

AIX-MARSEILLE UNIVERSITÉ
École doctorale de Sciences de l'environnement

Thèse
Présentée par
Olivier Cartapanis

Pour obtenir le grade de Docteur es Sciences
D'AIX-MARSEILLE UNIVERSITÉ
Discipline : Géosciences de l'environnement

Variabilité de la zone de minimum d'oxygène du Pacifique Est équatorial au cours du Quaternaire récent.

Soutenue le 20 juin 2012, devant la commission d'examen composée de :

F. Arnaud	Examineur
E. Bard	Co-directeurs de Thèse
G. Bayon	Examineur
G. de Lange	Rapporteur
P. Martinez	Examineur
K. Tachikawa	Co-directrice de Thèse
N. Tribovillard	Rapporteur

Table des matières

Problématique :	7
Chapitre I : Introduction générale	13
I.1. Climatologie et océanographie actuelle	14
I.1.1. Zones de minimum d'oxygène	14
I.1.2. Circulation atmosphérique	16
I.1.3. Circulation océanique	19
I.2. Zone d'étude: le Pacifique Est équatorial	25
I.2.1. Circulation océanique	26
I.2.2. Productivité	29
I.3. Variabilités climatiques et comportement des OMZ aux échelles glaciaires/interglaciaires et millénaires	30
I.3.1. Variabilité des OMZ à l'échelle des cycles glaciaires/interglaciaires	31
I.3.2. Variabilité climatique rapide durant la dernière période glaciaire	34
I.3.3. Variabilité climatique rapide dans les OMZ du Pacifique	39
Chapitre II : Matériel et Méthode	45
II.1. Archives sédimentaires étudiées	47
II.1.1. Carotte MD02-2508	47
II.1.2. Carotte MD02-2524	48
II.1.3. Carotte MD05-2920	49
II.2. Stratégie analytique: Utilisation de la composition chimique des sédiments marins en paléoclimatologie et paléocéanographie	50
II.2.1. Composants majeurs des sédiments étudiés	50
II.2.1.1 Fraction terrigène	50
II.2.1.2 Fraction biogène	51
II.2.2. Composants mineurs et traces	57
II.2.2.1 Processus biogéochimiques et comportement des éléments traces dans la colonne d'eau	57
II.2.2.2 Fractions authigènes et conditions d'oxydoréduction dans les sédiments	59
II.3. Analyses élémentaires à très haute résolution temporelle des éléments majeurs et mineurs : le scanner à fluorescence X	62
II.3.1. Principe de la fluorescence X	63
II.3.2. Le scanner XRF ITRAX	66
II.3.3. Tests de reproductibilité XRF	69
II.3.4. Comparaison des deux scanners XRF ITRAX et CORTEX	72
II.3.5. Un exemple d'application en stratigