}\text{C}$. Les ciments secondaires peuvent également contenir des éléments métalliques comme le plomb issus d'activités anthropiques postérieures à la calcification. Les signaux isotopiques comme le $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, que j'ai utilisés dans le traçage atmosphérique peuvent ainsi se trouver biaisés.

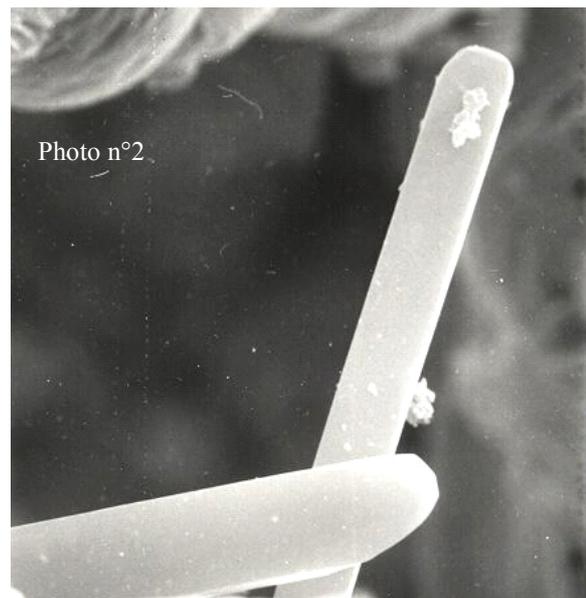
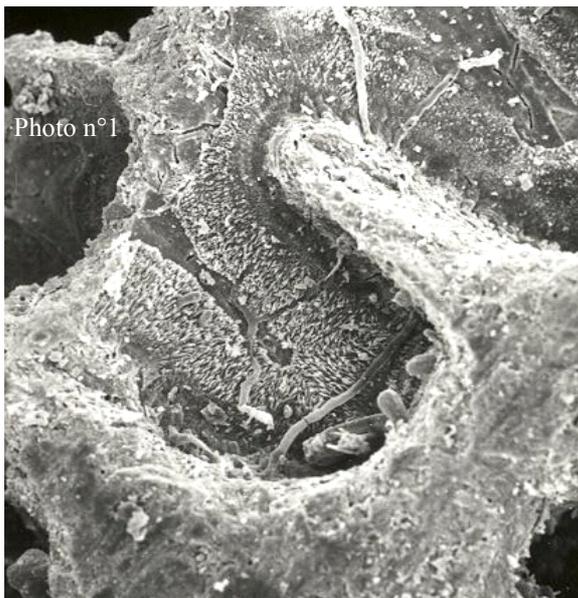


Planche Photographique n°4 : Observations MEB des zones cimentées dans les cavités du squelette corallien et présence de calcite magnésienne (Photo. 2).

6.2.2. Signification paléo environnementale des stries colorées

Les stries observées sur les colonies coralliennes sont considérées comme des marqueurs des perturbations environnementales (Hudson, 1981). Néanmoins, il est encore difficile d'associer à chaque type de stries un paramètre environnemental. Généralement, les colonies marquées par ces colorations proviennent de milieux peu profonds et confinés exposés à des rejets anthropiques où tout changement climatique et édaphique doit se répercuter rapidement et de façon plus intense que dans les zones brassées et plus profondes. Les colonies de la Martinique et de la Guadeloupe localisées à proximité de la côte et dans des profondeurs faibles (1 à 6m) sont les plus marquées par les bandes colorées. Elles sont également les plus exposées aux rejets anthropiques.

A l'inverse, la colonie de l'île de Mona présente des colorations moins marquées. Les activités anthropiques sont extrêmement limitées dans la zone. Les travaux de Nyberg et al. (2002) réalisés sur la colonie indiquent que les pics de fluorescences révèlent la présence d'acides fulvique et humique provenant des érosions locales et/ou régionales. La courbe de fluorescence est en bonne corrélation avec la courbe de l'intensité des précipitations modélisées.

Les portions coralliennes marquées par les colorations vertes et/ou grises ont été datées à l'aide de la méthode sclérochronologique. Pour les trois colonies (Mo, M1 et G2), les colorations apparaissent entre le sommet (1998 ou 2002) et le milieu des années 1920. Au-delà, aucune coloration n'est visible et deux hypothèses peuvent expliquer cette répartition :

- Hypothèse 1- il n'y a pas eu de coloration avant 1920 ;
- Hypothèse 2- la coloration a disparu avec le temps et des phénomènes diagénétiques secondaires doivent être envisagés.

La figure 70a présente, les années marquées par les colorations sur l'ensemble du 20^{ème} siècle. Il est intéressant de comparer cette répartition avec l'évolution des indices climatiques de l'océan Atlantique nord (ONA) de l'océan Pacifique (SOI-PDO) (Figure 70b). L'idée de cette comparaison repose sur les conséquences météorologiques régionales des oscillations climatiques à grande échelle. Ainsi, les colorations observées sur les colonies des Petites Antilles (Martinique - Guadeloupe) apparaissent majoritairement durant les phases positives de l'indice ONA et ne semblent pas contrôlées par les fluctuations climatiques du Pacifique.

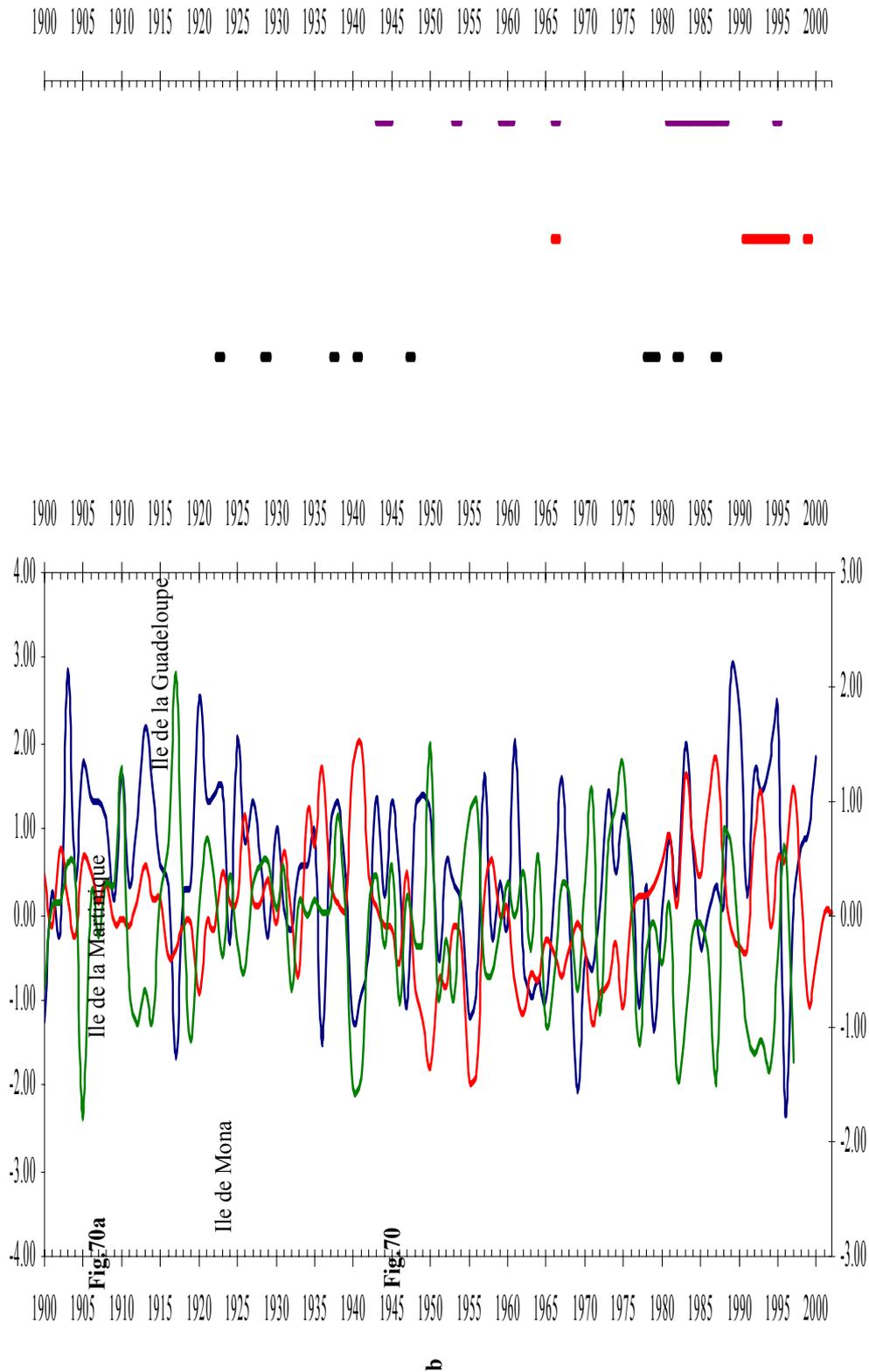


Figure 70: Comparaison de la rythmicité des colorations observées sur les carottes de l'île de la Martinique (—), de la Guadeloupe (—) et de Mona (—) (Fig70a) avec les oscillations climatiques de l'Océan Atlantique (ONA —) et du Pacifique (SOI — et PDO —) (Fig70b).

Dans les Petites Antilles, les phases ONA positives sont marquées par une augmentation des alizés et par des précipitations plus abondantes. Les eaux de ruissellement drainent davantage de matériel sur les côtes ; la charge en sels nutritifs et en polluants anthropiques augmente alors dans les eaux littorales. Sur l'île de Mona, cette situation n'est pas reproduite du fait du relief peu accusé de l'île et de l'assèchement des masses d'air Atlantique sur les îles localisées à l'est (Porto-Rico ; Iles Vierges ; Antilles Néerlandaises). Les deux situations sont en accord avec les travaux de Heidi Cullen et Martin Visbeck présentés sur la figure 44b (Cf. Chapitre 5, p153).

A l'inverse, les colorations observées sur la colonie de l'île de Mona se développent principalement durant les phases positives de l'indice PDO et ne répondent pas directement aux oscillations de l'Atlantique. Dans le Golfe du Mexique, sur les îles Bahamas et sur le nord des Iles des Grandes Antilles, la pluviosité augmente pendant les phases PDO positives et SOI positives (Schmidt et al., sous-presse). Les eaux de surface de ces régions sont davantage chargées et, dans le passage de Mona, le flux océanique de surface orienté nord-sud permet des entrées d'éléments dans la Mer des Caraïbes.

Les relations ne revêtent cependant pas un caractère systématique. Les indices climatiques sont donc des facteurs explicatifs de ces colorations mais l'apparition des bandes est contrôlée par d'autres paramètres.

Sur la colonie de la Martinique, les colorations vertes sont importantes dans les années 1980 et leur répartition semble annuelle. Les analyses isotopiques de l'oxygène réalisées sur la colonie avec une résolution bimestrielle permettent de constater que les colorations se développent principalement au cours des périodes comprises entre les mois de juin et de novembre. Les températures chaudes et la pluviosité élevée semblent être deux facteurs permettant l'apparition de ces colorations. L'intensification du défrichement déjà signalée pour expliquer les signatures isotopiques du plomb dans les années 1980, est très certainement à l'origine des colorations. Les actions de défrichements s'accompagnent en effet, d'une accélération de l'érosion, et d'un enrichissement en éléments nutritifs dans les eaux côtières. Des proliférations d'algues microscopiques, photosynthétiques, sont alors fréquemment signalées dans les zones enrichies.

En Guadeloupe, des épisodes d'eutrophisation des milieux apparaissent depuis une quinzaine d'années dans les zones situées au débouché des émissaires de la ville de Pointe –

Pitre. Le Petit-Cul de sac, situé à moins de 3km de l'îlet du Gosier est marqué par cette tendance et des épisodes de proliférations d'algues vertes ont été signalées (Bernard, 1994). Les colonies coralliennes archivent, de manière passive, ces efflorescences et subissent un stress important du fait des changements physico-chimiques du milieu (Figure 71).

6.3. VARIABILITE OCEANIQUE ET DISTRIBUTION OCEANIQUE DU PLOMB EN ATLANTIQUE NORD SUBTROPICAL

Dans l'océan Atlantique Nord, l'aspect transitoire des émissions de plomb a permis d'étudier la dynamique de transfert du plomb dans la colonne d'eau et de retracer les circulations océaniques (Boyle et al., 1986 ; Hamelin et al., 1989 ; Church et al., 1990 ; Lambert et al., 1991 ; Véron et al., 1993 ; Véron et al., 1994 ; Alleman, 1997 ; Wu et Boyle, 1997 ; Hamelin et al., 1997 ; Véron et al., 1999 ; Henderson et Maier-Reimer, 2002 ; Reuer, 2002). La composition isotopique du plomb présent dans l'eau de mer est apparue comme un outil essentiel dans le traçage des voies de transport des rejets anthropiques. Depuis le milieu des années 80, la distribution océanique du plomb dans la gyre subtropicale de l'Atlantique Nord (GSNA) est cohérente avec :

- (1) avec la signature radiogénique américaine véhiculée par les courants atmosphériques et océaniques d'ouest (Church et al., 1990 ; Bollhofer et Rosman, 2001),
- (2) les apports euro-africains, moins radiogéniques, véhiculés par les alizés (Hamelin et al., 1989 ; Grousset et al., 1994 , Alleman, 1997).

Les analyses réalisées sur les colonies coralliennes de Porto-Rico et des petites Antilles (Martinique, Guadeloupe) confirment des apports de plomb anthropiques provenant de la source américaine et des rejets européens. Les voies de transferts atmosphériques des aérosols ont été détaillées dans le Chapitre 5. Les déphasages dans le temps qui sont apparus entre les enregistrements des Bermudes (Shen et Boyle, 1987,1988 ; Reuer, 2002), de Floride (Shen, 1986) et de l'île de Mona (ce travail) ne peuvent être expliqués par un transfert uniquement atmosphérique. Ils impliquent donc des mécanismes océaniques.

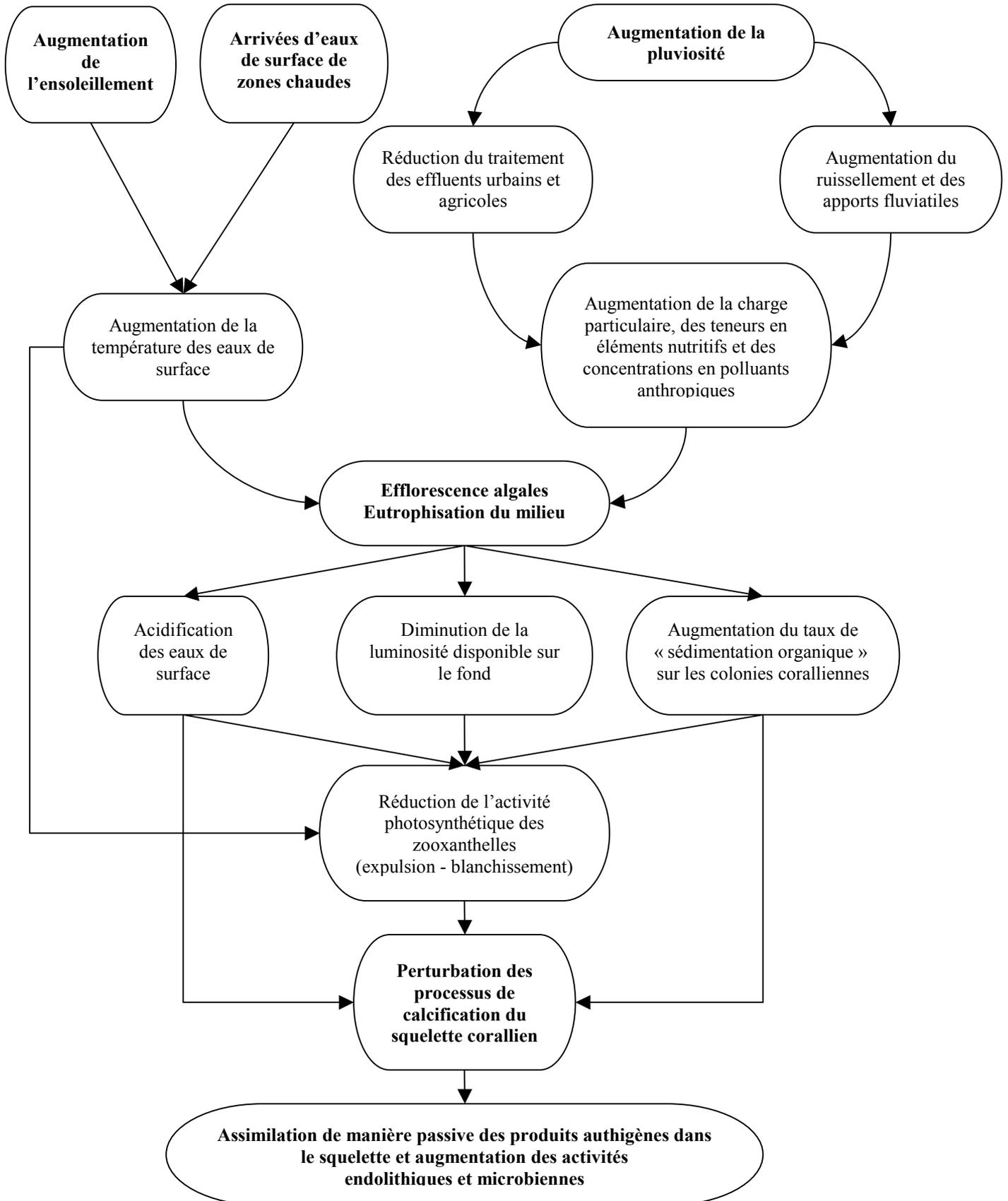


Figure 71 : Organigramme traduisant l'impact de l'augmentation de la température des eaux de surface et la pluviosité sur les colorations observées sur les colonies coralliennes.

Les analyses des isotopes stables réalisées avec une résolution bimestrielle sur les colonies coralliennes de Porto-Rico et des Petites Antilles révèlent des anomalies inter-annuelles des conditions physico-chimiques des masses d'eaux de surface. Les résultats obtenus, couplés aux anomalies bio-physiologiques observées sur les colonies coralliennes, permettent de proposer différents scénarii.

Sur l'île de Mona, les anomalies thermiques sont couplées aux oscillations climatiques de l'Atlantique Nord (ONA). Ainsi, un refroidissement des eaux de surface est ressenti dans le passage de Mona durant les phases positives de l'ONA. Les flux enregistrés dans le passage indiquent généralement des apports d'eau Atlantique dans le bassin des Caraïbes. La répartition, dans les eaux de surface de l'océan Atlantique, des anomalies thermiques proposées par Cullen et Visbeck (Cf. Figure 44 Chapitre 5) suppose lors des phases ONA positives un refroidissement général des eaux du courant Nord Equatorial. Une telle situation correspond à une remontée en surface des eaux intermédiaires de l'Atlantique Nord et à une accélération de la circulation thermohaline. Dans le passage de l'île de Mona, les eaux du Sud de la Mer des Sargasses, pénètrent dans la mer intérieure des Caraïbes.

Les analyses isotopiques de plomb qui ont été réalisées dans les eaux de surface de la mer des Sargasses traduisent la part dominante des émissions américaines de plomb automobile (Boyle et al., 1986 ; Wu et Boyle, 1997). Cette situation a évolué du fait de la limitation des émissions automobiles aux Etats-Unis dès 1970 ; les apports euro-africains de plomb ayant une contribution de plus en plus forte (Véron et al., 1993 ; Véron et al., 1994 ; Hamelin et al., 1997 ; Reuer, 2002). En situation inverse (ONA⁻), les flux Atlantique, du fait du ralentissement des alizés et de la migration des centres de hautes pressions, sont moins marqués dans le Passage de l'île de Mona. Les eaux de surface plus chaudes sont alors dominantes et proviennent de la Mer intérieure des Caraïbes. Ces eaux chaudes entrent par les multiples passages du sud-est du bassin des Caraïbes (Windward et Leeward Island Passages) et transitent sur la partie externe de la GSAN. Elles sont porteuses des retombées atmosphériques des pays d'Europe de l'Ouest et d'Afrique et sont caractérisées par une signature isotopique moins radiogénique dans la mer des Caraïbes.

Dans les Petites Antilles Françaises (Martinique et Guadeloupe), les fluctuations océaniques liées aux ONA, permettent des arrivées d'eaux :

- (1) du courant Atlantique Nord Equatorial, porteur d'un mélange des émissions de plomb américain et européen mais dominé, sur la période récente (>1980), par la contribution européenne ;
- (2) de l'hémisphère sud via le courant de Guyane. Sur les enregistrements coralliens de ces régions, la contribution océanique des émissions américaines de plomb se fait très nettement moins ressentir qu'aux Bermudes et que sur l'île de Mona.

Dans les Petites Antilles et sur l'île de Mona, les différentes situations ONA ont des répercussions sur le compartiment océanique du bassin des Caraïbes. Les enregistrements semblent également indiquer que les conditions physico-chimiques des eaux de surface du bassin répondent aux variations climatiques du Pacifique. Les situations PDO et ENSO ont des répercussions sur les eaux de surface du bassin mais le système est extrêmement complexe et nécessite des études complémentaires. Le suivi des rejets métalliques dans l'atmosphère et les eaux côtières des pays d'Amérique Centrale pourrait permettre de mieux cerner les circulations océaniques de surface et les voies de transferts atmosphériques des contaminants anthropiques dans la Mer des Caraïbes. Les activités humaines qui apparaissent comme être à l'origine des bouleversements climatiques depuis les années 70, permettront alors d'accéder à une meilleure compréhension du couple océan - atmosphère.

-7-

CONCLUSION GENERALE

7. CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, j'ai cherché à retracer, au cours du 20^{ème} siècle, les circulations atmosphériques et océaniques dans l'océan Atlantique Nord Subtropical. Pour accéder à cette reconstitution, j'ai étudié des archives coralliennes en Mer des Caraïbes que j'ai comparé à d'autres études conduites dans cette même zone ainsi que dans la partie sud-ouest de la Gyre Subtropicale de l'Atlantique Nord (GSAN).

Afin d'appréhender les flux du compartiment aérien, j'ai choisi de suivre la distribution du plomb produit par les activités anthropiques. La réduction de la consommation d'essence plombée depuis le début des années 80 dans les plus grands pays émetteurs (Etats-Unis, Europe de l'Ouest) confère un caractère transitoire au plomb que j'ai utilisé dans les enregistrements coralliens. Les mesures réalisées sur les colonies de l'île de Mona, de la Baie de La Parguera et de la Martinique confirment les travaux initiés par Shen et Boyle (1987, 1988) et Rueur (2002) et révèlent que les archives coralliennes sont de bons enregistreurs des émissions anthropiques. La résolution annuelle que j'ai obtenue, notamment sur la colonie de l'île de Mona, permet de retracer l'impact des émissions de plomb dans l'Atlantique Nord au cours du 20^{ème} siècle. Cette résolution autorise l'accès aux cinétiques de transferts des aérosols.

Les concentrations en plomb des colonies de Porto-Rico et de la Martinique sont inférieures à celles mesurées aux Bermudes. L'impact américain des émissions automobiles de plomb est dominante aux Bermudes et du fait des westerlies revêt un caractère monotone. La trace des émissions automobiles américaines peut-être retrouvée dans les enregistrements des Caraïbes mais de façon moins marquée. Les enregistrements obtenus en Floride (Shen, 1986) et dans le reste du bassin des Caraïbes (Dodge et Gilbert, 1984 ; Rueur, 2002 ; Medina-Elizalde, 2003) témoignent également d'une dilution du signal américain en fonction de la position géographique par rapport à la côte est des Etats-Unis (la plus fortement anthropogénique).

A partir des signatures isotopiques, j'ai démontré que les apports de plomb sur l'île de Mona provenaient d'un mélange de plusieurs sources. La contribution des émissions anthropiques ressort nettement et fait apparaître, sur le 20^{ème} siècle deux sources principales : les émissions américaines et les activités automobiles européennes. J'ai démontré, sur certaines périodes de temps, que la prédominance de l'une ou l'autre de ces deux sources répondaient à la variabilité climatique qui anime le bassin Nord Atlantique (ONA : Oscillation Nord Atlantique). Ainsi, durant les périodes d'intensification des flux éoliens (phase ONA positive), l'île de Mona semble être sous l'influence des émissions américaines. A l'inverse, un ralentissement des alizés se traduit dans cette même zone par un impact plus important des éléments émis en Europe de l'ouest et en Afrique du nord. La baisse des pressions atmosphériques, enregistrée pendant les périodes ONA négative, au niveau de la ceinture tropicale, provoque l'affaiblissement des alizés. Ce ralentissement atmosphérique bloque les émissions américaines vers les hautes latitudes et permet, dans l'arc Antillais de révéler les émissions de plomb européennes et nord africaines. Cette oscillation a été clairement établie sur la période 1965-1990, durant laquelle les signatures isotopiques des émissions de plomb anthropique américaines et européennes étaient nettement différenciées. Entre 1914 et 1950, les apports de plomb sont quantitativement moins importants mais un scénario identique est proposé entre les émissions américaines industrielles et les apports naturels originaires du Sahara, des érosions locales et des décharges de l'Orénoque et de l'Amazone.

Sur l'enregistrement de la Martinique, l'impact des émissions automobiles américaines est plus faible que sur l'île de Mona et les signatures isotopiques indiquent une origine européenne et africaine du plomb, couplée à des apports locaux importants provenant de l'érosion des sols. L'oscillation Nord Atlantique ne semble pas avoir d'incidence directe sur les apports de plomb mais provoque des fluctuations dans le régime des précipitations pouvant conduire à des crues et des apports importants de matériel dans les eaux côtières.

Dans l'Atlantique Nord Subtropical, la corrélation entre l'ONA et les flux d'aérosols a été proposée par Moulin et al. en 1997. Pour les auteurs, une situation ONA positive traduit une augmentation des apports d'aérosols sahariens à la Barbade et dans le bassin des Caraïbes. Cette conclusion ne semble pas compatible avec la prédominance du signal américain que j'ai révélé dans l'enregistrement corallien de l'île de Mona. Cela indique que les mesures des rapports isotopiques de plomb dans les colonies coralliennes doivent être utilisées, non pas pour renseigner sur l'intensité des émissions mais pour caractériser l'origine et le mode de transport des aérosols.

La consommation américaine d'essence plombée a atteint un maximum en 1970 et a connu, sur certaines périodes, des variations importantes. Les enregistrements de plomb réalisés aux Bermudes (Shen et Boyle, 1987 ; 1988 ; Reuer, 2002) répondent parfaitement à ces fluctuations alors que les profils obtenus en Floride, sur l'île de Mona et dans le reste des Caraïbes présentent des déphasages dans le temps. Sur cette île, les pics de la consommation américaine d'essence plombée des années 1941, 1955 et 1970, sont par exemple enregistrés avec un déphasage de 3 à 7 ans. Le temps de résidence du plomb dans l'atmosphère étant très court (<10 jours d'après Francis et al., 1970), il est impossible de faire concilier de tels déphasages avec des scénarios uniquement atmosphériques. Dans l'océan, le temps de résidence du plomb dans les eaux de surface est compatible avec les décalages observés. Les apports de plomb anthropique dans les eaux de l'océan Atlantique Nord sont établis (Sherrell et Boyle, 1992 ; Véron, 1994 ; Hamelin et al., 1997) et peuvent expliquer ces décalages.

L'oscillation atmosphérique du Nord de l'Atlantique est associée aux fluctuations thermiques des eaux de surface de la GSN et influence la position latitudinale de la zone de Convergence Intertropicale (ITCZ). Le bassin des Caraïbes est certainement la zone la plus marquée par les oscillations de l'ITCZ et cette variabilité se traduit par :

- la dynamique des courants de surface,
- la position latitudinale et l'intensité des précipitations.

Pendant l'hiver, l'ITCZ est centrée sur l'Equateur et le bassin des Caraïbes reçoit les eaux de l'Atlantique Nord. Durant la période estivale, l'ITCZ remonte vers 10-15°N et les eaux chaudes du courant de Guyane deviennent dominantes dans le bassin Caraïbe. Ces entrées d'eaux chaudes s'effectuent principalement par le sud-est du bassin des Caraïbes et sont accompagnées par les eaux douces et chargées de l'Orénoque et de l'Amazone (Muller-Karger et al., 1989 ; Del-Castillo et al. 1999). A l'échelle saisonnière, les enregistrements géochimiques des isotopes de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) que j'ai réalisés sur les squelettes des coraux témoignent de cette oscillation océanique de surface. A l'échelle interannuelle, les analyses révèlent des anomalies océaniques de surface qu'il est possible d'attribuer aux oscillations ONA mais aussi à la variabilité climatique du Pacifique (El-Nino Southern Oscillation : ENSO et Oscillation décennale du Pacifique Nord : PDO).

Il n'existe pas de relation directe entre l'outil géochimique $\delta^{18}\text{O}$ et le traceur géochimique Pb. Les anomalies océaniques déduites des enregistrements $\delta^{18}\text{O}$ des colonies de Porto-Rico, de la Martinique et de la Guadeloupe peuvent cependant permettre d'expliquer les déphasages dans le temps observés sur les enregistrements de plomb.

Suivant la situation ONA, les eaux de surface présentes dans les Grandes Antilles ont une origine nord Atlantique plus ou moins marquée et véhiculent du plomb émis majoritairement aux Etats-Unis. Durant les phases ONA⁺, l'eau dans le bassin des Caraïbes est plus froide que d'ordinaire. Elle provient essentiellement de la Mer des Sargasses, du Courant Equatorial Nord Atlantique (CENA) et apporte des particules de plomb émises dans l'hémisphère nord, aux USA et en Europe de l'ouest. A l'inverse, les phases ONA⁻ s'accompagnent d'un réchauffement des eaux de surface dans le bassin des Caraïbes. Les eaux chaudes proviennent du courant de Guyane et provoquent un ralentissement des flux des eaux de la Mer des Sargasses. La contribution océanique américaine est moins sensible dans les enregistrements de plomb et la signature européenne et nord-africaine peut se révéler. Les analyses réalisées dans les eaux de surface de l'Atlantique Subtropical confirment la présence de plomb anthropique d'origine américaine (Boyle et al., 1986 ; Sherrell et al., 1992) et révèlent depuis le milieu des années 80, la part grandissante de la source anthropique européenne (Church et al., 1990 ; Véron et al., 1994 ; Hamelin et al., 1997). La situation océanique du bassin des Caraïbes n'est cependant pas clairement établie car elle est également fonction de la situation météorologique de l'océan Pacifique.

Les voies atmosphériques et océaniques de distribution des aérosols, reposent sur les résultats obtenus dans le cadre de ce travail et viennent compléter les analyses réalisées dans les eaux de surface (Boyle et al., 1986 ; Sherrell et al., 1992 ; Church et al., 1990 ; Véron et al., 1994), les aérosols (Church et al., 1984 ; Church et al., 1990 ; Véron et al., 1994 ; Hamelin et al., 1997) et sur d'autres colonies coralliennes des Caraïbes et de la côte Est des Etats-Unis (Shen, 1986 ; Shen et Boyle, 1987, 1988 ; Reuer, 2002 ; Reuer et al., 2003 ; Medina-Elizalde et al., 2002 ; Runnalls et Coleman, 2003). Afin de retracer plus fidèlement les voies de transferts, d'autres enregistrements doivent cependant être envisagés. Mon implication dans le projet européen EuroCLIMATE-ORINOCO (Origin of Northern Atlantic Climate Oscillation) déposé en mars dernier à l'initiative de J. Zinke et G. Davies (Vrije Universiteit Amsterdam) devrait nous permettre, dans un futur proche, d'accéder à de nouvelles carottes coralliennes au nord du Venezuela. La région est idéalement localisée pour enregistrer les fluctuations de

l'ITCZ et les retombées atmosphériques. Les analyses haute résolution des isotopes de l'oxygène et du carbone, vont être réalisées conjointement avec le laboratoire du GEOMAR (Kiel) et les résultats, couplés aux mesures des rapports Sr/Ca, Mg/Ca, vont nous permettre de retracer la variabilité océanique interannuelle.

Pour compléter la couverture géographique et mieux appréhender les sources et la distribution du plomb anthropique dans l'Atlantique Nord, il me semble important de récolter des archives coralliennes sur la bordure africaine du bassin. Les colonies coralliennes, du fait des remontées d'eau froide, sont très peu développées dans cette région mais leur présence est signalée dans les Iles du Cap-Vert et dans le Golfe de Guinée. Les études préliminaires réalisées par Dodge et al. (Poster NCRI, Dodge, Swart, Helmle, Moses et Glynn : *Corals from the Cape Verde Islands and the Gulf of Guinea*) témoignent du potentiel que représentent les coraux de cette région pour les reconstitutions paléoclimatiques. Par ailleurs, la position géographique de ces colonies présente un intérêt évident pour le traçage des éléments crustaux d'origine saharienne.

Dans le bassin des Caraïbes et sur les côtes est des Etats-Unis, l'importance des apports sahariens n'est plus à démontrer (Prospero 1990, 1999, Ratmeyer et al., 1999, Griffin et al., 2001). Depuis les travaux de Shinn et al., (2000) puis de Rohwer et al., 2002 l'augmentation des apports depuis les années 70 paraît être en adéquation avec le déclin des communautés récifales de la région. L'accès à de nouvelles techniques (ICP-MC-MS) va permettre de rechercher des marqueurs géochimiques des apports sahariens (Al, Ti, Sc, Th) et ainsi de dissocier la contribution des apports sahariens sur les apports locaux. L'action des retombées atmosphériques sur les épisodes de blanchissement des récifs pourra de plus faire l'objet d'études plus approfondies. Les résultats géochimiques établis sur les trente dernières années seront comparés aux mesures directes (Ginoux et al., 2004), et pourront, à terme, permettre de travailler sur les enregistrements coralliens plus anciens.

L'utilisation de ces nouvelles techniques va également permettre d'acquérir des enregistrements d'éléments traces à haute ou très haute résolution. Travailler à l'échelle saisonnière, à partir de la différence de densité des sclérobandes et des analyses haute résolution des isotopes de l'oxygène, va nous permettre de comparer les variations hivernales, qui sont les plus marquées dans l'indice ONA. La variabilité du compartiment atmosphérique

sera ainsi établie à la même résolution que celle du compartiment océanique. Dans l'océan Atlantique, les interactions océan - atmosphère seront ainsi mieux contraintes.

Enfin, au terme de ce travail, il m'apparaît important d'envisager d'approfondir nos connaissances sur l'adéquation entre les enregistrements géochimiques et la biologie des colonies coralliennes. Des phases de calibrations en milieu contrôlé devront être mises en œuvre afin :

- d'appréhender le degré de substitution des éléments métalliques (Pb, Cd, Sr) en fonction du taux de calcification de la colonie ;
- de rechercher les effets « toxiques » et les doses létales des éléments métalliques comme le plomb sur les polypes coralliens ;
- de quantifier l'impact des périodes de stress (thermique, microbiologique, charge particulaire) sur la croissance de la colonie et sur les enregistrements géochimiques ($\delta^{18}\text{O}$, Sr/Ca, Pb/Ca).

Ce dernier point a fait l'objet de recherches préliminaires en collaboration avec le professeur S. Golubich, au cours de ce travail. Les observations microscopiques réalisées, ont révélé la présence, en très grand nombre, de champignons et de cyanobactéries sur certaines parties du squelette des coraux. Leur présence correspond généralement à une augmentation de la pluviosité et peut être rapprochée des épisodes El-Nino de l'océan pacifique. Enfin, la présence de filaments, de sphérules microbiens carbonatés et de nombreux précipités dans la structure interne des colonies coralliennes traduisent des épisodes de calcification secondaire pouvant perturber les signaux géochimiques.

-8-

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

8. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Allan, R.J., 1991. Australasia. In: Glantz, M.H., Katz, R.W., Nicholls, N. (Eds.), ENSO teleconnections linking worldwide climate anomalies : Scientific Basis and Societal Impacts. Cambridge Univ. Press, 535 pp

Alibert, C. and M.T McCulloch, 1997. Strontium/calcium ratios in modern *Porites* corals from the Great Barrier Reef as a proxy for sea surface temperature : Calibration of the thermometer and monitoring of ENSO. *Paleoceanography*, **12**(3), 345-363.

Alleman, L., 1997. Apports des isotopes stables du plomb au suivi des traces métalliques en Méditerranée et en Atlantique Nord. Ph. D. Thèse, Université d'Aix-Marseille III, 245pp.

Alleman, L.Y., A.J. Véron, T.M. Church, I. Rivera, A.R. Flegal, and B. Hamelin, 1999. Invasion of the abyssal North Atlantic by modern anthropogenic lead. *Geophysical Research Lett.*, **26**(10), 1477.

Alleman, L.Y., T.M. Church, A.J. Véron, G. Kim, B. Hamelin, A.R. Flegal, 2001. Isotopic evidence of contaminant lead in the South Atlantic troposphere and surface waters. *Deep-Sea Research II*, **48**, 2811-2827.

Aller, R.C. and R.E. Dodge, 1974. Animal-sediment relations in a tropical lagoon - Discovery Bay, Jamaica. *J. Mar. Res.*, **32**, 209-232.

Almy, C., 1969. Sedimentation and tectonism in the upper Cretaceous Puerto-Rican portion of the Caribbean, island arc. *Gulf Coast Association Geological Society Transactions*, **19**, 269-279.

Altai, K., and R.N. Farrugia, 2003. Wind characteristics on the Caribbean island of Puerto Rico. *Renewable Energy*, **28**, 1701-1710.

Amiel, A.J., G.M. Friedman, and D.S. Miller, 1973. Distribution and nature of incorporation of trace elements in modern aragonitic corals. *Sedimentology*, **20**, 47-64.

Anderson R.S., and B. Hallet, 1996. Simulating Magnetic Susceptibility Profiles in Loess as an Aid in Quantifying Rates of Dust Deposition and Pedogenic Development. *Quaternary Research*, **45**, 1-16.

Ault, W.U., R.G. Senechal, and W.E. Erlebach, 1970. Isotopic composition as a natural tracer of lead in the environment. *Env. Sc. Technol.*, **4**, 305.

Bak, R.P.M., and W.P.M Laane, 1987. Annual black bands in skeletons of reef corals (scleractinian). *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **38**, 169-175.

- Bard, E., B. Hamelin, and R.G. Fairbanks**, 1990. U-Th ages obtained by mass spectrometry in corals from Barbados : sea level during the past 130.000years. *Nature*, **346**, 456-458.
- Barnes, D.J.**, 1972. The structure and formation of growth ridges in scleractinian coral skeletons. *Proceedings of the Royal Society of London*, **182**, 331-350.
- Barnes, D.J., and B.E. Chalker**, 1990. Calcification and photosynthesis in reef-building corals and algae. In Z. Dubinsky, ed, *Coral Reefs, Elsevier, Amsterdam*, 109-131.
- Barnes, D.J. and J.M. Lough**, 1993. On the nature and causes of density banding in massive coral skeletons. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **167**, 91-108.
- Barnes, D.J., R.B. Taylor, and J.M. Lough**, 1995. On the inclusion of trace materials into massive coral skeletons. Part II distortions in skeletal records of annual climate cycles due to growth processes. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, **194**, 251-275.
- Barnes, D.J., and R.B. Taylor**, 2001. On the nature and causes of luminescent lines and bands in coral skeletons. *Coral Reefs*, **19**, 221-230.
- Barbante, C., A. Turetta, G. Capodaglio and G. Scarponi**, 1997. Recent decrease in the lead concentration of Antarctic snow. *Intern. J. Anal. Chem.*, **68**(4), 457-477.
- Bastidas, C., and E. Garcia**, 1997. Metal concentrations in the tissue and skeleton of the coral *Montastrea annularis* at a Venezuelan Reef. *Proceedings of the Eighth International Coral Reef Symposium II*, 1847-1850.
- Bastidas, C., and E. Garcia**, 1999. Metal content on the Reef Coral *Porites astreoides* : an Evaluation of River Influence and 35 Years of Chronology. *Marine Pollution Bulletin*, **38**(10), 899-907.
- Beck, J.W., R.L. Edwards, E. Ito, F.W. Taylor, J. Recy, F. Rougerie, P. Joannot and C. Henin**, 1992. Sea-surface temperature from coral skeleton strontium/calcium ratios. *Science*, **257**, 644-647.
- Benner, T.C.**, 1999, Central England temperatures : Long-term variability and teleconnections. *Int. J. of Clim.*, **19**, 391-403.
- Berger, A.**, 1992. Le climat de la Terre. Un passé pour quel avenir ?. Eds. Bruxelles, 479pp.
- Bernard D.** 1994. Contribution à l'étude des perturbations chimiques en zone marine à mangrove et sous pression anthropique. Exemples des lagons de la Guadeloupe. Ph. D. Thèse Université Claude Bernard, Lyon I, 185 pp.
- Biggins, P.D.E, and R.M. Harrison**, 1979. Atmospheric chemistry of automotive lead. *Environmental Science and Technology*, **13**, 558-565.
- Biondi, F., A. Gershunov, and D.R. Cayan**, 2001. North Pacific Decadal Climate Variability since 1661. *American Meteorological Society*, **10**, 5-10.

- Bjerknes, J.**, 1969. Atmospheric teleconnections from the equatorial Pacific. *Monthly Weather review*, **97**, 163-172.
- Boisseau, M., M. Ghil, and A. Juillet-Leclerc**, 1991. Climatic trends and interdecadal variability from south-central Pacific coral records. *Geophysical Research Letters*, **26**(18), 2881-2884.
- Boisseau, M., and A. Juillet-Leclerc**, 1997. H₂O₂ treatment of recent coral aragonite : oxygen and carbon isotopic implications. *Chemical Geology*, **143**, 171-180.
- Boisseau, M., H. Cornu, L. Turpin, and A. Juillet-Leclerc**, 1997. Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ ratios measured from *Acropora nobilis* and *Porties lutae* : Is Sr/Ca paleothermometry always reliable ? *C.R. Acad. Sc.*, **325**, 747-752.
- Boisseau, M., A. Juillet-Leclerc, P. Yiou, B. Salvat, P. Isdale, and M. Guillaume**, 1998. Atmospheric and oceanic evidences of ENSO events in central Pacific Ocean from stable coral isotopic records over the last 137 years. *Paleocenography*, **13**(6), 671-685.
- Boisseau, M., M. Ghil, and A. Juillet-Leclerc**, 1999. Climatic trends and interdecadal variability from South-Central Pacific coral records. *Geophysical Research Letters*, **26**(18), 2881-2884.
- Bollhöfer, A., and K.J.R. Rosman**, 2001. Isotopic source signatures for atmospheric lead : the Northern Hemisphere. *Geochim. Cosmochim Acta*, **65**(11), 1727-1740.
- Boutron, C.F.**, 1990. A clean laboratory for ultralow concentration heavy metal analysis, *Fresenius Z. Analyt. Chem.*, **337**, 482-491.
- Boutron, C.F., and C.C. Patterson**, 1986. Lead concentration changes in Antarctic ice during the Wisconsin/Holocene transition. *Nature*, **323**, 22-225.
- Boutron, C.F., C.C. Patterson, N.V. Petrov, and N.I. Barkov**, 1987. Preliminary data on changes of lead concentrations in Antarctica ice from 155,000 to 26,000 years BP. *Atmos. Environ.*, **21**, 5, 1197-1202.
- Boutron, C.F., C.C. Patterson, and N.I. Barkov**, 1990. The occurrence of zinc in Antarctic ancient ice and recent snow. *Earth Planet. Sc. Let.* **101**, 248-259.
- Boyle, E.A.**, 1994. A comparison of carbon isotopes and cadmium in the modern and glacial maximum ocean : can we account for the discrepancies ?. *NATO ASI series*. **117**, 167-193.
- Boyle, E.A., and S. Husted**, 1983. Aspects of the surface distributions of copper, nickel, cadmium, and lead in the North Atlantic and North Pacific. In C.S. Wong, E.A. Boyle, K.W. Bruland, and J.D. Burton, editors, *Trace Metals in Seawater*, Plenum, New York. 379-395.
- Boyle, E. A., S.D. Chapnick, G. T. Shen, and M. P. Bacon**, 1986. Temporal variability of lead in the western North Atlantic. *Journal of Geophysical Research*, **91**(C7), 8573-8593.

- Brassington, G.B.**, 1997. The modal evolution of the Southern Oscillation. *Journal of Climate*, 10, 1021-1034.
- Broecker, W.S. and T.H. Peng**, 1982. Tracers in the Sea. *Eldigio Press*, Palisades, N.Y.
- Broecker, W.S., G.H. Denton**, 1989. The role of ocean-atmosphere reorganizations in glacial cycles. *Geochemistry et Cosmochimistry Acta*, 53, 2465-2501.
- Brulan, K.W. and R.P. Franks**, 1983. Mn, Ni, Cu, Zn, and Cd in the western North Atlantic. In C.S.Wong, E.A. Boyle, K.W. Bruland, and J.D. Burton, editors, *Trace Metals in Seawater*, Plenum, New York. 395-414.
- Burnett W.C., and H. Veeh**, 1977. Uranium-series disequilibrium studies in phosphorite nodules from the west coast of South America. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41, 6, 755-757.
- Buddemeier, R.W., J.E. Maragos, and D.W. Knutson**, 1974. Radiographic studies of Reef Coral exoskeletons : rates and patterns of Coral growth. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 14, 177-200.
- Burnett, M.W., and C.C. Patterson**, 1980. Perturbation of natural lead transport in nutrient calcium pathways of marine ecosystems by industrial lead. In: *Isotope Marine Chemistry*, Goldberg E.D., Horibe Y., Saruhashi K., Uchida Rokakuho, Eds., Tokyo, 413-438.
- Busalacchi, A.J., and L. Picaut**, 1983. Seasonal variability from a model off the tropical Atlantic Ocean. *Journal of Physical Oceanography*, 13, 1564-1588.
- Callo, G., A. Guyon, and D. Mousain**, 1985a. Inter-relations entre les aiguilles de calcite et les hyphes mycéliens. *Agronomie*, 5, 209-216.
- Callo, G., D. Mousain, and C. Plassard**, 1985b. Concentrations de carbonate de calcium sur les parois des hyphes mycéliens. *Agronomie*, 5, 143-150.
- Camoin, G., Ph. Ebren, A. Eisenhauer, E. Bard, and G. Faure**, 2001. A 300.000 years record of sea level changes, Mururoa atoll (French Polynesia). *Paleogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, 175, 325-341.
- Candelone, J.P., S. Hong, C. Pellone and C.F. Boutron**, 1995. Post industrial revolution changes in large scale atmospheric pollution of the Northern Hemisphere by heavy metals as documented in central Greenland snow and ice. *J. Geophys. Res.*, 100, 16,605-16,616.
- Cardinal, D., B. Hamelin, E. Bard, and J. Patzold**, 2001. Sr/Ca, U/Ca and d18O records in recent massive corals from Bermuda : relationships with sea surface temperature. *Chemical Geology*, 176, 213-233.
- Carignan, J., A. Simonetti, and C. Gariépy**, 2002. Dispersal of atmospheric lead in north-eastern North America as recorded by epiphytic lichens. *Atmospheric Env.*, 36, 3759-3766.
- Carriquiry, J.D, M.J. Risk, and H.P. Schwarcz**, 1988. Timing and temperature record from stable isotopes of the 1982-1983 El-Nino warming event in eastern Pacific corals, *Palaios*, 3, 359-364.

Carter, M.M., J.B.Elsner, S.P.Bennett, 2000. A quantitative precipitation forecast experiment for Puerto Rico. *Journal of Hydrology*, **239**, 162-178.

Castellaro, C., 1999.; Reconstitutions paléo climatiques et paléo environnementales à l'Holocène et au Pléistocène terminal en Nouvelle-Calédonie et aux Seychelles (région indopacifique) : l'enregistrement par les coraux . Thèse, Université de Provence (Aix-Marseille I).

Chamberlain, A.C., M.J. Heard, P. Little, D. Newton, A.C. Wells, and R.D. Wiffen, 1978. Investigations into lead from motor vehicles, A.E.R.E , Report R-9198, (HMSO Londres).

Chen, A.A., and M. Taylor, 2001. Investigating the link between early season Caribbean rainfall and the El-Niño+1 year. *Int. J. Climatology*.

Chiang, J.C.H., S.E. Zebiak, M.A. Cane, 2001. Relative roles of elevated heating and surface temperature gradients in driving anomalous surface winds over tropical ocean. *J. of Atm. Sc.*, **58**, 1371-1394.

Chiapello, I., G. Bergametti, B. Chatenet, P. Bousquet, F. Dulac, and E. Santos-Soares, 1997. Origins of African dust transported over the north-eastern tropical Atlantic : Meteorological and trajectogrphy analysis, geochemical characteristics. *J. Geophys. Res.*, **102**, 13701-13709.

Chiapello, I., and C. Moulin, 2002. TOMS and METEOSAT satellite records of the variability of Saharan dust transport over the Atlantic during the last two decades (1979–1997). *Geophys. Res. Lett.*, **29**, 1176.

Chow, T.J., and C.C. Patterson, 1962. The occurrence and significance of lead isotopes in pelagic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **26**, 263-308.

Chow T.J., K.W. Bruland, K.K. Bertine, A. Soutar, M. Koide, and E.D. Goldberg, 1973. Records in Southern California coastal sediments. *Science*, **181**, 551-552.

Chow, T.J., and C.C. Patterson, 1975. Isotope ratios of lead as pollutant source indicators. *Proceedings IAEASM 191/4*, Vienna, Austria, 95-105.

Churh, T.M., J.M. Tramontano, J.R. Scudlark, T. Jickells, J. Tokos, T. Knap, et J.N. Galloway, 1984. The wet deposition of trace metals to the western Atlantic ocean at the mid-Atlantic coast and on Bermuda. *Atmos. Environ.*, **18**, 2657-2664.

Church, T.M., A.J. Véron, C.C. Patterson, D. Settle, Y. Erel, H.R. Maring and A.R. Flegal, 1990. Trace elements in the North Atlantic troposphere : shipboard results of precipitation and aerosols. *Global Biogeochemical Cycles*, **4**(4), 431-443.

Cohen, A.L., S.R. Smith, M.S. McCartney, and J. Van-Etten. How brain corals records climate : An Integration of Skeletal Structure, Growth and Chemistry of *Diploria labyrinthiformis* from Bermuda, (sous-presse).

- Cole, J.E., R.G. Fairbanks**, 1990. The Southern Oscillation recorded in the $\delta^{18}\text{O}$ of corals from Tarawa atoll. *Paleoceanography*, **5**(5), 669-683.
- Cole, J.R., R.G. Fairbanks, and G.T. Shen**, 1993. Recent variability in the Southern Oscillation : isotopic results from a Tarawa atoll Coral, *Science*, **260**, 1790-1793.
- Cole, J.E., R.B. Dunbar, T.R. McClanahan, and N.A. Muthiga**, 2000. Tropical Pacific forcing of decadal SST variability in the Western Indian Ocean over the past two centuries. *Science*, **287**, 617-619.
- Cornu, H.**, 1995. Enregistrement de traceurs dans les squelettes de coraux récents en relation avec l'environnement (Mayotte, Canal de Mozambique). Applications paléoclimatiques. Thèse de doctorat de l'Université Paris VI.
- Corredor, J.E.**, 1979. Phytoplankton response to low-level nutrient enrichment through upwelling in the Colombian Caribbean basin. *Deep Sea Res., Part A*, **26**, 731-741.
- Corredor, J.E., and J.M. Morell**, 2001. Seasonal variation of physical and biogeochemical features in eastern Caribbean Surface Water. *Journal of Geophysical Research*, **106**, 4517-4525.
- Corredor, J.E., J.M. Morell, J.M. Lopez, J.E. Capella, and R.A. Armstrong**, 2004. Cyclonic Eddy Entrains Orinoco River Plume in Eastern Caribbean. *EOS*, **85**, (20), 18 May 2004.
- Corrège, T., T. Delcroix, J. Récy, W. Beck, G. Cabioch, and F. Le Cornec**, 2000. Evidence for stronger El-Niño - Southern Oscillation (ENSO) events in a mid-Holocene massive coral. *Paleoceanography*, **15**(4), 465-470.
- Craig, H.**, 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **12**, 133-149.
- Cumming, G.L., Kesler, S.E., and D. Krstic**, 1981. Source of lead in central American and Caribbean mineralization, II. Lead isotope provinces. *Earth and Planetary Science Letters*, **56**, 199-209.
- Cutter, G.A., and C.I. Measures**, 1991. The Contaminant Baseline Survey in the Atlantic ocean from 33°S to 10°N : introduction, and sampling protocols, hydrographic data. *Deep Sea Research II*, **46**, 867-884.
- David, C.P.**, 2003. Heavy metal concentrations in growth bands of corals : a record of mine tailings input through time (Marinduque Island, Philippines). *Marine Pollution Bulletin*, **46**, 187-196.
- Delaygue, G., J. Jouzel, and J-C. Dutay**, 2000. Salinity-oxygen 18 relationship simulated by an oceanic general circulation model. *Earth and Planetary Science Letters*, **178**, 113-123.
- Del-Castillo, C.E., P.G. Coble, J.M. Morell, J.M. Lopez, and J.E. Corredor**, 1999. Analysis of the optical properties of the Orinoco river plume by absorption and fluorescence spectroscopy. *Mar. Chem.*, **66**, 35-51.

- Delcroix, T., J. Picaut, and G. Eldin**, 1991. Equatorial kelvin and Rossby waves evidenced in the Pacific ocean through Geosat sea level and surface current anomalies. *Journal of Geophysical Research*, 96, suppl. 3249-3262.
- Delcroix, T.**, 1998. Observed surface oceanic and atmospheric variability on the Tropical Pacific at seasonal and ENSO timescales : a tentative overview. *Journal of Geophysical Research*, 103, C9, 18611-18633.
- Déqué, M., J. Servain**, 1989. Teleconnections between tropical Atlantic sea surface temperature and midlatitude 50kPa heights during 1964-1986. *Journal of Climate*, 2, 929-944.
- Deser, C., J.E. Walsh, and M.S. Timlin**, 2000. Arctic sea ice variability in the context of recent wintertime atmospheric circulation trends. *Journal of Climate*, 13, 617-633.
- De Villiers, S., G.T. Shen, and B.K. Nelson**, 1994. The Sr/Ca-temperature relationship in coralline aragonite : Influence of variability in $(\text{Sr}/\text{Ca})_{\text{seawater}}$ and skeletal growth parameters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 197-208.
- De Villiers, S., B.K. Nelson, and A.R. Chivas**, 1995. Biological controls on coral Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ reconstructions of sea surface temperature. *Science*, 269, 1247-1249.
- Di Salvo, L.H.**, 1969. Isolation of bacteria from the corallum of *Porites lobata* (Vaughn) and its possible significance. *American Zoologist*, 9, 735-740.
- Doe, B.R.**, 1970. Lead Isotopes. Springer-Verlag, New-York.
- Dodge, R.E., R.C. Aller, and J. Thomson**, 1974. Coral growth related to resuspension of bottom sediments. *Nature*, 247, 574-577.
- Dodge, R. E., and T.R. Gilbert**, 1984. Chronology of lead pollution contained in banded Coral skeletons, *Mar. Biol.*, 82, 9-12
- Dodge, R.E., A.M. Szmant, R. Garcia, P.K. Swart, A. Forester, and J.J. Leder**, 1992. Skeletal structural basis of density banding in the reef coral *Monstastrea annularis*, *Proceedings of the 7th Coral Reef symposium*, Guam.
- DRIRE**, 1994. Dossier S.I.E.E. n°A, CT. V4
- Druffel, E.M.**, 1982. Banded corals : changes in oceanic carbon-14 during the Little Ice-Age. *Science*, 218, 4567, 13-19.
- Duce, R.A., G.L. Hoffman, and W.H. Zoller**, 1975. Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemisphere site : pollution or natural ?. *Science*, 197, 551-557.
- Duce, R.A., G.L. Hoffman, B.J. Ray, I.S. Fletcher, G.T. Wallace, J.L. Fashing, S.R. Piotrov, P.R. Walsh, E.L. Hoffman, J.L. Hefter**, 1976. Trace metals in the marine atmosphere : sources and fluxes. In : *Marine Pollutant Transfer*, Windom H., Duce R.A. Eds., Lexington Books, 77-120.

- Duce, R.A., P.S. Liss, J.T. Merrill, E.L. Atlas, P. Buat-Menard, B.B. Hicks, J.M. Miller, J.M. Prospero, R. Arimoto, T.M. Church, W.Ellis, J.N. Galloway, L. Hansen, T.D. Jickells, A.H. Knap, K.H. Reinhardt, B. Schneider, A. Soudine, J.J. Tokos, S. Tsunogi, R. Wollast, and M. Zhou,** 1991. The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochem. Cycles*, **5**, 193-259.
- Dunbar, R.B., and G.M. Wellington,** 1981. Stable isotopes in a branching coral monitor seasonal temperature variation. *Nature*, **293**, 453-455.
- Dunbar, R. B., G. M. Wellington, , M.W. Colgan, and, P. W. Glynn,** 1994. Eastern Pacific sea surface temperature since 1600 A. D.: The $\delta^{18}\text{O}$ record of climate variability in Galapagos corals. *Paleoceanography*, **9**, 291-315.
- Duquesne, S.,** 1992. Bioaccumulation métallique et métallothionéines chez trois espèces de poissons du Littoral Nord Pas de Calais. Thèse de 3^{ème} cycle, Université des Sciences et Technologies de Lille I, 264pp.
- Elbaz-Poulichet, F., P. Holliger, H.W Huang, and J.M. Martin,** 1984. Lead cycling in estuaries, illustrated by the Gironde Estuary, France. *Nature*, **308**, 405-414.
- Emiliani, C.,**1966. Paleotemperature analysis of Caribbean cores P6304-8 and P6304-9 and a generalised temperature curve for the past 425,000years. *J. Geol.*, **71**, 109-126.
- Enfield, D.B.,** 1996. Relationships of inter-America rainfall to tropical Atlantic and Pacific SST variability. *Geophys. Res. Letters*, **23**, 3305-3308.
- Enfield, D.B., and D.A. Mayer,** 1997. Tropical Atlantic sea surface temperature variability and its relation to El-Niño-Southern Oscillation. *J. Geophys. Res.*, **102**, 929-945.
- Enfield, D.B., and E.J. Alfaro,** 1999. The dependence of Caribbean rainfall on the interaction of the tropical Atlantic and Pacific Oceans. *J. Climate*, **12**, 2093-2103.
- Epstein, S., R. Buschsbaum, H.A. Lowenstam and H.C. Urey,** 1953. Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **64**, 1315-1326.
- Esslemont, G.,** 1997. Heavy metals in scleractinian corals and marine sediments from Darwin Harbour, Australia. Proceedings of the Sixth International Marine Biological Workshop. The Marine Flora and Fauna of Darwin Harbour, Northern Territory, Australia, Darwin, 399-410.
- Esslemont, G.,** 1998. Heavy Metals in the tissues and skeletons of scleractinian corals. Ph.D. Thesis. Southern Cross University, Australia, 257pp.
- Esslemont, G.,** 1999. Heavy metals in corals from Heron Island and Darwin Harbour, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, **38** (11), 1051-1054.
- Etter, P.C., P.J. Lamb, and D.H. Potis,** 1987. Heat and Freshwater budgets of the Caribbean with revised estimates of the Central American seas. *J. Phys. Oceanogr.*, **17**, 1232-1248.

- Evans, M.N., R.G. Fairbanks, and J.L. Rubenstone**, 1999. The thermal oceanographic signal of El Niño reconstructed from a Kiritimati Island coral. *Journal of Geophysical Research*, **104**, 13409-13421.
- Evans, M. N., A. Kaplan, M. A. Cane**, 2000. Intercomparison of coral oxygen isotope data and historical sea surface temperature (SST): Potential for coral-based SST field reconstructions. *Paleoceanography*, **15**, 551-563.
- Ewell, J.J., and L. Whitmore**, 1973. The ecological Life Zones of Puerto Rico and the U.S. Virgin Islands. Forest Service Research Paper ITF 18, U.S. Department of Agriculture, 18.
- Fairbanks, R.G. and R.E. Dodge**, 1979. Annual periodicity of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in the radioactive tracer approach. Third International Coral Reef Symposium, Miami, Florida, 563-569.
- Fairbanks, R.G., M.N. Evans, J.L. Rubenstone, R.A. Mortlock, K. Broad, M.D. Moore, and C.D. Charles**, 1997. Evaluating climate indices and their geochemical proxies measured in corals. *Coral Reefs*, **16**, S93-S100.
- Fallon, S.M., M.T. Van-Woesik, and R.D.J. Sinclair**, 1999. Corals at their latitudinal limits : laser ablation trace element systematics in Porites from Shirigai Bay, Japan. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **172**, 221-238.
- Fallon, S.J., J.C. White, M.T. McCulloch**, 2002. Porites corals as recorders of mining and environmental impacts : Misima Island, Papua New Guinea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66** (1), 45-62.
- Felis, T., J. Patzold, Y. Loya, M. Fine, A.H. Nawar, and G. Wefer**, 2000. A coral oxygen isotope record from the northern Red Sea documenting NAO, ENSO, and North Pacific teleconnections on Middle East climate variability since the year 1750. *Paleoceanography*, **15**, 679-694.
- Fiske, S.J.**, 1992. Sociocultural aspects of establishing marine protected areas. *Ocean and Coastal Management*, **18**, 25-46.
- Flament, P.**, 1985. Les métaux traces associés aux aérosols atmosphériques : apports au milieu marin littoral Nord-Pas de Calais. Ph.D. thesis, Université de Lille, 175pp.
- Flament, P., M.L. Bertho, K. Deboudt, A.J. Véron, and E. Puskaric**, 2002. European isotopic signatures for lead in atmospheric aerosols : a source apportionment based upon $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios. *The Science of the Total Environment*, **296**, 35-57.
- Flegal, A.R., and C.C. Patterson**, 1983. Vertical concentration profiles of lead in the central Pacific at 15°N and 20°S. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **64**, 19-32.
- Francis, C.W., G. Chesters, and L. A. Haskin**, 1970. Determination of ^{210}Pb mean residence time in the atmosphere. *Environmental Science and Technology*, **4**, 586-589.

- Froelich, P.N. , D.K Atwood, and G.S. Geise**, 1978. Influence of Amazon River discharge on surface salinity and dissolved silicate concentration in the Caribbean Sea. *J. Geophys. Res.*, **72**, 6207-6223.
- Gade, H.G.**, 1961. On some oceanographic observations in the southeastern Caribbean Sea and the adjacent Atlantic Ocean with special reference to the Orinoco River. *Bul. Inst. Oceanogr. Venez., Univ. Oriente*, **1**, 287-345.
- Gagan M.K., L.K. Ayliffe, J.W. Beck, J.E. Cole, E.M. Druffel, R.B. Dunbar, and D.P. Schrag**, 2000. New views of Tropical paleoclimates from corals. *Quat. Sci. Rev.*, **19**, 45-64.
- Ganley, J.T., and G.S. Springer**, 1974. Physical and chemical characteristics of particulate in spark ignition engine exhaust. *Envir. Sci. Technol.*, **8**, 340-347.
- Gattuso, J.P., S. Reynaud-Vaganay, I. Bourge, P. Furla, S. Romaine-Lioud, M. Frankignoulle and J. Jaubert**, 2000. Calcification does not stimulate photosynthesis in the zooxanthellate scleractinian coral *Stylophora pistilata*. *Limnol. Oceanogr.*, **45**, 246-250.
- George, S.E., and M.A. Saunders**, 2001. North Atlantic oscillation impact on tropical North Atlantic winter atmospheric variability. *Geophys. Res. Lett.*, **28**, 1015-1018.
- Getty, S.R., Y. Asmerom, T. Quinn, and A.F. Budd**, 2001. Accelerated Pleistocene coral extinctions in the Caribbean Basin shown by uranium-lead (U-Pb) dating. *Geological Society of America*, **29**, 7, 639-642.
- Giannini, A., Y. Kushnir, and M.A. Cane**, 2000. Interannual Variability of Caribbean Rainfall, ENSO and the Atlantic Ocean. *J. Climate*, **13**, 297-311.
- Giannini, A., Y. Kushnir, and M.A. Cane**, 2001. Seasonality in the Impact of ENSO and the North Atlantic High on Caribbean Rainfall. *Phys. Chem. Earth (B)*, **26**, 2, 143-147.
- Gimeno, L., P. Ribera, R. Nieto, J.F. Pérez, O. Vidal, L. Torre, D. Gallego, R. Garcia, and E. Hernandez**, 2002. Imprints of the North Atlantic Oscillation on four unusual atmospheric parameters, *Earth and Planetary Science Letters*, **202**, 677-692.
- Ginoux, P., J. M. Prospero, O. Torres, and M. Chin**, 2004. Long-term simulation of global dust distribution with the GOCART model: correlation with North Atlantic Oscillation. *Environmental Modelling & Software*, **19**, 2, 113-128.
- Glynn, P.W.**, 1973. Aspects of the ecology of coral reefs in the Western Atlantic region. *Biology and Geology of Coral Reefs* (edited by O.A. Jones et R. Endea). Vol. 2, 271-324. Academic Press, New York NY, USA
- Glynn, P.W., A.M. Szmant, E.F. Corcoran, S.V. Cofer-Shabica**, 1989. Condition of coral reef cnidarians from the northern Florida reef tract : pesticides, heavy metals, and histopathological examination. *Marine Pollution Bulletin*, **20** (11), 568-576.
- Goenaga, C., V.P. Vicente, and R. Armstrong**, 1989. A precursor of change in the community structure of coral reefs?. *Caribbean Journal of Science*, **25**, 59-65.

Golubic, S., R.D. Perkins, and K.J. Lukas, 1975. Boring micro-organisms and microborings in carbonate substrates. In : The study of trace fossils. Frey R.W.(ed.) Springer-Verlag, Berlin, 229-259.

Golubic, S., I. Friedmann, and J. Schneider, 1981. The lithobiontic ecological niche, with special reference to microorganisms. *Journal Sedim. Petrol.*, **51**, 475-478.

Goreau T.F., 1961. Problèmes de croissance et du dépôt du calcium dans les coraux récifaux. *Endeavour*, **20**, 32-39.

Goreau, T.J., 1977. Carbon metabolism in calcifying and photosynthetic organism : theoretical models based on stable isotope data. Third International Coral Reef Symposium, Miami, Florida, 395-401, Eds.

Goreau, T.J., 1990. Coral bleaching. *New Scientist*, 76.

Gordon, A.L., 1967. Circulation of the Caribbean Sea. *J. Geophys. Res.* **72**, 6207-6223.

Gouirand, I., and V. Moron, 2003. Variability of the impact of El-Nino-Southern Oscillation on sea-level pressure anomalies over the North Atlantic in january to march (1874-1996). *Int. J. of Climatology*, **23**, 1549-1556.

Grauss, R.R. and I.G. Macintyre, 1976. Light control of growth forms in colonial reef corals : computer simulation. *Science*, **193**, 895-897.

Grousset, F.E., C.R. Quézel, B. Thomas, P. Buat-Ménard, O.F.X. Donard, and A. Bucher, 1994. Transient PB isotopic signatures in the western European atmosphere. *Environnemental Science and Tchenology*, **28**, 1605-1608.

Grossam, E.L. and T.L. Ku, 1986. Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite : temperature effects. *Chemical Geology*, **59**, 59-74.

Guillaume, M., 1988. Influence des apports terrigènes dans les écosystèmes lagunaires de Mayotte et de Nouvelle-Calédonie (Province Indopacifique). Impact sur les peuplements benthiques. Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, 252pp.

Guzmán, H., C.E. Jimenez, 1992. Contamination of coral reefs by heavy metals along the Caribbean Coast of Central America (Costa Rica and Panama). *Marine Pollution Bulletin*, **24** (11), 554-561.

Guzmán H, and E.M. García, 2002. Mercury levels in coral reefs along the Caribbean coast of Central America, *Marine Pollution Bulletin*, **44**, 12, 1415-1420.

Hamelin, B., F.E. Grousset, P.E. Biscaye, A. Zindler, and J.M. Prospero, 1989. Lead isotopes in trade wind aerosols at Barbados : the influence of European emissions over the North Atlantic. *Journal of Geophysical Research*, **94**(C11), 16,243-16,250.

Hamelin, B., F. Grousset, E.R. Sholkovitz, 1990. Pb isotopes in surficial pelagic sediments from the North Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 37-47.

- Hamelin, B., J.L. Ferrand, L. Alleman, E. Nicolas, A.J. Véron**, 1997. Isotopic evidence of pollutant lead transport from North-America to the Subtropical North Atlantic Gyre. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 4423-4428.
- Harlan J. A., S. E. Swearer, R. R. Leben and C. A. Fox**, 2002. Surface circulation in a Caribbean island wake. *Continental Shelf Research*, **22**, 3, 417-434.
- Hastenrath, S.**, 1976. Variations in low-latitude circulation and extreme climatic events in the tropical Americas. *J. Atmos. Sci.*, **33**, 202-215.
- Heiss, G.A., G.F. Camoin, A. Eisenhauer, D. Wischow, W.C. Dullo, and B. Hansen**, 1997. Stable isotope and Sr/Ca - signals in corals from the Indian Ocean. *Proceedings 8th Int. Coral Reef Symp.*, **2**, 1713-1718.
- Helmers, E., and M.M. Rutgers van der Loeff**, 1993. Lead and aluminium in Atlantic surface waters (50°N to 50° S) reflecting anthropogenic and natural sources in the eolian transport. *Journal of Geophysical Research*, **98**(C11), 20,261-20,273.
- Henderson, L.M., and F.C. Kracek**, 1927. The fractional precipitation of barium and radium chromates. *J. of the American Chem. Society*, **49**, 739-749.
- Highsmith, R.C.**, 1979. Coral growth rates and environmental control of density banding. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, **3**, 105-125.
- Hopper, J.F., H.B. Ross, W.T. Sturges, and L.A. Barrie**, 1991. Regional source discrimination of atmospheric aerosols in Europe using the isotopic composition of lead. *Tellus*, **43B**, 45-60.
- Hong, S., G. Lee, K. Van de Velde and C.F. Boutron**, 2000. Variability of Pb, Mn, Al and Na concentrations in snow deposited from winter to early summer 1998 in Livingstone Island, Antarctic Peninsula. *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **16**, E2, 85-96.
- Houck J.E., R.W. Buddemeier and K.E. Chave**, 1975. Skeletal low-magnesium calcite in living scleractinian corals. *Science*, **198**, 997-999.
- Houghton,, R.W., and Y.M. Turre**, 1992. Characteristics of low-frequency sea surface temperature. *Journal of Climate*, **5**, 765-771
- Howard, L.S., and B.E. Brown**, 1987. Metals in *Pocillopora damicornis* exposed to tin smelter event. *Marine Pollution Bulletin*, **18** (8), 451-454.
- Huang, S., R. Arimoto, and K.A. Rahn**, 1996. Changes in atmospheric lead and other pollution elements at Bermuda. *J. Geophys. Res.*, **101**, 21033-21040.
- Hudson, J.H., E.A. Shinn, R.B. Haley and B. Lidz**, 1976. Sclerochronology : a toll for interpreting past environments. *Geology*, **4**, 361-364.
- Hudson, J.H.**, 1981. Growth rates in *Montastrea annularis* : a record of environmental change in Key Largo Coral Reef Marine Sanctuary, Florida. *Bulletin of Marine Science*, **31**, 444-459.

- Huizenga, D.L., and D.R. Kester**, 1982. The distribution of vanadium in the northwestern Atlantic Ocean. *Eos. Transactions. American Geophysical Union*, **63**, 990.
- Hurrell, J.W.**, 1995a : Transient eddy forcing of the rotational flow during northern winter. *Journal of Atmospheric Science*, **52**, 2286-2301.
- Hurrell, J.W.**, 1995b : Decadal trends in the North-Atlantic Oscillation : regional temperatures and precipitation. *Science*, **269**, 676-679.
- Hurrell, J. W.**, 1996. Influence of variations in extratropical wintertime teleconnections on Northern Hemisphere temperatures. *Geophysical Research Letters*, **23**, 665--668.
- Hurrell, J.W, and H. Van Loon**, 1997. Decadal variations in climate associated with the North Atlantic oscillation. *Climatic Change*, **36**, 301-326.
- Hurrell J.W., and R.R. Dickson**, 2004. Climate variability over the North Atlantic. Chapter 2, Stenseth (Eds), sous-presse
- Husar, R.B., J.M. Prospero, and L.L. Stowe**, 1997. Characterization of tropospheric aerosols over the oceans with the NOAA advanced very high resolution radiometer optical thickness operational product. *J. Geophys. Res.*, **102**, 16.
- Isdale, P.J.**, 1984. Fluorescent bands in massive coral record centuries of rainfall. *Nature*, **310**, 578-579.
- Jiang, N., J.D. Neelin, and M. Ghil**, 1995. Quasi-quadrennial and quasi-biennial variability in equatorial Pacific. *Climate dynamics*, **12**, 101-112.
- Jickells, T.D., W.G. Deuser, and A. Knap**, 1984. The sedimentation rates of trace elements in the Sargasso sea measured by sediment trap. *Deep-Sea Res.*, **31**, 1169-1178.
- Johns, E.W., T.L. Townssend, D.M. Fratantoni, W.D. Wilson**, 2002. On the Atlantic inflow to the Caribbean Sea. *Deep-Sea Research I*, **49**, 211-243.
- Johnston L.S.**, 1980. The ultrastructure of skeletogenesis in hermatypic corals. *International Review of cytology*, **67**, 171-214.
- Jones, P.D., T. Jonsson, and D. Wheeler**, 1997. Extension to the North Atlantic Oscillation using early instrumental pressure observations from Gibraltar and South-West Iceland. *Int. J. Climatol.*, **17**, 1433-1450.
- Jordan, R.W., and A. Winter**, 2000. Assemblages of coccolithophorids and other living microplankton off the coast of Puerto Rico during January-May 1995. *Marine Micropaleontology*, **39**, 113-130.
- Juillet-Lelerc, A., J. Jouzel, L. Labeyrie, and S. Joussaume**, 1997. Modern and last glacial maximum sea surface $\delta^{18}\text{O}$ derived from an Atmospheric General Circulation Model. *Earth and Planetary Science Letters*, **146**, 591-605.

- Kaye, C.**, 1959. Shoreline features and quaternary shoreline changes, Puerto-Rico. *USGS Professional Paper 317-B*, 49-140, US Geological Survey, Reston VA, USA.
- Kendrick, B., M.J. Risk, J. Michaelides, and K. Bergman**, 1982. Amphibious microborers : bioeroding fungi isolated from live corals. *Bull. Mar. Sci.*, **32**, 862-867.
- Klein, S.A., B.J. Soden, and N.C. Lau**, 1999. Remote sea surface temperature variations during ENSO : evidence for a tropical atmospheric bridge. *Journal of Climate*, **12**, 917-932.
- Knutson, D.W., R.W. Buddemeier, and S.V. Smith**, 1972. Coral chronometers : Seasonal growth bands in Reef Corals, *Science*, **177**, 270-271.
- Labrot, F., D. Ribera, G. Tisnerat, J.F. Narbonne et R. Cabridenc**, 1996. Contamination des écosystèmes et effets biologiques. In : Aspects analytiques du plomb dans l'environnement. *Eds : Morlot M. Lavoisier*. ISBN: 2-7430-104-6
- Lambert, C.E., E. Nicolas, A. Véron, P. Buat-Ménard, G. Klinkhammer, P. Le Corre et P. Morin**, 1991. Anthropogenic lead cycle in the northeastern Atlantic. *Oceanologica Acta*, **14**, 1, 59-66.
- Lamour K., and L. Burgaud**, 1993. Étude de la pollution de la rivière salée. Rapport DDE Cellule du littoral et de l'environnement, 16 pp.
- Landsberg, H.E.**, 1962. Biennial pulses in the atmosphere, *Bult. Phys. Atmos.*, **35**, 184-194.
- Latif, M., and T. Barnett**, 1996. Decadal climate variability over the North Pacific and North America-dynamics and predictability. *Journal of Climate*, **9**, 2407-2423.
- Latif, M., E. Roeckner, U. Mikolajewicz, R. Voss**, 2000. Tropical stabilization of the thermohaline circulation in a greenhouse warming simulation. *J. of Climate*, **13**(11), 1809-1813.
- Lea, D.W., G.T. Shen, and E.A. Boyle**, 1989. Coralline barium records temporal variability in equatorial Pacific upwelling. *Nature*, **340**, 373-375.
- Le Bec, N.**, 2001. Reconstruction des salinités et des températures des eaux de surface dans l'océan Pacifique sud-ouest au cours du dernier siècle : Etude multi-traceurs d'un corail scléactiniaire massif (*Porites sp.*) des îles Fidji. Ph. D. Thèse, Université de Paris-Sud, 258pp.
- Le Bec, N., T. Corrège, D. Blamart, T. Delcroix**, 2000. A coral $\delta^{18}\text{O}$ record of ENSO driven sea surface salinity variability in Fiji (south-western tropical Pacific). *Geophysical Research Lett.*, **27**, 23, 3897-3900.
- Le Champion-Alsumard T., S. Golubic, and K. Priess**, 1995. Fungi in corals : symbiosis or disease ? Interaction between polyps and fungi causes pearl-like skeleton biomineralisation. *Marine Ecology Progress Series*, **117**, 137-147.

- Leder, J.J., A.M. Szmant, and P.K. Swart**, 1991. The effect of prolonged “bleaching” on skeletal banding and stable isotopic composition in *Montastrea annularis*. *Coral Reefs*, **10**, 19-27.
- Leder, J.J., P.K. Swart, A.M. Szmant, and R.E. Dodge**, 1996. The origin of variations in the isotopic record of scleractinian corals, I. Oxygen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**(15), 2857-2870.
- Lee, T.N., W.E. Johns, R.J. Zantopp, and E. Fillenbaum**, 1996. Moored observations of volume transport and variability in western boundary currents of the subtropical North Atlantic at 26.5°N. *Journal of Physical Oceanography*, **26**, 446-466.
- Levitus, S.**, 1982. Climatological atlas of the world ocean. *National Ocean and Atmosphere Administration, Silver Spring, Md.*, **13**, 173pp.
- Linsley, B.K, R.B. Dunbar, G.M. Wellington, and D.A. Mucciarone**, 1994. A coral - based reconstruction of Intertropical Convergence Zone variability over Central America since 1707. *Journal of Geophysical Research*, **99**(C5), 9977-9994.
- Linsley, B.K, R.G. Messier, R.B., Dunbar**, 1999. Assessing between-colony oxygen isotope variability in the coral *Porites lobata* at Clipperton Atoll. *Coral Reefs*, **18**, 13-27.
- Linsley, B.K, G.M. Wellington, and D.P. Schrag**, 2000. Decadal Sea Surface Temperature Variability in the subtropical South Pacific from 1726 to 1997 A.D. *Science*, **290**, 1145-1148.
- Linsley, B. K, L. Ren, R.B. Dunbar, and S.S. Howe**, 2000. El-Niño Southern Oscillation (ENSO) and decadal scale climate variability at 10°N in the eastern Pacific from 1893 to 1994 : A coral-based reconstruction from Clipperton Atoll. *Paleoceanography*, **15**(3), 322-335.
- Livingston, H.D., and G. Thompson**, 1971. Trace element concentrations in some modern corals. *Limnol. and Oceanogr.*, **16**, 786-796.
- Lugo, A.R.**, 1988. The mangroves of Puerto Rico are in trouble. *Acta Cientifica*, **2**(2-3), 124.
- Macintyre, I.G., and S.V. Smith**, 1974. X-radiographic studies of skeletal development in coral colonies. *Proceedings of the second International Coral Reefs Symposium, Brisbane*, 277-287.
- Manhes, G., J.F. Minster and C.J. Allegre**, 1978. Comparative uranium-thorium-lead and rubidium-strontium study of the Saint-Severin amphoterite : Consequences for early solar system chronology. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **39**, 14-24.
- Mantua, N.J., R. Hare, Y. Zhang, J.M. Wallace, and R.C. Francis**, 1997. A pacific interdecadal climate oscillation with impacts on salmon production. *Bulletin of American Meteorological Society*, **78**, 1069-1079.
- Margalef, R.**, 1965. Composición y distribución del fitoplancton. *Mem. Soc. Cienc. Nat. La Salle*, **25** 141-205.

- Maring, H.B., and R.A. Duce**, 1990. The impact of atmospheric aerosols on trace metal chemistry in open ocean surface seawater : 3 : Lead. *J. of Geophys. Res.*, **95**, 5341-5347.
- Marshall, J., Y. Kushnir, D. Battisti, P. Chang, A. Czaja, R. Dickson, J. Hurrell, M. McCartney, R. Saravanan, and M. Visbeck**, 2001. North Atlantic Climate Variability : Phenomena, Impacts and Mechanisms. *Int. J. Climatol.*, **21**, 1863-1898.
- Mayenson, R.**, 1982. *Météorologie Marine. Eds Maritimes et d'Outre-Mer, Edilarges S.A.*, 336pp.
- McConchie, D., and V.J Harriott**, 1992. The partitioning of metals between tissue and skeletal parts of corals : application in pollution monitoring. *Proceedings of the Seventh International Coral Reef Symposium*, **1**, 97-103.
- Mc Connaughey, T.A.**, 1989a. ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates : I. Patterns. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 151-162.
- Mc Connaughey, T.A.**, 1989b. ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates : II. In vitro simulation of kinetic isotope effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 163-171.
- McGregor, HV, and M.. Gagan**, 2002. Diagenesis and geochemistry of porites corals from Papua New Guinea : Implications for paleoclimate reconstruction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 12, 2147-2156.
- Medina-Elizalde, M., G. Gold-Bouchot, and V. Ceja-Moreno**, 2002. Lead contamination in the Mexican Caribbean recorded by the coral *Montastrea annularis* (Ellis et Solander). *Marine Pollution Bulletin*, **44**, 421-431.
- Meehl, G.A.**, 1987. The annual cycle and interannual variability in the tropical Pacific and Indian regions. *Monthly Weather Review*, **115**, 27-50.
- Milankovitch, M.**, 1930. Mathematische Klimalehre und astronomische Theorie des Klimaschwankungen. In *Handbuch der Klimatologie. Koppen W., and R. Geiger Eds.* Berlin.
- Minobe, S.**, 1997. A 50-70 year climatic oscillation over the North Pacific and North America. *Geophysical Research Letters*, **24**, 683-686.
- Minobe, S., and N. Mantua**, 1999. Interdecadal modulation of interannual atmospheric and oceanic variability over the North Pacific. *Progress In Oceanography*, **43**, 2-4, 163-192
- Miralles, J., O. Radakovitch, A. Véron, J.K. Cochran, P. Masque, and J-A. Sanchez-Cabeza**, 2003. Pollutant lead sources and deposition in the Western Mediterranean. *J. Phys.*, **107**, 875-878.
- Mitsuguchi, T., E. Matsumoto, O. Abe, T. Uchida, and P.J. Isdale**, 1966. Mg/Ca thermometry in coral skeletons. *Science*, **274**, 961-963.
- Mook W.**, 1982. The Oxygen-18 content of rivers, in SCOPE/UNEP, 565-570.

- Moore W.S., and S. Krishnaswami**, 1973. Correlation of X-radiography revealed banding in corals with radiometric growth rates. *Proceedings of the 2nd Inter. Coral Reef Symp.*, Brisbane, Australia, **2**, 269-276.
- Moore, H.E., S.E. Poet, and E.A. Martell**, 1973. Rn-222, Pb-210, Bi-210 and Po-210 profiles and aerosol residence times versus altitude. *J. Geophys. Res.*, **78**, 7065-7075.
- Morrison, J.M., and W.D. Nowlin**, 1982. General distributions of water masses within the eastern Caribbean Sea during the winter of 1972 and fall of 1973. *J. Geophys. Res.* **87** , 4207-4229.
- Morelock, J., N. Schneiderman, and W. Bryant**, 1977. Shelf reefs, southwestern Puerto-Rico. *Studies in Geology*, **91**, 1-21.
- Moron, V., and I. Gouriand**, 2003. Seasonal modulation of the ENSO relationship with sea level pressure anomalies over the North Atlantic in October-March 1873-1996. *Int. J. of Climatology*, **23**, 143-155.
- Moulin, C., C.E. Lambert, F. Dulac, and U. Dayan**, 1997. Control of atmospheric export of dust from North Africa by the North Atlantic Oscillation, *Nature*, **387**, 691-694.
- Muller-Karger, F.E., C.R. McClain, T.R. Fisher, W.E Esaias, and R. Varela**, 1989. Pigment distribution in the Caribbean Sea : Observations from space. *Progress in Oceanography*, **23**, 23-64.
- Murozomi, M., T.J. Chow, and C.C. Patterson**, 1969. Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts, and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **33**, 1247-1294.
- Ng, A., and C.C. Patterson**, 1981. Natural concentrations of lead in ancient Arctic and Antarctic ice. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 2109-2121.
- Ng, A., and C.C. Patterson**, 1982. Changes of lead and barium with time in California offshore basin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 2307-2321.
- NOAA/DNR**, 1984. Declaracion de Impacto Ambiental Final y Plan de Manejo Para el Santuario Marino Nacional de La Parguera. *National Oceanic Science Atmospheric Administration/Puerto-Rico*, Mayaguez PR, USA, 61pp.
- Nobre, P., and J. Shukla**, 1996. Variations of sea surface temperature, wind stress, and rainfall over the tropical Atlantic and South America. *Journal of Climate*, **9**(10), 2464-2479.
- Nozaki, Y., J. Thompson, and K.K. Turekian**, 1976. The distribution of 210Pb and 210Po in the surface waters of Pacific ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **32**, 304-312.
- Nozaki, Y., D.M. Rye, K.K. Turekian, and R.E. Dodge**, 1978. A 200 year record of carbon-13 and carbon-14 variations in a Bermuda coral. *Geophysical Research Letters*, **5**, 825-828.

- Nriagu, J.O.**, 1978. Lead in the atmosphere. The biogeochemistry of lead in the environment. Nriagu J.O. ed., Elsevier, North Holland, **6**, 137-184.
- Nriagu, J.O.**, 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, **338**, 47-49.
- Nriagu, J.O.** 1990a. Human influence on the global cycling of trace metals. *Paleoeco. Paleoclim. Paleoeco.*, **82**, 113-120.
- Nriagu, J.O.**, 1990b. The rise and fall of leaded gasoline. *Sci. Tot. Environ.*, **92**, 12-38.
- Nriagu, J.O.**, 1996. A history of global metal pollution. *Science*, **272**, 223-224.
- Nriagu, J.O., and J.M. Pacyna, 1988.** Quantitative assessment of world-wide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, **333**, 134-139.
- Nyberg, J.**, 2002. Luminescence intensity in coral skeletons from Mona Island in the Caribbean Sea and its link to precipitation and wind speed. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **360**, 749-766.
- Nyberg, J., A. Kuijpers, B.A. Malmgren, and H. Kunzendorf**, 2001. Late Holocene changes in precipitation and hydrography recorded in marine sediments from the northeastern Caribbean Sea. *Quat. Res.*, **56**, 87-102.
- Nyberg, J., B.A. Malmgren, A. Kuijpers, A. Winter**, 2002. A centennial-scale variability of tropical North Atlantic surface hydrography during the late Holocene. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **183**, 26-41.
- Odum, H.T., and P.E. Odum**, 1955. Trophic structure and productivity of a windward coral reef community on Eniwetok Atoll. *Ecological Monographs*, **25**, 291-320.
- O'Neil, J.R., R.N. Clayton, and T.K. Mayeda**, 1969. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.*, **51**, 5547-5558.
- Östlund, H., H. Craig, W.S. Broecker, and D. Spenser (Eds)**, 1987. GEOSECS Atlantic and Indian ocean expeditions. **7**, Shorebased data and graphics.
- Pacyna, J.M.**, 1984. Estimations of atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe. *Atmos. Environ.*, **18**, 41-50.
- Pacyna, J.M., A. Semb, and J.E. Hanssen**, 1984. Emissions and long-range transport of trace elements in Europe. *Tellus*, **36B**, 163-178.
- Pacyna J.M., and E.G. Pacyna**, 2001. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the anthropogenic sources world-wide. *Env. Rev. J.*, 325-329.
- Paillard, D.L., L. Labeyrie, and P. Yiou**, 1996. Macintosh program performs time-series analysis, *EOS Trans. AGU*, **77** (379).

- Patterson, C.C.**, 1980. Alternative perspective - Lead pollution in the human environment : origin, extent and significance. *Lead in the Human environment Nat. Acad. Sci. Washington*, 256-349.
- Patterson C.C., D.M. Settle, and B. Glover**, 1976. Analysis of lead polluted coastal seawater. *Mar. Chem.*, **4**, 305-319.
- Patterson, C.C., and D.M. Settle**, 1987. Review of data on eolian fluxes of industrial and natural lead to the lands and seas in remote regions on a global scale. *Marine Chemistry*, **22**, 137-162.
- Pätzold, J.**, 1984. Growth rhythms recorded in stable isotopes and density bands in reef coral *Porites lobata* (Cebu, Philippines). *Coral Reefs*, **3**(2), 87-90.
- Penland C., and L. Matrosova**, 1994. Abstract-INSPEC, *J. Climate* **7**, 1352.
- Petit, D.**, 1974. ^{210}Pb et isotopes stables du plomb dans les sédiments lacustres. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **23**, 199-205.
- Pfeiffer, M.**, 2002. Spatial and temporal variations in the hydrological balance recorded in *Porites* corals from the western and central Indian Ocean. Ph. D. Thesis University Christian-Albrechts, Kiel, 97pp.
- Planchon, F.**, 2001. Evolution temporelle de douze métaux (V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi et U) et des isotopes du plomb dans les neiges de la Terre de coasts(Antarctique) depuis les années 1830. Ph. D. Thèse, Université Joseph Fourier- Grenoble I, 270pp.
- Planchon, F. A. M., K. Van de Velde, K. J. R. Rosman, E. W. Wolff, C. P. Ferrari, and C. F. Boutron**, 2003. One hundred fifty-year record of lead isotopes in Antarctic snow from Coats Land. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 4, 693-708.
- Priess, K.**, 1997. La croissance des *Porites* spp. du groupe *lobata-lutea-solida* (sclératinières massifs) dans le lagon de Mayotte (NW Canal de Mozambique) ; Etude sclérochronologique. Ph. D. Thèse, Université de la Méditerranée, 169pp.
- Prospero, J.M., and R.T. Nees**, 1986. Impact of the North African drought and El-Nino on mineral dust in the Barbados trade wind. *Nature*, **320**, 735-738.
- Prospero, J.M.**, 1999. Long-term measurements of the transport of African mineral dust to the Southeastern United States: implications for regional air quality. *J. Geophys. Res.*, **104**, 15.
- Quinn, T.M., F.W. Taylor, and T.J. Crowley**, 1993. A 173 year stable isotope record from a tropical South Pacific coral. *Quaternary Science Review*, **12**, 407-418.
- Quinn, T.M., F.W. Taylor, T.J.Crowley, and S.M. Link**, 1996. Evaluation of sampling resolution in coral stable isotope records : a case study using records from New Caledonia and Tarawa. *Paleoceanography*, **11**(5), 529-542.
- Quinn, T.M., T.J. Crowley, F.W. Taylor, C. Henin, P. Joannot, and Y. Join**, 1998. A multicentury stable isotope record from a New Caledonia coral : Interannual and decadal sea

surface temperature variability in the south-west Pacific since 1657 A.D. *Paleoceanography*, **13**, 412-426.

Rajagopalan, R., Y. Kushnir, and Y. M. Tourre, 1998. Observed decadal midlatitude and tropical Atlantic climate variability. *Geophysical Research Letters*, **25**, 3967-3970.

Ramos, A.A., Y. Inoue, and S. Ohde, 2003. Metal contents in *Porites* corals : Anthropogenic input of river run-off into a coral reef from an urbanised area, Okinawa. *Marine Pollution Bulletin*.

Rasmusson, E.M., X. Wang, and C.F. Ropelewski, 1990. The biennial component of ENSO variability. *Journal of Marine Systems*, **1**, 71-96.

Reed, R., W.J. Cambell, L.A. Ramusson, and D.J. Rogers, 1961. Evidence of a downward propagating annual wind reversal in the equatorial stratosphere. *Journal of Geophysical Research*, **66**, 813-818.

Reichert-Brushett, A.J., and G. McOrist, 2003. Trace metals in the living and nonliving components of scleractinian corals. *Marine Pollution Bulletin*, **46**, 1573–1582.

Ren, L., B.K. Linsley, G.M. Wellington, D.P. Schrag and O. Hoegh-guldberg, 2003. Deconvolving the $\delta^{18}\text{O}$ seawater component from subseasonal coral $\delta^{18}\text{O}$ and Sr/Ca at Rarotonga in the southwestern subtropical Pacific for the period 1726 to 1997, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 9, 1609-1621.

Reuer, M. K., 2002. Centennial-Scale Elemental and Isotopic Variability in the Tropical and Subtropical North Atlantic Ocean. Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 187pp.

Reuer, M.K., E.A. Boyle, and J.E. Cole, 2003. A mid-twentieth century reduction in tropical upwelling inferred from coralline trace element proxies. *Earth Planet Sci. Lett.*, **210**, 437-452.

Reynaud-Vaganay, S., 2000. Contrôle environnemental de la physiologie et de la composition isotopique du squelette des Scléactiniaires à zooxanthelles : approche expérimentale. Ph. D. Thèse, Université de Nice-Sophia Antipolis, 215pp.

Roemmich, D., 1981. Circulation of the Caribbean Sea : a well-resolved inverse problem. *Journal of Geophysical Research*, **86**, 7993-8005.

Roemmich, D., 1983. The balance of geostrophic and Eckman transports in the Tropical Atlantic Ocean. *Journal of Geophysical Research*, **13**, 1534-1539.

Rogers, J.C., 1984. The association between the North-Atlantic Oscillation and Southern Oscillation in the Northern Hemisphere. *Monthly Weather Review*, **112**, 1999-2015.

Rosman, K.J.R, W. Chisholm, C.F. Boutron, J.P. Candelone, and U. Gorlach, 1993. Isotopic evidence for the source of lead in Greenland snows since the late 1960s. *Nature*, **362**, 333-335.

- Rosman, K.J.R., W. Chisholm, C.F. Boutron, J.P. Candelone, and C.C. Patterson**, 1994. Anthropogenic lead isotopes in Antarctica. *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 24, 2669-2672.
- Rosman, K.J.R., C. Ly, K. Van de Velde, C.F. Boutron**, 2000. A two century record of lead isotopes in high altitude Alpine snow and ice. *Earth and Planetary Science Letters*, **176**, 413-424.
- Runnalls, L.A., and M.L. Coleman**, 2003. Record of natural and anthropogenic changes in reef environments (Barbados West Indies) using laser ablation ICP-MS and sclerochronology on coral cores. *Coral Reefs*, **22**(4), 416-426.
- Ryther, J.H., D.W. Menzel, and N. Corwin**, 1967. Influence of the Amazon River outflow on the ecology of the western tropical Atlantic, 1, Hydrography and nutrient chemistry. *J. Mar. Res.*, **25**, 69-83.
- Saffache, P., and M. Desse**, 1999. L'évolution contrastée du littoral de l'île de la Martinique. *Mappemonde*, **55**, 24-27.
- Sarmiento, J.L., and K. Bryan**, 1982. An ocean transport model for the North Atlantic. *J. Geophys. Res.*, **87**, 394-408.
- Schaule, B.K., and C.C. Patterson**, 1981. Lead concentrations in the north-east Pacific : Evidence for global anthropogenic perturbations. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **54**, 97-116.
- Schaule, B.K., and C.C. Patterson**, 1983. Perturbations of the natural lead depth profile in the Sargasso Sea industrial lead. In *C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, and J.D. Burton. Editors, Trace Metals in Seawater, Plenum, New-York*, 487-502.
- Scherer, M.**, 1974. The influence of two endolithic micro-organisms on the diagenesis of recent coral skeletons. *Neues Jahrbuch fur Geologie und Palaontologie Monatshefte*, **9**, 557-566.
- Schmidt, G.A.**, 1998. Oxygen-18 variations in a global ocean model. *Geophysical Research Letters*, **25** (8), 1201-1204.
- Schmidt N, and Luther ME**. Modulation of ENSO impacts in Florida by the NAO. *International Journal of Climates*. (sous-presse).
- Scott P.J.B.**, 1990. Chronic pollution recorded in coral skeletons in Hong Kong. *J. Exp. Biol. Ecol.*, **139**, 51-64.
- Seinfeld, J.H., and S.N. Pandis**, 1998. Atmospheric Chemistry and Physics, From Air pollution to Climate Change. *J. Wiley and Sons (éditeurs), New-York*, 1326.
- Settle, D., and Patterson C.C.**, 1980. Lead in albacore : guide to lead pollution in Americans. *Science*, **207**, 1167-1176.
- Settle, D.M., and C.C. Patterson**, 1982. Magnitudes and sources of precipitation and dry deposition fluxes of industrial and natural leads to the North Pacific at Eniwetak. *J. Geophys. Res.*, **87**, 8857-8869.

- Shanon, R.D.**, 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr.*, **A32**, 751-767.
- Shen, G.T.**, 1986. Lead and cadmium geochemistry of corals : Reconstruction of historic perturbations in the upper ocean. Ph.D. thesis, Massachusetts Institute of Technology, 233p.
- Shen, G.T., and E.A. Boyle**, 1987. Lead in corals : Reconstruction of historical industrial fluxes to the surface oceans, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **81**, 289-304.
- Shen, G.T., E.A. Boyle, and D.W. Lea**, 1987. Cadmium in corals as a tracer of historical upwelling and industrial fallout. *Nature*, 328, 794-796.
- Shen, G.T., and E.A. Boyle**, 1988a. Determination of lead, cadmium, and other trace metals in annually-banded corals. *Chemical Geology*, **97**, 47-62.
- Shen, G.T., and E.A. Boyle**, 1988b. Thermocline ventilation of anthropogenic lead in the western North Atlantic. *Journal of Geophysical Research*, **93**(C12), 15,715-15,732.
- Shen, G.T., T.M. Campbell, R. Dunbar, G.M. Wellington, W. Colgan, and P.W. Glynn**, 1991. Paleochemistry of manganese in corals from the Galapagos Islands. *Coral Reefs*, **10**, 91-100.
- Shen, G.T., J.E. Cole, D.W. Lea, J. Linn, T.A. Mc Connaughey, and R.G. Fairbanks**, 1992. Surface ocean variability at Galapagos from 1936-1982 : calibration of geochemical tracers in corals. *Paleoceanography*, **7**, 563-588.
- Shen, G.T., and R.B. Dunbar**, 1995. Environmental controls on uranium in reef corals. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **59**(10), 2009-2024.
- Sherrell, R.M., and E.A. Boyle**, 1992. The trace metal composition of suspended particles in the oceanic water column near Bermuda. *Earth Planet. Sci.*, **111**, 155-174.
- Sherrell, R.M., E.A. Boyle, and B. Hamelin**, 1992. Isotopic equilibration between dissolved and suspended particulate lead in the Atlantic ocean : evidence from ²¹⁰Pb and stable Pb isotopes. *J. of Geophysical Research*, **97**, 11,257-11,268.
- Shinn, E.A., G.W. Smith, J.M. Prospero, P. Betzer, M.L. Hayes, V. Garrison, and R.T. Barber**, 2000. African Dust and the Demise of Caribbean Coral Reefs. *Geophysical Research Letters*. **27**(19), 3029-3032.
- Shirahata, H. R.W. Elias, C.C. Patterson, and K Koide**, 1980. Chronological variations in concentrations and isotopic compositions on anthropogenic atmospheric lead in sediments of a remote subalpine pond. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 149-162.
- Sholkovitz, E.R. and D.L. Scheider**, 1991. Cerium redox cycles and rare earth elements in the Sargasso Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 2737-2743.
- Sholkovitz, E.R. and G.T. Shen**, 1995. The incorporation of rare earth elements in modern coral. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **59**(13), 2749-2756.

Sinclair, D.J., L.P. Kinsley, and M.T. McCulloch, 1998. High resolution analysis of trace elements in corals by laser ablation ICP-MS. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62** (11), 1889-1901.

Smith, T.J., J.H. Hudson, M.B. Robblee, G.V.N. Powell, and P.J. Isdale, 1989. Freshwater flow from the everglades to Florida Bay : a historical reconstruction based on fluorescent banding in the coral *Solenastrea bournoni*. *Bull. Mar. Sci.*, **44**, 247-282.

Spokes, L., T. Jickells, and K. Jarvis, 2001. Atmospheric inputs of trace metals to the northeast Atlantic Ocean: the importance of southeasterly flow. *Marine Chemistry*, **76**, 4, 319-330.

Stenseth, N.C., G. Ottersen, J.W. Hurrell, A. Mysterud, M. Lima, K-S. Chan, N.G. Yoccoz, and B. Adlandsvik, 2003. Studying climate effects on ecology through the used of climate indice : the North Atlantic Oscillation, El-Nino Southern Oscillation and beyond. *R. Soc. Lond.*, 175.2-175.10.

Stephenson, T.S., and A. Chen, 2002. Analyzing and Understanding Climate variability in the Caribbean Islands. 13th Symposium on Global Change Studies, American Meteorological Society, Orlando, Florida, USA.

St. John, B.E., 1974. Heavy metals in the skeletal carbonate of scleractinian corals. *Proceedings of the Second International Coral Reef Symposium II*, 461-469.

Sun, S.S., 1980. Lead isotopic study of young volcanic rocks from mid-ocean ridges, ocean islands and island arc. *Philos. Trans. R. Soc. London*, **297**, 409-445.

Sutton, R.T., S.P. Jewson, and D.P. Rowell, 2000. The element of climate variability in the tropical Atlantic region. *Journal of Climate*, **13**(18), 3261-3284.

Swart, P.K., and M.L. Coleman, 1980. Isotopic data for scleractinian corals explain their palaeotemperature uncertainties, *Nature*, **283**, 557-559.

Swart, P.K., 1983. Carbon and oxygen isotope fractionation in scleractinina coral: a review. *Earth-Science Review*, **19**, 51-80.

Swart, P.K., J.J. Leder, A.M. Szmant, and R.E. Dodge, 1996. The origin of variations in the isotopic record of Scleractinian corals: II. Carbon. *Geochimica and Cosmochimica Acta.*, **60**, 2871-2885.

Swart, P.K., S. Thorrold, B. Rosenheim, A. Eisenhauer, C.G.A. Harrison, M. Grammer, C. Latkoczy, 2002. Intra-annual variation in the stable oxygen and carbon and trace element composition of sclerosponges. *Paleoceanography*, **17**, 3, 1045.

Tarutani, T., R.N. Clayton, and T.K. Mayeda, 1969. The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen fractionation between calcium carbonate and water. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **33**, 987-996.

Tatsumoto, M., and C.C. Patterson, 1963. The concentration of common lead in sea water. *Earth Science and Meteorities, North Holland. Publ. Co.*, Amsterdam.

Taylor, R.B., D.J. Barnes, and J.M. Lough, 1993. Simple models of density band formation in massive corals. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, **167**, 109-125.

Taylor, R.B., D.J. Barnes, and J.M. Lough, 1995. On the Inclusion of trace materials into massive coral skeletons. 1. Materials occurring in the environment in short pulses. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **185**, 255-278.

Thompson, D.W.J., and J.M. Wallace, 1998. The arctic Oscillation signature in the wintertime geopotential height and temperature fields. *Geophysics Research Letters*, **25**, 1297-1300.

Townsend, T.L., H.E. Hurlburt, P.J. Hogan, 2000. Modelled Sverdrup flow in the North Atlantic from 11 different wind stress climatologies. *Dynamics of Atmospheres and Oceans*. **32**, 373-417.

Trenberth, K.E., 1976. Spatial and temporal variations in the Southern Oscillation. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, **102**, 639-653.

Trenberth, K. E., G. W. Branstator, D. Karoly, A. Kumar, N.-C. Lau, and C. Ropelewski, 1998. Progress during TOGA in understanding and modeling global teleconnections associated with tropical sea surface temperatures. *Journal of Geophysical Research*, **103**, 14291-14324.

Turekian, K.K., 1977. The fate of metals in the oceans. *Geochimica and Cosmochimica Acta.*, **41**, 1139-1144.

Vallelonga, P., K. Van de Velde, J.P. Candelone, C. Ly, K.J.R. Rosman, C.F. Boutron, V.I. Morgan, and D. Mackey, 2002. Recent advances in measurement of Pb isotopes in Polar ice and snow at sub-picogram/gram concentrations using Thermal Ionisation Mass Spectrometry. *Analyt. Chim. Acta*.

Véron, A. J., C.E. Lambert, A. Isley, P. Linet, and F. Grousset, 1987. Evidence of recent lead pollution in deep north-east Atlantic sediments. *Nature*, **326**, 278-281.

Véron, A., 1988. Dynamique du transfert du plomb dans l'océan Atlantique Nord-Est depuis l'atmosphère jusqu'au sédiment. Ph. D. Thèse, Université de Paris-Sud, centre d'Orsay, 248pp.

Véron, A.J., T.M. Church, C.C. Patterson, Y. Erel, and J.T. Merrill, 1992. Continental origin and industrial sources of trace metals in the north-west Atlantic troposphere. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **14**, 339-351.

Véron, A.J., T.M. Church, A.R. Flegal, C.C. Patterson, and Y. Erel, 1993. Response of lead cycling in the surface Sargasso Sea to changes in tropospheric input. *Journal of Geophysical Research*, **98**, 18,269-18,276.

Véron, A.J., T.M. Church, C.C. Patterson, and A.R. Flegal, 1994. Use of stable lead isotopes to characterise the sources of anthropogenic lead in North Atlantic surface waters. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **58**(15), 3199-3206.

- Véron, A.J., and T.M. Church**, 1997. Use of stable lead isotopes and trace metals to characterize air mass sources into the eastern North Atlantic. *J. of Geophysical Research*, **102**, 2849-2858.
- Véron, A.J., T.M. Church, and A.R. Flegal**, 1998. Lead isotopes in the western North Atlantic : Transient tracers of pollutant lead inputs. *Environmental Research*, Section A, **78**, 104-111.
- Véron, A.J., T.M. Church, I. Rivera-Duarte, and A.R. Flegal**, 1999. Stable lead isotopic ratios trace thermohaline circulation in the subarctic North Atlantic. *Deep-Sea Research*, **46**, 919-935.
- Visbeck, M., H. Cullen, G. Krahnemann, and N. Naik**, 1998. An ocean model's response to North Atlantic Oscillation-like wind forcing. *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 4521-4524.
- Visbeck, M., E.P. Chassignet, R.G. Curry, T.L. Delworth, R.R. Dickson, and K. Krahnemann**, 2003. The ocean's reponse to North Atlantic Oscillation variability. In Hurrell J.W., Y. Kushnir, G Ottersen, M. Visbeck (Eds), *The North Atlantic Oscillation : climatic Significance and Environmental Impact*, *Geophysical Monograph*, **134**, 113-146.
- Wainwright S.A.**, 1963. Skeletal organisation in the coral *Pocillopora damicornis*. *Quarterly Journal of Microscopical Science*, **104**,169-183.
- Walker, G.T., and E.W. Bliss**, 1932. World Weather V. *Memos of Royal Meteorological Society*, **4**, 53-84.
- Walsh S.J.**, 1996. Life history and ecology of long rough dab Hippoglossoides platessoides (F) in the Barents Sea. *Journal of Sea Research*, **36**, 3-4, 285-310.
- Watanabe, M., and T. Nitta**, 1999. Decadal changes in the atmospheric circulation and associated surface climate variations in the Northern Hemisphere winter. *Journal of Climate*, **12**, 494-510.
- Watanabe, T., A. Winter, and T. Oba**, 2001. Seasonal changes in sea surface temperature and salinity during the Little Ice Age in the Caribbean Sea deduced from Mg/Ca and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in corals. *Marine Geology*, **173**, 21-35.
- Watanabe, T., M.K. Gagan, T. Corrège, H. Scott-Gagan, J. Cowley, and W.S. Hantoro**, 2003. Oxygen isotope systematics in *Diploastrea heliopora* : new coral archive of tropical paleoclimate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 7, 1349-1358.
- Weber, J.N.**, 1974. Basis for skeletal plasticity among reef-building corals. *Geology*, **2**, 530-538.
- Weber, J.N., and P.M.J. Woodhead**, 1970. Carbon and oxygen isotope fractionation in the skeletal carbonate of reef-building corals. *Chemical Geology*, **6**, 93-117.
- Weber, J.N., and P.M. Woodhead**, 1972. Temperature dependence of Oxygen-18 concentration in reef coral carbonates. *Journal of Geophysical Research*, **77**, 463-473.

- Weber, J.N., and E.W. White**, 1977. Caribbean reef corals *Montastrea annularis* and *Montastrea cavernosa* long-term growth data as determined by skeletal X-radiography. S.H. Frost, M.P. Weiss and J.B. Saunder, Eds. Reefs and related carbonates-ecology and sedimentology. A.A.P.G. Studies in Geology No 4, 171-179.
- Wellington, G.M., and P.W. Glynn**, 1983. Environmental influences on skeletal banding in eastern Pacific (Panama) corals. *Coral Reefs*, **1**, 215-222.
- Wellington, G.M., R.B. Dunbar, and G. Merlen**, 1996. Calibration of stable oxygen isotope signatures in Galapagos corals. *Paleoceanography*, **11**, 467-480.
- Wells, A.C., and A.C. Chamberlain**, 1967. Transport of Small Particles to Vertical Surfaces. *Brit. J. appl. Phys.*, **18**, 1793-1799.
- White, W., B. Dupré, and P. Vidal**, 1985. Isotope and trace element geochemistry of sediments from the Barbados ridge-Demerara plain region, Atlantic ocean. *Geochimi. Cosmochemi. Acta*, **49**, 1875-1886.
- Wild, F.J., Jones, A.C., and A.W. Tudhope**, 2000. Investigation of luminescent banding in solid coral : the contribution of phosphorescence. *Coral Reefs*, **19**, 132-140.
- Williams Jr., E.H., and L. Bunkley-Williams**, 1989. Bleaching of Caribbean coral reef symbiots in 1987-1988. Proceedings of the Sixth International Coral Reefs Symposium (Australia), **3**, 313-318.
- Wilson, W.D., W.E. Johns**, 1997. Velocity structure and transport in the Windward Island passages. *Deep-Sea Research*, **44**(3), 487-520.
- Winter. A., C. Goenaga, and G.A. Maul**, 1991. Carbon and oxygen isotope time series from an 18-year Caribbean reef coral. *J. Geophys. Res.*, **96**, 16,673-16,6678.
- Wolff, E., and L. Peel**, 1985. Closer to a true value for heavy metals concentrations in recent Antarctic snow by improved contamination controls. *Annals Glaciol.*, **7**, 61-69.
- Wolff, E. W., and E. D. Suttie**, 1994. Antarctic record of southern hemisphere lead pollution. *Geophysical Research Letters*, **21**(9), 781-784.
- Wooddruff, S.D., R.J. Slutz, R.L., and P.M. Steuer**, 1987. A comprehensive ocean-atmosphere data set. *Bull. AM. Meteorol. Soc.*, **68**, 1239-1250.
- Wu, J., and E.A. Boyle**, 1997. Lead in the western North Atlantic ocean : Completed response to leaded gasoline phaseout. *Geochimica. Cosmochimica Acta*, **61**(15), 3279-3283
- Yoshioka, P., G. Owen, and D. Pesante**, 1985. Spatial and temporal variations in Caribbean zooplankton near Puerto Rico, *J. Plankton Res.*, **7**(6), 733-751.
- Zhang, Y., J.M. Wallace, and S. Battisti**, 1997. ENSO-like interdecadal variability : 1900-93. *Journal of climate*, **10**, 1004-1020.

-9-

LISTES DES ILLUSTRATIONS

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Courbe historique de la production mondiale de plomb depuis 5.000ans	19
Figure 2 : Courbe historique de la consommation américaine d'essence plombée sur la période 1930-1990 comparée aux courbes de consommations des pays d'Europe de l'Ouest. (Source : Ethyl Corporation, 1984 ; UFIP, 1995)	19
Figure 3 : Chaînes de désintégrations naturelles de l'uranium et du thorium aboutissant à la formation des isotopes stables du plomb ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb	21
Figure 4 : Isochrones et courbes d'évolutions du modèle GERLING-HOLMES-HOUTERMANS	21
Figure 5 : Evolution de la concentration en plomb dans la neige et la glace déposée au centre du Groenland entre 1773 et 1992 et comparaison avec le profil de Camp-Century au N.E. du Groenland (adaptée de Candelone et al., 1995)	28
Figure 6 : Evolution de la concentration en plomb dans la neige de la Terre de Coats (Antarctique) entre 1923 et 1986 (adaptée de Wolff et Suttie, 1994)	28
Figure 7 : Variations de la température de l'eau de mer de surface au cours des derniers 400.000ans déduites des mesures isotopiques des foraminifères planctonique (adaptée de Emiliani, 1966)	31
Figure 8 : Protocole analytique suivi pour la réalisation des analyses du plomb et de ses isotopes (TIMS-MAT262-Cerege)	58
Figure 9 : Situation géographique de la Mer des Caraïbes	72
Figure 10 : Carte moyenne de la position de l'ITCZ en Janvier et en Juillet	75
Figure 11 : Carte de la circulation océanique dans l'océan Atlantique Subtropical et en Mer des Caraïbes (d'après Nyberg et al., 2002)	76
Figure 12 : Position moyenne sur chacun des mois de l'année des isothermes des eaux de surface du bassin des Caraïbes	80
Figure 13 : Situation géographique des colonies l'île de Porto-Rico et localisation des colonies coralliennes étudiées	82
Figure 14 : Historique des cumuls annuels de pluies sur l'île de Magüeyes (La Parguera - Source NOAA 665693)	84

Figure 15 : Historique mensuel de la pluviosité (en mm.) modélisée sur une grille de 1° de latitude et de longitude centrée sur l'île de Mona (64,5°W, 17,5°N) entre 1900 et 1995.(source UEA CRU Global Precipitation dataset, Nyberg, comm. perso.).....	85
Figure 16 : Evolutions annuelles de la température de l'air (trait fin en °C) et de la pluviosité (La Parguera - Source NOAA 665693).....	85
Figure 17 : Roses des vents pour la ville de Ponce entre 1998 et 2002 et sur 3 autres sites de Porto-Rico (Aguadilla, Gurabo et San-Juan ; Altaï et Farrugia, 2002).....	87
Figure 18 : -18a- Historique mensuel de l'intensité des vents modélisée sur une grille de 2° de latitude et de longitude centrée sur l'île de Mona (64°W, 17°N) entre 1950 et 1998 (source Ocean Atmosphere Mean Wind Speed dataset, Nyberg, comm. perso.) -18b- Evolution annuelle de l'intensité des vents calculée à partir des données modélisées et comparaison avec les données mesurées à la station météorologique de la ville de Ponce (Est La Parguera - source Altaï et Farrugia, 2003).....	87
Figure 19 : Trajectoires des principaux cyclones qui sont passés à moins de 400km de la capitale de Porto-Rico (San-Juan) au cours du 19ème et du 20ème siècle	88
Figure 20 : Historique des moyennes mensuelles de la température des eaux de surfaces (SST en °C) mesurées à la station météorologique de l'île de Magüeyes entre 1957 et 1992 (adaptée de Garcia)	90
Figure 21 : Evolution sur l'année de la température (SST) et de la salinité (SSS) des eaux de surface (0-10m.) Les mesures ont été réalisées entre 1994 et 1999 au sud de Porto-Rico (Corredor et Morell, 2001)	90
Figure 22 : Historique des profils verticaux de salinité réalisés entre 1994 et 1999 ausud de Porto-Rico (station CaTS - 67°W, 17°36'N - Adaptée de Corredor et Morell, 2001).....	91
Figure 23 : Localisation géographique de la colonie de <i>Montastrea faveolata</i> récoltée en Mai 1998 par le Département des Ressources Naturelles de Porto-Rico	93
Figure 24 : Localisation géographique des Iles de la Martinique et de la Guadeloupe dans l'arc volcanique des Petites Antilles	95
Figure 25 : Evolution sur l'année des températures atmosphériques moyennes mensuelles et du nombre de jours de pluie par mois sur les Iles de la Martinique et de la Guadeloupe (source Météo-France)	96
Figure 26 : Positions géographiques de la colonie de <i>Montastrea faveolata</i> récoltée en Juin 2002 lors de la mission « CEREGE Caraïbe » et du houlographe Météo-France (5832) sur l'île de la Martinique	102
Figure 27 : Positions géographiques sur l'île de La Guadeloupe de la colonie de <i>Diploria strigosa</i> récoltée en Juin 2002 sur l'île du Gosier lors de la mission « CEREGE Caraïbe » et du houlographe Météo-France (5833).....	103

- Figure 28** : Radiographie X de la carotte de *Montastrea faveolata* récoltée dans la baie de La Parguera (SW. de Porto-Rico) en Octobre 1998 (Watanabe et al., 2001)..... 109
- Figure 29** : Radiographie X de la carotte de *Montastrea faveolata* récoltée au sud de l'île de Mona (Porto-Rico) en Mai 1998 110
- Figure 30** : Evolution des teneurs en plomb ($\text{ng}_{\text{Pb}}/\text{g}_{\text{corail}}$) dans le squelette des colonies coralliennes de l'île de Mona et de La Parguera 111
- Figure 31** : Evolution sur le 20^{ème} des rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ sur les squelette des colonies de Porto-Rico (Ile de Mona et baie de La Parguera) 116
- Figure 32** : Radiographie X de la carotte de *Montastrea faveolata* récoltée au large de la Pt. Borgnesse (Martinique) en Juin 2002 119
- Figure 33** : Evolution au cours du 20^{ème} siècle de la concentration en plomb ($\text{ng}_{\text{Pb}}/\text{g}_{\text{corail}}$) dans le squelette de la colonie de *Montastrea faveolata* récoltée en Juin 2002 au large de la Pt. Borgnesse (Martinique)..... 120
- Figure 34** : Evolution sur la période 1955-2002 des rapports $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mesurés dans le squelette de la colonie de *Montastrea faveolota* de la Martinique 120
- Figure 35** : Diagramme $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ des sclérobandes du squelette de la colonie de *Montastrea faveolota* de la Martinique..... 121
- Figure 36** : Localisation dans l'océan Atlantique Subtropical des colonies coralliennes ayant fait l'objet d'analyses de plomb 123
- Figure 37** : Evolution au cours du 20^{ème} siècle des concentrations en plomb dans les différentes colonies coralliennes et comparaison avec (1) la production primaire américaine de plomb (source : Bureau of the Census of the US Department of Commerce - Shen, 1986) et (2) la consommation américaine d'essence plombée (source : Testimony by Ethyl Corporation to EPA public hearing on proposed regulations on lead content of gasoline, Aug.31, 1984 - Shen, 1986)..... 124
- Figure 38** : Evolution au cours du 20^{ème} siècle des rapports Cd/Ca et Ba/Ca mesurés sur une colonie de *Montastrea annularis* de l'île de Tortugas (Bassin des Cariaco, d'après Reuer, 2002)..... 127
- Figure 39** : Evolution sur le 20^{ème} siècle des concentrations en plomb dans le squelette des colonies de l'île de Mona et de La Martinique exprimées en ng/g et en nmol/mol 128
- Figure 40** : Evolution sur le 20^{ème} siècle des rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mesurés sur les colonies de Porto-Rico et de La Martinique (Fig.40c). Comparaison avec les profils obtenus aux Bermudes ⁽¹⁾ (Reuer, 2002) et en Floride ⁽²⁾ (Shen, 1986) 135
- Figure 41** : Rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ des colonies coralliennes de Porto-Rico et de Martinique comparés aux valeurs isotopiques : ⁽¹⁾ des sédiments holocène de l'Atlantique Nord (Sun, 1980) ; ⁽²⁾ des coraux du Pléistocène du Costa-Rica (Getty et al., 2001) ; ⁽³⁾ des affleurements géologiques de Porto-Rico (Cumming et al., 1981) ; ⁽⁴⁾ des dépôts

de crues de l'Orénoque et de l'Amazone (White et al., 1985) ; ⁽⁵⁾ des émissions anthropiques US (<1965) et Euro-Africaine (Shen et Boyle, 1988 ; Véron et Church 1997 ; ⁽⁶⁾ des émissions anthropiques US (>1965) (Shen et Boyle, 1988)	139
Figure 42 : Evolution de l'indice ONA d'hiver (Hurrell, 1995) sur la période 1825-2000 (adaptée de Climatic Research Unit, University of East Anglia, UK).....	149
Figure 43 : Schémas des conditions atmosphériques et océaniques en phase ONA d'hiver positive (43a) et négative (43b) (d'après Hurrell et Dikson, sous-presse).....	152-153
Figure 44 : Corrélations spatiales entre l'indice ONA d'hiver (DJFM ; Hurrell, 1995), les températures de surface hivernales (SST-44a) et les précipitations hivernales (44b).....	155
Figure 45 : Evolution au cours du 20 ^{ème} siècle des rapports ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb mesurés dans les retombées atmosphériques de plomb anthropique produits aux Etats-Unis et en Europe	157
Figure 46 : Relation entre le rapport ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb mesuré sur la colonie corallienne de l'île de Mona et l'indice ONA d'hiver (Hurrell, 1995) au cours du 20 ^{ème} siècle (46a). Corrélations sur les périodes 1914-1929 (46b) et 1965-1996 (46c)	160
Figure 47 : Evolution sur le 20 ^{ème} siècle de l'indice d'oscillation australe du Pacifique (SOI : Southern Oscillation Index)	165
Figure 48 : Oscillation inter-décennale du Pacifique (PDO). (Mantua et al., 1997).....	167
Figure 49 : Comparaison des situations climatiques de type PDO ⁺ et El-Niño	168
Figure 50 : Impact des épisodes El-Niño sur la circulation atmosphérique et les conditions météorologiques (pluviosité, température de l'air) sur les Etats-Unis et le Nord du bassin des Caraïbes (d'après NOAA Climate Prediction Center/NCEP/NWS).....	168
Figure 51 : Comparaison des rapports ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb mesurés sur la colonie de l'île de Mona avec l'indice ONA d'hiver et avec les concentrations de particules sahariennes récoltés à la Barbade (West Indies) entre 1965 et 1995 (Adaptée de Moulin et al., 1997).....	170
Figure 52 : Schémas atmosphériques de distribution des émissions anthropiques de plomb dans l'Atlantique Nord Subtropical, en fonction de l'Oscillation Climatique (52a en ONA ⁺ et 52b en ONA ⁻)	172
Figure 53 : Corrélation, sur la période 1994-1998, entre les SST instrumentales mesurées à 70km au sud de Porto-Rico et les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ mesurées sur le squelette de <i>Montastrea faveolata</i> de l'île de Mona.....	180
Figure 54 : Enregistrement, sur la période 1968-1998, du $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$ de la colonie de l'île de Mona et variations des SST déduites des fluctuations du signal isotopique.....	182
Figure 55 : Variations de l'anomalie du signal $\delta^{18}\text{O}$ mesurées sur la colonie de l'île de Mona sur la période 1968-1998.....	184

- Figure 56** : Comparaison des fluctuations du signal $\delta^{18}\text{O}$ mesurés sur différents enregistrements coralliens localisés sur le pourtour de l'île de Porto-Rico (Pfeiffer, comm. perso. ; Winter et al., 1991 , Watanabe et al., 2001) 186
- Figure 57** : Comparaison des anomalies du signal $\delta^{18}\text{O}$ mesuré sur la colonie de l'île de Mona avec la courbe modélisée des précipitations sur la période 1968-1998 186
- Figure 58** : Comparaison de l'historique des crues avec les anomalies du signal $\delta^{18}\text{O}$ mesuré sur la colonie de l'île de Mona sur la période 1968-1998 188
- Figure 59** : Variations inter-annuelles de la courbe d'anomalie du signal $\delta^{18}\text{O}$ mesuré sur la colonie de l'île de Mona et comparaison avec l'évolution de l'indice climatique de l'atlantique nord (ONA) sur la période 1968-1998 189
- Figure 60** : Comparaisons des anomalies des signaux $\delta^{18}\text{O}$ mesurés aux Bermudes (Cohen et al., sous presse) et sur l'île de Mona avec l'indice ONA (d'après Hurrell, 1995 dans Cohen et al., sous presse) sur la période 1968-1998 191
- Figure 61** : Enregistrements de la température des eaux de surface au large de Fort de France (Météo-France, Pourret comm. perso) sur la période 1995-2003 192
- Figure 62** : Comparaison, sur la période 1995-2002, des SST instrumentales mesurées au large de Fort de France avec les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ mesurées sur le squelette de *Montastrea faveolata* de la pointe Borgnesse (Baie de St. Anne – Martinique ; **Fig62a**) et corrélation entre les deux enregistrements (**Fig62b**) 193
- Figure 63** : Enregistrements de la température des eaux de surface autour de la Guadeloupe (Météo-France, Pourret comm. perso) sur la période 1995-2002 et corrélation avec les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ mesurées sur le squelette de *Diploria strigosa* de l'îlet du Gosier 195
- Figure 64**: Enregistrement, sur la période 1927-2002, du $\delta^{18}\text{O}$ de la colonie de la Martinique et variations des SST déduites des fluctuations du signal isotopique 196
- Figure 65**: Enregistrement, sur la période 1966-2002, du $\delta^{18}\text{O}$ de la colonie de la Guadeloupe et variations des SST déduites des fluctuations du signal isotopique 197
- Figure 66** : Variations inter-annuelles de la courbe d'anomalie du signal $\delta^{18}\text{O}$ mesuré sur la colonie de l'îlet du Gosier (Guadeloupe) et comparaison avec l'indice climatique bimestrielle de l'atlantique nord (ONA) sur la période 1966-2000 198
- Figure 67** : Variations inter-annuelles de la courbe d'anomalie du signal $\delta^{18}\text{O}$ mesuré sur la colonie de la Martinique et comparaisons avec l'indice climatique bimestrielle de l'atlantique nord (ONA) et avec l'indice décennale du Pacifique (PDO) sur la période 1926-2000 200
- Figure 68**: Observation, en lumière visible de la carotte de *Montastrea faveolata* récoltée au large de la Pt. Borgnesse (Martinique) et mise en évidence de différentes colorations 202
- Figure 69**: Observation, en lumière visible de la carotte de *Diploria strigosa* récoltée au large de la Pt. Borgnesse (Martinique) et mise en évidence de différentes colorations 203

Figure 70: Comparaison de la rythmicité des colorations observées sur les carottes de l'île de la Martinique avec les oscillations climatiques de l'Océan Atlantique et du Pacifique 208

Figure 71 : Organigramme traduisant l'impact de l'augmentation de la température des eaux de surface et la pluviosité sur les colorations observées sur les colonies coralliennes 211

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Composition isotopique des principaux gisements de minerai de plomb.....	22
Tableau 2 : Caractéristiques générales des aérosols en fonction du diamètre des particules (d'après Seinfeld et Pandis).....	24
Tableau 3 : Emissions anthropiques de métaux traces vers l'atmosphère en 1983 et 1995 en comparaison avec les émissions naturelles	24
Tableau 4 : Abondance naturelle des isotopes stables de l'oxygène et du carbone.....	32
Tableau 5 : Tableau synthétique illustrant pour les différents cations incorporés dans le squelette des coraux : les concentrations mesurées par différents auteurs dans l'eau de mer et dans les coraux, les coefficients de diffusion (Dp) et les rayons atomiques effectifs de chaque cation (d'après Shannon, 1976).....	39
Tableau 6 : Synthèse des études réalisées sur les teneurs en éléments traces dans les tissus et le squelette des coraux.....	40-43
Tableau 7 : Bilan statistique des mesures réalisées sur le standard SRM981 entre janvier 2001 et août 2003 sur TIMS MAT262 (CEREGE).....	63
Tableau 8 : Contamination des acides utilisés lors de la phase de purification.....	65
Tableau 9 : Ecart mesuré sur les teneurs en plomb et le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ en réalisant différents tests.....	65
Tableau 10 : Historique des données de pluviosités enregistrées entre 1960 et 1991 à la station de l'île de Magüeyes (Baie de la Parguera) (source NOAA 665693).....	83
Tableau 11 : Historique sur le 20 ^{ème} siècle de l'activité cyclonique sur les Iles de la Martinique et de la Guadeloupe. (source Météo-France).....	98

LISTE DES PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES

Planche photographique n°1 : *Image du haut* : Récolte en plongée autonome d'une colonie corallienne au large de la Pointe Borgnesse (Martinique – Juin 2001) à l'aide de d'une foreuse à tête diamantée reliée à des bouteilles d'air sous-pression – *Image du bas* : Marquage des fragments récoltés 48

Planche photographique n°2 : Vues du dispositif de sous échantillonnage des fragments coralliens pour les analyses du plomb et de ses isotopes mise en place au centre IRD de Nouméa (Juin - Décembre 2001). *Image de gauche* : Etape de repérage des limites des sclérobandes, à partir d'un calque réalisé sur les radiographies X et opération fine de micro forage permettant la découpe du fragment. Le micro forage a été réalisé à l'aide d'une micro perceuse (type Dremel) monté sur une colonne et équipée d'un foret à tête diamanté de 0,4µm *Image de droite* : découpe des fragments de corail à l'aide d'une micro perceuse (type Dremel) équipé d'un disque diamanté. Les deux opérations ont été réalisées dans une boîte à gant placée sous une hotte à flux laminaire de sorte à limiter les contaminations extérieures. 50

Planche photographique n°3 : Observations MEB des squelettes d'endolithes et des sphérules carbonaté dans la structure interne des coraux..... 205

Planche photographique n°4 : Observations MEB des ciments et des cristaux de calcite magnésienne présents dans les cavités du squelette corallien..... 206

-10-

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	3
------------------------------------	----------

CHAPITRE 1 : ENJEUX DES ANALYSES GEOCHIMIQUES DANS LES CORAUX MASSIFS	15
--	-----------

1.1. LE PLOMB	17
----------------------------	-----------

1.3.1. Intérêts des études géochimiques du plomb dans l'environnement	18
<i>1.1.1.1. La concentration en tant qu'indice de pollution</i>	<i>18</i>
<i>1.1.1.2. Les isotopes du plomb en tant qu'indicateurs de source</i>	<i>20</i>
1.3.2. Sources de plomb atmosphériques et océaniques	23
<i>1.1.2.1. Les sources atmosphériques</i>	<i>23</i>
<i>1.1.2.2. Les sources océaniques</i>	<i>25</i>
1.3.3. Archives environnementales	26
<i>1.1.3.1. Les carottes de glace</i>	<i>26</i>
<i>1.1.3.2. Les archives sédimentaires</i>	<i>29</i>
<i>1.1.3.3. Les mesures atmosphériques</i>	<i>29</i>
<i>1.1.3.4. Les mesures dans l'océan</i>	<i>30</i>
<i>1.1.3.5. Les archives coralliennes</i>	<i>31</i>

1.2. LES ISOTOPES STABLES DE L'OXYGENE ET DU CARBONE	31
---	-----------

1.2.1. Introduction	31
1.2.2. Principes de la Géochimie Isotopique du $\delta^{18}\text{O}$ et du $\delta^{13}\text{C}$	32
1.2.3. Intérêts et signification du $\delta^{18}\text{O}$ corallien	34
1.2.4. Intérêts et signification du $\delta^{13}\text{C}$ corallien	35

1.3. LES ELEMENTS TRACES DANS LES CORAUX	36
---	-----------

1.3.1. Introduction	36
1.3.2. Mécanismes d'incorporation	37
1.3.3. Intérêts des métaux traces d'origine anthropique	38

CHAPITRE 2 : MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE.....	45
2.1. RECOLTE, OBSERVATION ET PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	47
2.1.1. Stratégie de récolte	47
<i>2.1.1.1. Carottage des colonies</i>	<i>47</i>
<i>2.1.1.2. Découpe des carottes.....</i>	<i>49</i>
2.1.2. Observations des structures coralliennes.....	51
<i>2.1.2.1. Sclérochronologie.....</i>	<i>51</i>
<i>2.1.2.2. Observations des zones de colorations atypiques</i>	<i>52</i>
2.1.3. Sous-échantillonnage.....	54
<i>2.1.3.1. Sous-échantillonnage plomb</i>	<i>54</i>
<i>2.1.3.2. Sous échantillonnage ¹⁸O/¹³C.....</i>	<i>55</i>
2.2. LES TECHNIQUES D'ANALYSES GEOCHIMIQUES	56
2.2.1. Analyses géochimiques du plomb et de ses isotopes.....	56
<i>2.2.1.1. Procédures de nettoyage et d'attaque</i>	<i>56</i>
<i>c. Séquences de nettoyage</i>	<i>57</i>
<i>d. Dissolution des échantillons</i>	<i>59</i>
<i>2.2.1.2. Purification sur résine échangeuse d'ions</i>	<i>60</i>
<i>2.2.1.3. Spectrométrie de Masse à Thermo-Ionisation (TIMS)</i>	<i>61</i>
<i>b. Principe – Appareillage.....</i>	<i>61</i>
<i>c. Dilution isotopique</i>	<i>62</i>
<i>d. Fractionnement de masse</i>	<i>62</i>
<i>2.2.1.4. Validité des mesures</i>	<i>63</i>
2.2.2. Analyses Géochimiques de l'Oxygène et du Carbone.....	65
<i>2.2.2.1. Principe de la Spectrométrie de masse</i>	<i>65</i>
<i>2.2.2.2. Procédure de préparation</i>	<i>66</i>
<i>2.2.2.3. Appareillage</i>	<i>66</i>

CHAPITRE 3 : CONTEXTE GEOLOGIQUE, CLIMATIQUE ET HYDROLOGIQUE DES ZONES D'ETUDES	69
3.1. LA MER DES ANTILLES	71
3.1.1. Contexte géologique	71
3.1.2. Contexte climatique.....	73
<i>3.1.2.1. La saison sèche.....</i>	<i>74</i>
<i>3.1.2.2. La saison humide.....</i>	<i>76</i>
3.1.3. Contexte hydrologique.....	76
<i>3.1.3.1. Structure hydro. de l'océan Atlantique au large des Petites Antilles.....</i>	<i>77</i>
<i>3.1.3.2. Circulation océanique dans la Mer des Caraïbes.....</i>	<i>77</i>
3.2. PORTO-RICO	81
3.2.3. Géographie, Climatologie, Océanologie de l'île de Porto-Rico	81
<i>3.2.1.1. Géographie.....</i>	<i>81</i>
<i>3.2.1.2. Climatologie</i>	<i>81</i>
d. <i>La pluviosité.....</i>	<i>81</i>
e. <i>Les températures.....</i>	<i>86</i>
f. <i>Les vents.....</i>	<i>86</i>
<i>3.2.1.3. Océanologie.....</i>	<i>88</i>
3.2.4. Description des sites de forages.....	91
<i>3.2.2.1. La Parguera.....</i>	<i>91</i>
<i>3.2.2.2. L'île de Mona</i>	<i>92</i>
3.3. LA MARTINIQUE et LA GUADELOUPE.....	94
3.3.4. Géographie, Climatologie, Océanologie	94
<i>3.3.1.1. Géographie.....</i>	<i>94</i>
<i>3.3.1.2. Caractéristiques climatiques.....</i>	<i>96</i>
<i>3.3.1.3. Contexte océanographique.....</i>	<i>98</i>
3.3.5. Description du site de forage de la Martinique	99
3.3.6. Description du site de forage de la Guadeloupe	100

CHAPITRE 4 : EVOLUTION TRANSITOIRE DES APPORTS DE PLOMB DANS LA ZONE CARAÏBE DURANT LE 20^{ème} SIECLE	105
4.1. INTRODUCTION.....	107
4.2. LES ENREGISTREMENTS CORALLIENS DE PORTO-RICO.....	108
4.2.4. Etablissement de la chronologie.....	108
4.2.5. Evolution des teneurs en plomb.....	108
4.2.2.1. <i>La période 1915-1951</i>	111
4.2.2.2. <i>L'explosion des années 50</i>	112
4.2.2.3. <i>La stabilité au cours des années 60</i>	112
4.2.2.4. <i>L'augmentation des années 70</i>	113
4.2.2.5. <i>La décroissance exponentielle de la fin du 20^{ème} siècle (1977-1997)</i>	113
4.2.3. Evolution des rapports isotopiques.....	115
4.3. ENREGISTREMENTS CORALLIENS DE LA MARTINIQUE	117
4.3.4. Etablissement de la chronologie.....	117
4.3.5. Evolution des apports de plomb.....	117
4.3.6. Evolution des rapports isotopiques.....	118
4.4. DISCUSSION – SYNTHESE	122
4.4.1. Enregistrement par les coraux de l'activité industrielle US (1915-1951).....	129
4.4.2. 1951-1970's : La consommation automobile d'essence plombée	131
4.4.2.1. <i>Phase 1 (1951-1960) : L'envol de la consommation américaine d'essence plombée</i>	131
4.4.2.2. <i>Phase 2 (1960-1970's) : Reprise et maximum de la consommation d'essence plombée</i>	133
4.4.3. L'interdiction des essences plombées : vers d'autres sources de pollution ?.....	136
4.4.4. Modulation des signaux anthropiques par les contributions naturelles	137
4.4.4.1. <i>Origine naturelle locale du plomb</i>	140
4.4.4.2. <i>Origines naturelles externes du plomb</i>	141
4.5. CONCLUSIONS.....	143

CHAPITRE 5 : IMPACT DES CHANGEMENTS METEOROLOGIQUES ET CLIMATIQUES SUR LA DISTRIBUTION ATMOSPHERIQUE DU PLOMB DANS L'OCEAN ATLANTIQUE NORD SUBTROPICALE..... 145

5.1. DISTRIBUTION AERIENNE DU PLOMB EN FONCTION DES INDICES STATISTIQUES D'OSCILLATIONS ATMOSPHERIQUES DE L'ATLANTIQUE NORD 148

5.1.1. L'Oscillation Nord Atlantique 149

5.1.1.1. Définition 149

5.1.1.2. Influence climatique de l'ONA 150

5.1.1.3. Impacts et limites de l'ONA dans l'océan Atlantique Subtropical..... 151

5.1.2. Enregistrements coralliens en plomb et indice ONA 156

5.1.2.1. La période 1915-1929 157

5.1.2.2. La période 1930-1965 159

5.1.2.3. La période 1965-1996 161

5.1.3. Confirmation des apports atmosphériques de plomb 162

5.2. DISTRIBUTION ATMOSPHERIQUE DU PLOMB EN FONCTION DES INDICES STATISTIQUES D'OSCILLATION DU PACIFIQUE 163

5.2.1. Variabilité climatique et météorologique de l'océan Pacifique..... 163

5.2.2. Impact d'ENSO et de la PDO sur les apports d'aérosols dans les Caraïbes 165

5.3. CONCLUSIONS 169

CHAPITRE 6 : FLUCTUATIONS DES APPORTS PARTICULAIRES EN FONCTION DE LA VARIABILITE OCEANIQUE DE L'ATLANTIQUE NORD 175

6.1. CALIBRATION ET SIGNIFICATION DU $\delta^{18}\text{O}$ MESURE SUR LES COLONIES CORALIENNES DE L'ÎLE DE MONA ET DES PETITES ANTILLES (MARTINIQUE-GUADELOUPE)..... 178

6.3.1. Etablissement des chronologies	178
6.3.2. Île de Mona	179
<i>6.1.2.1. Calibration du signal $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$</i>	179
<i>6.1.2.2. Variations du signal $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$ sur la période 1968-1998</i>	182
<i>6.1.2.3. Variabilité thermique interannuelle des eaux de surfaces</i>	184
<i>6.1.2.4. Variabilité du $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$</i>	185
<i>6.1.2.5. Variabilité climatique et anomalies du $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$</i>	189
6.3.3. Enregistrements de la Martinique et de la Guadeloupe	191
<i>6.1.3.1. Calibration des signaux $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$</i>	191
<i>c. La Martinique</i>	191
<i>d. La Guadeloupe</i>	193
<i>6.1.3.2. Reconstitution des variations des signaux $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$</i>	195
<i>6.1.3.3. Variabilité climatique et anomalies du $\delta^{18}\text{O}_{\text{corail}}$</i>	197

6.2. RECHERCHE DES PERTURBATIONS BIOLOGIQUES, IMPACTS SUR LES APPORTS ET SUR LES ENREGISTREMENTS GEOCHIMIQUES 201

6.2.1. Observations - Identifications	201
<i>6.2.1.1. Les endolithes perforants</i>	201
<i>6.2.1.2. Les sphérules</i>	204
<i>6.2.1.3. Les ciments</i>	206
6.2.2. Signification paléo-environnementale des stries colorées	207

6.3. VARIABILITE OCEANIQUE ET DISTRIBUTION OCEANIQUE DU PLOMB EN ATLANTIQUE NORD SUBTROPICAL 210

-7- CONCLUSION GENERAL 215

-8- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... 223

-9- LISTE DES ILLUSTRATIONS..... 251

LISTE DES FIGURES 253

LISTES DES TABLEAUX..... 259

LISTES DES PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES..... 260

-10- TABLE DES MATIERES..... 261

-11- ANNEXES 271

-11-

ANNEXES

11. LISTE DES ANNEXES

11.1. RAPPORT MISSION CARAIBE JUIN 2002 275

11.2. FICHES DES PLAQUES DE MONA ET DE LA PARGUERA..... 277

11.3. SOUS-ECHANTILLONNAGE PLOMB 279

11.4. TABLEAUX DES CONCENTRATIONS ET DES RAPPORTS
ISOTOPIQUES Pb 281

11.5. LIGNES ECHANTILLONNAGE $\delta^{18}\text{O}$ 285

11.6. TABLEAUX DES VALEURS $\delta^{18}\text{O}$ 289

11.7. LISTE DES CYCLONES PORTO-RICO 20^{ème} SIECLE 293

11.8. PHOTOGRAPHIES DES SITES..... 295

11.9. HISTORIQUE DES ACTIVITES HUMAINES - ILE DE MONA... 299

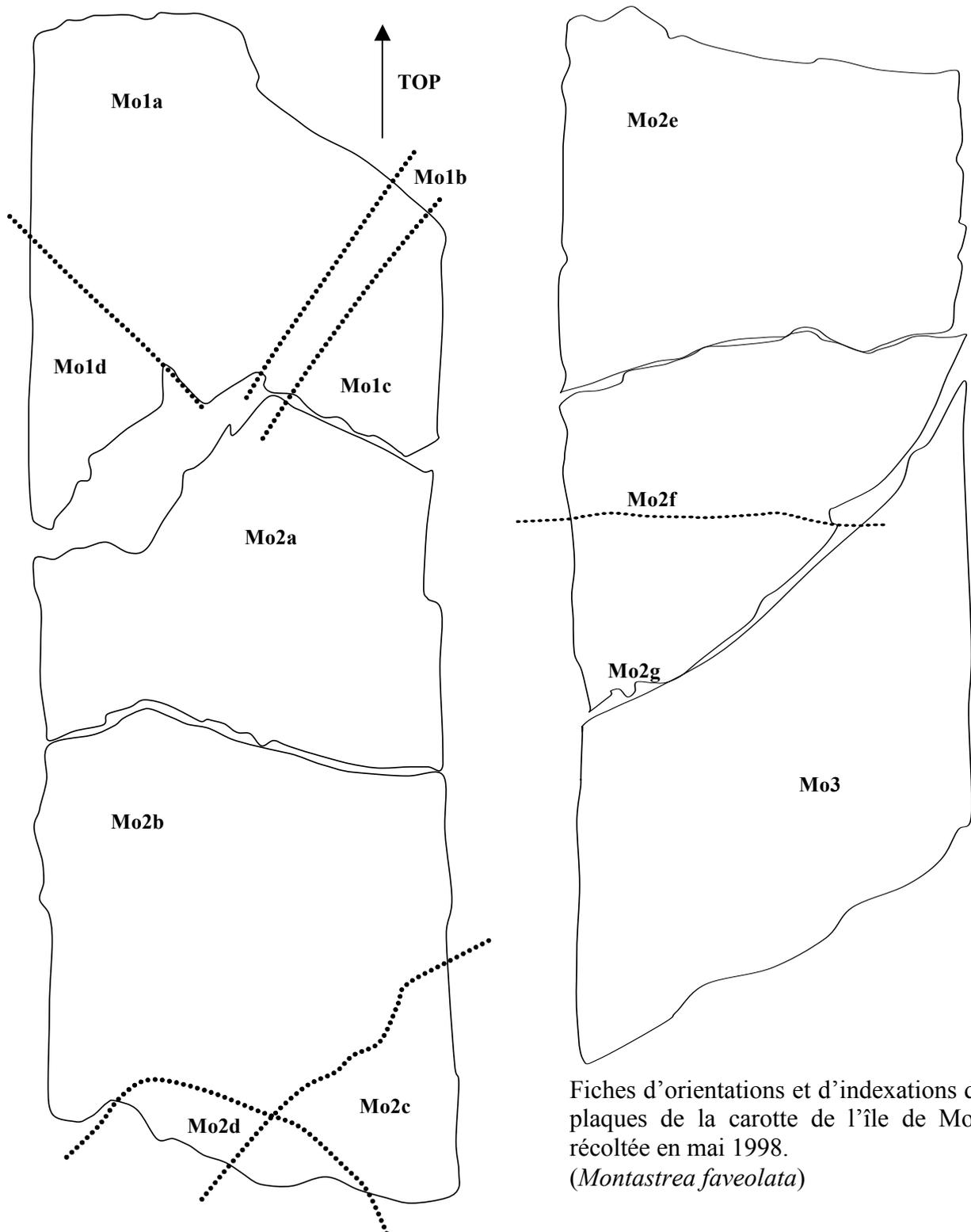
11.10. PUBLICATIONS - ABSTRACTS..... 313

11.1. RAPPORT MISSION CARAIBE JUIN 2002

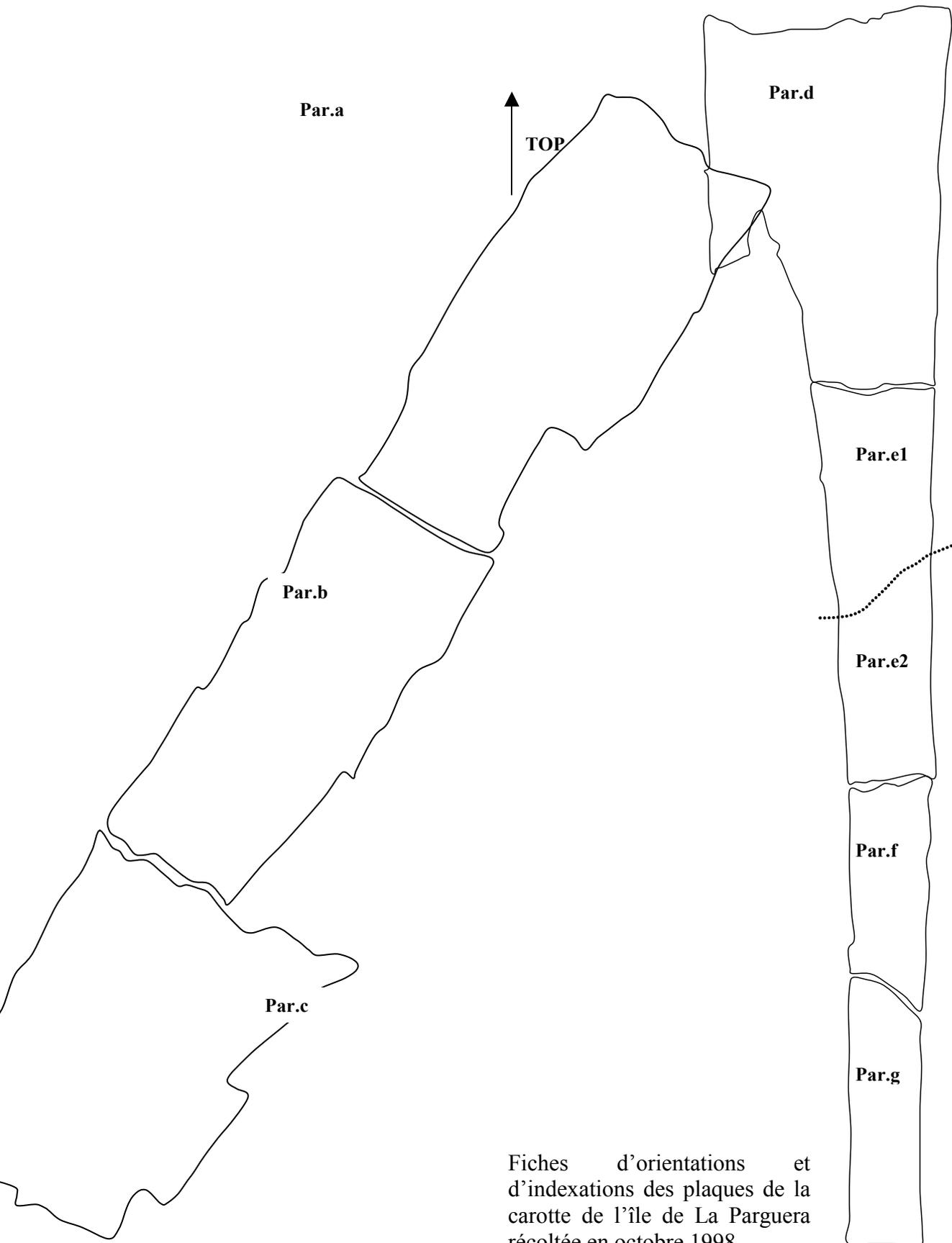
La mission de récolte des colonies coralliennes de Martinique et de Guadeloupe a été réalisée en Juin 2002 en collaboration avec C. Bouchon de l'Université Antilles Guyane. Entre le 21 et le 26 Juin 2002, 14 colonies ont été forées en plongée autonome dans des profondeurs comprises entre 0 et -5 mètres. La mission a été financée sur des crédits internes du CEREGE et les colonies sont actuellement stockées au laboratoire. Le tableau suivant synthétise les informations de terrain nécessaire aux utilisateurs futurs.

Ref carotte	Date forage	Espèce	Ile	Site	Prof. (m)	Long. (m)	Nbr. Frag.	Lat. GPS (N)	Long. GPS (W)
M1	21/06/2002	<i>Montastrea faveolata</i>	Martinique	Pt. Borgnesse	3.3	1.33	5	14°26,851	60°54,065
M2	21/06/2002	<i>Montastrea faveolata</i>	Martinique	Pt. Borgnesse	4.6	1.08	5	14°26,851	60°54,065
M3	22/06/2002	<i>Montastrea faveolata</i>	Martinique	Pt. Borgnesse	3.3	0.52	2	14°26,829	60°54,093
M4	22/06/2002	<i>Montastrea faveolata</i>	Martinique	Pt. Borgnesse	3.4	0.74	6	14°26,829	60°54,093
M5	22/06/2002	<i>Montastrea faveolata</i>	Martinique	Pt. Borgnesse	4.3	1.18	7	14°26,829	60°54,093
M6	22/06/2002	<i>Siderastrea sideria</i>	Martinique	Pt. Borgnesse	4.5	0.52	2	14°26,829	60°54,093
G1	26/06/2002	<i>Diploria strigosa</i>	Guadeloupe	Gosier P6	0.5	0.74	4	16°11,915	61°29,620
G2	26/06/2002	<i>Diploria strigosa</i>	Guadeloupe	Gosier P6	0.5	1.05	4	16°11,915	61°29,620
G3	25/06/2002	<i>Montastrea faveolata</i>	Guadeloupe	Gosier P7	1.5		3	16°11,944	61°29,664
G4	25/06/2002	<i>Montastrea faveolata</i>	Guadeloupe	Gosier P7	1.5	1.3	4	16°11,944	61°29,664
G5	25/06/2002	<i>Montastrea faveolata</i>	Guadeloupe	Gosier P7	1	0.4	2	16°11,944	61°29,664
G6	25/06/2002	<i>Montastrea faveolata</i>	Guadeloupe	Gosier P7	1.6	0.29	1	16°11,944	61°29,664
G7	24/06/2002	<i>Diploria strigosa</i>	Guadeloupe	Gosier P6	0.5		4	16°11,915	61°29,620
G8	24/06/2002	<i>Diploria strigosa</i>	Guadeloupe	Gosier P6	0.5	1.18	5	16°11,915	61°29,620

11.2. FICHES D'ORIENTATIONS DES PLAQUES DE MONA ET DE LA PARGUERA

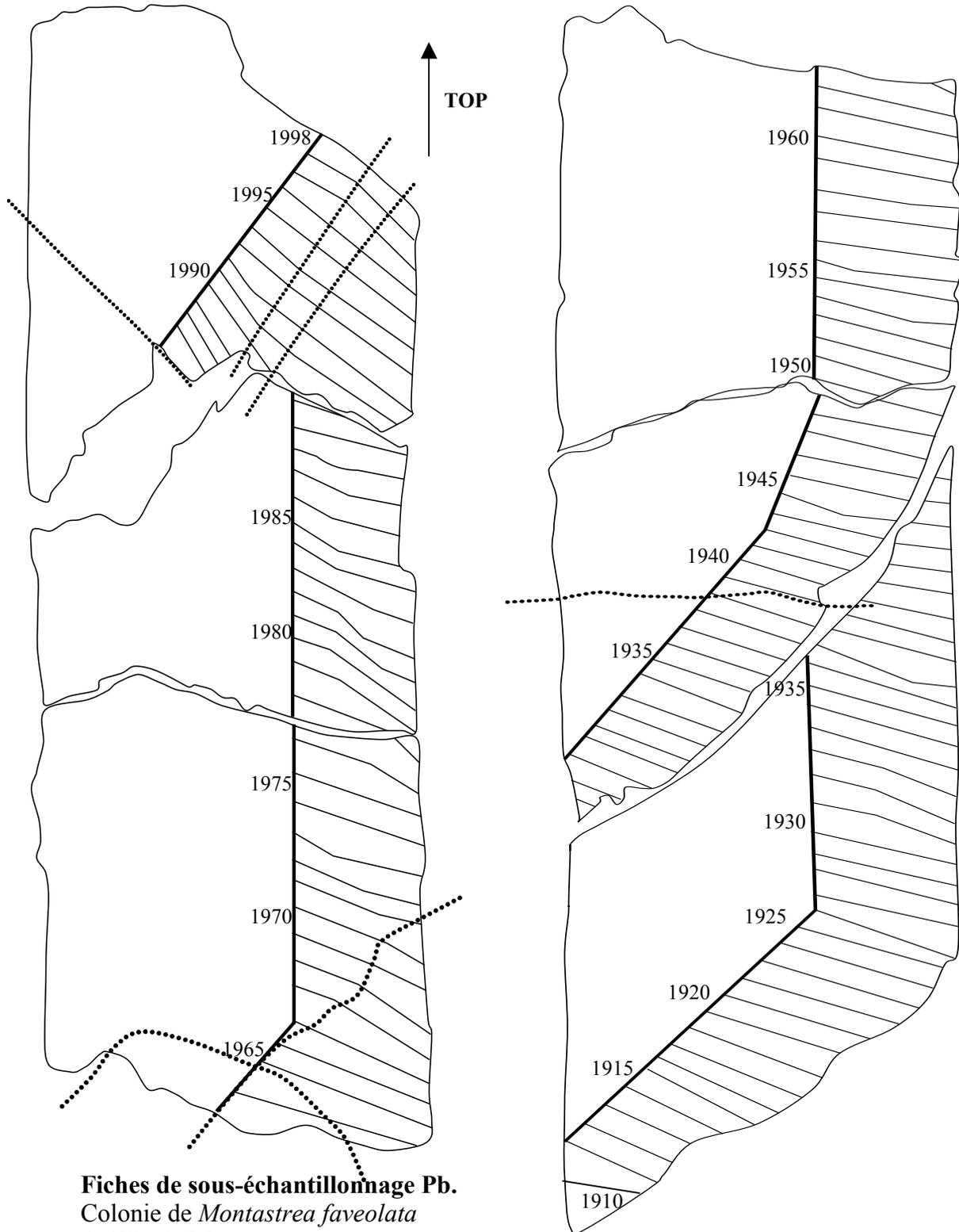


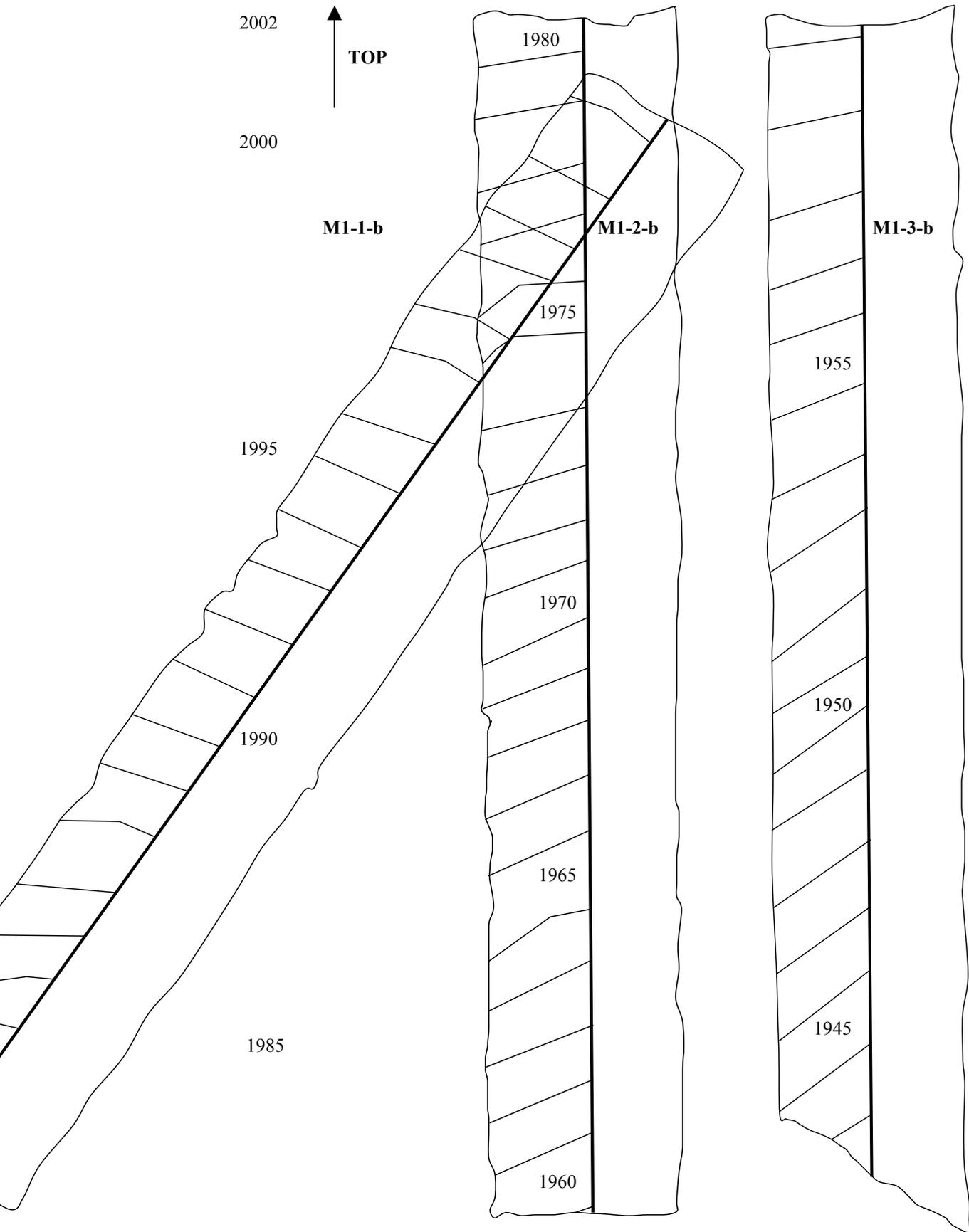
Fiches d'orientations et d'indexations des plaques de la carotte de l'île de Mona récoltée en mai 1998.
(*Montastrea faveolata*)



Fiches d'orientations et d'indexations des plaques de la carotte de l'île de La Parguera récoltée en octobre 1998.
(*Montastrea faveolata*)

11.3. SOUS-ECHANTILLONNAGE PLOMB





Fiches de sous-échantillonnage Pb.
Colonie de *Montastrea faveolata* de la Martinique.

11.4. TABLEAUX DES CONCENTRATIONS ET DES RAPPORTS ISOTOPIQUES Pb.

Tableau IV.I : Concentrations et rapports isotopiques du plomb dans la colonie corallienne de *Montastrea faveolata* collectée en mai 1998 au sud de l'île de Mona.

Année	[Pb] (ng/gcorail)	[Pb] (nmolPb/molCa)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		2s	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$		2s
1914	45.32	22.33	2.069	±	0.0006	1.188	±	0.0004
1915	26.55	13.08	2.070	±	0.0025	1.187	±	0.0023
1916	38.19	18.82	2.076	±	0.0026	1.183	±	0.0019
1917	26.76	13.19	2.040	±	0.0035	1.202	±	0.0028
1918	47.39	23.36	2.063	±	0.0023	1.182	±	0.0020
1919	26.18	12.90	2.077	±	0.0090	1.188	±	0.0078
1920	31.64	15.59	2.087	±	0.0009	1.177	±	0.0007
1921	30.67	15.12	2.077	±	0.0056	1.183	±	0.0062
1922	22.26	10.97	2.074	±	0.0036	1.186	±	0.0029
1923	25.70	12.67	2.062	±	0.0012	1.185	±	0.0010
1924	30.07	14.82	2.068	±	0.0008	1.190	±	0.0006
1925	28.56	14.08	2.087	±	0.0100	1.178	±	0.0093
1926	25.48	12.56	2.062	±	0.0025	1.184	±	0.0024
1927	29.55	14.56	2.062	±	0.0015	1.183	±	0.0025
1928	36.25	17.87	2.061	±	0.0010	1.186	±	0.0008
1929	42.53	20.96	2.035	±	0.0060	1.209	±	0.0020
1930	28.47	14.03	2.092	±	0.0009	1.160	±	0.0007
1931	24.87	12.26	2.038	±	0.0009	1.214	±	0.0007
1932	22.49	11.08	2.040	±	0.0013	1.205	±	0.0010
1933	28.73	14.16	1.973	±	0.0003	1.266	±	0.0001
1934	41.70	20.55	2.024	±	0.0006	1.217	±	0.0007
1935	23.39	11.53	2.059	±	0.0035	1.185	±	0.0025
1936	36.03	17.76	2.030	±	0.0010	1.215	±	0.0009
1937	26.96	13.29	1.958	±	0.0001	1.274	±	0.0001
1938	18.47	9.11	2.076	±	0.0069	1.189	±	0.0050
1939	24.11	11.88	2.059	±	0.0014	1.199	±	0.0009
1940	23.21	11.44	2.065	±	0.0014	1.190	±	0.0012
1941	41.02	20.22	2.087	±	0.0025	1.174	±	0.0019
1942	38.54	18.99	2.084	±	0.0012	1.175	±	0.0013
1943	26.68	13.15	2.078	±	0.0008	1.182	±	0.0006
1944	26.78	13.20	2.076	±	0.0009	1.165	±	0.0009
1945	27.63	13.62	2.091	±	0.0012	1.160	±	0.0010
1946	28.36	13.98	2.092	±	0.0024	1.153	±	0.0023
1947	29.17	14.38	2.059	±	0.0010	1.185	±	0.0009
1948	28.67	14.13	2.085	±	0.0010	1.170	±	0.0009
1949	28.56	14.08	2.085	±	0.0013	1.170	±	0.0001
1950	27.13	13.37	2.082	±	0.0013	1.178	±	0.0006
1951	23.49	11.58	2.071	±	0.0064	1.200	±	0.0020
1952	38.70	19.07	2.086	±	0.0010	1.179	±	0.0010
1953	41.82	20.61	2.040	±	0.0006	1.207	±	0.0003
1954	33.34	16.43	2.057	±	0.0021	1.196	±	0.0014

Tableau IV.I (suite): Concentrations et rapports isotopiques du plomb dans la colonie corallienne de *Montastrea faveolata* collectée en mai 1998 au sud de l'île de Mona.

Année	[Pb] (ng/gcorail)	[Pb] (nmolPb/molCa)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2s	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2s
1955	46.28	22.81	1.997	± 0.0004	1.242	± 0.0002
1956	43.60	21.49	2.063	± 0.0005	1.191	± 0.0004
1957	35.05	17.27	2.073	± 0.0095	1.170	± 0.0010
1958	49.67	24.48	2.028	± 0.0011	1.214	± 0.0006
1959	51.95	25.60	2.065	± 0.0007	1.187	± 0.0005
1960	40.58	20.00	2.083	± 0.0018	1.174	± 0.0015
1961	45.08	22.22	2.069	± 0.0021	1.185	± 0.0016
1962	43.64	21.51	2.083	± 0.0014	1.175	± 0.0010
1963	47.91	23.61	2.075	± 0.0008	1.179	± 0.0006
1964	44.27	21.82	2.083	± 0.0008	1.176	± 0.0007
1965	50.17	24.73	2.072	± 0.0007	1.184	± 0.0003
1966	38.49	18.97	2.060	± 0.0013	1.190	± 0.0007
1967	44.85	22.10	2.030	± 0.0032	1.215	± 0.0030
1968	45.02	22.19	2.044	± 0.0007	1.202	± 0.0005
1969	40.51	19.97	2.053	± 0.0009	1.196	± 0.0007
1970	45.70	22.52	2.085	± 0.0004	1.171	± 0.0003
1971	70.29	34.64	2.072	± 0.0023	1.180	± 0.0016
1972	80.94	39.89	2.068	± 0.0003	1.184	± 0.0002
1973	64.31	31.69	2.052	± 0.0007	1.196	± 0.0006
1974	66.82	32.93	2.005	± 0.0010	1.227	± 0.0010
1975	71.62	35.30	2.051	± 0.0002	1.198	± 0.0001
1976	79.11	38.99	2.057	± 0.0011	1.188	± 0.0024
1977	66.65	32.85	2.076	± 0.0010	1.165	± 0.0007
1978	61.73	30.43	2.064	± 0.0022	1.190	± 0.0025
1979	56.58	27.89	2.052	± 0.0010	1.194	± 0.0006
1980	52.91	26.07	2.062	± 0.0018	1.187	± 0.0008
1981	73.26	36.11	2.053	± 0.0023	1.193	± 0.0020
1982	68.56	33.79	2.055	± 0.0007	1.191	± 0.0006
1983	55.65	27.43	2.044	± 0.0006	1.198	± 0.0005
1984	69.87	34.43	2.053	± 0.0006	1.191	± 0.0005
1985	51.29	25.28	2.059	± 0.0001	1.181	± 0.0000
1986	48.75	24.03	2.005	± 0.0003	1.225	± 0.0005
1987	51.20	25.23	2.073	± 0.0022	1.178	± 0.0019
1988	44.62	21.99	2.050	± 0.0025	1.197	± 0.0017
1989	44.56	21.96	2.012	± 0.0012	1.236	± 0.0010
1990	40.70	20.06	2.054	± 0.0007	1.193	± 0.0005
1991	46.76	23.05	2.039	± 0.0009	1.204	± 0.0007
1992	56.84	28.01	2.006	± 0.0019	1.224	± 0.0020
1993	38.21	18.83	2.019	± 0.0010	1.235	± 0.0090
1994	45.89	22.62	2.064	± 0.0027	1.188	± 0.0024
1995	49.54	24.41	2.057	± 0.0010	1.188	± 0.0007
1996	43.11	21.25	2.053	± 0.0016	1.192	± 0.0014
1997	75.83	37.37	2.076	± 0.0012	1.166	± 0.0010

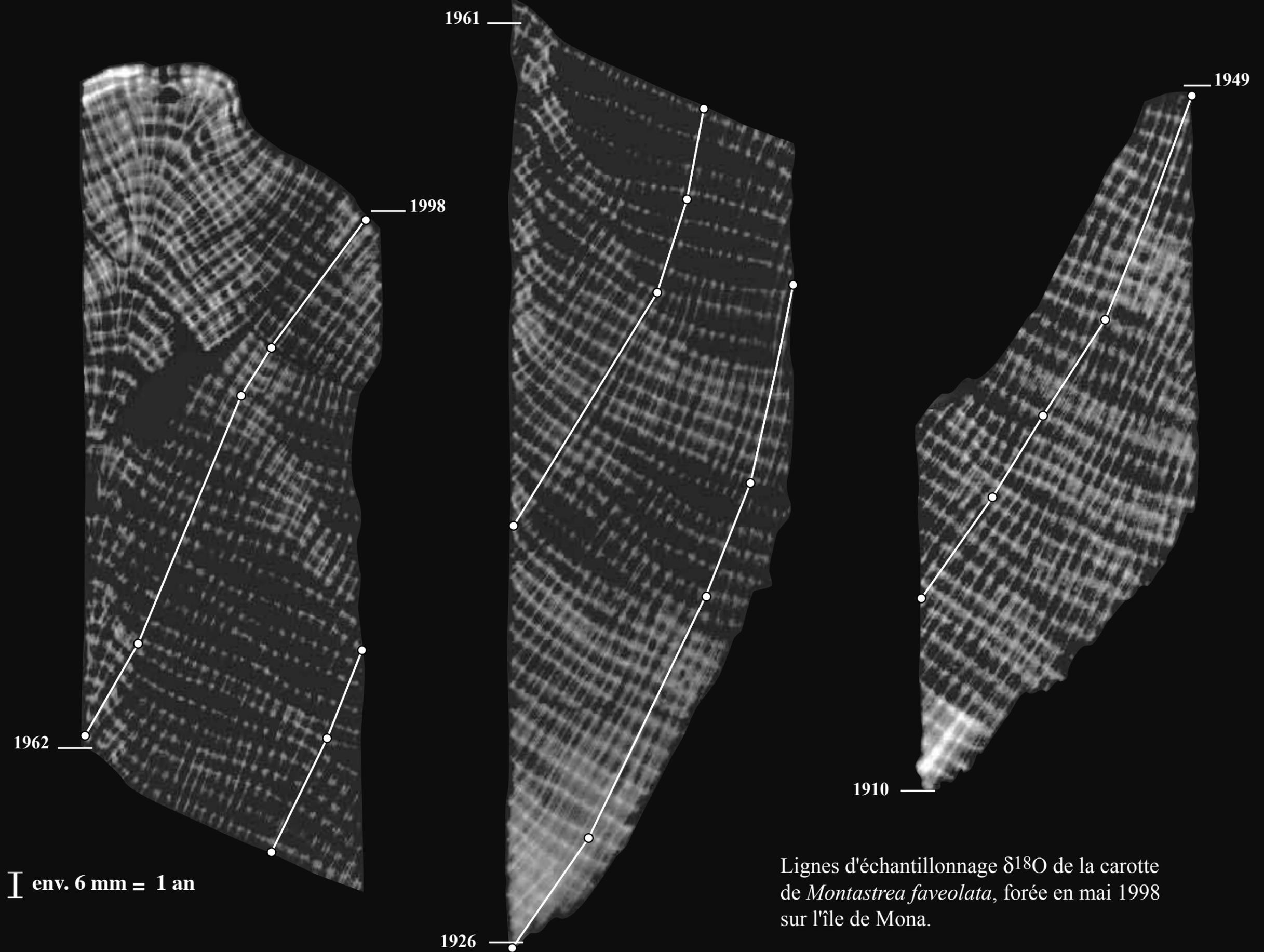
Tableau IV.II : Concentrations et rapports isotopiques du plomb dans la colonie corallienne de *Montastrea faveolata* collectée en octobre 1998 dans la baie de La Parguera.

Année	[Pb] (ng/gcorail)	[Pb] (nmolPb/molCa)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		2s	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$		2s
1940			2.048	±	0.0020	1.199	±	0.0011
1943	12.28	6.05						
1950			2.082	±	0.0007	1.174	±	0.0004
1953	17.11	8.43						
1960	30.67	15.11	2.056	±	0.0012	1.192	±	0.0009
1963	34.10	16.81						
1964	73.12	36.04	2.027	±	0.0024	1.215	±	0.0009
1970	36.71	18.09	2.116	±	0.0007	1.186	±	0.0004
1973	46.54	22.94						
1977	64.14	31.61						
1981	227.39	112.07						
1983	31.34	15.45						
1985	13.38	6.59	2.088	±	0.0036	1.173	±	0.0018
1988	23.69	11.68	2.082	±	0.0045	1.171	±	0.0029
1990	57.98	28.58	2.064	±	0.0006	1.184	±	0.0003
1991	150.36	74.11	2.085	±	0.0012	1.165	±	0.0009
1992	38.44	18.94						
1993	35.61	17.55						

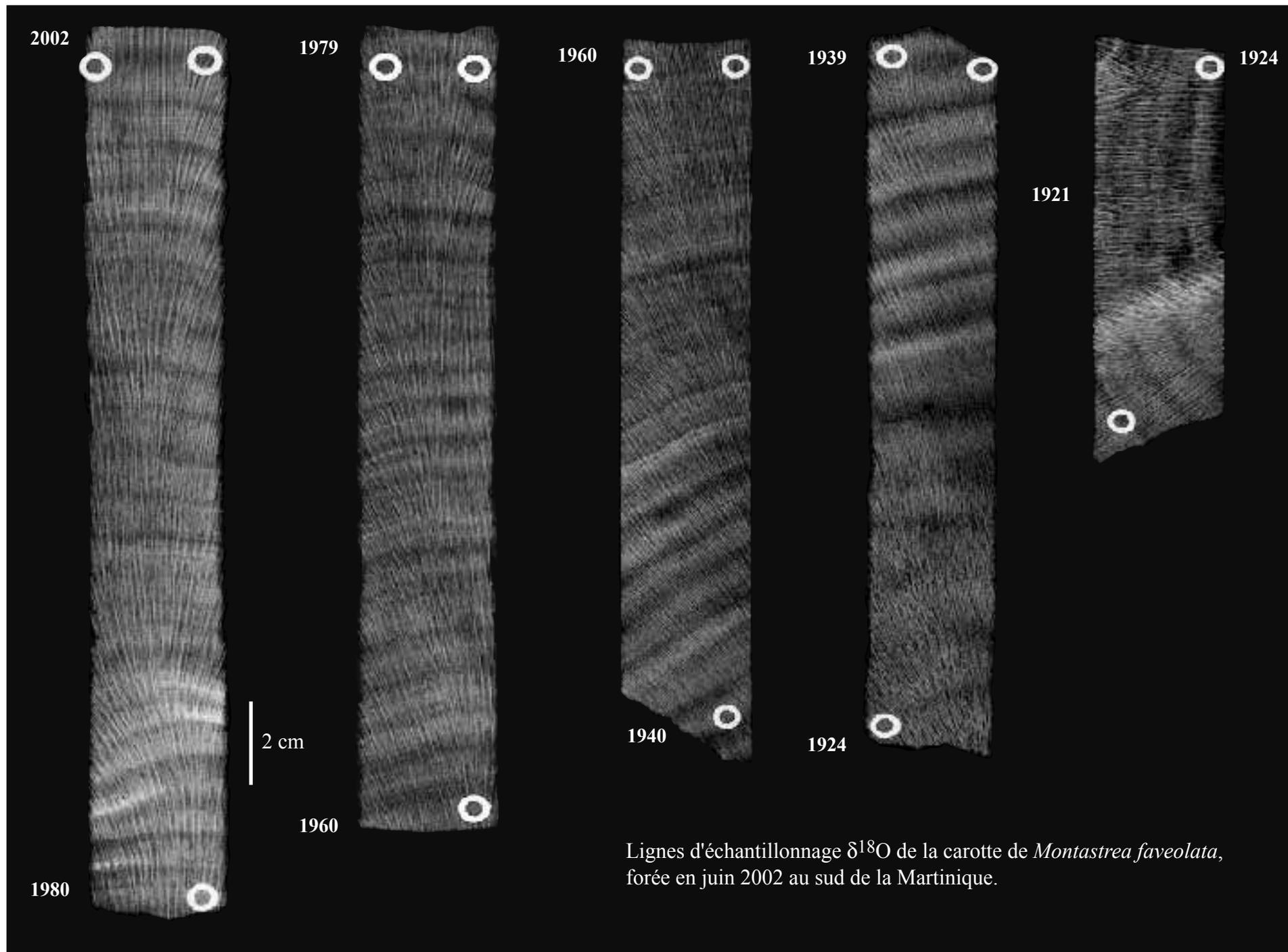
Tableau IV.III : Concentrations et rapports isotopiques du plomb dans la colonie corallienne de *Montastrea faveolata* collectée en juin 2002 à la Martinique.

Année	[Pb] (ng/gcorail)	[Pb] (nmolPb/molCa)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2s	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2s
1957	21.13	10.41	2.089	± 0.0066	1.175	± 0.0087
1959	21.73	10.71	2.090	± 0.0097	1.173	± 0.0032
1960	189.60	93.44	2.070	± 0.0047	1.185	± 0.0035
1961	35.24	17.37	2.094	± 0.0023	1.169	± 0.0019
1962	30.59	15.07	2.087	± 0.0112	1.173	± 0.0039
1963	28.43	14.01	2.077	± 0.0149	1.170	± 0.0160
1964	48.95	24.13	2.075	± 0.0009	1.180	± 0.0006
1965	35.04	17.27	2.069	± 0.0029	1.182	± 0.0022
1966	40.26	19.84	2.100	± 0.0005	1.159	± 0.0003
1967	32.58	16.06	2.035	± 0.0019	1.218	± 0.0008
1968	26.54	13.08				
1969	28.96	14.27	2.091	± 0.0035	1.170	± 0.0023
1970	32.93	16.23	2.079	± 0.0031	1.174	± 0.0021
1971	55.78	27.49	2.088	± 0.0031	1.171	± 0.0037
1973	40.90	20.16	2.109	± 0.0191	1.166	± 0.0196
1974	40.69	20.05	2.092	± 0.0009	1.165	± 0.0006
1975	38.27	18.86	2.098	± 0.0011	1.164	± 0.0007
1976	39.14	19.29				
1977	36.54	18.01	2.099	± 0.0057	1.162	± 0.0036
1978	40.40	19.91	2.097	± 0.0006	1.161	± 0.0004
1979	60.98	30.05	2.047	± 0.0045	1.199	± 0.0035
1980	133.56	65.83	2.056	± 0.0034	1.192	± 0.0029
1981			2.072	± 0.0013	1.180	± 0.0010
1982	413.70	203.89	2.082	± 0.0026	1.173	± 0.0028
1983	79.89	39.37	2.087	± 0.0072	1.166	± 0.0088
1984	23.08	11.38	2.082	± 0.0006	1.167	± 0.0004
1985	27.31	13.46				
1986	22.15	10.92				
1987	27.45	13.53	2.049	± 0.0005	1.195	± 0.0006
1988	35.63	17.56	2.100	± 0.0065	1.162	± 0.0035
1989	25.25	12.45	2.083	± 0.0042	1.173	± 0.0041
1990	19.72	9.72	2.112	± 0.0010	1.153	± 0.0006
1991	24.15	11.90	1.995	± 0.0058	1.254	± 0.0148
1992	26.84	13.23	2.095	± 0.0095	1.158	± 0.0054
1993	32.84	16.18	2.099	± 0.0095	1.158	± 0.0039
1994	24.02	11.84	1.983	± 0.0004	1.256	± 0.0002
1995	397.41	195.86	2.100	± 0.0023	1.158	± 0.0020
1996	23.12	11.39	2.049	± 0.0077	1.196	± 0.0052
1997	22.84	11.25	2.094	± 0.0041	1.157	± 0.0067
1998	22.46	11.07	2.103	± 0.0034	1.158	± 0.0026
1999	38.84	19.14	2.108	± 0.0061	1.153	± 0.0036
2000	14.56	7.18	2.037	± 0.0006	1.207	± 0.0004
2001	38.41	18.93	2.087	± 0.0008	1.164	± 0.0005
2002	21.42	10.55	2.147	± 0.0510	1.151	± 0.0344

11.5. LIGNES d'ECHANTILLONNAGES $\delta^{18}\text{O}$

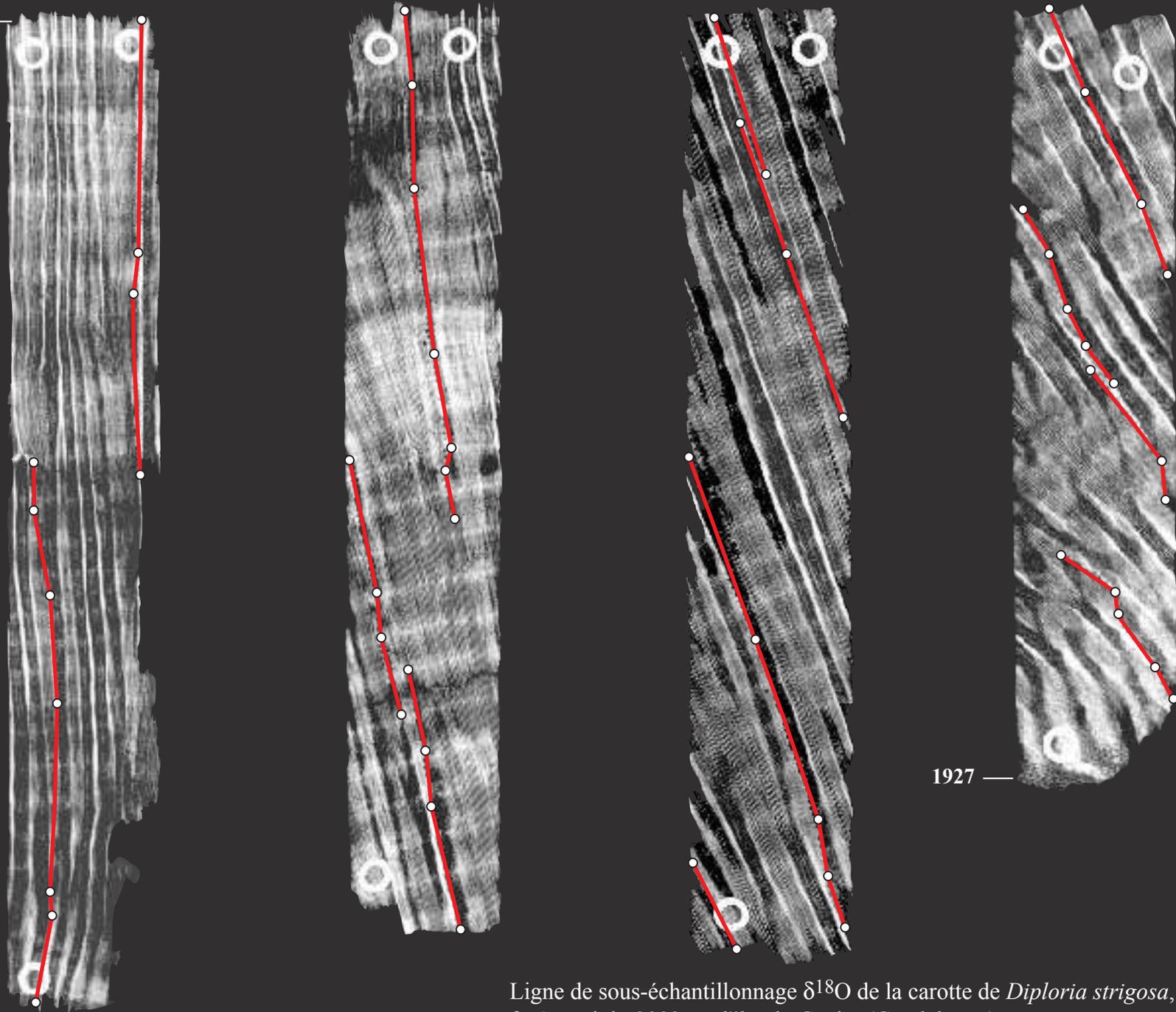


Lignes d'échantillonnage $\delta^{18}\text{O}$ de la carotte de *Montastrea faveolata*, forée en mai 1998 sur l'île de Mona.



2002 —

-288-



1927 —

Ligne de sous-échantillonnage $\delta^{18}\text{O}$ de la carotte de *Diploria strigosa*, forée en juin 2002 sur l'îlet du Gosier (Guadeloupe).

11.6. TABLEAUX DES VALEURS $\delta^{18}\text{O}$

Tableau VI.I : Compositions isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ filtrées à la résolution bimestrielle de la colonie corallienne de *Montastrea faveolata* collectée en mai 1998 au sud de l'île de Mona (Porto-Rico) et SST reconstituées.

Année Modél. bimestriel	%PDB $\delta^{18}\text{O}$ modéle	SST reconst.	Year Modél. bimestriel	%PDB $\delta^{18}\text{O}$ modéle	SST reconst.	Year Modél. bimestriel	%PDB $\delta^{18}\text{O}$ modéle	SST reconst.
1968.50	-4.00	27.88	1978.50	-3.95	27.70	1988.50	-3.76	26.92
1968.67	-4.07	28.19	1978.67	-4.09	28.26	1988.67	-3.87	27.36
1968.83	-3.96	27.74	1978.83	-3.83	27.22	1988.83	-3.71	26.70
1969.00	-3.76	26.90	1979.00	-3.84	27.24	1989.00	-3.60	26.25
1969.17	-3.61	26.33	1979.17	-3.65	26.49	1989.17	-3.46	25.69
1969.33	-3.72	26.74	1979.33	-3.80	27.10	1989.33	-3.59	26.22
1969.50	-3.90	27.49	1979.50	-3.91	27.52	1989.50	-3.62	26.34
1969.67	-4.18	28.63	1979.67	-3.98	27.84	1989.67	-3.87	27.37
1969.83	-3.99	27.86	1979.83	-3.85	27.29	1989.83	-3.56	26.12
1970.00	-3.82	27.18	1980.00	-3.91	27.52	1990.00	-3.56	26.11
1970.17	-3.68	26.60	1980.17	-3.67	26.57	1990.17	-3.56	26.09
1970.33	-3.92	27.57	1980.33	-3.89	27.47	1990.33	-3.66	26.51
1970.50	-3.90	27.47	1980.50	-3.94	27.65	1990.50	-3.73	26.78
1970.67	-3.96	27.74	1980.67	-4.12	28.38	1990.67	-3.78	27.00
1970.83	-3.93	27.62	1980.83	-3.99	27.86	1990.83	-3.66	26.53
1971.00	-3.90	27.48	1981.00	-3.83	27.23	1991.00	-3.57	26.14
1971.17	-3.74	26.84	1981.17	-3.75	26.86	1991.17	-3.46	25.71
1971.33	-3.96	27.73	1981.33	-3.95	27.70	1991.33	-3.73	26.79
1971.50	-4.06	28.15	1981.50	-3.99	27.87	1991.50	-4.03	28.04
1971.67	-4.10	28.31	1981.67	-4.09	28.28	1991.67	-4.05	28.10
1971.83	-3.93	27.61	1981.83	-3.96	27.75	1991.83	-3.86	27.34
1972.00	-3.91	27.55	1982.00	-3.86	27.34	1992.00	-3.70	26.67
1972.17	-3.77	26.94	1982.17	-3.71	26.73	1992.17	-3.47	25.76
1972.33	-3.97	27.79	1982.33	-3.75	26.87	1992.33	-3.61	26.31
1972.50	-4.02	28.00	1982.50	-3.79	27.05	1992.50	-3.76	26.91
1972.67	-4.19	28.69	1982.67	-3.83	27.20	1992.67	-3.88	27.40
1972.83	-4.07	28.19	1982.83	-3.83	27.20	1992.83	-3.68	26.59
1973.00	-3.86	27.31	1983.00	-3.71	26.71	1993.00	-3.45	25.66
1973.17	-3.64	26.41	1983.17	-3.59	26.22	1993.17	-3.30	25.06
1973.33	-3.84	27.24	1983.33	-3.71	26.73	1993.33	-3.40	25.47
1973.50	-3.93	27.63	1983.50	-3.95	27.71	1993.50	-3.63	26.41
1973.67	-4.13	28.43	1983.67	-4.01	27.92	1993.67	-3.93	27.63
1973.83	-4.12	28.40	1983.83	-3.85	27.29	1993.83	-3.71	26.74
1974.00	-3.96	27.75	1984.00	-3.68	26.60	1994.00	-3.60	26.27
1974.17	-3.76	26.94	1984.17	-3.66	26.50	1994.17	-3.56	26.12
1974.33	-3.85	27.29	1984.33	-3.67	26.56	1994.33	-3.78	27.01
1974.50	-3.76	26.92	1984.50	-3.68	26.61	1994.50	-3.88	27.41
1974.67	-4.18	28.64	1984.67	-3.69	26.65	1994.67	-3.92	27.56
1974.83	-4.05	28.12	1984.83	-3.61	26.32	1994.83	-3.82	27.17
1975.00	-4.07	28.20	1985.00	-3.57	26.14	1995.00	-3.79	27.04
1975.17	-4.07	28.17	1985.17	-3.48	25.77	1995.17	-3.73	26.80
1975.33	-4.11	28.34	1985.33	-3.72	26.76	1995.33	-3.97	27.80
1975.50	-4.27	29.00	1985.50	-3.82	27.17	1995.50	-4.17	28.60
1975.67	-4.32	29.19	1985.67	-3.88	27.42	1995.67	-4.18	28.65
1975.83	-4.26	28.96	1985.83	-3.75	26.87	1995.83	-3.95	27.69
1976.00	-4.07	28.17	1986.00	-3.69	26.64	1996.00	-3.86	27.33
1976.17	-3.85	27.28	1986.17	-3.67	26.56	1996.17	-3.80	27.10
1976.33	-4.04	28.06	1986.33	-3.79	27.03	1996.33	-3.85	27.29
1976.50	-4.29	29.09	1986.50	-3.90	27.51	1996.50	-4.02	28.00
1976.67	-4.29	29.10	1986.67	-4.02	27.99	1996.67	-4.17	28.57
1976.83	-4.26	28.96	1986.83	-3.96	27.72	1996.83	-4.15	28.51
1977.00	-4.12	28.40	1987.00	-3.90	27.47	1997.00	-4.08	28.24
1977.17	-4.06	28.15	1987.17	-3.65	26.49	1997.17	-3.97	27.76
1977.33	-4.04	28.08	1987.33	-3.88	27.41	1997.33	-3.98	27.81
1977.50	-4.14	28.46	1987.50	-3.89	27.46	1997.50	-4.08	28.23
1977.67	-4.14	28.47	1987.67	-3.99	27.87	1997.67	-4.27	29.00
1977.83	-3.87	27.36	1987.83	-3.96	27.72	1997.83	-4.06	28.13
1978.00	-3.78	26.98	1988.00	-3.90	27.48	1998.00	-3.96	27.72
1978.17	-3.77	26.96	1988.17	-3.65	26.47	1998.17	-3.89	27.46
1978.33	-3.82	27.18	1988.33	-3.60	26.27			

Tableau VI.II : Compositions isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ filtrées à la résolution bimestrielle de la colonie corallienne de *Diploria strigosa* collectée en juin 2002 sur l'îlet du Gosier (Guadeloupe).

Année Modél. bimestriel	%PDB d18O modèle	SST reconst.	Année Modél. bimestriel	%PDB d18O modèle	SST reconst.	Année Modél. bimestriel	%PDB d18O modèle	SST reconst.
1966.17	-4.00	25.96	1978.17	-3.90	25.73	1990.167	-3.88	25.66
1966.33	-4.19	26.44	1978.33	-4.09	26.21	1990.33	0.99	26.40
1966.50	-4.47	27.15	1978.50	-4.39	26.95	1990.50	0.59	27.48
1966.67	-4.51	27.27	1978.67	-4.49	27.22	1990.67	-1.03	28.62
1966.83	-4.33	26.80	1978.83	-4.09	26.18	1990.83	-1.22	28.59
1967.00	-4.16	26.37	1979.00	-4.25	26.61	1991.00	-0.94	27.93
1967.17	-4.05	26.09	1979.17	-3.69	25.20	1991.17	-0.94	27.52
1967.33	-4.15	26.34	1979.33	-4.21	26.49	1991.33	-1.09	27.69
1967.50	-4.39	26.96	1979.50	-4.61	27.50	1991.50	-1.21	27.96
1967.67	-4.44	27.08	1979.67	-4.96	28.38	1991.67	-1.59	28.59
1967.83	-4.36	26.88	1979.83	-4.82	28.04	1991.83	-1.57	28.39
1968.00	-4.43	27.06	1980.00	-4.52	27.29	1992.00	-1.46	27.85
1968.17	-3.79	25.45	1980.17	-4.36	26.89	1992.17	-1.38	27.51
1968.33	-4.07	26.16	1980.33	-4.54	27.33	1992.33	-1.06	27.57
1968.50	-4.28	26.66	1980.50	-4.76	27.89	1992.50	-0.97	27.63
1968.67	-4.32	26.77	1980.67	-4.81	28.00	1992.67	-1.14	28.47
1968.83	-4.29	26.71	1980.83	-4.72	27.78	1992.83	-0.92	28.00
1969.00	-4.15	26.35	1981.00	-4.40	26.98	1993.00	-0.58	27.40
1969.17	-4.03	26.05	1981.17	-4.20	26.47	1993.17	-0.02	26.81
1969.33	-4.15	26.36	1981.33	-4.26	26.63	1993.33	-0.40	27.14
1969.50	-4.32	26.79	1981.50	-4.63	27.56	1993.50	-0.63	27.26
1969.67	-5.04	28.60	1981.67	-4.93	28.32	1993.67	-0.44	28.12
1969.83	-4.85	28.11	1981.83	-4.75	27.85	1993.83	-0.22	27.79
1970.00	-4.37	26.90	1982.00	-4.42	27.03	1994.00	-0.67	27.47
1970.17	-4.07	26.16	1982.17	-3.97	25.88	1994.17	0.47	26.48
1970.33	-4.18	26.42	1982.33	-4.18	26.43	1994.33	0.52	26.91
1970.50	-4.43	27.05	1982.50	-4.49	27.21	1994.50	-0.11	27.62
1970.67	-4.76	27.88	1982.67	-4.58	27.44	1994.67	-0.92	28.42
1970.83	-4.37	26.90	1982.83	-4.13	26.30	1994.83	-1.38	28.76
1971.00	-3.98	25.91	1983.00	-4.14	26.33	1995.00	-1.22	28.21
1971.17	-3.91	25.75	1983.17	-3.99	25.95	1995.17	-0.62	27.33
1971.33	-4.18	26.43	1983.33	-4.44	27.09	1995.33	-1.04	27.28
1971.50	-4.20	26.47	1983.50	-4.43	27.06	1995.50	-0.99	27.51
1971.67	-4.27	26.65	1983.67	-4.79	27.96	1995.67	-0.96	28.40
1971.83	-4.13	26.30	1983.83	-4.33	26.81	1995.83	-1.08	28.12
1972.00	-3.97	25.90	1984.00	-4.64	27.60	1996.00	-1.15	27.56
1972.17	-3.96	25.86	1984.17	-4.02	26.03	1996.17	-0.48	27.01
1972.33	-4.09	26.20	1984.33	-4.32	26.77	1996.33	-0.57	27.31
1972.50	-4.36	26.89	1984.50	-4.72	27.78	1996.50	-1.03	27.94
1972.67	-4.51	27.25	1984.67	-4.92	28.30	1996.67	-1.19	28.46
1972.83	-4.27	26.64	1984.83	-4.58	27.44	1996.83	-0.18	28.10
1973.00	-3.93	25.79	1985.00	-4.15	26.35	1997.00	-0.12	27.77
1973.17	-3.84	25.57	1985.17	-4.06	26.12	1997.17	0.09	26.92
1973.33	-4.25	26.59	1985.33	-4.31	26.76	1997.33	-0.18	27.17
1973.50	-4.27	26.65	1985.50	-4.31	26.75	1997.50	-0.26	27.39
1973.67	-4.67	27.67	1985.67	-4.71	27.75	1997.67	-0.20	28.07
1973.83	-4.30	26.74	1985.83	-4.42	27.02	1997.83	-0.42	28.04
1974.00	-3.85	25.58	1986.00	-4.35	26.86	1998.00	-0.16	27.59
1974.17	-3.76	25.36	1986.17	-4.16	26.38	1998.17	0.32	27.17
1974.33	-4.00	25.96	1986.33	-4.32	26.79	1998.33	0.10	27.13
1974.50	-4.20	26.47	1986.50	-4.53	27.30	1998.50	-0.47	27.45
1974.67	-4.23	26.55	1986.67	-4.57	27.41	1998.67	-0.83	27.80
1974.83	-4.00	25.97	1986.83	-4.45	27.10	1998.83	-0.49	27.50
1975.00	-3.94	25.81	1987.00	-4.28	26.68	1999.00	-0.73	27.96
1975.17	-3.59	24.94	1987.17	-4.24	26.57	1999.17	0.21	27.15
1975.33	-3.71	25.24	1987.33	-4.40	26.99	1999.33	-0.91	27.54
1975.50	-4.05	26.10	1987.50	-4.59	27.47	1999.50	-1.31	28.49
1975.67	-4.21	26.50	1987.67	-4.62	27.53	1999.67	-1.51	29.31
1975.83	-4.22	26.52	1987.83	-4.54	27.34	1999.83	-1.03	28.35
1976.00	-4.11	26.25	1988.00	-4.17	26.40	2000.00	-0.04	27.31
1976.17	-3.43	24.52	1988.17	-4.07	26.15	2000.17	-0.07	26.84
1976.33	-3.93	25.78	1988.33	-4.20	26.47	2000.33	-0.64	27.57
1976.50	-3.98	25.93	1988.50	-4.36	26.87	2000.50	-0.64	28.14
1976.67	-4.47	27.17	1988.67	-4.46	27.14	2000.67	-1.28	29.04
1976.83	-4.41	26.99	1988.83	-4.37	26.90	2000.83	-1.31	28.76
1977.00	-4.39	26.94	1989.00	-4.00	25.97	2001.00	-1.28	27.89
1977.17	-4.02	26.03	1989.17	-3.86	25.63	2001.17	-1.06	27.28
1977.33	-4.25	26.60	1989.33	-3.92	25.76	2001.33	-0.72	27.35
1977.50	-4.44	27.07	1989.50	-4.12	26.28	2001.50	-0.73	28.35
1977.67	-4.54	27.34	1989.67	-4.28	26.67	2001.67	-0.83	29.04
1977.83	-4.29	26.70	1989.83	-4.22	26.53	2001.83	-1.48	28.22
1978.00	-4.32	26.77	1990.00	-4.05	26.09	2002.00	-1.18	27.75

Tableau VI.III : Compositions isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ filtrées à la résolution bimestrielle de la colonie corallienne de *Montastrea faveolata* collectée en juin 2002 au sud de l'île de la Martinique.

Année	%PDB	SST	Année	%PDB	SST	Année	%PDB	SST
Modél. bimestriel	$\delta^{18}\text{O}$ modèle	reconst.	Modél. bimestriel	$\delta^{18}\text{O}$ modèle	reconst.	Modél. bimestriel	$\delta^{18}\text{O}$ modèle	reconst.
1927.17	-4.49	26.88	1939.67	-4.83	28.62	1952.17	-4.31	25.99
1927.33	-4.69	27.95	1939.83	-4.81	28.52	1952.33	-4.52	27.07
1927.50	-4.73	28.13	1940.00	-4.48	26.87	1952.50	-4.60	27.48
1927.67	-4.80	28.51	1940.17	-4.29	25.84	1952.67	-4.78	28.40
1927.83	-4.56	27.25	1940.33	-4.70	28.00	1952.83	-4.62	27.57
1928.00	-4.32	26.04	1940.50	-4.77	28.33	1953.00	-4.37	26.26
1928.17	-4.39	26.39	1940.67	-4.79	28.45	1953.17	-4.24	25.60
1928.33	-4.66	27.75	1940.83	-4.65	27.71	1953.33	-4.32	26.04
1928.50	-4.66	27.77	1941.00	-4.38	26.34	1953.50	-4.41	26.49
1928.67	-4.68	27.90	1941.17	-4.44	26.62	1953.67	-4.77	28.32
1928.83	-4.39	26.38	1941.33	-4.50	26.95	1953.83	-4.59	27.40
1929.00	-4.09	24.84	1941.50	-4.60	27.47	1954.00	-4.57	27.30
1929.17	-4.08	24.81	1941.67	-4.70	27.99	1954.17	-4.26	25.73
1929.33	-4.35	26.16	1941.83	-4.57	27.32	1954.33	-4.32	26.00
1929.50	-4.43	26.57	1942.00	-4.36	26.22	1954.50	-4.56	27.27
1929.67	-4.56	27.25	1942.17	-4.26	25.71	1954.67	-4.84	28.69
1929.83	-4.53	27.12	1942.33	-4.54	27.17	1954.83	-4.75	28.23
1930.00	-4.33	26.08	1942.50	-4.72	28.07	1955.00	-4.44	26.62
1930.17	-4.17	25.26	1942.67	-4.73	28.15	1955.17	-4.40	26.42
1930.33	-4.31	25.97	1942.83	-4.62	27.58	1955.33	-4.73	28.12
1930.50	-4.60	27.46	1943.00	-4.58	27.34	1955.50	-4.89	28.95
1930.67	-4.69	27.90	1943.17	-4.38	26.31	1955.67	-4.94	29.22
1930.83	-4.62	27.55	1943.33	-4.50	26.94	1955.83	-4.73	28.11
1931.00	-4.45	26.69	1943.50	-4.62	27.56	1956.00	-4.47	26.79
1931.17	-4.31	25.99	1943.67	-4.68	27.88	1956.17	-4.39	26.37
1931.33	-4.47	26.78	1943.83	-4.50	26.92	1956.33	-4.62	27.55
1931.50	-4.58	27.38	1944.00	-4.42	26.56	1956.50	-4.62	27.57
1931.67	-4.73	28.13	1944.17	-4.35	26.16	1956.67	-4.80	28.50
1931.83	-4.62	27.57	1944.33	-4.42	26.56	1956.83	-4.73	28.15
1932.00	-4.27	25.79	1944.50	-4.50	26.96	1957.00	-4.26	25.72
1932.17	-4.34	26.10	1944.67	-4.82	28.58	1957.17	-4.16	25.21
1932.33	-4.52	27.06	1944.83	-4.78	28.37	1957.33	-4.30	25.94
1932.50	-4.67	27.84	1945.00	-4.36	26.23	1957.50	-4.45	26.67
1932.67	-4.68	27.88	1945.17	-4.33	26.09	1957.67	-4.80	28.50
1932.83	-4.38	26.33	1945.33	-4.56	27.28	1957.83	-4.71	28.05
1933.00	-4.12	25.00	1945.50	-4.80	28.47	1958.00	-4.72	28.08
1933.17	-4.11	24.95	1945.67	-4.85	28.75	1958.17	-4.51	27.00
1933.33	-4.32	26.03	1945.83	-4.53	27.12	1958.33	-4.69	27.94
1933.50	-4.53	27.10	1946.00	-4.51	27.00	1958.50	-4.56	27.28
1933.67	-4.66	27.77	1946.17	-4.28	25.83	1958.67	-4.61	27.53
1933.83	-4.62	27.54	1946.33	-4.41	26.48	1958.83	-4.51	26.98
1934.00	-4.17	25.26	1946.50	-4.54	27.14	1959.00	-4.34	26.12
1934.17	-4.14	25.11	1946.67	-4.96	29.31	1959.17	-4.20	25.40
1934.33	-4.54	27.13	1946.83	-4.82	28.58	1959.33	-4.42	26.56
1934.50	-4.77	28.32	1947.00	-4.60	27.48	1959.50	-4.49	26.90
1934.67	-4.78	28.40	1947.17	-4.53	27.11	1959.67	-4.65	27.70
1934.83	-4.61	27.52	1947.33	-4.59	27.44	1959.83	-4.53	27.10
1935.00	-4.44	26.64	1947.50	-4.66	27.76	1960.00	-4.41	26.50
1935.17	-4.37	26.26	1947.67	-4.80	28.51	1960.17	-4.26	25.71
1935.33	-4.46	26.75	1947.83	-4.76	28.28	1960.33	-4.55	27.23
1935.50	-4.70	28.00	1948.00	-4.63	27.62	1960.50	-4.79	28.43
1935.67	-4.92	29.12	1948.17	-4.63	27.64	1960.67	-4.83	28.62
1935.83	-4.66	27.78	1948.33	-4.67	27.82	1960.83	-4.70	28.00
1936.00	-4.53	27.12	1948.50	-4.70	28.00	1961.00	-4.48	26.87
1936.17	-4.42	26.53	1948.67	-4.99	29.45	1961.17	-4.31	25.96
1936.33	-4.51	26.99	1948.83	-4.80	28.50	1961.33	-4.51	26.99
1936.50	-4.60	27.46	1949.00	-4.45	26.67	1961.50	-4.59	27.43
1936.67	-4.78	28.41	1949.17	-4.35	26.16	1961.67	-4.83	28.66
1936.83	-4.52	27.06	1949.33	-4.49	26.90	1961.83	-4.64	27.65
1937.00	-4.37	26.26	1949.50	-4.66	27.77	1962.00	-4.52	27.03
1937.17	-4.25	25.63	1949.67	-4.83	28.64	1962.17	-4.30	25.90
1937.33	-4.44	26.62	1949.83	-4.55	27.19	1962.33	-4.41	26.46
1937.50	-4.58	27.33	1950.00	-4.34	26.10	1962.50	-4.57	27.29
1937.67	-4.69	27.90	1950.17	-4.31	25.99	1962.67	-4.87	28.87
1937.83	-4.53	27.11	1950.33	-4.59	27.44	1962.83	-4.50	26.96
1938.00	-4.35	26.15	1950.50	-4.65	27.73	1963.00	-4.29	25.89
1938.17	-4.42	26.54	1950.67	-4.80	28.48	1963.17	-4.18	25.29
1938.33	-4.59	27.40	1950.83	-4.68	27.90	1963.33	-4.40	26.43
1938.50	-4.69	27.92	1951.00	-4.32	26.00	1963.50	-4.62	27.56
1938.67	-4.79	28.44	1951.17	-4.26	25.69	1963.67	-4.98	29.41
1938.83	-4.61	27.53	1951.33	-4.44	26.62	1963.83	-4.72	28.08
1939.00	-4.39	26.39	1951.50	-4.62	27.55	1964.00	-4.51	27.00
1939.17	-4.19	25.33	1951.67	-4.74	28.16	1964.17	-4.34	26.12
1939.33	-4.45	26.71	1951.83	-4.48	26.83	1964.33	-4.50	26.95
1939.50	-4.64	27.66	1952.00	-4.40	26.41	1964.50	-4.73	28.15

Tableau VI.III (suite) : Compositions isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ filtrées à la résolution bimestrielle de la colonie corallienne de *Montastrea faveolata* collectée en juin 2002 au sud de l'île de la Martinique.

Année Modél. bimestriel	%PDB $\delta^{18}\text{O}$ modèle	SST reconst.	Année Modél. bimestriel	%PDB $\delta^{18}\text{O}$ modèle	SST reconst.	Année Modél. bimestriel	%PDB $\delta^{18}\text{O}$ modèle	SST reconst.
1964.67	-4.95	29.26	1977.17	-4.20	25.38	1989.67	-4.54	27.18
1964.83	-4.71	28.03	1977.33	-4.46	26.75	1989.83	-5.01	29.57
1965.00	-4.48	26.82	1977.50	-4.70	27.98	1990.00	-4.55	27.19
1965.17	-4.27	25.78	1977.67	-5.02	29.63	1990.17	-4.26	25.69
1965.33	-4.38	26.35	1977.83	-4.73	28.13	1990.33	-4.56	27.23
1965.50	-4.54	27.14	1978.00	-4.52	27.07	1990.50	-4.79	28.44
1965.67	-4.68	27.89	1978.17	-4.48	26.82	1990.67	-4.93	29.18
1965.83	-4.45	26.71	1978.33	-4.55	27.21	1990.83	-4.53	27.12
1966.00	-4.35	26.15	1978.50	-4.63	27.59	1991.00	-4.36	26.23
1966.17	-4.14	25.09	1978.67	-4.91	29.07	1991.17	-4.40	26.45
1966.33	-4.39	26.36	1978.83	-4.87	28.87	1991.33	-4.54	27.17
1966.50	-4.63	27.62	1979.00	-4.58	27.35	1991.50	-4.78	28.39
1966.67	-4.71	28.04	1979.17	-4.56	27.26	1991.67	-4.85	28.73
1966.83	-4.64	27.65	1979.33	-4.67	27.82	1991.83	-4.85	28.76
1967.00	-4.63	27.62	1979.50	-4.76	28.30	1992.00	-4.55	27.22
1967.17	-4.30	25.94	1979.67	-4.96	29.33	1992.17	-4.44	26.61
1967.33	-4.63	27.60	1979.83	-4.70	28.00	1992.33	-4.60	27.47
1967.50	-4.70	27.95	1980.00	-4.83	28.64	1992.50	-4.74	28.16
1967.67	-4.84	28.71	1980.17	-4.50	26.96	1992.67	-4.81	28.56
1967.83	-4.82	28.61	1980.33	-4.56	27.24	1992.83	-4.72	28.10
1968.00	-4.47	26.78	1980.50	-4.91	29.04	1993.00	-4.38	26.30
1968.17	-4.04	24.56	1980.67	-4.95	29.25	1993.17	-4.36	26.24
1968.33	-4.37	26.25	1980.83	-4.57	27.33	1993.33	-4.86	28.82
1968.50	-4.58	27.35	1981.00	-4.55	27.21	1993.50	-4.77	28.33
1968.67	-4.76	28.27	1981.17	-4.53	27.10	1993.67	-4.90	28.99
1968.83	-4.86	28.81	1981.33	-4.59	27.39	1993.83	-4.64	27.65
1969.00	-4.72	28.06	1981.50	-4.51	27.01	1994.00	-4.49	26.89
1969.17	-4.57	27.31	1981.67	-4.79	28.43	1994.17	-4.26	25.72
1969.33	-4.72	28.07	1981.83	-4.57	27.31	1994.33	-4.59	27.39
1969.50	-4.87	28.85	1982.00	-4.38	26.31	1994.50	-4.69	27.94
1969.67	-4.89	28.94	1982.17	-4.18	25.31	1994.67	-4.86	28.78
1969.83	-4.78	28.37	1982.33	-4.73	28.12	1994.83	-4.75	28.21
1970.00	-4.57	27.31	1982.50	-4.82	28.60	1995.00	-4.66	27.78
1970.17	-4.37	26.25	1982.67	-4.91	29.08	1995.17	-4.45	26.68
1970.33	-4.46	26.74	1982.83	-4.86	28.82	1995.33	-4.51	27.01
1970.50	-4.72	28.09	1983.00	-4.77	28.34	1995.50	-4.77	28.35
1970.67	-4.93	29.14	1983.17	-4.44	26.62	1995.67	-5.06	29.81
1970.83	-4.62	27.54	1983.33	-4.41	26.47	1995.83	-4.69	27.94
1971.00	-4.35	26.16	1983.50	-4.56	27.27	1996.00	-4.47	26.79
1971.17	-4.31	25.96	1983.67	-4.72	28.07	1996.17	-4.54	27.14
1971.33	-4.55	27.18	1983.83	-4.67	27.84	1996.33	-4.87	28.86
1971.50	-4.78	28.40	1984.00	-4.67	27.82	1996.50	-5.02	29.60
1971.67	-4.79	28.46	1984.17	-4.32	26.02	1996.67	-5.08	29.93
1971.83	-4.70	27.98	1984.33	-4.60	27.47	1996.83	-4.96	29.34
1972.00	-4.44	26.66	1984.50	-4.94	29.22	1997.00	-4.71	28.04
1972.17	-4.24	25.60	1984.67	-5.01	29.57	1997.17	-4.31	25.99
1972.33	-4.49	26.90	1984.83	-4.80	28.51	1997.33	-4.45	26.69
1972.50	-4.74	28.20	1985.00	-4.60	27.45	1997.50	-4.52	27.03
1972.67	-4.84	28.67	1985.17	-4.19	25.33	1997.67	-4.84	28.72
1972.83	-4.70	27.98	1985.33	-4.36	26.24	1997.83	-4.77	28.32
1973.00	-4.55	27.21	1985.50	-4.47	26.81	1998.00	-4.53	27.09
1973.17	-4.45	26.67	1985.67	-4.62	27.59	1998.17	-4.37	26.28
1973.33	-4.75	28.25	1985.83	-4.59	27.42	1998.33	-4.43	26.61
1973.50	-4.97	29.35	1986.00	-4.56	27.26	1998.50	-4.72	28.07
1973.67	-5.06	29.84	1986.17	-4.54	27.13	1998.67	-4.71	28.05
1973.83	-4.90	29.00	1986.33	-4.58	27.36	1998.83	-4.83	28.64
1974.00	-4.59	27.41	1986.50	-4.62	27.57	1999.00	-4.57	27.32
1974.17	-4.36	26.22	1986.67	-4.71	28.03	1999.17	-4.37	26.28
1974.33	-4.57	27.28	1986.83	-4.78	28.39	1999.33	-4.58	27.37
1974.50	-4.72	28.08	1987.00	-4.72	28.07	1999.50	-4.74	28.18
1974.67	-4.92	29.12	1987.17	-4.37	26.30	1999.67	-5.07	29.87
1974.83	-4.64	27.67	1987.33	-4.61	27.49	1999.83	-5.04	29.73
1975.00	-4.28	25.81	1987.50	-4.54	27.13	2000.00	-4.53	27.10
1975.17	-4.18	25.28	1987.67	-4.80	28.49	2000.17	-4.39	26.39
1975.33	-4.53	27.11	1987.83	-4.47	26.82	2000.33	-4.50	26.94
1975.50	-4.75	28.26	1988.00	-4.49	26.89	2000.50	-4.44	26.62
1975.67	-4.81	28.56	1988.17	-4.26	25.69	2000.67	-4.88	28.89
1975.83	-4.55	27.20	1988.33	-4.31	25.99	2000.83	-4.74	28.21
1976.00	-4.22	25.50	1988.50	-4.94	29.21	2001.00	-4.48	26.83
1976.17	-4.08	24.76	1988.67	-4.96	29.32	2001.17	-4.20	25.38
1976.33	-4.56	27.26	1988.83	-4.87	28.85	2001.33	-4.58	27.35
1976.50	-4.67	27.81	1989.00	-4.85	28.73	2001.50	-4.86	28.80
1976.67	-4.71	28.02	1989.17	-4.36	26.24	2001.67	-5.07	29.88
1976.83	-4.66	27.79	1989.33	-4.42	26.53	2001.83	-4.96	29.33
1977.00	-4.62	27.55	1989.50	-4.50	26.95	2002.00	-4.54	27.13

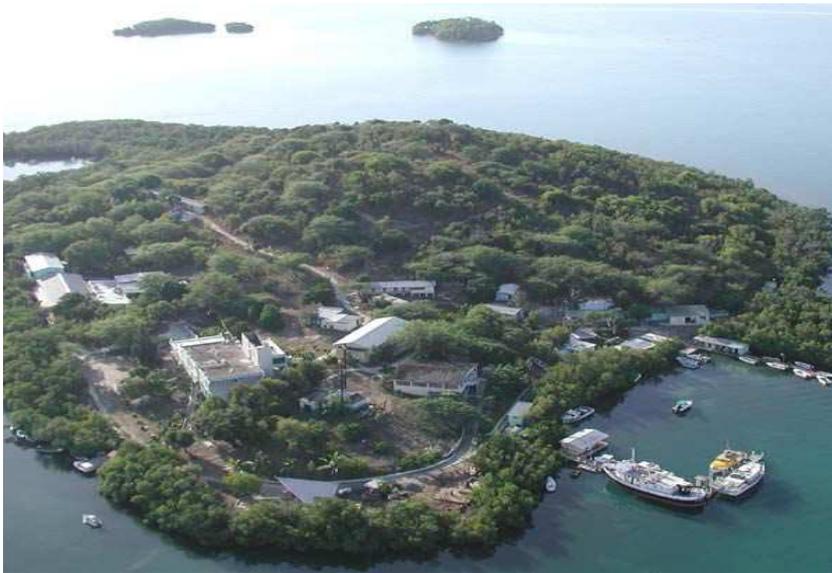
11.7. LISTE DES CYCLONES PORTO-RICO 20^{ème} SIECLE

Annee	Nomination	Trajectoire	Zone
1901		SE- NW	SUD-OUEST
1908		E- W	NORD
1910		E-W	SUD
1915		E-W	
1928	SAN FELIPE II	SE-NW	INTERIEUR
1931	SAN NICOLAS	E-W	NORD
1932	SAN CIPRIAN	E-W	INTERIEUR
1943		S-N	
1945		ESE-WNW	NORD
1955	ALICE	ENE-WSW	SUD-EST
1956	BETSY	SE-NW	INTERIEUR
1960	DONNA		
1961	FRANCES	SE-NW	SUD-OUEST
1963	EDITH	N-W	SUD-EST
1964	CLEO	E-W	SUD
1966	FAITH	ESE-WNW	NORD-EST
1966	INEZ	E-W	SUD
1967	BEULAH	SE-NW	SUD-OUEST
1979	DAVID	SE-W	SUD
1987	EMILY	SE-NW	SUD-OUEST
1989	DEAN	SE-NW	NORD-EST
1989	HUGO	SE-NW	NORD-EST
1995	LUIS	SE-NW	
1995	MARILYN	SE-NW	
1996	BERTHA	SE-NW	NORD-EST
1996	HORTENSE	SE-NW	SUD-OUEST
1997	ERICA	SE-NW	NORD-EST
1998	GEORGES	E - W	INTERIEUR
1999	LENNY	W - E	SUD
2000	DEBBY	ESE-WNW	NORD-EST

source NOAA

11.8. PHOTOGRAPHIES DES SITES

11.8.1. PORTO-RICO



Photographie aérienne de l'île de Magueyes dans la baie de La Parguera.

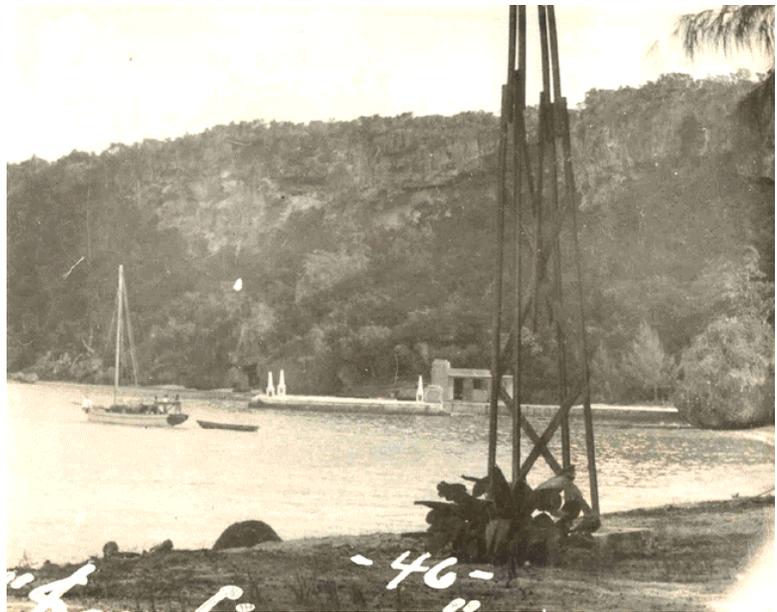
Photographie aérienne de l'île de Mona.



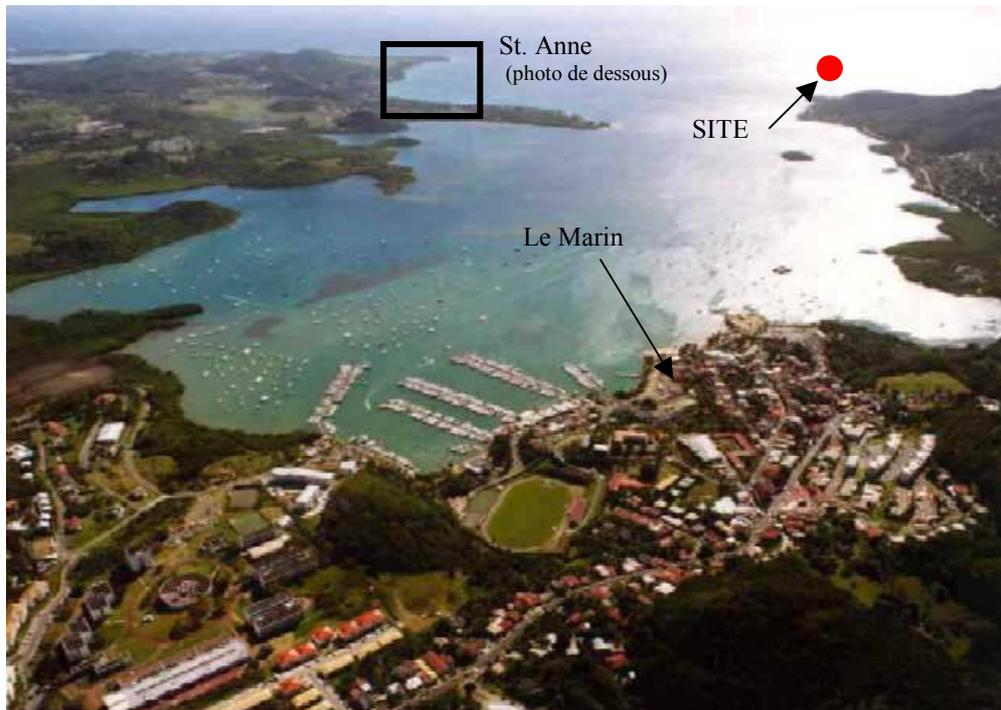


Photographie de la
côte sableuse du sud
de l'île de Mona.

Photographie
d'archive de 1946,
montrant la zone de
chargement du
« Guano » sur la côte
sud de l'île de Mona.



11.8.2. MARTINIQUE-GUADELOUPE



Photographie aérienne de l'Anse de St-Anne et du cul de sac du Marin, zone de progradation intense. Localisation de la colonie récoltée en juin 2002. (Martinique)

Photographie de l'anse St. Anne, lieu de forage de la colonie corallienne de l'île de La Martinique.





Photographie sous-marine de l'état du récif corallien au large de la Pointe Borgnesse (Martinique).

Photographie aérienne de l'Ilet du Gosier (Guadeloupe) et position de la colonie de *Diploria strigosa* étudiée lors de ce travail.



11.9. HISTORIQUE DES ACTIVITES HUMAINES SUR L'ILE DE MONA

D'après Franck Wadsworth

The Islands of Mona and Monito are among the most interesting historically of the West Indies. Mona Island is located 46 miles southwest of Mayagüez and 37 miles southeast of Punta Espada, Dominican Republic. Its area is 13,638 acres; its shape roughly that of a lima bean with the concavity toward the north. Monito lies 3 miles northwest of Mona, is about 40 acres in extent, and is approximately rectangular in shape.

Recorded history concerning the islands covers nearly 480 years. After discovery, Tainos inhabited Mona for about 85 years, or until 1578. Then for nearly three centuries the islands were abandoned to pirates. From 1848 to 1927 the bat guano was mined. Since then, Mona has become an area for hunting, fishing, and exploring. The evidence of Mona's colorful history merits conservation as a heritage for all to share.

THE TAINO PERIOD

Whether Columbus and his crew saw Mona Island on their westerly trip from San Juan Bautista to Hispaniola on November 22, 1493 has been much debated. The "small island" reported by his chroniclers could have been either Desecheo or Mona, depending on the latitude of their departure from the island of San Juan. Mona thus may have been "discovered" either in 1493 or, if not, in 1494 when, returning from Isabela on September 24, the Admiral disembarked on the island.

The landing of Columbus must have been on the protected shore near Punta Arenas where the Tainos during frequent trips across Mona Passage generally stopped to rest. At the Taino settlement now known to have existed at Sardinera, the Admiral presumably heard the island referred to as "Among." In the pockets of humid, fertile, red soil in low areas surrounded by rocks the Tainos raised yuca, the roots of which were the source of cassava, their staple food. Some of the roots were even too heavy for one man to lift. Excellent melons were also grown. Before departing Columbus provisioned his ships with cassava and fresh water.

The Tainos of Mona soon encountered the Europeans again, when they assisted their brethren in the revolt against the colonists on Hispaniola. Then, in August 1508, Juan Ponce de Leon, with 50 men bound from Savaleon del Higisey in Hispaniola to explore and exploit San Juan Bautista, landed on Mona. His landing, like that of Columbus, must have been near Punta Arenas. Remaining there several days, he was supplied by the eighty Tainos there with cassava and cloth made from wild cotton.

Mona was at once recognized as a source of supply of sufficient importance to Ponce to compensate for its distance from San Juan. With permission from Governor Nicolas de Ovando of Hispaniola he sent his lieutenant Juan XII Calderon for additional cassava and sweet potatoes during the first year. Mona's Tainos were spared the search for gold which occupied their brethren on San Juan, being left on Mona to produce food, hammocks, and shirts.

Control over Mona and Monito changed hands with the death of Columbus in 1506. His son Diego, ascended to the rank of Admiral, assumed responsibility for the two islands. Because of the continuing importance of Mona as a source of food, King Ferdinand, in 1511, requested the Admiral to cede the island to San Juan. Diego, however, had already granted the island to his uncle, Bartholomew, the brother of Christopher. Ferdinand acceded and offered more slaves as an incentive to production.

The productivity of Mona proved its value in the next few years despite the fact that in 1511 and 1514 hurricanes damaged the crops and killed several Tainos. Between 1510 and 1519, the island shipped at least 90 tons of cassava to San Juan. In 1524 alone, 85 tons were shipped. During this period corn, beans, peppers, cotton shirts, and hammocks were also sent. Francisco de Barrionuevo, among the first of the Spaniards to reach San Juan, and distinguished for his dealings with Tainos, took direct charge of Mona in 1513. He continued after it reverted to the Crown with the death of Bartholomew Columbus in 1514. He was assisted from 1515 to 1519 by majordomos Alonzo de Barrientos and Antonio del Espinar. From 1517 to 1519, the Taino leader was Camillas. Three captains were responsible to him. There were 30 families in 1517; 37 in 1518; and 35 in 1519, with total populations of 152, 124, and 109, respectively. The population of Mona, although considerably larger than that in 1509, evidently declined during this period. Nevertheless, at least 88 individuals were there throughout the three years. Housing was communal, "bohios" serving as many as 50 persons. The Tainos received clothing, implements, and other supplies in support of their contribution to San Juan.

The Crown formally conceded Mona and its Tainos to Barrionuevo in 1520 to continue to supply Puerto Rico. In 1527, with Barrionuevo still in charge and a single Spaniard living on Mona with the Tainos, excellent oranges were in production. In 1535, evidently Barrionuevo's twenty-third year as administrator of Mona, turtles and crabs were also reported as important food items.

Paradoxically, the success of the Tainos on Mona in producing food placed them in jeopardy. Mona, located on the trade route, provided with fair anchorages, a source of water and food, and without a garrison to protect it, was an attractive port for any ship. Since all ships in the region bore the flags of nations which were competing for the control of new territories and were generally at war with one another, or were captained by privateers or corsairs out for personal gain, every sail that came into view was a threat. As early as 1522, six French ships used Mona as a rendezvous. Warned, the Spanish thereafter convoyed their galleons back to Spain. In November 1527, 60 English corsairs came ashore, but whether or not they did damage is in doubt. The next year, however, Mona was raided by what was clearly a pirate crew under Diego Yugeos.

After raiding Cabo Rojo in 1528, another French party stole provisions from Mona, captured two Tainos and placed lookouts on the cliffs for several days to watch for ships bound for Spain. Portuguese prisoners in the hold of one ship overpowered their captors and reached Santo Domingo, bringing six Spanish ships with 400 men in retaliation. The Spaniards sank one French ship and drove the rest off.

In 1534, Spaniards leaving Puerto Rico without authorization for the riches of Peru used Mona as an escape route. Those captured were punished, some by amputation of their feet. It was said in 1543 that the Spaniard in charge of Mona had himself abandoned the island to go to Peru.

Depredations by the French, intensified after 1535, must have interfered with shipments from Mona to Puerto Rico. In 1538, 35 French pirates raided Mona, took four Tainos, and sank a ship anchored there. In 1541, a French privateer with 25 men plundered one caravel and sank another near Mona. In 1543, French corsairs who had used Mona as a base to raid western Puerto Rico were attacked by the Spanish, with three ships sunk and 40 pirates hanged. Nevertheless, there are reports of additional raids on Mona by the French in 1556 and 1561, 1566 and 1567.

The fortification of Mona Island was recommended repeatedly. In 1534 the Governor of Puerto Rico, Francisco Manuel de Lando, appealed to the Emperor for protection of the island, describing Mona Passage as the "key to all the Indies." Three years later, Gonzalo Fernandez de Oviedo y Valdes, in charge of defense of Hispaniola, made a similar request but was refused. In 1543, Las Casas and Andrada wrote the Emperor pointing out the danger of letting Mona fall into enemy hands because of its key location, and proposed its fortification. In 1549, Captain Diego Lopez de las Ruelas came to Mona with units of the Spanish Armada in search of corsairs. He found none but reported evidence of their depredations. Again in 1551, Fernandez de Oviedo y Valdes and Diego Caballero, Secretary of the Government Council of Hispaniola, requested of the Emperor fortification of the island to protect it, the Tainos, and the crops. Caballero pointed out that the Tainos could sustain with cassava, sweet potatoes, meat, and fish a garrison of a dozen men. Artillery and ammunition were requested in 1554. In 1556, the presence of the food produced by the Tainos was described as the prime attraction of the

island for the French. Except for the two reported counterattacks and the short visit of the Armada, these efforts to provide defenses for Mona Island evidently were fruitless.

The raids on Mona took their toll of the Tainos. From a population of 152 in 1517, there remained less than 50 by 1543. By 1548, there were only a "few." A count made in 1551 gave 25. Another, in 1556, estimated 30. A later report, apparently in 1561, referred to 50 neglected Tainos, whose sweet potatoes, cassava, and melons frequently had to be handed over to French pirates. A "few" were again reported in 1571. Finally, in 1578, some 10 to 30 Tainos, all those remaining, were transported to Puerto Rico to save them from the French raiders. A 1593 report of "Indians" on Mona by Lancaster, presumably referred to Spaniards.

In 1578, then, about 85 years after discovery, the Taino culture on Mona Island came to an end.

THE PERIOD OF ABANDON

The raids on Mona eliminated with the Tainos the best justification (ineffective though it had proven) for the defense of the island. For the raiders, in contrast, the island continued to provide water, a hideout for repairs, and a base from which to raid passing ships. Even food was available at times, if, as was reported, the island was farmed intermittently after the Tainos left. The nearly three centuries of official abandon which followed were an invitation to all ships engaged in piracy or privateering. The reports of their visits are almost the sole source of information about the island during this period.

During the Taino Period, Mona evidently was raided chiefly by the French. Subsequently, however, most of the reports refer to visits by the British. This apparent change may reflect merely the relative availability of records from the two sources.

At the outset, in 1579, the Governor of Puerto Rico, Francisco de Ovando, returning from a visit to Hispaniola, was sequestered on Saona Island by French corsairs, taken to Mona, and held for ransom. When it was apparent that he was dying, he was released at San German, on the southwest coast of Puerto Rico.

The Fifth Expedition of Sir Walter Raleigh in 1590, with Sir John White in charge of three ships and 105 men, watered at Mona after five months en route from England. They burned about a dozen dwellings presumed to belong to Spaniards, and destroyed a small boat which had been submerged, with its sails, masts, and rudder hidden to prevent discovery. The inhabitants were said to have been chased all over the island, but due to the caves and dense brush none was captured.

Mona was used by another British expedition for fifteen days in 1591 and by two British privateers in 1592. One of these, William King, with the Salomon and Jane Bonaventure, after recapturing a British ship in San Juan Harbor, watered and took on sweet potatoes and plantains. The other, Christopher Newport, with the Golden Dragon, Prudence, Margaret, and The Virgin, stopped in preparation for a raid on Hispaniola. He reported finding on Mona a single Portuguese family of 19 which provided swine and sweet potatoes.

Ships of the Earl of Cumberland and Sir Francis Drake were active near Mona in 1593. James Langton, with the Anthony, Pilgrim, and the Discovery, on Cumberland's Seventh Voyage raiding Spanish settlements in the West Indies, put in briefly at Mona. The Exchange, one of Drake's ships, was lost that year in Mona Passage. The mainmast, bowsprit, and foreyard were broken in a gale. After a towline parted, the crew was miraculously rescued from the sinking hull.

During his second 1593 stop at Mona with the Edward Bonaventure, James Lancaster and many of his crew were left deserted. Lancaster and 18 men went ashore in November. They reported finding an old "Indian" and three of his sons cultivating root crops, squash, plantains, and cotton. After three days ashore, the party was unable to reembark because a strong north wind prevented boats from coming in from the ship. The ship broke loose that night with only five men and a boy aboard.

The deserted men, dividing into three groups to search for food, found purslane, the stalks of which proved edible when boiled, and they took squash from the garden of the "Indians." After 29 days one group sighted a

ship, and by building a fire attracted it to the anchorage at the west end of the island. It proved to be French. Its cannon were fired to attract the other parties. The third group failed to respond; so the first two were taken to Hispaniola, where they were imprisoned.

The Edward Bonaventure, inadequately manned, drifted westward until it ran aground off the Barajona coast of Hispaniola. From the survivors, the Spanish learned of the deserted men still on Mona. Considered enemies of Spain, three were captured by a searching party. Two others had fallen from the cliffs attempting to catch birds. The remaining two hid and survived until another French ship in March 1594 rescued them, more than three months after they had been deserted.

In 1594 another English party of two ships, led by Sir Robert Dudley, refitted at Mona after a raid in the Lesser Antilles in which nine Spanish ships were reported sunk. Late the next year, Drake's ships returned to Mona Passage from an unsuccessful attack on strongly fortified San Juan, en route to additional raids on Hispaniola.

The 1607 expedition of John Smith to Virginia brought Captain Christopher Newport back to Mona, this time with three ships. While the ships were watered, the explorers traversed the island on foot, killed iguanas and two wild boars and saw a "huge wild bull." Several men fainted during the march and one succumbed to the heat. They explored Monito also and reported the surface grassy but covered with the nests and young of sea birds, with huge flocks darkening the sky overhead. The men brought back a large supply of eggs.

In 1625, a frigate was captured in Mona Passage by the African pirate Mateo Congo. A year later a Dutch pirate, Adrian Cornelis, with ships which had earlier attacked San Juan, sank four ships from Santo Domingo and one from Puerto Rico, apparently in Mona Passage. In 1637, the same pirate, leading a group of 14 ships, boarded an African ship in Mona Passage carrying cedar lumber from Central America and stole part of her cargo.

War between France and Spain brought a sea battle to Mona Passage in 1666. In one encounter in that year, the French with eight vessels and 660 men reportedly captured two Spanish warships.

In 1699, the notorious English pirate William Kidd spent about ten days on Mona. With the Armenian prize Quedagh Merchant and a cargo of cloth, sugar, saltpeter, iron, gold and silver believed to be worth 100,000 pounds sterling captured in the Indian Ocean, Kidd sailed in September 1698 from Madagascar to the West Indies to escape capture. Threatened with imprisonment upon his arrival at Anguilla and St. Thomas in April 1699, he headed for Mona.

Off southwestern Puerto Rico, Kidd met a Dutch sloop San Antonio with which he bargained for food and shipment of fabrics to Curacao to buy canvas. After eight days the San Antonio returned to Kidd on the west coast of Mona. On the following day Kidd sent the Quedagh Merchant to Hispaniola under command of the Captain of the San Antonio. Kidd followed with the San Antonio, and a second Dutch ship a few days later. There he bought the San Antonio, left Captain Bolton of the San Antonio and most of his crew with the Quedagh Merchant, and departed soon thereafter for New England to meet with his underwriters.

Captain Bolton left the ship and men, taking the smaller boat to search for a market for the cargo. Five weeks later he returned to find that the crew had mutinied and abandoned the Quedagh Merchant after stealing everything portable from her. She was later burned by the Spanish.

When, after several stops along the east coast of the United States, Kidd reached Massachusetts in July 1699, he was imprisoned. His ship was found to contain some 1300 oz. of gold and 2,400 oz. of silver, worth possibly 10,000 pounds sterling, much less than was believed to be in his possession. For his freedom, he is said to have tried to bribe the Governor of New York with a treasure worth 60,000 pounds sterling, the location of which he alleged he, and only he, could find if allowed to return to the large ship, to St. Thomas, and also to Curacao. The offer was disregarded, and in 1701 he was hanged. There remains the doubt, however, that Kidd would have left much of value with a mutinous crew, and since Mona was his only landing, if he left anything, why not there?

The use of Mona by English privateers continued into the 18th century. Bartholomew Roberts, with three prizes captured off Dominica and Guadeloupe, went to Mona to refit in 1720; but since the sea ran too high, he continued to Hispaniola. The next year another English privateer, George Lowther, in the Delivery, captured and

burned a Spanish ship and its English prize in Mona Passage, setting the Spaniards free in an open boat. In 1722, John Evans a Welsh privateer commanding the Scourer, plundered the English ship Dove in Mona Passage and then "ran into one of the islands" (presumably Mona) for fresh water and repairs where he remained for some time.

Reports on the inhabitation of Mona during the Period of Abandon are few. Between 1593 and 1762 no references were found. Nevertheless, in 1640 Mona was a source of fruits, including oranges (Laet), and it was again referred to as "fruitful" in 1655. In 1762, the island was reported "well peopled" and a source of the largest and finest oranges in America. Such quality fruit would appear to require that the island be inhabited at least periodically. Inscriptions dating from the 1700's and other evidence of early human use deep in Cueva Negra indicate entry by raiders during this period, possibly in search of residents of the island in hiding. Reports of the abundance of good water continued into the last decade of that century.

The last of French piracy at Mona was evidently in 1804, when buccaneers from Haiti with an armed frigate and four smaller ships used the island as a base to attack and board English and Spanish ships.

Early in the 19th Century, the Spanish Crown, recognizing as enemies those American countries revolting from the Empire, authorized privateering to blockade their ports. Mona Passage, as a gateway for such traffic with the United States, was a focal point for much of this privateering. In fact, an American insurance company refused to honor a claim because the ship in question did not observe the policy clause requiring avoidance of Mona Island and the Passage due to the Spanish privateers waiting there.

Privateering in Mona Passage led to claims by the United States against Spain. Typically, ships allegedly in trade with an enemy were captured, brought to port by a prize crew, and awarded to the privateer, or impounded. Even when later released on the basis of evidence presented in court, the ship's fittings, cargo, and the property of the passengers commonly had disappeared.

At least eight American ships were captured between April and December 1822, some of them certainly in the Mona Passage or by privateers based there. Sworn testimony produces the following information:

- The brig Sam, en route from Santo Domingo to Puerto Rico, was captured on April 17 by Juan Tur in the armed vessel Carmen and taken to Cabo Rojo, where the ship was stripped and plundered.
- The bark American was captured on April 19 west of Puerto Rico by Juan Tur with the Carmen, brought to Mayaguez and awarded to the privateer, who took it to Cabo Rojo
- The schooner Elizabeth, en route from La Guaira to New York was captured off Puerto Rico on May 9 by Roman Arana, representing the privateer "General" Pereyra, brought into Aguadilla, and impounded
- The schooner Eagle, en route from North Carolina to St. Bartholomew, was captured on June 17 within sight of Puerto Rico by Pablo Llanger with the brig Boves, brought to Ponce, and impounded
- The brig Fairy, bound from Buenos Aires to Haiti, was captured off Puerto Rico on August 30 by Juan Esija with the Los Amigos, brought to Ponce, and impounded
- The brig Adeline, while passing Puerto Rico was captured on December 9 by Antonio Pereyra with the La Esperanza, taken into Mayaguez and impounded. Allegedly the Captain was forced to certify falsely that he was bound for La Guaira
- The brig Essex, bound from St. Thomas to New Orleans, was captured on December 18 by Antonio Pereyra with the La Esperanza off western Puerto Rico, taken into Cabo Rojo, and impounded
- The brig Otter was captured off Puerto Rico by Jose Rambn Torres with the Scipion, taken to Mayaguez, and awarded to the privateer. The decision was later reversed, after the vessel had been plundered

During this period of officially sanctioned privateering near Mona open piracy flourished as well. In November 1823 the American schooner John of Broburiport, bound from Santo Domingo to Puerto Rico, was boarded in

Mona Passage by men from an armed ship; who robbed her of sails and part of the cargo, and forced her to abandon course for Puerto Rico on threat of death to the entire crew.

Roberto Coufersin ("Cofresi"), a Puerto Rican, began his operations as a pirate in 1823 at the age of 23. With a crew of eight to ten other young men he raided ships off southern and western Puerto Rico. Depredations at this time led the U. S. Consul in San Juan to request the Secretary of State to send a patrol boat to Mona Passage to protect American shipping from Spanish privateers. Later the U. S. Navy armed schooner Beagle was sent to Mona in search of Cofresi. There his ship and four men were captured and two others were killed. Cofresi, however, hid in a cave and later escaped to Santo Domingo in a small boat. There, sentenced to six years in prison, he again escaped but was soon recaptured off the southern coast of Puerto Rico.

In 1824, the Hispaniolan pirate Manuel Lamparo used Mona as a base to raid ships off eastern Puerto Rico and the Virgin Islands. Jose Almeida, from the Azores, evidently also used Mona as a base at the same time. Although he was the "El Portugues" of persistent Mona legends, Almeida and his exploits are not well documented. For his crimes, he was wanted by the governments of England, France, and Portugal. Reportedly he was captured and imprisoned in Puerto Rico in 1827.

The executions of Cofresi in 1828 and of Almeida in 1832, seem to mark the end of an era of more than three centuries of use of Mona Island by pirates.

During the next 15 years, although piracy was over, the island officially remained abandoned, inhabited only intermittently by fishermen from Mayaguez and Cabo Rojo who between April and September kept vigil on the beaches of Sardinera and Uvero, waiting for turtles to come ashore to lay eggs. English and American ships are said to have visited both Mona and Monito at this time, but no piracy is reported. Vestiges of earlier habitation of the island remained only in the "abundant wild beasts" which presumably included the descendants of the pigs first reported in 1592. The wild goats, which forty years later were sufficiently numerous to withstand continuous hunting, must also have been introduced by this time.

Of the many ships which certainly foundered near Mona during this period, only one wreck, a galleon off the east coast, has been mapped. The buried remains of another vessel, possibly under construction by some marooned party, have also been located on a beach east of Punta Caigo o No Caigo. Reports also refer to treasures buried during this period, some of which are said to have been discovered.

THE MINING PERIOD

Rainwater seeping through the limestone during some wetter period since Mona and Monito emerged from the sea dissolved out numerous caverns. Deposits of what is referred to as "guano", to depths of six feet on the cave floors, indicate that large colonies of fish-eating bats must have at one time roosted in these caves. The guano is bat manure decomposed in the cave environment and mixed with limestone detritus. It may contain as much as 20 per cent phosphate (P₂O₅), useful as a fertilizer for agricultural crops. The extraction of these deposits for commercial purposes characterizes an important period in the history of Mona and Monito.

Reported to be suitable as fertilizer as early as the late 18th Century and possibly known to the Tainos long before that, the guano deposits became attractive commercially only after the menace of the pirates was gone. Extraction of guano, presumably clandestine, was reported as early as 1848.

By 1854, the Spanish Government had received numerous applications for exploitation rights. In response to the application of a Baltimore company submitted in 1856, the Captain General of Puerto Rico in that year sent an expedition to examine the deposits. Two large American vessels were found loading guano without authorization. The masters of these vessels refused to recognize Spanish authority. As a result, the Spanish warship Bazan was made available for visit by the U. S. Consul to the island in May of that year. He found an American ship being loaded by twelve laborers said to be from St. Thomas. The Captain alleged he did not know the ownership of the island. He was requested to stop loading forthwith and to withdraw.

Incredibly Monito was reported as a source of the guano extracted. The undercut cliffs make it next to impossible even to moor a boat to this rock, although there is an exposed anchorage nearby. The exploitation of these deposits, also reported subsequently, may explain the presence of rats there.

The Government of Puerto Rico denied the American applications in 1858, evidently including one from the U. S. Consul for himself and proposed to send thirty tons of the material to Cadiz and London for assay. The Bazan returned to Mona and Monito late that year, mapped 17 caves on Mona and one on Monito, and brought back samples of guano, sea birds, Taino relics from the caves, and large white sponges. The London assay, not actually made until 1861, showed the guano to have an average specific gravity of 1.82 and to contain about 24 per cent phosphoric acid. The Civil War blockade, which brought Confederate warships to Puerto Rican waters, undoubtedly obstructed exploitation during the next few years. Commercial statistics from 1861 to 1876 record the shipment of only about 10 tons.

The first official concession to extract guano from Mona was made in 1871 to an Englishman named Huighes. By 1874, this had lapsed and a second concession was given to a Puerto Rican, Manuel Homedes y Cabrera. This also lapsed unused. Under a third concession of 1877 to Miguel Porrata Doria, of Fajardo, and Juan Contreras Martinez, a Spanish Brigadier, the first mining enterprise was undertaken in 1878 by the Sociedad Porrata Doria, Contreras y Cia.

In 1881, after a year of inactivity, John G. Miller, a noted geologist from Ottawa, Canada, took charge of mining operations. With him was Carlos Miguel Iglesias y Mons. Miller set up headquarters near Cueva de Pajaros, and screening and sun-drying facilities capable of processing 100 tons per day. In addition to mineralogical studies, he accumulated an impressive collection of Taino relics from the eastern part of the island. After exploiting the caves there, he planned to proceed to those at Sardinera and Uvero.

The names of the caves proposed for mining during this venture were Mayaguez, Caigo o No Caigo, Los Ingleses, Escrita, Agua, Lirio, Puente, Alemana, Capitan, Canada, Pajaros, and Este. The guano, dug up with picks, bars, and shovels, was transported in wheelbarrows and, in the three largest cave systems also in tramcars on metal rails laid on graded courses. From cave mouths directly above the water, the guano, in baskets, was lowered with ropes to boats that transported it to Playa de Pajaros for processing. Markets included England, France, and the United States.

Retention of miners evidently was a problem. During 1882, the number employed varied from 31 to 63 per month. In 1883, when 40 tons were being mined daily, it was reported that 76 miners had been brought from Guadeloupe. Yet the following year, the miners, about a hundred in all, were mostly Dominicans and Puerto Ricans.

Loading was a precarious operation. Ships lay anchored or moored to buoys and exposed to the open sea just outside the reef off Playa de Pajaros. Using 5 to 8 men from ashore as well as the ship's crews, loading required up to a month, even in favorable weather.

There the Olive Cosby a 281-ton Maine schooner, met her fate on December 27, 1883. A direct onshore wind from East by South and a surging heavy sea came up while she was lying at buoy, almost fully loaded. The master started to make sail, but before he had headway, the mooring chain parted. He dropped a port anchor, but the chain parted immediately also, and the vessel was driven broadside onto the reef, a total wreck. The crew was rescued from ashore.

An almost identical disaster befell the 310-ton brig F. H. Todd on February 13, 1884, less than two months later. A southeast wind came up on the 12th and a heavy sea commenced to roll in. The brig, awaiting cargo, lost one anchor that day. On the 13th, a violent squall parted a chain to one anchor and a hawser to a second, dragging the third until she went onto the reef, becoming completely wrecked. The crew was rescued.

The unpredictable nature of Mona's waters was borne out by a third tragedy; that of the 218-ton schooner John H. Pearsons at the same location on November 22, 1884. Attempting to shift anchorage, the vessel lost headway

when the wind died, and the current swept her onto the reef, where she was reduced to a total wreck in a very short time.

A significant part of the first venture was soon over, with the main source of guano, Cueva de [Pajaros](#) , nearly worked out by 1884. The next year, at a time when the miners were restive, Miller found it necessary to make a trip to Mayaguez for provisions. Wishing to return as soon as possible, he disregarded warnings of local seamen as to threatening weather and set out in his open sloop. Seventeen days after his departure identifiable remains of his boat washed up on the rocky shore of Mona. As a result, mining operations were paralyzed for three years.

The end of the first mining venture did not result from a lack of guano. It was estimated in 1887 that in 22 caves there was a total of 462,000 tons of guano. Nevertheless, mining ceased in 1889 after 31,000 tons (38 cargoes) of guano had been shipped. With the departure of the miners, the island again became a quiet port for a few fishermen.

Other interesting events took place during the first mining venture. Goats and cattle, in addition to the pigs, had gone wild by 1868. Coconut palms had been introduced by 1870. By 1883, exploration of El Corral had disclosed a large rectangular area surrounded by rocks and a possible former house site. The Mona parakeet, a species of bird found only on Mona, evidently was first recorded in 1884, at which time both wild cattle and goats were again reported, as well as wild dogs on the coastal plain.

A royal order of 1876 authorized a second-order lighthouse at Punta Este. However, the Culebrita and Caja de Muertos lights, proposed later, were installed first. Funds for Mona lighthouse were not approved until 1889. The search for pirate treasure, undoubtedly begun many years previously, was undertaken officially in 1874 by a searching party of the Government of Puerto Rico. The project was abandoned after about ten days when a member of the party committed suicide. An American is said to have discovered treasure valued at \$15,000 at about this time, but he evidently lost it for the wreckage of his boat later washed up on shore.

A second mining venture began in 1890. At that time, Anton Mobins, a German, subleased the Porrata Doria concession. It was transferred again in 1894 to Francisco Blanes y Mestre of Palma de Mallorca. All but the most remote caves on the north side of the island were worked. Evidently these were the first operations on the west side of the island. At the height of production 300 to 400 men were employed.

Again the difficulties of loading the ships were critical. The reefs at Playa de Pajaros were blasted out to facilitate lightering to ships anchored outside. During the period 1890-92 at least 30 ships were loaded in this way. In rough weather, not only was lightering impossible but at times the ships were forced to put to sea, and both ships and lighters were lost.

From 1891 through 1899, a total of 113,000 metric tons of guano was reportedly shipped from Mona, most going to England, Holland, Germany, Italy, and the United States.

The discovery of better phosphate sources in Florida and Tunis was blamed for the termination of operations in 1896. The equipment was withdrawn from the island at that time, and by 1898 the population had dwindled to six. The resumption of shipments in 1899, supported by statistical records presumed to refer to Mona Island, is not documented from other sources.

For more than three centuries after the Tainos left, agriculture on Mona was not authorized legally. A request for a land concession in 1874 was not granted. In August 1888, a franchise was given to Carlos Iglesias to farm the coastal plain west of Cape Julia (Caigo o no Caigo) between the escarpment and the sea. Iglesias, reportedly on Mona in 1884, possibly was already farming by this time. Under his franchise, he cleared about 200 acres, apparently near Uvero. Part of the land had up to that time been covered with virgin forest. He sold charcoal to the miners and developed cisterns for water. He planted a guinea grass pasture and enclosed it with thick stone walls, raised corn, vegetables, bananas, plantains, fruits, cattle, and swine. He may have planted the grove of sabal palms which persists near Uvero. Iglesias continued his farming operation at least until 1896 when he was poisoned, reportedly by liquor intended for the captain of a guano ship that foundered off Uvero. His franchise terminated in 1904.

Scientific interest in the birds and reptiles was first shown in 1892. The Mona parrakeet still survived at that time. Climatic records were begun in the same year.

The mining colony must have had a heavy impact on local sources of food. In 1898, three men were used to hunt goats and pigs continuously. The wild pigs at that time must have become scarce because one report considered them (apparently incorrectly) exterminated. Other local foods included fish, turtles, turtle eggs, sea bird eggs, pigeons, and thrushes. The mechanism for Mona light, shipped from France, was nearly lost en route to the island in January 1890, and had to be salvaged when the sloop San Antonio ran aground. A base was first constructed above Cueva de La Escalera with materials transported up through the cave. A lighthouse attendant was living on Mona by 1898.

The entire island had reportedly been searched for treasure by 1898, and yet the fever persisted. Even the Spanish Government took part. Among other things, cannon balls were found on the coastal plain.

With the change to American sovereignty in 1899, Mona was publicized for settlement. Newspapers in Boston and New York heralded Mona as the "pearl of the Antilles," an "uninhabited paradise" that would "grow every kind of tropical crop, a nesting place of thousands of green turtles, and surrounded by waters teeming with the finest varieties of fish." An explanation for the lack of a resident population was considered "just hard to surmise." The prompt application of the homestead laws of the U. S. was predicted. As a result, the Department of the Interior in Washington received at least 40 requests for rights to use the island. In actual fact, Monito and all of Mona except the 235-acre lighthouse reservation were transferred in 1903 to the Government of Porto Rico. At that time a third mining venture began, with the islands under the administration of the Porto Rico Department of the Interior. The Porrata-Doria concession was terminated and a 40-year franchise was granted to Percy Saint. In December 1905, before any guano extraction had begun, this was transferred to the Mona Island Phosphate Company, of Stockbridge, Massachusetts, of which Saint was Vice President and General Manager. The dates of operation are not certain, but as late as 1909 a report anticipated that extraction would take place "very soon." Among others, the caves at Sardinera and El Capitan were worked. At El Capitan, a chute was used for transporting guano from the cliffs to the beach.

Interest in phosphates increased with the approach of the World War. A German company is said to have purchased an option to the deposits and a British purchaser also appeared, but the war terminated these arrangements. Meanwhile, the abnormally high wartime prices evidently stimulated production by the Mona Island Phosphate Company. By 1920, the most accessible deposits had been worked out. In 1922, the franchise was sold to the Chatham Coal & Coke Company of Savannah, Georgia, under the impression that between one and two million tons of guano remained. This company apparently did no extraction. The franchise was terminated in 1924 although a few workers were reported there in 1927.

By 1903 the first site for Mona lighthouse had been abandoned, because at that location the light was obscured from the East to the South South East. A new location was selected farther north. A narrow-gage railroad was built on the plateau from Cueva de la Escalera to the new site. The landing below Cueva de la Escalera was destroyed by a storm in August 1903 and replaced at Playa de Pajaros.

The entire 800-acre coastal plain of the island was under agricultural permit during part of this third venture; evidently used mostly as pasture. From 1910, to the end of the Mining Period a Mrs. Eugenia (Dofia Gefa) Rodriguez, provided food for the miners by hunting, fishing, and farming. She and her two sons lived in a cave at Uvero. A third son, buried nearby, died reportedly of pneumonia. In 1922, six families were farming 32 acres. Crops raised included corn, squash, watermelons, pigeonpeas, beans, onions, sweet potatoes, peanuts, tobacco, cotton, sugar cane, and papayas.

The wild goats and pigs, although hunted continuously, evidently thrived during this period. They were referred to as abundant in 1917, 1919, 1925 and 1927.

Scientific interest in the island increased notably in the second decade of the century. Studies of the insects were published in 1913 of the spiders in 1915, and of the flora in the same year. A land survey was made in 1917 by the Porto Rico Department of the Interior. Old trails to Bajura de Uvero (de los Cerezos), El Corral, and Cuevas

del Centro were mapped. The surveyors suggested that the island might be used for the production of sisal and, as in southwestern Puerto Rico, this plant was evidently introduced at that time near the lighthouse where it still survives.

Mona was formally proposed for a penitentiary or penal colony in the Porto Rico House of Delegates in 1915. The proposal, apparently never approved, provided that each prisoner cultivate two cuerdas for his own benefit and spend three days each week extracting guano, to be sold at cost to Puerto Rican farmers. Instead, Mona, except for the federal lighthouse reservation, together with Monito, was in 1919 proclaimed an Insular Forest, transferring its administration from the Department of the Interior to the Department of Agriculture and Labor. By that time, most of the accessible forests had been either cut over for fuelwood or removed entirely to provide for pasture or cultivation. Reportedly several hundred tons of lignum vitae wood had been exported, evidently sometime after 1840 and probably during the early Mining Period.

Mona was reported unaffected by the earthquake which severely damaged western Puerto Rico in 1918. On the other hand, the hurricane in September 1921 eventually led to some improvements. The storm carried off the roof of a lighthouse storeroom and damaged the kitchen and the tramway. The inspection report emphasized the difficulties of transportation to the lighthouse, involving an approach with an onshore wind over reefs to the coast, a mile of foot travel along the beach, a rail tramway up a 50° slope to a cave, a [stairway](#) through the cave, and then another 6,000 feet by tramcar subject to frequent derailment because the 22-year-old tramway was in a state of collapse. Even walking was difficult because of the cactus. By 1924, an improved foot road was constructed between Playa de Pajaros and Cueva de la Escalera. In 1925, the tramcar with a canopy on top, was drawn by "Macario" a "disdainful" burro. The construction of an automobile road was underway by 1927.

Three shipwrecks believed to date from the Mining Period, all schooners, have been mapped. One, [La Engracia](#), struck the cliff near Cape Barrio-nuevo and lies in about one hundred feet of water. The story is told that a sole survivor swam from there to Sardinera. The others, probably guano carriers, lie off Playa de Pajaros and the south coast east of Punta Caigo o no Caigo. A launch was disabled off Mona in 1913, requiring Coast Guard assistance to rescue seven persons.

Treasure hunting evidently continued intermittently during the third venture. A systematic search was undertaken from 1922 to 1924 by a man named Erickson. He built a cabin near the south end of Playa de Pajaros, but became mentally deranged before he left the island; so his findings, if any, are not recorded.

The continuing significance of the isolation of Mona was evident in 1923 when a cache of 200 cases of smuggled liquor, French perfumes, and heroin valued at more than \$75,000 was found in one of the caves.

In less than 80 years, from 1848 to 1927, the Mining Period was over. Shipment records for the 19th Century total 145,000 metric tons. Records of only 2,980 metric tons shipped during the 20th Century (1919 and 1920) have been found. It appears that shipments were negligible before 1910 and after 1920. Royalty payments by the Mona Island Phosphate Company did not in any year exceed the \$1,800 minimum corresponding to 2,727 metric tons, so the shipments for the period from 1910 through 1918 could not have exceeded 25,000 metric tons. This would make the production for the entire period something between 148,000 and 173,000 metric tons.

The guano remaining consists of small residuals in the caves worked, larger deposits north of Punta Este, and possibly also hidden deposits as yet undiscovered. A recent estimate of residual guano, based on cave measurements, is 25,500 m³. This is equivalent to 29,000 to 46,000 metric tons, depending upon the specific gravity of the material, found to be 1.82 in 1868 and 1.15 recently. Added to the quantity shipped, this totals 177,000 to 219,000 tons, the original resource. To this might be added 34,000 m³ estimated as a possible (but unseen) deposit beneath Camino Los Cerezos, a quantity equivalent to 39,000 to 62,000 metric tons, again depending on the specific gravity assumed. These estimates, smaller than some others, are based on explorations which indicate the cave systems to be less extensive than formerly believed. Exploitation appears to have worked out completely seven of the eight larger cave systems. In summary, about 80 per cent of the estimated original deposits of guano have been removed.

THE RECENT PERIOD

Mona again became a quiet fishing port after the miners left. For more than ten years, the lighthouse crew, three families which farmed and fished, and a few itinerant wood cutters made up the population. A visitor in 1927 described Mona as having "changed little since Columbus and Ponce de Leon walked her sands."

The need for a vehicle road from Playa de Pajaros to the lighthouse required extension of the lighthouse reservation by a transfer of lands from the Puerto Rican Government in 1929. During this year, four men from the Coast Guard construction crew selected a calm Sunday to blast out an entrance through Playa de Pajaros reef. A charge of three sticks of dynamite exploded before it was set, throwing the men into the sea and destroying the boat. Although severely injured, the men swam to safety. The road, with two parallel concrete tracks, was completed in 1931.

In 1930, an archeological expedition discovered important Taino remains near Sardinera, and unsuccessfully searched for a ball court reported to exist near the center of the plateau.

The search for pirate treasure continued despite the facts that the floors of all of the more accessible caves had been systematically excavated by the miners and that numerous previous attempts had been made. In about 1932, a man from the United States was brought with provisions for a month to Mona by a fisherman from Puerto Real. Returning from a brief walk shortly after his arrival, he told the fisherman that he had found what he came for and wished to return to Puerto Rico. He gave away his provisions, creating the suspicion that he had found something worth much more and planned to retrieve it later alone.

The Forest Service authorized the cutting of stakes and fuelwood and the manufacture of charcoal on Mona between 1930 and 1937. About a thousand cords of wood were removed, mostly from the plateau near Uvero.

These years of relative tranquillity ended in 1937 when the Forest Service constructed Camp Cofresi, a unit of the Civilian Conservation Corps, at Sardinera. It served as a base for up to 140 young men carrying out resource conservation work. The reef off Sardinera landing was blasted to a 6-foot depth, and a concrete pier was built. A water catchment of metal roofing was constructed with cisterns for storage. A six-mile truck trail was opened from Sardinera to the lighthouse road above Playa de Pajaros. The old foot trail system was reopened and maintained. Two perpendicular landing fields were cleared near Punta Arenas.

Forestry was the main work objective of the CCC program. A forest nursery was developed at Sardinera, and some 264,000 trees were planted on 415 acres, mostly on the coastal plain between Sardinera and Roca Carabinero, but also in small areas on the plateau north of Sardinera and along Hell Road east of Uvero. A 1938 inventory of 10,330 acres, the area considered timber covered, showed a wood volume equivalent to 87,000 posts and poles and 38,000 40-pound sacks of charcoal. Selective cutting of natural forests and thinning of plantations between 1938 and 1942 yielded more than 8,000 posts and poles and 4,000 sacks of charcoal.

The first efforts to bring tourists to Mona were a part of the CCC program. Seven cabins were built near the camp, and an airplane was placed in service between Puerto Rico and Mona.

Other events of interest took place during the CCC years. The wild goats and pigs, although hunted, prospered. A burro, escaped from either the camp or the lighthouse, for years was a mysterious, elusive sight on the plateau. House cats, reported by 1937, penetrated in small numbers even to the remote Cuevas del Centro. The camp maintained a herd of dairy cattle on the coastal plain. Mrs. Rodriguez and her two sons lived near Uvero throughout this period, cultivating a small area. When the Sardinera area was again explored archeologically in 1938, a Taino village site was located near the forest nursery. In 1941, a professor from an American university, reportedly using old Spanish maps, used the camp as a base to search for treasure for several months. In 1938, a radio beacon was installed at the Mona Light Station to facilitate marine and air navigation.

With the termination of the CCC program in 1942, activity on Mona subsided. For another year, Camp Cofresi was used by the National Youth Administration for the rehabilitation of young men. When the camp closed, it was rented briefly for use as a tourist resort. Dona Gena Rodriguez and her sons left the island in 1943.

The second world war was significant to Mona in other ways. In 1942, the island was reportedly fired upon by a German submarine. Tankers operating between Venezuela and the United States, by then a common sight in Mona Passage, appeared in large convoys, sometimes with as many as 25 ships, including Navy escort vessels. Flotsam from torpedoed ships, including crude rubber, washed up on Playa de Pajaros. Mona was used by the Puerto Rico Agricultural Company in 1943 to develop a commercial fishing project as a wartime source of food. Headquarters was at Sardinera, and 48 fishermen participated. However, the island was not formally transferred from the Forest Service to the Agricultural Company until 1946.

During the next few years, the chief activity on Mona was hunting. The number of goats was estimated at 9,000 in 1949. There were public complaints about poaching. Proposals were made to release game birds to improve the hunting, to resume mining, and again to use the island as a prison. None was carried out.

In 1953, Mona was leased to the United States Government to support aerial bombardment exercises of the Air Force on Monito. The target was monitored from stations on the northwestern cliffs of Mona, manned from the small contingent of men stationed at Sardinera. "Operation Salt Air," another training exercise, involved brush removal by bulldozers on many straight courses on the plateau. After two military aircraft crashed at the Punta Arenas landing field, a longer [runway](#) was prepared farther east.

Interest in the wildlife, and particularly in hunting, continued despite the use of the area by the Air Force. In 1954, an iguana was trapped and shipped to the National Zoological Garden at Washington, D.C. In 1959, it was estimated that there were 4,000 wild goats and 600 wild pigs. This estimate, wildly at variance with that of 1949, may reflect heavy losses, but more probably the fact that neither had any scientific basis. White-crowned pigeons were reported abundant from July to September. The introduction of Key deer was proposed, but never undertaken.

The most recent decade, since Mona and Monito were returned to the Government of Puerto Rico by the Federal Government in 1962, has brought changes of unprecedented significance to the future of these islands. Ten years ago the islands were replete with attractive natural features, many superior to those of Puerto Rico itself. The coastal waters, crystal clear, included relatively unfished shoal areas and reefs. The beaches, little used, yielded shells, sponges, and other interesting gifts from the sea. Shipwrecks, both old and recent, lay unexplored. Wildlife, including the iguanas, pigeons, goats, and pigs, was abundant. Natural tree growth has recovered, obscuring sea bird rookeries, old trails, and other evidence of the past. The attractive dripstone formations and the prospect of evidence of Taino, pirate, and mining days in the caves had their appeal.

The widespread use of power boats and private aircraft since 1962 has made Mona Island accessible to the public in general. Publicity has done the rest. The first newcomers were campers and scientists, both with a laudable mission, and generally psychologically compatible with the environment on Mona. Boy Scouts have camped on the island periodically since 1960. Scientific exploration has included the disciplines of entomology, forestry, ornithology, geology, marine biology, oceanography, hydrology, and herpetology.

Sportsmen also have come in ever larger numbers to hunt, fish, swim, and snorkel. To these are added the most recent group, the tourists. They come primarily for the ride or just to see something new. They may swim, but usually don't hike far or explore caves. Many are content just to relax. Some come in dress clothes, totally unprepared except as spectators, and leave the island about as uninformed as they arrive. In all, as many as 200 visitors may come to Mona on the more popular week ends.

The dominant public interest in the island's wildlife led the government in 1962 to return administrative control to the Department of Agriculture, this time to the Division of Fisheries and Wildlife. The decision had a rational basis, as did the resultant assignment of biologists to the island to study and protect its wildlife. Nevertheless, for various reasons effective administration has not resulted.

Wildlife management has not enjoyed strong public support in Puerto Rico during the past ten years. A society increasingly concerned with developments that were primarily economic, did not focus much effort on wildlife management. Even the indirect economic potentials of wildlife, although considerable, have been too little understood to present an appealing investment. Worse still, the first elementary step, gave law enforcement,

brought influential opposition. To this must be added the fact that wildlife management was considered peripheral to the primary responsibilities of the governmental department to which it was assigned. So it has been treated simply as of minor importance. With this situation in Puerto Rico proper, the status of wildlife management on an area as remote as Mona can easily be inferred.

The lack of a strong wildlife management program on Mona and Monito has been critical because the survival of their wildlife depends substantially on interrelationships which are now too complex and precarious to persist otherwise. The islands support several species of animals found nowhere else in the world, not even in Puerto Rico. Rookeries of sea birds no longer found in Puerto Rico still exist on both Mona and Monito. Sea turtles of species endangered throughout the Caribbean still nest on Mona, although they have practically disappeared from Puerto Rico itself. The islands have been visited seasonally by tens of thousands of white-crowned pigeons from Hispaniola, critically dependent on the fruits of one or two species of trees and the very few sources of fresh water. Into this delicately balanced desert island environment, goats and pigs, both heavy feeders, were introduced long ago and have been allowed to build up large numbers. House cats have also gone wild on Mona, and rats have reached both islands.

In the face of these complex relationships and serious impacts no studies have been made as to the number, requirements, habits, or behavior of these animals living together on Mona and Monito, either the native or the introduced species. The habitats required by specialized native species tend to be extremely small in area and therefore vulnerable to destruction. One Mona bird, a parakeet, has already become extinct, and others no longer nest on these islands.

Intensifying human pressures constitute the chief threat to the wildlife today. The pigeons, goats, and pigs are considered game, and because of the disappearance of most of the game in Puerto Rico, Mona has become a more fruitful place to hunt. As many as 50 hunters may prowl the island at a time. The impact on the mammals, never having been censused, can only be imagined, but there can be no doubt that the pigeons have been reduced to rarity in the past ten years. Spearfishing has also reportedly reduced the quantity and quality of the reef life along all of the accessible coastline.

Elementary practices of unquestionable merit to conserve the native fauna are disregarded. The favoring of exotic over the native animals, a practice known worldwide to be at the expense of unique native forms, is an example. Hunting seasons on the feral goats and pigs were closed in 1971 and part of 1972 to allow their numbers to build up for future hunting, yet an open season persists for the now rare native white-crowned pigeons! Hunters still sit from dawn to dusk around the only continuous source of reasonably fresh water and decimate the pigeons as their growing thirst forces them within range. The feral house cats, which can only be harmful to other wildlife, are not being hunted down. Rather, new species of animals are being introduced! As recently as 1965 rabbits were allowed to escape from pens at Sardinera. Their numbers are said to be small, but there is no concerted effort to wipe them out. Honey creepers and troupials were introduced by the biologists at about the same time. The former has failed and the latter is uncommon, but why were they ever introduced?

Law enforcement appears anything but adequate. The eastern end of the island, with its port facility at Playa de Pajaro, is essentially unpatrolled. A police detachment, sent to Mona in 1964 and reestablished in 1971 after a period of interrupted service, is said to be concerned primarily with contraband. There is no indication that the presence of these Police officers has brought systematic patrol of beaches and other remote areas in the interest of wildlife protection. Persistent stories of the taking of female turtles at night on the beaches and the human tracks and the stakes commonly seen at turtle nests suggest that the critical need to enforce existing laws protecting these now rare species, all but gone from Puerto Rico, is not even recognized.

A basic deficiency in the present administration of Mona is the assignment of a highly technical and disciplinary task to inadequately trained personnel. Required are an awareness of what must be done, a sense of urgency, enthusiasm, and firmness in carrying it out. The mere chores of survival preempt much of their time, leaving almost none for patrolling or research on the populations, life histories, and behavior of the animal life. A recent opportunity to obtain financial support for such research was not accepted.

An inadequately supported wildlife management team on Mona understandably has fared no better at another equally pressing assignment, the administration of the growing recreational use of the island. Service to visitors can be only at the expense of the performance of an already deficient wildlife management program. The construction of four overnight cabins has increased the traffic without meeting any significant portion of the need. Except to extend minimal courtesies and to inform visitors regarding game laws, the administrative force is inadequate to serve these visitors, not to mention controlling their activities.

The results of undisciplined visitation by the public are in evidence throughout the most frequented parts of Mona. Trash, in the form of shotgun shells, cans, and bottles, is strewn near roads, trails, and beaches. A large uncovered trash and garbage dump exists near Roca Carabinero. Relics of early history are moved, removed, or destroyed without restraint. Vandalism on the walls of the more accessible caves has destroyed the credibility of what may be early inscriptions.

The fact that human pressures on Mona have far outrun administration impresses almost any visitor. A common conclusion is that Mona is "abandoned" and there is a need to "do something" with it. When the islands were returned by the Federal Government in 1962 it was proposed that Mona be converted into a marine biological laboratory or a center for tourism. More recent proposals, some still active, include the use of the islands as a youth camp, a hunting and fishing club, a prison, a renewed source of guano, a source of dolomite rock, a target for marine military maneuvers, and in the current year a petroleum storage and industrial area.

Decisions as to the future use of Mona and Monito are long overdue; yet many of the proposals cited show only superficial concern for long-term consequences. Some would provide for one use to the exclusion, either immediately or gradually, of others which merit continuation. Some are irreversible in that, once started, their discontinuation would be improbable, impossible, or both, or in any event the former values could never be restored. Most proposals do not recognize any value in the still relatively unmodified character of the islands and remaining evidence of their historic past.

Recognition of the danger of decisions concerning the future of the islands based only on short term considerations is beginning to appear. In 1972, both Mona and Monito and their surrounding waters were formally proposed as a marine environmental sanctuary. Nevertheless, impetuous and irresponsible development of the islands has been restrained less by discretion than by a lack of that for which Mona was once famous, available fresh water.

As pressures rise to "do something" with the islands, the gravest danger to their inherent natural and acquired historical values lies in the overwhelmingly short-term economic basis of contemporary Puerto Rican planning and development. Mona and Monito stand out from the rest of Puerto Rico because of values which are primarily social, rather than economic. Although intangible, these social values appear to be far greater than any economic potentialities of these islands. Given the degree to which the main island of Puerto Rico has lost its natural appearance, Mona and Monito have become rare relics of nature, with many features which are unique, irreplaceable, or both. The very absence or loss of these extraordinary features elsewhere makes their appeal for public enjoyment a dynamic value, rising more rapidly for this than for any other human use. Exploitation of the islands primarily for direct economic returns, even ostensibly to facilitate appreciation of these social values, inexorably would deteriorate and sooner or later destroy these values. Full recognition of this distinction between social and economic values, deserving of more attention in Puerto Rico itself, is the key to the true potential of these two remarkable islands.

11.10. PUBLICATIONS - ABSTRACTS

11.10.1. PUBLICATIONS

F. Desenfant, G.F. Camoin and A. Veron. Pollutant lead transport and input to the Caribbean during the 20th century, *Journal of Phys. IV*, 107, pp369-372, 2003

F. Desenfant, A. Véron, G.F. Camoin, and J. Nyberg. Isotopic reconstruction of pollutant lead invasion during the XXth century as recorded by Caribbean corals. *Coral-Reefs, soumis Septembre 2004.*

11.10.2. ABSTRACTS-CONFERENCES

T. Corrège, T. Ourbak, D. Blamart, F. Desenfant, B. Malaizé, and G. Cabioch, Three centuries of interdecadal variability in the ocean-atmosphere in the south torpical Pacific, 8th Inter. Conf. On : *An Ocean View Of Global Change*, Biarritz, France, Septembre 2004.

F. Desenfant, S. Golubic, G. Camoin, A. Pantazidou, and A. Veron. Microbial endoliths in corals: a possible carbonate relocation mechanism, 18th Int. Symp. on Fossil Algae, Grenada, Spain, Sept. 2003.

F. Desenfant, G.F. Camoin, and A. Véron. Pollutant lead transport to the Caribbean, ICHMET (12th Inter. Conference on Heavy Metals in the Environment) Grenoble, France, May 2003.

F. Desenfant, G.F. Camoin, and A. Véron, Pollutant lead sources and input to the Caribbean during the XXth century: Tracing subtropical North Atlantic Circulation, EGS-AGU, Nice, France, April 2003, Geophysical Research Abstracts Vol. 5.

F. Desenfant, G.F. Camoin, T. Correge, and A. Véron. Reconstruction of atmospheric and sea surface circulation during the 20th century based on lead isotope ratios in massive corals, ARTS Meeting Noumea, New Caledonia, November 2001.

**POLLUTANT LEAD TRANSPORT AND INPUT TO THE CARIBBEAN
DURING THE 20TH**

F. Desenfant , G.F. Camoin, and A.J. Veron

UMR 6635 CNRS / CEREGE (Centre Européen de Recherche et d'Enseignement en Géoscience de l'Environnement) - Université Aix - Marseille III - Europôle de l'Arbois, 13545 Aix en Provence, France

1 figure

***Journal of Phys. IV*, 107, pp369-372, 2003**

Abstract. Here we evidence significant shifts in the sources of Pb input to the Caribbean based on lead isotope records from massive corals collected near Puerto Rico. While mean Pb/Ca ratios in these corals generally mimic alkyl Pb consumption in the US, we observe a 5 to 8 years delay in the maximum Pb peak in the 1970s. Pollutant Pb decay in corals is not as rapid as expected from the phasing out of leaded gasoline related to European and regional sources. Furthermore, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ imprints often display significant interannual variations with no clear temporal evolution. This seems to be partly connected to specific meteorological events and seasonal atmospheric shifts with mixed input from the southern US, Europe and Latin America/Caribbean. New corals from the Western Caribbean (Martinique, Guadeloupe) are presently analysed in order to investigate these isotopic shifts in relation to atmospheric input sources and oceanic recirculation.

1. INTRODUCTION

There are only few available proxies for marine transport of continental aerosols. Although pelagic sediments can record past deposition of continental aerosols, they are not suitable for seasonal and/or interannual detailed records due to low sedimentation rates. We propose to study trace metal deposition and associated air mass circulation based on coral records. Indeed, the skeleton of zooxanthellate scleractinian corals represents a potentially important database for environmental parameters. It is used most frequently for paleoenvironmental reconstruction in tropical zones, for which only a few sources of information are presently available. Shen et al and Boyle [1] have demonstrated the capability of these coral skeletons to record anthropogenic Pb transport and deposition to the North American basin, in Bermuda. Here we report the most detailed and updated Pb and corresponding $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio profiles for the Caribbean region. Because Pb isotopes have shown to be efficient tracers of air mass sources and seawater circulation in the North Atlantic [2], [3], [4], [5], we expect that this 20th century coral record will help to discriminate between regional and long range transboundary transport of pollutants to the Caribbean. Annual records from Mona Island shall be shortly completed with lead profiles from Guadeloupe and Martinique (Western Caribbean) which are currently in process.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURES

2.1. Sampling Sites

Puerto Rico is an island territory of the United States where easterly trade winds prevail during much of the year. Easterly waves from western Africa can generate heavy rainfall whenever it turns into depressions and tropical storms. Also, convective rainfall is often associated with frontal systems from the North during wintertime. Because of its tropical climate, seasonal changes in temperature and precipitation are more subtle than in the mid-latitudes. These key features provide an unique opportunity to decipher various air mass sources as related to well known and established meteorological systems.

A massive colony of *Montastrea faveolata* was drilled in Mona Island (18°03'N – 67°55'W) on the south-western side of Puerto Rico, in 1998 by J. Nyberg with the financial support of the Swedish Natural Research Council. This coring, offshore the main island, likely prevent local sewage and riverine input to be recorded. However local regional atmospheric input cannot be ruled out and shall be considered to explain Pb profiles.

2.2. Analytical procedures

The collected core is bleached in hypochlorite and slabbed on a clean rock saw to obtain slices of 8mm thickness. Thicker slabs may result in poor quality x-radiographs, especially if coring or slabbing is off-axis from coral growth. Dating is accomplished by counting annual bands on X-radiographs according to techniques outlined by Hudson [6] and Buddemeier et al. [7]. Annual bands are mapped on transparent film using X-radiographs of coral slabs. Subsamples for Pb analyses are cut with a diamond blade along the top edges of the high-density bands. Cut fragments are rinsed in water, diluted HNO₃ and H₂O₂ to remove surface contamination related to handling and organic contents [8]. We use separate aliquots from the same fragment for Pb concentration and Pb isotope determination.

Pb is extracted on anion exchange resins (Merck AG1X8) using well established procedures. All chemical manipulations are carried out with ultrapurified reagents in a clean room under

controlled atmosphere. Pb contamination introduced as part of this treatment is less than 0.5ng for all the samples. Pb concentration and isotopic ratios are determined by thermoionisation mass spectrometry (Finnigan MAT262). Mass fractionation is corrected by external calibration against repeated analyses of SRM 981 (National Bureau of Standards). Pb concentration are measured by isotopic dilution using a ^{208}Pb spike.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Lead concentrations range from 18.5ng (in 1938) to 86.9ng (in 1968) per g of coral. Temporal trend for Pb/Ca ratios (assuming 95% carbonate) has been smoothed, running a 3 year average in order to take into account uncertainties on age determination as based on coral growth bands (Fig. 2). Mona island temporal trend is very similar to that determined northward in the Florida Straits by Shen and Boyle [1]. Most particularly, we observe 4 peculiar features for the Pb/Ca ratio that include (1) a quite constant ratio (=14-16 nmol Pb per mol Ca) from 1915 to the early 1950s, (2) a regular increase from 1950s to 1970 (14-16 to 25), (3) a sharp increase with the highest ratios recorded during the 1970s (Pb/Ca rise to 35-38) and then (4) a steady decrease during the late 1970s and 1980s, down to pre-1970 values. This latest phase shows a significant rebound in the early 1980s with an increase of the Pb/Ca ratio during 3-4 years. Our discussion shall be based on these specific time windows.

3.1. Phase 1: 1915-1950

Based on Shen and Boyle [1] Pb/Ca ratio of 10 in Florida Straits corals between 1700 and 1920s we infer that phase 1 (1915-1950) might reflect some anthropogenic Pb input to Mona Island. Indeed, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios generally vary between 1.18 and 1.19 during this period with the exception of the 1930 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.150$) and 1934 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.217$) samples. Violent hurricanes (San Nicolas and San Ciprian) are recorded from the US. National Weather Service in 1931 and 1932 and heavy tropical storms in 1933-1934 in Puerto Rico. Storms are generally associated with flooding and sediment remobilisation that are likely responsible for the peculiar $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios recorded in the early 1930s. Considering Pb/Ca and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ from the Florida Straits corals (8 nmol/mol and 1.2135; [1], we can calculate that 35 to 55% of Pb could be of anthropogenic origin during phase 1. This would lead to a mean $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of 1.147 ± 0.009 for pollutant Pb input during this period. While this anthropogenic signature is slightly more radiogenic than that calculated from Bermuda corals during the same period ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.169 \pm 0.006$, [1-5], it does correspond to anthropogenic imprints determined for pond sediments between 1900 and 1940 in the US ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.152 \pm 0.009$, [9]).

3.2. Phase 2: 1950-1970

$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios generally vary from 1.174 to 1.207 with the exception of two samples, in 1955 (1.242) and 1958 (1.213). The 1955 sample corresponds to hurricanes (Alice in 1955, Betsy in 1956) which swept Puerto Rico and might have help to remobilize surface sediments from continental shelf. The 1958 sample is characterised by a tropical storm (Gerda) but no specific rainstorm. Here we generally expect a mixed contribution from regional and long range transport associated with the trade winds. Unfortunately, there is no clear difference between $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios in the US. and European alkyl lead. Starting in the mid 1960s, the use of Missouri ores in the US allow a clear discrimination of US related and European Pb signatures [1-2].

3.3. Phase 3: 1970s

The beginning of the 1970s is characterized by a low $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio (1.171). It is also the heaviest rainy period since 1931 [10], with no specific tropical storm or hurricane. Here we might infer the significant influence of trade easterly winds as characterised with $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios of 1.15 to 1.17 [2-4]. Northern fronts from the southern US. shall be identified with Pb imprint ranging from 1.195 to 1.225 [5]. It should be noticed that the Pb peak in corals postdates for 5 to 8 years the alkyl Pb consumption peak in the US. This is consistent with the data obtained on Florida Straits corals and reflect other regional sources, as well as a possible contribution from surface water circulation. It is clear that Caribbean countries and Latin America did not phase out leaded gasoline at the same time than in the US. These regional sources are not discussed here but shall be further investigated on the basis of the trace element results from the western Caribbean corals.

3.4. Phase 4: 1980-1996

Here we experience the phasing out of leaded gasoline in the US. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios still vary between the US radiogenic imprint and trade wind European signatures. However further investigations will be needed to evaluate the possible contribution from the Caribbean region and Latin America ; this could be particularly useful to explain the rebound in Pb concentration between 1981 and 1986. The uncertainty on coral dating is limiting our interpretation of isotopic shifts on the basis of meteorological events such as hurricanes. For example, the 1986 specific $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio (1.225) measured in coral could be related to hurricane Emily that hit Puerto Rico (as reflected by heavy rain record) in 1987.

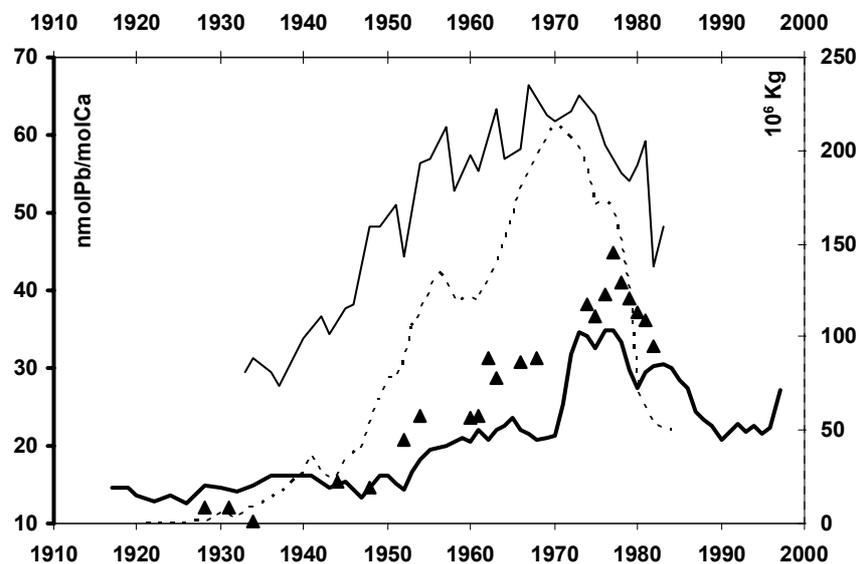


Figure 2. US Alkyl Lead Consumption (dashed line in 10^6kg) and Lead Concentration data in Mona coral skeleton (solid line explained $\text{nmolPb}/\text{molCa}$) compared with Shen's results on Florida (▲) and Bermuda (medium line) corals.

4. CONCLUSIONS

Preliminary Pb results on corals collected in the northern Caribbean clearly show the impact of long range transport from the Southern US and Europe (as possibly identified since the mid 1960s). Although Pb/Ca ratios clearly display temporal trends associated with leaded gasoline use and regional input, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios show interannual shifts that are likely driven by meteorological changes such as hurricanes, tropical storms, easterly trade wind intensity (as controlled by the North Atlantic Oscillation) and seawater circulation (to be investigated).

References

- [1] Shen and Boyle, *Chemical Geology*, **67** (1988) 47-62.
- [2] Hamelin, Ferrand, Allemand, Nicolas, and Veron, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61** (1997) 4423-4428.
- [3] Veron, Church, Patterson, and Flegal, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58** (1994) 3199-3206.
- [4] Veron and Church, *Journal of Geophysical Research*, **102** (1997) 28049-28058.
- [5] Alleman, Veron, Church, Flegal and Hamelin, *Geophysical Research Letters*, **26** (1999) 1477-1480.
- [6] Hudson, Shinn, Halley, and Lidz, *Geology*, **4** (1976) 361-364.
- [7] Buddemeier, Maragos, and Knutson, *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **14** (1974) 177-200.
- [8] Shen, Doctoral Dissertation, September 1986, Woods Hole Oceanographic Institution, 233pp.
- [9] Shirahata, Elias, and Patterson, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44** (1980) 149-162.
- [10] Carter, Elsner, and Bennef, *Journal of Hydrology*, **239** (2000) 162-178.

**ISOTOPIC RECONSTRUCTION OF POLLUTANT LEAD INVASION
DURING THE XXth CENTURY
AS RECORDED BY CARIBBEAN CORALS**

F. Desenfant¹, A.J. Veron¹, G.F. Camoin¹, J. Nyberg²

¹UMR 6635 CNRS / CEREGE (Centre Européen de Recherche et d'Enseignement en Géoscience de l'Environnement) - Université Aix - Marseille III - Europôle de l'Arbois, 13545 Aix en Provence, France

² **Department of Earth Sciences-Marine Geology**, Göteborg University,
P.O. Box 460, SE-405 30 Göteborg, Sweden

6 figures

Soumis Coral Reefs Septembre 2004

Abstract : Here we evidence recent variation in pollutant lead transport into the western North Atlantic in relation to shifts in industrial activities and meteorological changes. Such variations are recorded in massive *Montastrea faveolata* corals collected in 1998 from the vicinity of Mona Island (18°03'N - 67°55'W, western Caribbean archipelago). Lead and its stable isotopes are reported annually from a core corresponding to the period 1915-1998. Lead concentrations mimic the only other published long-term high-resolution record from Bermuda (Shen and Boyle, 1987, Rueur, 2002). The maximum pollutant lead input to Mona Island are shifted 2-5 years after the leaded gasoline consumption peaks in North America suggesting (1) a longer transient oceanic transport of the US lead as associated with the Subtropical North Atlantic Gyre and (2) a significant contribution from Europe on pollutant lead as expected from the location of Mona Island downwind the trade easterlies. Ratios of ^{206}Pb to ^{207}Pb clearly indicate changes in the relative contribution of pollutant lead deposited to the western Caribbean from the US and Europe. A significant relationship between $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios and the North Atlantic Oscillation (NAO) (linear $r = 0.58$) indicates the role of meteorological indexes in the transport and deposition of pollutants in the western North Atlantic after the late 1960s, when both the US and European signatures are clearly distinct. Also are evidenced hurricane events that are characterized by specific isotopic records due to the release of radiogenic natural lead from (1) the local Miocene-Holocene carbonate platform and (2) trade easterly originating Saharan input into the Mona Island lagoon.

Introduction

Lead is an efficient tracer of anthropogenic activities owing to his well known toxicity and its effective invasion of terrestrial and oceanic ecosystems as resulting from industrial emissions that largely exceed natural windblown sources (Pacyna *et al.*, 1984, 2001, Nriagu *et al.*, 1988 ; Nriagu, 1990). Combustion type emission (metallurgy, car exhausts) and association to submicron particles contribute to a rapid transport of pollutant lead into remote oceanic areas (Settle *et al.*, 1982 ; Hopper *et al.*, 1991; Nriagu, 1996). This contamination has been clearly monitored using lead and its stable lead isotopes (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) as markers of the continental air masses and deposited pollutant lead into surface waters (Boyle *et al.*, 1986; Church *et al.*, 1990 ; Véron *et al.*, 1993 ; Véron *et al.*, 1994 ; Hamelin *et al.*, 1997) and pelagic sediments (Véron *et al.*, 1987 ; Hamelin *et al.*, 1990) of the remote North Atlantic. Indeed, stable lead isotope imprints from region surrounding the North Atlantic do display specific isotopic signatures that result from the mixing of lead ores used in smelting and leaded gasoline (Bollhofer and Rosman, 2001). As a consequence, main wind regimes in the North Atlantic are characterized by different $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios that range from 1.14-1.16 for the trade easterlies to 1.19-1.22 for the North American westerlies (Hamelin *et al.*, 1989 ; Church *et al.*, 1990 ; Véron and Church, 1997). Once this contamination is evidenced, the next challenge is to reconstruct pollutant lead input to the ocean in relation to changes in anthropogenic activities and climate shifts. The best proxy shall be situated (1) as close as possible to the tropospheric reservoir (to avoid filtering through another media such as for sediments), (2) within the marine environment (to reduce local continental sources and coastal focussing effects on atmospheric deposition record) and (3) in a well meteorological constrained zone that could records climate changes. While ice cores from Greenland do clearly evidence lead emission patterns (Murozumi *et al.*, 1969 ; Rosman *et al.*, 1993), their location in the far North Atlantic and very low lead accumulated do not allow a well resolved high resolution approach and prevent the study of the NAO influence on pollutant lead distribution. As of today the only complete investigation in the North Atlantic has been conducted in coral skeletons from Bermuda (Shen *et al.*, 1987 ; Rueur, 2002, 2003). This investigation indicates a major US atmospheric impact in Bermuda during the last century. Studies from Barbados corals suggest almost none US influence (Runnalls *et al.*, 2003).

Massive corals from tropical areas are proved to be the best proxy of past surface ocean changes with continuous records of temperature and salinity indicators in aragonite skeleton over long-term periods (100 to a few 1000 years). During coral skeleton calcification, metal ions can substitute to calcium ions according to (1) the distribution coefficient (K_d or D_p) of metal ions (Me) between coral and seawater, (2) Ca/Me in seawater and (3) biological effects. The geographic distribution of coral colonies is constrained by its association with unicellular algae (zooxanthella) in the intertropical region (30°N - 30°S), within surface waters (0 - 30m depth). Less than 10% of the worldwide corals are located in the North Atlantic, mostly in the Caribbean basin that constitutes a unique environment to investigate pollutant lead transport and deposition. Indeed, this area under the influence of the main North Atlantic wind regimes which are closely controlled by the North Atlantic Oscillation (NAO) index (Moulin *et al.*, 1997 ; Marshall *et al.*, 2001).

Such as the ENSO in the Pacific, the NAO index corresponds to atmospheric shifts in the North Atlantic with changes in pressure difference between the Icelandic lows and Azores highs. A positive NAO index (strong Azores highs) induces strong trade easterly transport with a significant recirculation of the temperate North American westerly flow as characterized by a pronounced Subtropical North Atlantic Gyre (SNAG). Such conditions have already be invoked to explain oceanic transport of US pollutant lead within surface waters of the North African basin with the SNAG current (Véron *et al.*, 1994 ; Hamelin *et al.*,

1997). Negative NAO index do correspond to a northward shift of the temperate westerlies and lower trade easterly flows that are moved northward, well into the North American basin. The Northern Caribbean basin is clearly under the influence of NAO index shifts that should impact on polluted air mass transport into this subtropical region (Visbeck et al., 2001 ; Marshall et al., 2001).

Our objectives are to use coral skeleton records of lead and its stable isotopes over the past century to reconstruct (1) high resolution pollutant lead sources and transport to the subtropical North Atlantic and (2) the role of air mass circulation in pollutant lead distribution (with the NAO). Results shall be compared to comparable series in the North Atlantic basin in Bermuda (Shen, 1986, Shen and Boyle, 1987, Shen and Boyle, 1988a ; Rueur, 2002).

2. Methods

2.1. Study site and sampling

Coral skeletons from Mona Island have been chosen owing to its unique location north of the Caribbean basin that allows a precise investigation on the role of the NAO index shifts on pollutant lead transport. The island is a Miocene-Holocene inhabited platform that is located mid-way between Puerto Rico and the Dominican Rep. Island (Figure 1). It is under the almost permanent influence of the trade easterlies and does experience frequent tropical storms and hurricanes. This influence is of particular interest for its suggested role in coral bleaching through dust-carried bacteria originating from the Saharan and transported with the easterly flows in the rich-coral Caribbean region (Shinn et al., 2000). The US, the largest pollutant emitter in the vicinity of the North Atlantic ocean, are located within 2000km of the Mona Island area.

A core have been sampled from a massive *Montastrea faveolata* colony in May 1998, in the southern biological reserve of Mona Island, at 6m depth (Nyberg, 2002). This core has been sliced in the laboratory for X-ray examination of the annual high and low density laminated bands that allow coral dating (Figure 2 ; Knutson et al, 1972 ; Buddemeier et al., 1974). Laminar bands date the core back to 1684 with annual growth rate of 6mm. High density bands have been observed in other regional coral cores that grow during warm season, when surface water temperature reaches its maximum (Winter et al., 1991 ; Watanabe et al., 2001).

2.2. Lead analyses

The core has been manually subsampled using a Dremel type sawing device with diamond made disk. Core fragments have been cleaned according to Shen (1986) procedure with successive rinsing and leaching stages using diluted H₂O₂ and HNO₃. Lead was extracted onto an AG1X8 anionic resin (200-400 mesh, Merck) in agreement with Manhès et al. (1978) and Hamelin et al. (1990). All chemical procedures were conducted in an HEPA-filtered laboratory using acid cleaned Teflon™ wares and double-distilled reagents. Total lead analytical blanks did not exceed 0.4ng. Lead concentration (isotopic dilution) and corresponding isotopic composition were determined by static multicollecion on a Finnigan MAT262 at CEREGE. Mass fractionation was corrected by external calibration against repeated analyses of SRM981 standard. Precision was generally better than 0.1% (two standard deviation) for the ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb and ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb ratios.

3. Systematic on past industrial activities

During the period 1870-1890, North America has shown a rapid industrial development that did slow down only during the 1873 and 1893 economical crisis. Coal and steel production raised from almost 0 up to 245 and 14 million tons respectively (Baïroch, AESC 1965). This is the period when America did fill up its industrial gap with Europe. In the meantime, lead production mostly originated from Idaho to reach $800 \cdot 10^3$ T in the early 1930s (Shen, 1986 ; Archives of Bureau of the Census, U.S. Department of Commerce). Lead extraction and smelting were the main source of atmospheric lead release until the 1940s. After then, the development of leaded gasoline consumption (that originates from Midley findings in 1921, Nriagu 1990b) lead to a significant increase of lead emission in the atmosphere (Figure 3a). The main producers were Ethyl Corporation and Du Pont de Nemours in the US, and Associated Octel Compagny Limited for western European countries. Not only the amount of lead release into the environment did significantly increase but also its dispersion was favoured by its association to submicron particles (Wells and Chamberlain, 1973) that allowed transport over great distances ($\times 1000$ km) before gravitational fall or rain deposition. In 1965, the ever growing gasoline consumption in the US shifted from Idaho geological formation ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.05$) to younger Missouri lead ores (Carbonifere sup.) that are characterized by radiogenic imprints ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.38$) (Doe, 1970 ; Chow et al., 1971, 1975). This change in the isotopic signature of the main US lead emission source has been recorded in the US and the North Atlantic (Shirahata et al., 1980 ; Ng et Patterson, 1982 ; Shen et Boyle, 1987 ; Véron et al., 1998). Moreover, US regulation on greenhouse gas emission lead to the use of car catalytic converters in the mid 1970s and therefore to the phasing out of leaded gasoline. Shifts in lead emission and isotopic imprints clearly constitute efficient transient tracers of air mass and ocean circulation patterns in the North Atlantic (Shen and Boyle, 1988b ; Sherrell et al., 1992 ; Rosman et al., 1993 ; Véron et al., 1993, 1998 ; Wu and Boyle, 1997 ; Alleman et al., 1999).

Industrial activities from metallurgy did constitute the main lead emission sources in Western Europe until the late 1950s. The overwhelming emission from leaded gasoline consumption was then much lower in Europe as compared to the US. The isotopic imprint was less homogeneous than in the US owing to different economical options for lead supply. Meanwhile the main lead ores used generally originated from Morocco, Sweeden and Australia and lead to $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios ranging from 1.10 to 1.16 (Hopper et al., 1991 ; Véron et al., 1999 ; Bollhofer and Rosman, 2001). The phasing out of leaded gasoline in Western Europe has been initiated a few years after that in the US, but in a stepping manner that lead to its total prohibition in the mid 1990s in the EEC countries.

Here we shall investigate the various phases of lead emission and its phasing out as recorded in corals from the western North Atlantic with special emphasis on periods corresponding to the use of leaded gasoline, the change of isotopic imprint in the US in the mid 1960s and the phasing out of leaded gasoline. These not only provide the unique opportunity to study the impact of political decision on transboundary pollution but also the chance to use well known isotopic shifts to deconvolute the relation between the NAO and the distribution of continental air mass associated pollutants within the North Atlantic ocean.

4. Discussion

4.1. Recording US industrial activity during the period 1914-1947.

Lead concentration measured in Mona Island coral during this period are the lowest encountered in the core (generally below 30ppb) and show maxima at 35 and 47ppb during specific periods (Figure 3c). These values are in good agreement with those measured in *Montastrea* and *Diploria* corals in Florida and Bermuda during the same period (Shen 1986 ;

Reuer 2002) (Figure 3b). Meanwhile, our record is not as homogeneous as this determined with the same annual resolution in Bermuda (Rueur, 2002) that is very much under the influence of the US industrial activity with the temperate westerlies. This US imprint is likely to be not as homogeneous in Mona Island where trade easterlies can input mix along with pollutant transport from North America. In spite of such various input to the western Caribbean, maxima in lead concentration do correspond to those measured in Bermuda during the same period. We observe a significant increase of lead concentration in 1941-1942 in Mona Island that does mimic a sudden raise in lead concentration in Bermuda (Figure 3) and correlate to the significant increase of metallurgical oriented activities in the US during this period.

The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios in the Mona Island coral core during this period do vary from 1.17-1.19, except in 1917, 1929 and during the 1930s where it does vary more significantly (1.16 to 1.27) and, to a lesser extent, in the mid 1940s (1.15-1.16) (Figure 4c). Bermuda corals do display $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios of 1.17-1.19 during the same period (Reuer, 2002) similar to those encountered in Mona Island in 1915-1928, 1941-1942 and 1947-1950 (Figure 4b). Shifts in isotopic records in Mona Island do not correlate to variations in lead concentration suggesting that lead maxima cannot be related to a unique isotopic source. Meanwhile, it should be mentioned that the 1930s are characterized by heavy rainfall in Mona Island (1800mm per year in average) owing to successive cyclonic events (San Felipe II, San Nicolas et San Ciprian) that could partly explained a complex mixing of non radiogenic US lead along with radiogenic lead from the local carbonate platform. Indeed Oligocene carbonates are known to display radiogenic signatures such as those measured in Puerto Rico and Haïti ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}= 1.21-1.23$). Such question could only be resolved with direct isotopic analyses of the Mona Island carbonate platform. The cyclonic events are also well identified in the Mona Island core with greenish bands that correspond to endolith proliferation. These bands that likely correspond to environmental perturbation during skeleton formation with intense biological drilling activities. Such invasion has already been described in Pacific *Porites lobata* corals from Moorea (Le Campion et al., 1995) and could also induce perturbation in lead incorporation into the skeleton leading to variations of lead concentration during specific periods.

4.2. Leaded gasoline impact during 1948-1970's

Phase 1 (1948-1960) : increase of US emission

Lead concentration do increase by a factor 2 between 1940s and 1959 in Mona Island and Bermuda corals (Figure 3c). This increase is likely associated with a sudden raise by a factor 5-6 of leaded gasoline consumption in the US between 1943 and 1956 (25 to 135KT Pb ; Figure 3a). The difference between both increase rates in corals and gasoline consumption might be related to a biological limit for metal accumulation in these coral skeletons (Livingston and Thompson, 1971 ; Swart, 1980). During this period, lead concentration measured in Bermuda corals (Rueur, 2002) range from 47 to 67 nmolPb/molCa, 2 to 3 times higher than in Mona Island and in Florida (Shen, 1986) (Figure 3). This shift between the two regions does not seem to be due to different coefficient distribution (Kd) between lead concentration in seawater and coral skeleton for the *Diploria* (Bermuda, Kd= 2.1-2.3) and *Montastrea* (Caribbean, Kd= 2.3). Lead concentration maximum in Mona Island (1958-1959) is shifted 2-3 years after that of the leaded gasoline consumption in the US (1955-1956) (Figure 3) that is in good agreement with the Bermuda record. Such trend is also observed in Florida (Shen, 1986) but here, the poor temporal resolution does not allow a precise comparison. Such discrepancy likely reflects to some extent the mixing of pollutant air

masses transport from the US eastern coast and Europe into the Caribbean archipelago that are not under the direct influence of temperate westerlies as in Bermuda.

The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios range from 1.17 to 1.24 in Mona Island between 1948 and 1960 (Figure 4c). Based on Bermuda corals, US anthropogenic sources are likely to be characterized by $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio comprised between 1.18 and 1.19 during the same period (Rueur, 2002). Here isotopic shifts can also be related to meteorological events with radiogenic $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios (>1.19) measured in 1953-1956 during an intense cyclonic activity (Hurricanes Alice, 1955 and Betsy, 1956). Meanwhile, these tropical tempests do not generate heavy rainfall (generally lower than $1500\text{mm}/\text{m}^2/\text{year}$) suggesting that leaching of the local radiogenic carbonate platform is not the only other source to lead deposition here. Heavy deposition of actively transported Saharan particles during such cyclonic events could also be evoked to explain radiogenic imprints. The lack of monitoring for regional sources do not allow any further interpretation, meanwhile, at this stage, it seems rather clear than a radiogenic natural source may significantly contribute lead deposition during tropical tempest in the Caribbean.

Phase 2 (1960-1970s) : maximum of leaded gasoline consumption

Leaded gasoline consumption raises by a factor 1.8 in the US during this period. Lead concentration do display the same increase in Bermuda and Mona Island (Figure 3b and c). The maximum of lead concentration was measured during the 70s in Bermuda and Mona Island corals with concentration of $76,6\text{nmolPb}/\text{molCa}$ and 81ppb (approximately $39,5\text{nmolPb}/\text{molCa}$) respectively. Most particularly, we observe a significant drop in lead concentration in 1966-1967 in both Mona Island and Bermuda that is not related to a lowering in leaded gasoline consumption in the US. This decrease might correspond to a lower transport of US polluted air masses to the western North Atlantic that could be investigated on the basis of changes in meteorological indicators. Most of the increase in Mona Island lead concentration occurs in the late 1960s while the consumption of leaded gasoline in the US is clearly initiated in 1961 (Figure 3) and is faithfully recorded in Bermuda corals. This transient divergence is similar to that observed between the maximum consumption peak of 1955 and its record in Mona Island in 1959. Such reproducible discrepancy might be controlled by (1) the remoteness of the Caribbean versus the main pollutant US westerly air masses, (2) meteorological changes leading to variation in North Atlantic wind regimes. This latest might either enhance or reduce oceanic and atmospheric transport of pollutants to the Caribbean owing to the oscillations of the main highs and lows in the North Atlantic (Prospero *et al.*, 1986 ; Véron *et al.*, 1994 ; Moulin *et al.*, 1997). Indeed, a positive NAO shall induce stronger trade easterlies that are move southward of the Caribbean, and therefore not reaching the Mona Island area. In the meantime, the SNAG shall be responsible for an efficient oceanic transport of dissolved American lead into the North African basin (Véron *et al.*, 1994 ; Hamelin *et al.*, 1997) that could contribute to lead accumulated in Caribbean corals. In this case, divergences in maxima records in Mona Island and Bermuda could be associated with time of transit for dissolved lead in surface waters of the SNAG. Such secondary source shall be thoroughly discussed in the next chapter.

The most significant feature for isotopic signatures during this period is due to the shift from Idaho ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}= 1.05$) to Missouri ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}= 1.30$) ores for US leaded gasoline in the mid 1960s. This is perfectly recorded in Bermuda corals where the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios vary from 1.18 (1967) to 1.21 (1977) (Shen and Boyle, 1987 ; Rueur, 2002). Mona Island also records such shift with $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios of 1.20 after 1966 (Figure 4). Meanwhile we still observe variations in the isotopic signatures with less radiogenic $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios (1.16-1.17 in 1970 and 1977). Here again, we invoke a more complex meteorological regime to Mona Island, and most particularly the contribution of European lead through trade easterly

transport. Indeed, during this period, leaded gasoline consumption in western Europe does rise up significantly and could contribute to lead input to the Caribbean as observed in the Barbados (Hamelin *et al.*, 1989) under the control of easterly wind regimes.

4.2. The post 1970s phasing out of leaded gasoline

Starting 1976, lead concentration in Mona Island corals do display a significant decrease that is related to the phasing out of leaded gasoline in the US (Figure 3). Such phasing out is recorded earlier in Bermuda (1971-1973). This transient divergence is consistent with previous observations in the 1950s and the 1960s. From the 1976 maximum to 1993, lead concentration in Mona Island lowers from 79,1ppb to 38.2ppb respectively. Still, we observe some concentration peaks during this decrease in 1981-1984, 1991-1992 and 1994-1997 that could result from intense lead transport from the trade easterly and/or specific contribution of regional pollutant air masses. Here, stable lead isotopes can help resolve these questions.

The maxima peaks do generally correspond to radiogenic imprints ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1.19$) while the other periods are characterized by lower $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios (1.17-1.18) that do reflect trade easterly contribution as observed in the Sargasso sea surface waters (Figure 4 ; Véron *et al.*, 1993, 1998). Here we can invoke several sources to explain peak maxima that include (1) an efficient transport of US originating lead to the Caribbean through westerlies and mostly the oceanic SNAG, (2) regional contribution of pollutant air masses from surrounding countries. This latest could be suggested in 1991-1992, when heavy rainfall (>1800mm) are recorded for the Mona island area (efficient washout of pollutant lead originating from regional sources, including the US and neighboring countries). Lead concentration measured in Mexican corals between 1960 and 1998 show a maximum input in 1992 (85nmolPb/molCa, Medina-Elizalde *et al.*, 2002). This record reflects a significant increase of lead emission from Central America during the phasing out of leaded gasoline in the US. Bastidas and Garcia (1999) report lead concentration higher than 1 $\mu\text{g/g}$ in the 1990s during the deterioration of the coral reef conditions in the Parque Nacional Morrocoy (Venezuela). Interpretation of the most recent periods (after 1997) could be biased by a large organic matter content in coral skeletons. Indeed, lead affinity for organics could lead to a favored precipitation of pollutant lead into the organic matrix.

5. Impact of meteorological changes on pollutant lead input to the western North Atlantic

Our transient investigation of lead and its stable isotope signatures in Caribbean corals clearly demonstrate the role of specific meteorological events such as subtropical tempest on lead input source. Moreover, reproducible divergences between US industrial emissions and its record in Mona Island clearly suggest a few years transient transport of US lead as associated with atmospheric and/or oceanic transport mechanisms. Trade easterly contribution is significantly evidenced after the mid 1960s owing to (1) the phasing out of US leaded gasoline and (2) contrasted imprints in the main lead sources from the US and Europe. Considering these characteristics, this period offers a unique opportunity to investigate more closely the role of climate indicators such as the North Atlantic Oscillations (NAO) and of oceanic currents (with the Subtropical North Atlantic Gyre, SNAG) on pollutant lead transport into the Caribbean.

The NAO shall drive the latitudinal distribution and strength of the North Atlantic wind regimes. Walker and Bliss (1932) describe the NAO as “expressing the tendency for pressure to be low near Iceland in winter when it is high near the Azores and south west

Europe” and vice versa. At different phases of the NAO index, the strength and direction of the storm tracks shift, the intensity and path of storms being modulated by the time-average flow (Rogers, 1990 ; Hurrell, 1995a, 1995b, 1997). Here we investigate the relation between this climate index and the relative impact of US westerlies and trade easterlies as expressed by their isotopic imprint (Figure 5). We observe no correlation ($r= 0.08$) between the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios measured in corals and the time series of Hurrell’s NAO index when considering the entire core record. This could be expected from the transient evolution of isotopic signatures due to changes in lead ores and various mixing of different geographical and emission sources. It should be noticed that we have excluded the few data points corresponding to hurricanes (most radiogenic signatures) to establish this correlation since such events are likely to strongly remobilize local sources (complex isotopic imprint along with long-distance sources). For the period 1915-1929, when most of the pollutant lead originates from the US smelting source (with no gasoline), we observe a significant correlation ($r= 0.64$) between the isotopic and meteorological indicators (Figure 5b). During this period, the most radiogenic imprints measured at Mona Island are encountered with negative NAO index, when trade easterlies are move northward well into the Caribbean basin then Positive NAO index indicate US sources. Owing an efficient transport of US pollutant lead by a pronounced SNAG that does prevent strong easterlies to reach the northern Caribbean. Between 1930s and 1960s both the US and European emission sources do increase and are characterized by non-distinguishable low radiogenic isotopic imprints. It is therefore difficult to investigate the role of trade easterlies and North American westerlies for pollutant lead transport during this period. As mentioned earlier, starting the mid-1960s changes in the isotopic signatures along with the phasing out of leaded gasoline in the US do favor the use of the isotopic proxy for meteorological-related investigations. Between 1965 and 1995 (the latest years been discarded owing to the risk of organic biased effect) the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios do correlate significantly with the NAO ($r= 0.58$) (Figure 5c). As for the 1915-1930 period, US originating pollutant lead is actively transported to the northern Caribbean during positive NAO, in spite of strong easterly wind flows. Trade easterly distinct $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios (less radiogenic) are clearly observed at Mona Island with negative NAO index, during weak easterly flow. This clearly evidences the role of the NAO that is more important than the strength of the easterly flow to explain pollutant distribution in the western North Atlantic. Even so trade easterly flows are weak during negative NAO events, they do allow an efficient transport to the northern Caribbean while strong easterly flows occurring during positive NAO are obstructed southward.

Here we still need to invoke a transport mechanism to explain an efficient transport of eastern US pollutant lead into the Caribbean. We have suggested the role of the North American westerlies. Meanwhile, another source pathway shall be proposed that does involve oceanic transport through the SNAG current. As mentioned earlier, such pathway does explain US originating pollutant lead input into the North African basin thermocline (100-1500m) (Véron *et al.*, 1994 ; Hamelin *et al.*, 1997). The 4 to 7 years transient divergence we observe between maxima in leaded gasoline consumption in the US (1955 and 1961) and corresponding lead concentration peaks in Mona Island corals (1959 and 1968) would correspond to the time for the oceanic transport of pollutant lead from the western Sargasso Sea, into the Caribbean basin. Such transport would require SNAG current velocities of 3.4 to 4.5 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ for a distance of 5000 - 6000 km within the oligotrophic Central North Atlantic. This is comparable to surface Ekman transport estimates and wind drift speeds observed in the center of the SNAG (Sarmiento *et Bryan*, 1982, Shen, 1986 , Shen *et Boyle*, 1988b). The significant water influx into the Caribbean basin at the Mona and Anegada passages (8-10 $10^6\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$; Lee *et al.*, 1996, Johns *et al.*, 2002) do support such assumption. At this stage, it is not possible to precisely infer the respective role of direct recirculation from the North

American westerly and from the SNAG current. Meanwhile the role of the NAO on the distribution of pollutant lead is clearly established.

6. Conclusion

Lead and its stable isotopes measured at high resolution for the first time in a coral core from the Caribbean do allow the efficient monitoring of annual atmospheric deposition within calcified skeletons. Most particularly we demonstrate the capability of corals to record high frequency meteorological events and their relation to pollutants distribution in an oceanic basin as shown with hurricanes. We demonstrate the unique opportunity offered by the Caribbean basin (owing to its position within the Inter Tropical Convergence Zone) to investigate climate and pollutant emission tracers. This is the first evidence of a firm and reproducible meteorological control on pollutant input in the North Atlantic. While the main wind flows and their anthropogenic signatures are clearly identified in the North Atlantic, much needs to be accomplished regarding the precise pollutant transport pathways and recirculation mechanisms. Here we strongly suggest that oceanic transport should be incorporated into atmospheric modeling of pollutant distribution in the North Atlantic with a special emphasize on the SNAG current. This should be considered when studying shifts in the NAO in relation to climate changes in the Northern Hemisphere. Further investigations are planed in a near future to precisely investigate the role of the SNAG current with multi-annual determination of coupled oxygen and lead isotopes to determine variations in sea surface temperature, salinity and water circulation in the Caribbean archipelago (ORINOCO Euroclimate EEC program).

References

- Alleman, L.Y., A.J. Véron, T.M. Church, I. Rivera, A.R. Flegal, and B. Hamelin, 1999 : Invasion of the abyssal North Atlantic by modern anthropogenic lead. *Geophysical Research Lett.*, **26**(10), 1477.
- Bastidas, C., and E. Garcia, 1999 : Metal content on the Reef Coral *Porites astreoides* : an Evaluation of River Influence and 35 Years of Chronology. *Marine Pollution Bulletin*, **38**(10), 899-907.
- Bollhöfer, A., and K.J.R. Rosman, 2001 : Isotopic source signatures for atmospheric lead; the Northern Hemisphere. *Geochim. Cosmochim Acta*, **65**(11), 1727-1740.
- Boyle, E. A., S.D. Chapnick, G. T. Shen, and M. P. Bacon, 1986 : Temporal variability of lead in the western North Atlantic. *Journal of Geophysical Research*, **91**(C7), 8573-8593.
- Buddemeier, R.W., J.E. Maragos, and D.W. Knutson, 1974 : Radiographic studies of reef coral exoskeletons : rates and patterns of coral growth. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **14**, 177-200.
- Carignan, J., A. Simonetti, and C. Gariépy, 2002 : Dispersal of atmospheric lead in northeastern North America as recorded by epiphytic lichens. *Atmospheric Env.*, **36**, 3759-3766.
- Chow, T.J., and C.C. Patterson, 1975 : Isotope ratios of lead as pollutant source indicators. Proceedings IAEASM 191/4, Vienna, Austria, 95-105.
- Church, T.M., A.J. Véron, C.C. Patterson, D. Settle, Y. Erel, H.R. Maring and A.R. Flegal, 1990 : Trace elements in the North Atlantic troposphere: shipboard results of precipitation and aerosols. *Global Biogeochemical Cycles*, **4**(4), 431-443.
- Elbaz-Poulichet, F., P. Holliger, H.W Huang, and J.M. Martin, 1984 : Lead cycling in estuaries, illustrated by the Gironde Estuary, France. *Nature*, **308**, 405-414.
- Flament, P., 1985 : Les métaux traces associés aux aérosols atmosphériques : apports au milieu marin littoral Nord-Pas de Calais. Ph.D. thesis, University of Lille, 175pp.
- Flament, P., M.L. Bertho, K. Deboudt, A.J. Véron, and E. Puskaric, 2002 : European isotopic signatures for lead in atmospheric aerosols : a source apportionment based upon $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios. *The Science of the Total Environment*, **296**, 35-57.
- Hamelin, B., F.E. Grousset, P.E. Biscaye, A. Zindler, and J.M. Prospero, 1989 : Lead isotopes in trade wind aerosols at Barbados : the influence of European emissions over the North Atlantic. *Journal of Geophysical Research*, **94**(C11), 16,243-16,250.

- Hamelin, B., F. Grousset, E.R. Sholkovitz, 1990 : Pb isotopes in surficial pelagic sediments from the North Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 37-47.
- Hamelin, B., J.L. Ferrand, L. Alleman, E. Nicolas, A.J. Véron, 1997 : Isotopic evidence of pollutant lead transport from North-America to the Subtropical North Atlantic Gyre. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 4423-4428.
- Hopper, J.F., H.B. Ross, W.T. Sturges, and L.A. Barrie, 1991 : Regional source discrimination of atmospheric aerosols in Europe using the isotopic composition of lead. *Tellus*, **43B**, 45-60.
- Hurrell, J.W., 1995a : Transient eddy forcing of the rotational flow during northern winter. *Journal of Atmospheric Science*, **52**, 2286-2301.
- Hurrell, J.W., 1995b : Decadal trends in the North-Atlantic Oscillation : regional temperatures and precipitation. *Science*, **269**, 676-679.
- Hurrell, J.W. and H. Van Loon, 1997 : Decadal variations in climate associated with the north Atlantic oscillation. *Climatic Change*, **36**, 301-326.
- Johns, E.W., T.L. Townsend, D.M. Fratantoni, W.D. Wilson, 2002 : On the Atlantic inflow to the Caribbean Sea. *Deep-Sea Research I*, **49**, 211-243.
- Knutson, D.W., R.W. Buddemeier, and S.V. Smith, 1972 : Coral chronometers : Seasonal growth bands in reef corals. *Science*, **177**, 270-271.
- Le Campion-Alsumard T., S. Golubic, and K. Priess, 1995 : Fungi in corals : symbiosis or disease ? Interaction between polyps and fungi causes pearl-like skeleton biomineralisation. *Marine Ecology Progress Series*, **117**, 137-147.
- Lee, T.N., W.E. Johns, R.J. Zantopp, and E. Fillenbaum, 1996 : Moored observations of volume transport and variability in western boundary currents of the subtropical North Atlantic at 26.5°N. *Journal of Physical Oceanography*, **26**, 446-466.
- Livingston, H.D., and G. Thompson, 1971 : Trace element concentrations in some modern corals. *Limnol. and Oceanogr.*, **16**, 786-796.
- Manhes, G., J.F. Minster and C.J. Allegre, 1978 : Comparative uranium-thorium-lead and rubidium-strontium study of the Saint-Severin amphoterite : Consequences for early solar system chronology. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **39**, 14-24.
- Marshall, J., Y. Kushnir, D. Battisti, P. Chang, A. Czaja, R. Dickson, J. Hurrell, M. McCartney, R. Saravanan, and M. Visbeck, 2001 : North Atlantic Climate Variability : Phenomena, Impacts and Mechanisms. *Int. J. Climatol*, **21**, 1863-1898.
- Medina-Elizalde, M., G. Gold-Bouchot, and V. Ceja-Moreno, 2002 : Lead contamination in the Mexican Caribbean recorded by the coral *Montastrea annularis* (Ellis et Solander). *Marine Pollution Bulletin*, **44**, 421-431.
- Moulin, C., C.E. Lambert, F. Dulac, and U. Dayan, 1997 : Control of atmospheric export of dust from North Africa by the North Atlantic Oscillation, *Nature*, **387**, 691-694.
- Murozumi, M., T.J. Chow, and C.C. Patterson, 1969 : Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts, and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **33**, 1247-1294.
- Ng, A., and C.C. Patterson, 1982 : Changes of lead and barium with time in California off-shore basin sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 2307-2321.
- Nriagu, J.O. and J.M. Pacyna, 1988 : Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, **333**, 134-139.
- Nriagu, J. O. 1990 : Human influence on the global cycling of trace metals. *Paleoeco. Paleoecol. Paleoecol.*, **82**, 113-120.
- Nriagu, J. O., 1996 : A history of global metal pollution. *Science*, **272**, 223-224.
- Nyberg, J., 2002 : Luminescence intensity in coral skeletons from Mona Island in the Caribbean Sea and its link to precipitation and wind speed. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **360**, 749-766.
- Pacyna, J.M., A. Semb, and J.E. Hanssen, 1984 : Emissions and long-range transport of trace elements in Europe. *Tellus*, **36B**, 163-178.
- Pacyna J.M., and E.G. Pacyna, 2001 : An assessment of global and regional emissions of trace metals to the anthropogenic sources worldwide. *Env. Rev. J.*,
- Prospero, J.M., and R.T. Nees, 1986 : Impact of the North African drought and El Nino on mineral dust in the Barbados trade wind. *Nature*, **320**, 735-738.
- Reuer, M. K., 2002 : Centennial-Scale Elemental and Isotopic Variability in the Tropical and Subtropical North Atlantic Ocean. Ph.D. thesis, Massachusetts Institute of Technology, 187p.
- Reuer, M.K., E.A. Boyle, and J.E. Cole, 2003 : A mid-twentieth century reduction in tropical upwelling inferred from coralline trace element proxies. *Earth Planet Sci. Lett.*, **210**, 437-452.
- Rosman, K.J.R., W. Chisholm, C.F. Boutron, J.P. Candelone, and U. Gorlach, 1993 : Isotopic evidence for the source of lead in Greenland snows since the late 1960s. *Nature*, **362**, 333-335.

- Rosman, K.J.R., C. Ly, K. Van de Velde, C.F. Boutron, 2000 : A two century record of lead isotopes in high altitude Alpine snow and ice. *Earth and Planetary Science Letters*, **176**, 413-424.
- Runnalls, L.A., and M.L. Coleman, 2003 : Record of natural and anthropogenic changes in reef environments (Barbados West Indies) using laser ablation ICP-MS and sclerochronology on coral cores. *Coral Reef*, **22**(4), 416-426.
- Sarmiento, J.L., and K. Bryan, 1982 : An ocean transport model for the North Atlantic. *J. Geophys. Res.*, **87**, 394-408.
- Settle, D.M., and C.C. Patterson, 1982 : Magnitudes and sources of precipitation and dry deposition fluxes of industrial and natural leads to the North Pacific at Eniwetok. *J. Geophys. Res.*, **87**, 8857-8869.
- Shen, G.T., 1986 : Lead and cadmium geochemistry of corals : Reconstruction of historic perturbations in the upper ocean. Ph.D. thesis, Massachusetts Institute of Technology, 233p.
- Shen, G.T., and E.A. Boyle, 1988a : Determination of lead, cadmium, and other trace metals in annually-banded corals. *Chemical Geology*, **97**, 47-62.
- Shen, G.T., and E.A. Boyle, 1988b : Thermocline ventilation of anthropogenic lead in the western North Atlantic. *Journal of Geophysical Research*, **93**(C12), 15,715-15,732.
- Shen, G. T. and E. A. Boyle, 1987: Lead in corals: reconstruction of historical industrial fluxes to the surface ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, **82**, 289-304.
- Sherrell, R.M., E.A. Boyle, and B. Hamelin, 1992 : Isotopic equilibration between dissolved and suspended particulate lead in the Atlantic ocean : evidence from ^{210}Pb and stable Pb isotopes. *J. of Geophysical Research*, **97**, 11,257-11,268.
- Shinn, E.A., G.W. Smith, J.M. Prospero, P. Betzer, M.L. Hayes, V. Garrison, and R.T. Barber, 2000 : African Dust and the Demise of Caribbean Coral Reefs. *Geophysical Research Letters*. **27**(19), 3029-3032.
- Shirahata, H. R.W. Elias, C.C. Patterson, K Koide, 1980 : Chronological variations in concentrations and isotopic compositions on anthropogenic atmospheric lead in sediments of a remote subalpine pond. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 149-162.
- Swart, P.K., and M.L. Coleman, 1980 : Isotopic data for scleractinian corals explain their palaeotemperature uncertainties, *Nature*, **283**, 557-559
- Véron, A. J., C.E. Lambert, A. Isley, P. Linet, and F. Grousset, 1987: Evidence of recent lead pollution in deep north-east Atlantic sediments. *Nature*, **326**, 278-281.
- Véron, A.J., T.M. Church, A.R. Flegal, C.C. Patterson and Y. Erel, 1993 : Response of lead cycling in the surface Sargasso Sea to changes in tropospheric input. *Journal of Geophysical Research*, **98**, 18,269-18,276.
- Véron, A.J., T.M. Church, C.C. Patterson, and A.R. Flegal, 1994 : Use of stable lead isotopes to characterize the sources of anthropogenic lead in North Atlantic surface waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**(15), 3199-3206.
- Véron, A.J., and T.M. Church, 1997 : Use of stable lead isotopes and trace metals to characterize air mass sources into the eastern North Atlantic. *J. of Geophysical Research*, **102**, 2849-2858.
- Véron, A.J., T.M. Church, and A.R. Flegal, 1998 : Lead isotopes in the western North Atlantic : Transient tracers of pollutant lead inputs. *Environmental Research*, Section A, **78**, 104-111.
- Véron, A.J., T.M. Church, I. Rivera-Duarte, and A.R. Flegal, 1999 : Stable lead isotopic ratios trace thermohaline circulation in the subarctic North Atlantic. *Deep-Sea Research*, **46**, 919-935.
- Visbeck, M., H. Cullen, G. Krahnemann, N. Naik, 1998: An ocean model's response to North Atlantic Oscillation-like wind forcing. *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 4521-4524.
- Walker, G.T., and E.W. Bliss, 1932 : World Weather V. *Memos of Royal Meteorological Society*, **4**, 53-84.
- Watanabe, T., A. Winter, and T. Oba, 2001 : Seasonal changes in sea surface temperature and salinity during the Little Ice Age in the Caribbean Sea deduced from Mg/Ca and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in corals. *Marine Geology*, **173**, 21-35.
- Wells, A.C., A.C. Chamberlain, 1967 : Transport of Small Particles to Vertical Surfaces. *Brit. J. appl. Phys.* **18**, 1793-1799.
- Winter, A., C. Goenaga, and G.A. Maul, 1991 : Carbon and oxygen isotope time series from an 18-year Caribbean reef coral. *J. Geophys. Res.*, **96**, 16,673-16,678.
- Wu, J. and E.A. Boyle, 1997 : Lead in the western North Atlantic Ocean : completed response to leaded gasoline phase-out. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**(15), 3279-3283.

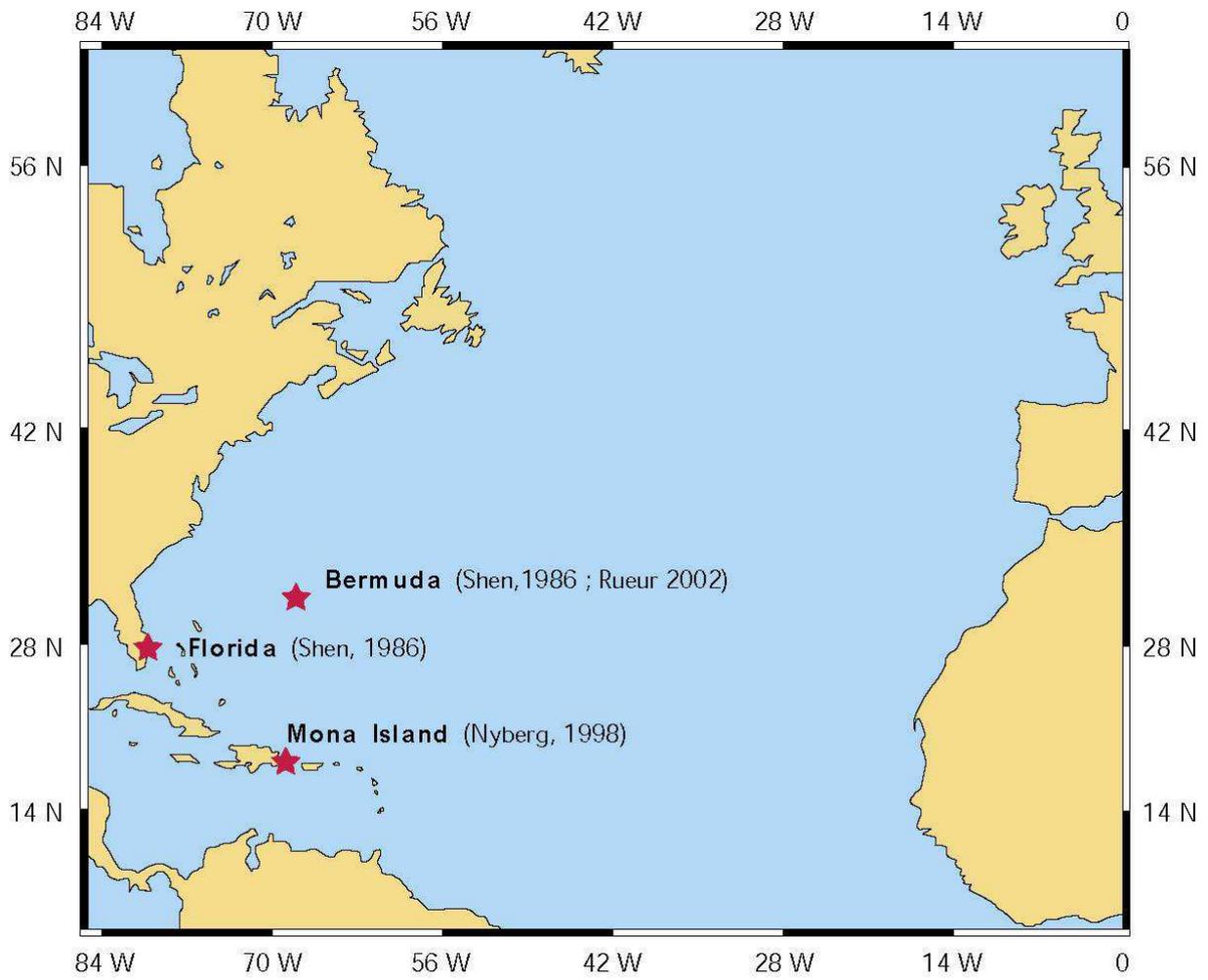


Figure 1. Localisation of the coral drill in 1998 by J. Nyberg in the south-western of Mona Island and situation of the corals study by Shen (1986), Reuer (2002).

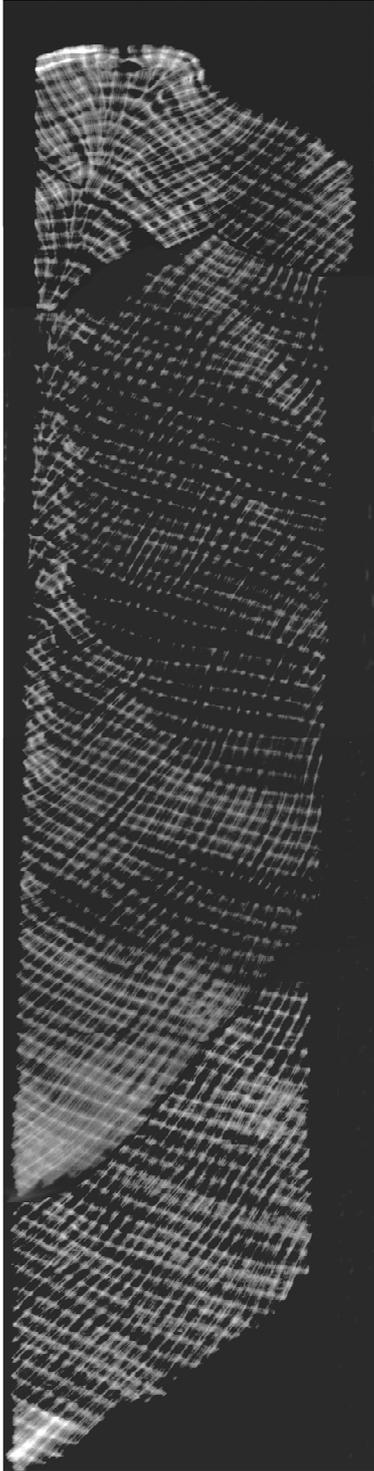


Figure 2 : Scan radiography Rx about Mona coral skeleton.

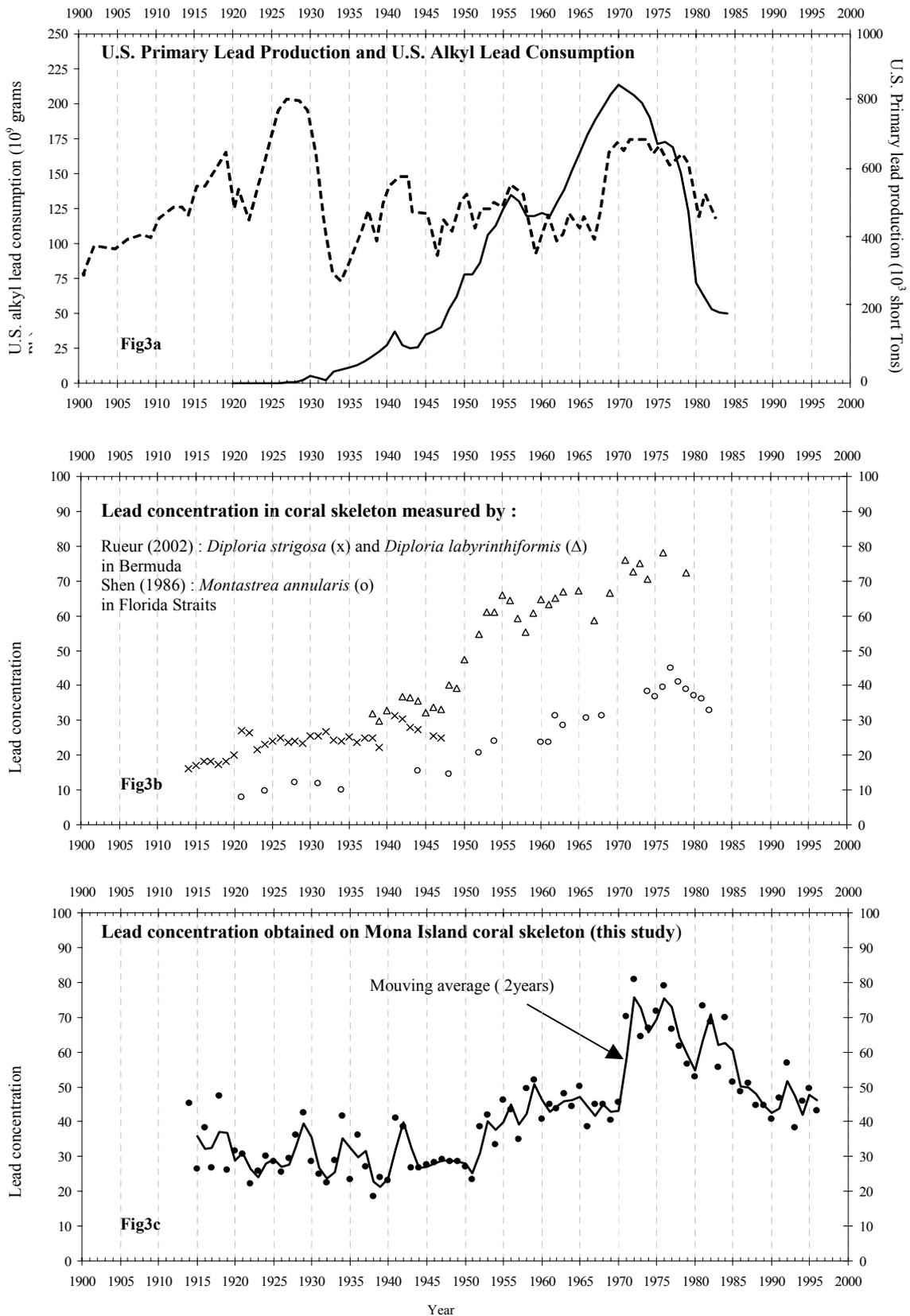


Figure 3 : 3a : US primary lead production, US coal production and US alkyl lead consumption ; 3b : Shen (1986) and Rueur (2002) lead profiles measured in Florida and Bermuda corals ; 3c : Lead concentration obtained in Mona Island coral skeleton (ngPb/gcorail or ppb).

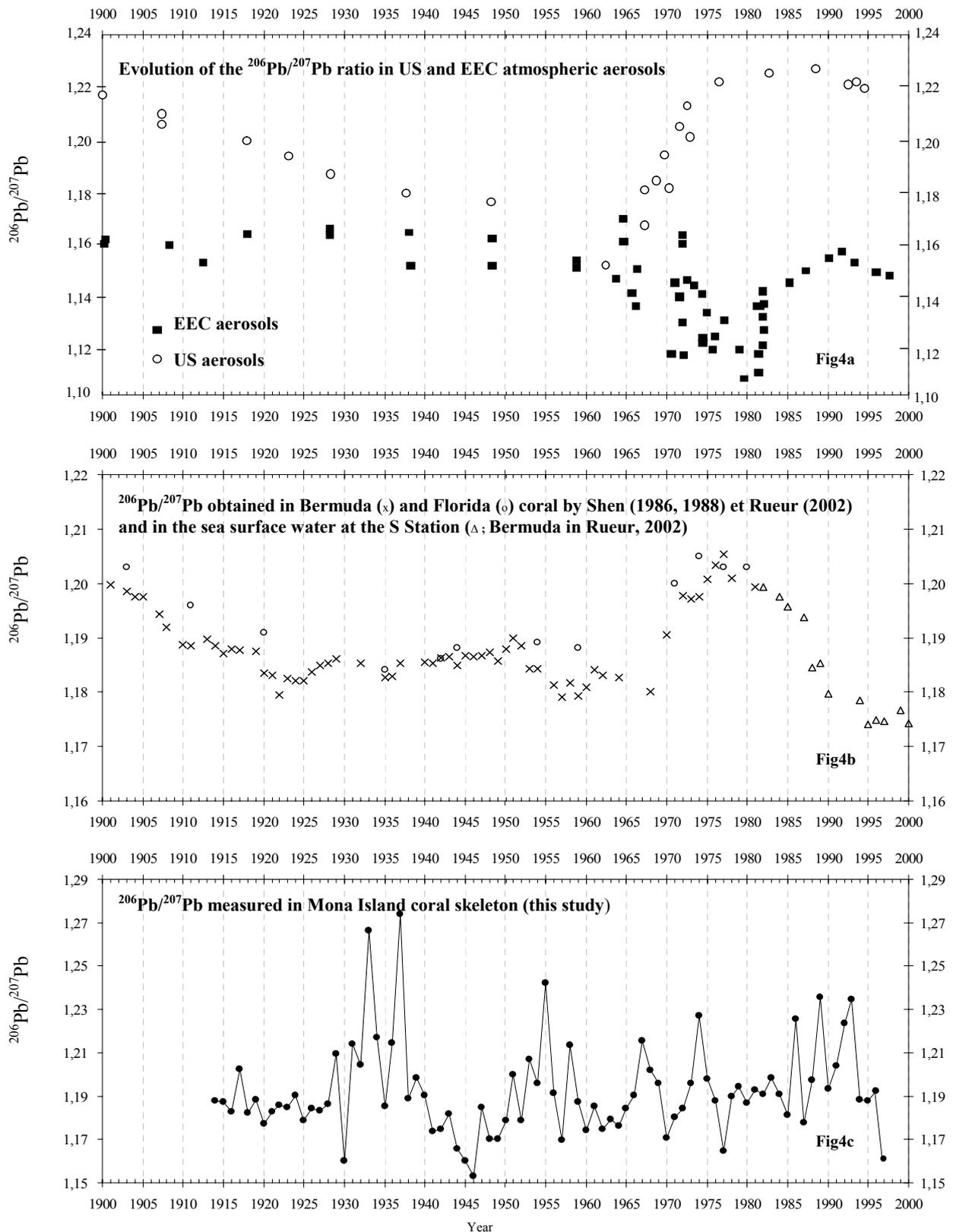


Figure 4 : - 4a : Evolution of the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dust atmospheric isotopic ratio during the last century in US (Chow et al., 1975 ; Shirahata et al., 1980 ; Ng et Patterson, 1982 ; Veron et Church, 1997 ; Alleman et al., 1999 ; Carignan et al., 2002) and in EEC (Elbaz-Poulichet et al., 1984 ; Flament, 1985 ; Hamelin et al., 1989 ; Rosman et al., 2000 ; Flament et al., 2002) - 4b : $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio records obtained in Bermuda and Florida corals skeleton (Shen, 1986 ; Shen et Boyle, 1988 ; Reuer, 2002) - 4c : $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio records measured in Mona Island coral skeleton.

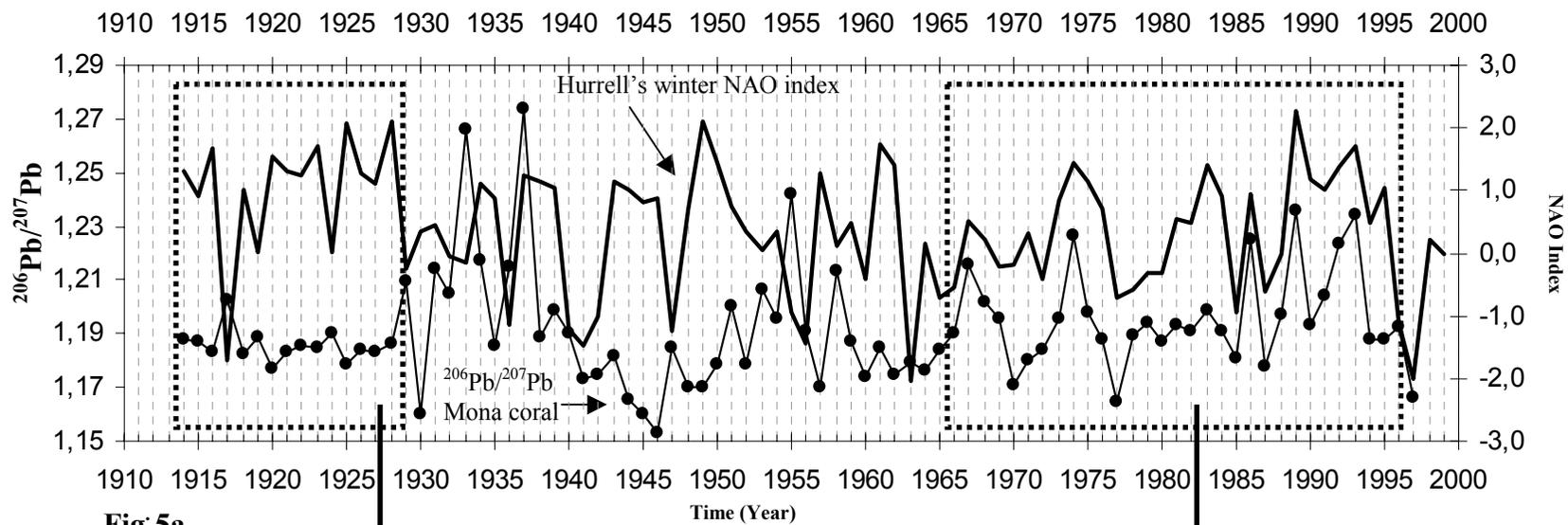
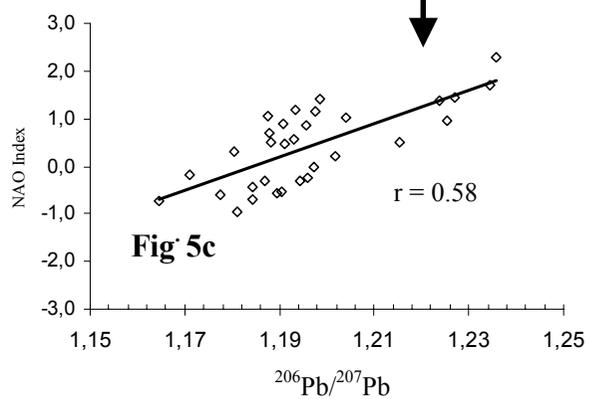
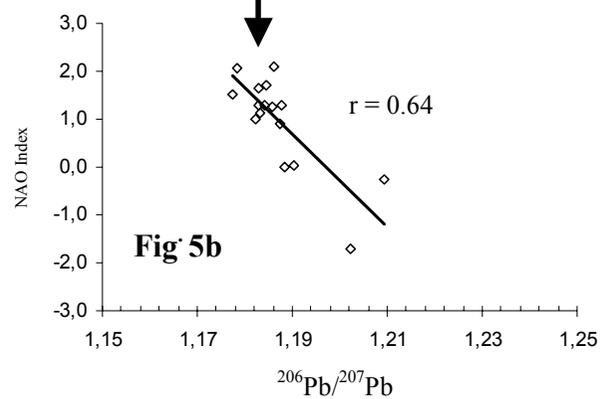


Fig 5a



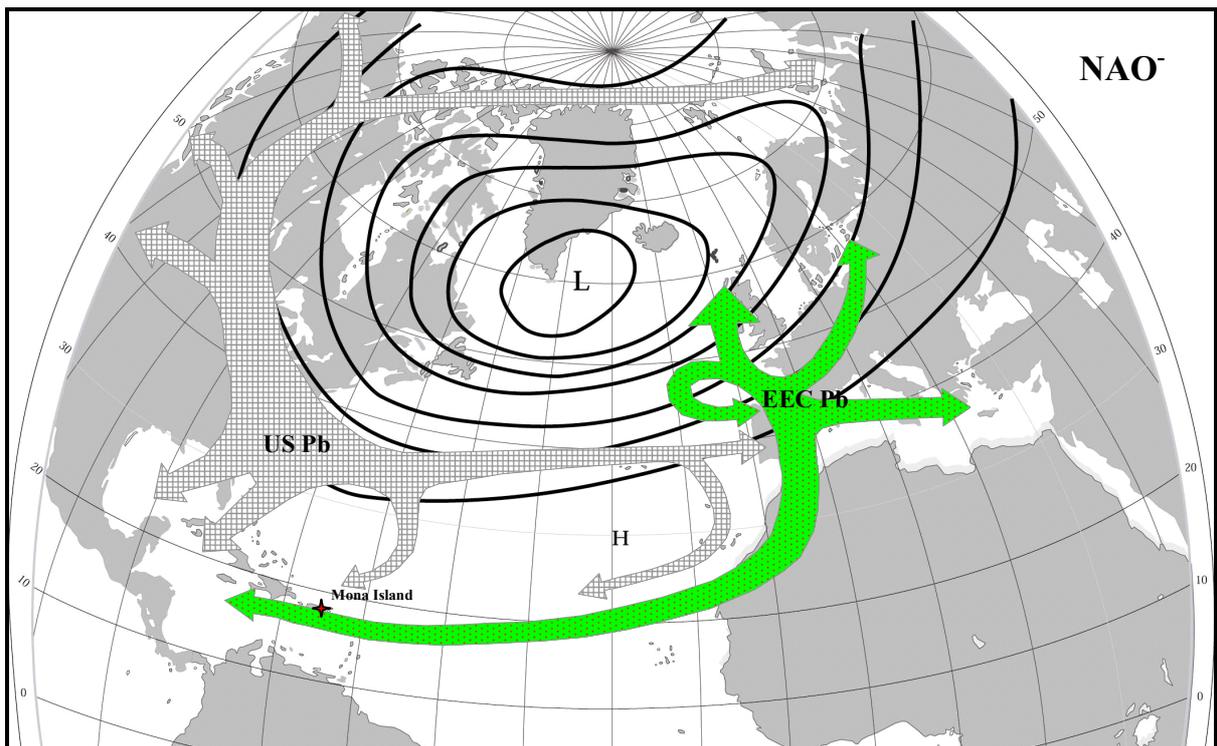
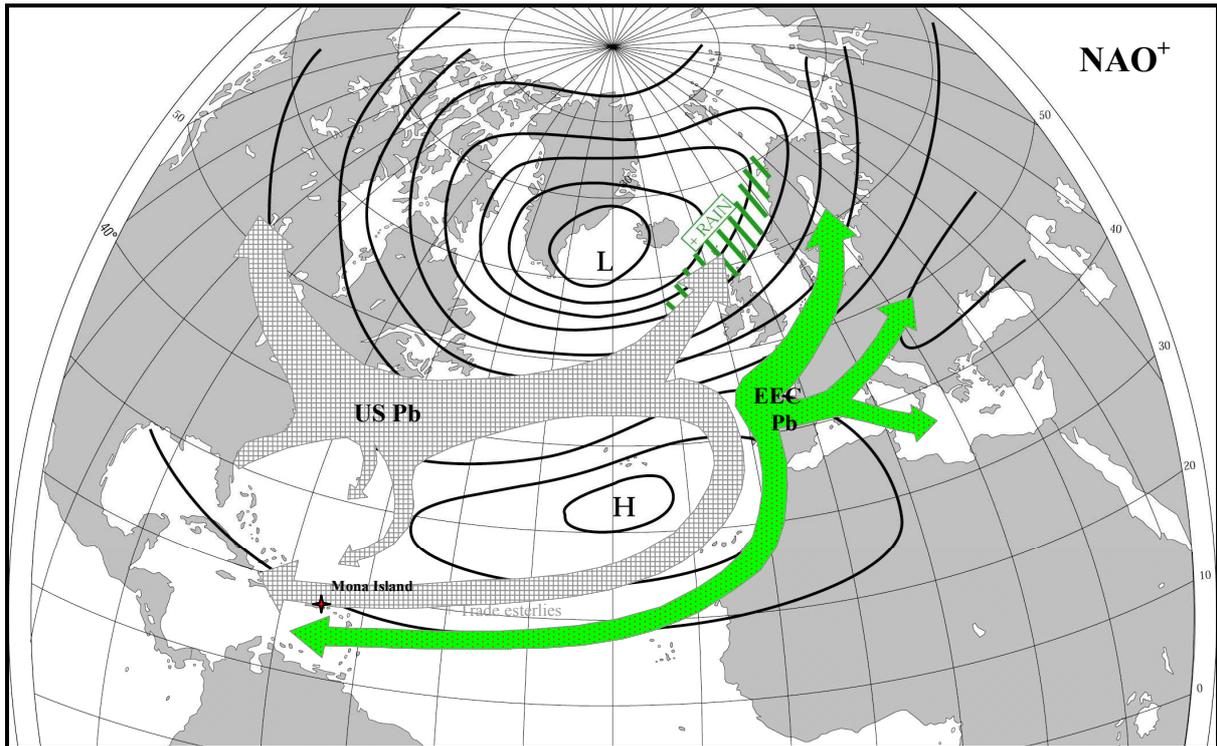


Figure 6 : Atmospheric distribution of American (US - black) and European (EEC - green) anthropogenic lead emissions in relation with Hurrell's NAO phase.

T. Corrège, T. Ourbak, D. Blamart, F. Desenfant, B. Malaizé, and G. Cabioch, 8th INTERNATIONAL CONFERENCE ON PALEOCEANOGRAPHY : *An Ocean View Of Global Change, Biarritz, France, Septembre 2004.*

THREE CENTURIES OF INTERDECADAL VARIABILITY IN THE OCEAN-ATMOSPHERE SYSTEM IN THE SOUTH TROPICAL PACIFIC

T. Corrège, T. Ourbak, D. Blamart, F. Desenfant, B. Malaizé, G. Cabioch.

The characterisation of tropical interdecadal variability and the understanding of its origin is of crucial importance to the improvement of predictive climate models. To decipher the relative importance of oceanic SST and of the atmosphere in driving interdecadal variability, we used coupled Sr/Ca and oxygen isotopic ratios measured in massive Porites corals from two locations in the South tropical Pacific Ocean.

The first location is Rotuma Island (12°30 S; 177°02 E), which is situated on the southeastern boundary of the West Pacific Warm Pool. Instrumental data show that interannual salinity and precipitation changes linked to ENSO are strong in Rotuma, whereas SST anomalies are typically less than 1°C (with a mean temperature of 28.7°C over the period 1982-2000).

The second location is the Isle of Pines, south of New Caledonia (22°30 S; 167°25 E). This site lies just north of the Tropic of Capricorn, well outside the WPWP (annual SST: 24.8°C over the 1982-2000 period). Interannual variability linked to ENSO is felt at this location.

The coral records spanning the last three centuries at both locations indicate a persistence of interannual variability, as well as a significant interdecadal modulation of SST and precipitation/salinity. The nature of the interdecadal variability at the two sites will be described, and compared to the Rarotonga coral record (21°30 S; 159°30 W), and to other proxies of tropical climate.

F. Desenfant, S. Golubic, G. Camoin, A. Pantazidou, and A. Veron., 18th Int. Symp. on Fossil Algae, Grenada, Spain, Sept. 2003.

**MICROBIAL ENDOLITHS IN CORALS: A POSSIBLE CARBONATE
RELOCATION MECHANISM**

Fabrice Desenfant¹, Stjepko Golubic², Gilbert Camoin¹ Andriana Pantazidou³ and Alain Véron¹.

¹ CEREGE, UMR 6635 du CNRS Europole Mediterranéen de l'Arbois, B.P. 80 F-13545 Aix-en-Provence cedex 4 France;

² Biological Research Center. Boston University, 5 Cummington street Boston, MA 02215, USA;

³ Department of Ecology & Systematics, University of Athens, Panepistimiopolis, Athens 15784, Greece
(corresponding e-mail: golubic@bu.edu)

Microbial endoliths, mainly endolithic algae and fungi occur in skeletons of reef corals with such a frequency that they need to be considered regular members of coral consortia together with polyps and their endosymbiotic zooxanthellae. Endoliths in corals share two essentially different ecological niches. In the euendolithic mode, algae and fungi actively penetrate the carbonate skeleton essentially keeping pace with its accretion rate, contributing to significantly to removal of skeletal carbonate. In the cryptoendolithic mode, both algae and fungi exit the corallum and also occupy pore spaces within the skeleton. This translocation may serve for reproductive purposes and dispersal of endoliths. In addition, we present evidence of massive precipitation of carbonate in these pore spaces allocated and organized along the surfaces of algal filaments. This biologically activated mineral relocation involving dissolution and re-precipitation of carbonate bears relevance to diagenesis, as well as mineral and geochemical properties of skeletal carbonate in modern and fossil settings.

F. Desenfant, G.F. Camoin, and A. Véron. ICHMET (12th Inter. Conference on Heavy Metals in the Environment) Grenoble, France, May 2003.

**RECONSTRUCTION OF POLLUTANT LEAD TRANSPORT
AND INPUT TO THE WESTERN NORTH ATLANTIC
FOR THE PAST CENTURY**

Fabrice Desenfant ¹, G.F. Camoin ¹, A. Veron ¹

¹ UMR 6635 **CNRS / CEREGE** (Centre Européen de Recherche et d'Enseignement en Géoscience de l'Environnement) - Université Aix - Marseille III - Europôle de l'Arbois, 13545 Aix en Provence, France

There are only few available proxies for marine transport of continental aerosols. While pelagic sediments can record past deposition, they are not suitable for seasonal and/or interannual detailed records owing to low sedimentation rates. We propose to study trace metal deposition and associated air mass circulation through coral records. Indeed, the skeleton of zooxanthellate scleractinian corals represents a potentially important database for environmental parameters. It is used more frequently for the reconstruction of paleoenvironments in tropical zones, for which only a few sources of information are presently available. Shen et al (1987) have demonstrated the capability of these coral skeletons to record anthropogenic lead transport and deposition to the North American basin, in Bermuda.

We have collected massive corals from the Caribbean in order to determine the anthropogenic impact of industrial emissions in the western North Atlantic during the past century. Sources and atmospheric circulation are considered at regional and basin scale depending on the location of the sampling sites in the northern (Puerto Rico) and western (Martinique, Guadeloupe) Caribbean. Here we use the capability of lead and its stable isotopes to trace the continental origin of anthropogenic sources and its transport within the North Atlantic troposphere.

Measurements of lattice bound lead in sequential coral bands have revealed temporal changes in lead concentration and lead isotopic ratios. Anthropogenic perturbations are clearly evidenced for all sites of the Caribbean area, in association with the increase of industrial activities and the use of leaded gasoline in the US and Western Europe. Some specific variations are observed that are related to regional input and seasonal changes in air mass circulation. These latter are determined and coupled to lead variations using stable isotope records (O) and meteorological index (North Atlantic Oscillation).

Such coral records also provide reliable estimates on past lead concentration in surface seawater when considering distribution coefficient as determined by Shen et al. (1986). Here, recent seawater concentration calculated from coral records are consistent with measured seawater lead content.

F. Desenfant, G.F. Camoin, and A. Véron, EGS-AGU, Nice, France, April 2003, Geophysical Research Abstracts Vol. 5.

RECONSTRUCTION OF POLLUTANT LEAD TRANSPORT AND INPUT IN WESTERN NORTH ATLANTIC AREA DURING THE PAST CENTURY

F. Desenfant (1), G.F. Camoin (1), A. Veron (1-2)

(1) UMR 6635 CNRS / CEREGE (Centre Européen de Recherche et d'Enseignement en Géoscience de l'Environnement) - Université Aix - Marseille III - Europôle de l'Arbois, 13545 Aix en Provence, France - (2) GEOTOP-UQAM – Case postale 8888 – Succursale Centre Ville – Montreal Quebec – Canada H3C 3P8

There are only few available proxies for marine transport of continental aerosols. Although pelagic sediments can record past deposition, they are not suitable for seasonal and/or interannual detailed records due to low sedimentation rates. We have studied trace metal deposition and associated air mass circulation based on coral records. Indeed, the skeleton of zooxanthellate scleractinian corals represents a potentially important database for the record of environmental parameters. It is used more frequently for paleoenvironment reconstruction so far in tropical zones, for which only a few sources of information are available. Shen et al (1988 - *Chemical Geology*) have demonstrated the capability of these coral skeletons to record anthropogenic lead transport and deposition to the North American basin, in Bermuda.

We have collected massive corals from the Caribbean in order to determine the anthropogenic impact of industrial emissions in the western North Atlantic during the past century. Sources and atmospheric circulation are considered at regional and basin scale depending on the location of the sampling sites in the northern (Puerto Rico) and western (Martinique, Guadeloupe) Caribbean. Here we use the capability of lead and its stable isotopes to trace the continental origin of anthropogenic sources and its transport within the North Atlantic troposphere.

Measurements of lattice bound lead in sequential coral bands have revealed temporal changes in lead concentration and lead isotope ratios. Anthropogenic perturbations are clearly evidenced at all sites of the Caribbean area, linked to increase of industrial activities and the use of leaded gasoline in the US and Western Europe. Specific variations are related to regional inputs and seasonal changes in air mass circulation. The latter are determined and coupled to lead variations using stable isotope records (O) and meteorological index (North Atlantic Oscillation).

Such coral records also provide reliable estimates on past lead concentration in surface seawater when considering a distribution coefficient as determined by Shen (1986 – *Doctoral Dissertation*). Here, recent seawater concentration calculated from coral records are consistent with measured seawater lead content.

F. Desenfant, G.F. Camoin, T. Correge, and A. Véron. ARTS Meeting Noumea, New Caledonia, November 2001.

**RECONSTRUCTION OF ATMOSPHERIC AND SEA SURFACE CIRCULATION
DURING THE 20th CENTURY BASED ON LEAD ISOTOPE RATIOS
IN MASSIVE CORALS**

Fabrice Desenfant ¹, G.F. Camoin ^{1,2}, T. Correge ², A. Veron ¹

¹ UMR 6635 **CNRS / CEREGE** (Centre Européen de Recherche et d'Enseignement en Géoscience de l'Environnement) - Université Aix - Marseille III - Europole de l'Arbois, 13545 Aix en Provence, France

² **IRD** (Institut de Recherche et de Développement) - Anse Vata, BPA5, 98848 Noumea, Nouvelle-Calédonie,

Lead is one of the most abundant trace elements of anthropogenic origin in the atmosphere, and its sources may be traced through its stable isotope ratios ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$). The residence time in marine troposphere is relatively short (a few days ; Settle and Patterson, 1991^a) and the specific radiogenic character of the various anthropogenic and crustal emissions are valuable to characterize the various sources (e.g : American vs European sources in the Atlantic).

Lead isotope composition in sediments have been used to identify various sources of pollutants and to trace air mass trajectories (Veron A. et al, 1999^b - Erel Y. et al., 1997^c - Maring M. et al, 1987^d).

After Shen et Boyle (1987)^e, few studies have used trace metals (Pb, Cd and Zn) in coral skeletons to quantify the amounts of pollutants in relation to their anthropogenic sources and some extent, to highlight the role of upwellings in Cadmium concentration in Bermuda.

The major objective of our study is to trace the changes in atmospheric circulation in the Caribbean (Puerto-Rico and Guadeloupe) and in the South Western Tropical Pacific through the evolution of lead inputs and the transient variations of the emissions during the last century.

By seeking lead isotopic signature in massive corals (*Porites* or *Montastrea*) coupled with oxygen and carbon stable isotope data and trace element contents, we will focus on the integration of reconstructed atmospheric circulation and paleoclimate oceanic proxies (i-c. : SST and SSS).

The impact of environmental and climatic changes on coral growth will be considered for critical time windows, during the last century (e.g : during ENSO events).

a : Geochim. Cosmochim. Acta, Spec. Pub., 1991, No.3, 285-294

b : Atmos. Environ., 1999, 33, 3377-3388

c : Geochim. Cosmochim. Acta, 1997, 61, 4495-4505

d : Nature, 1987, 330, 154-156

e : Chemical Geology, 1988, 67, 47-62

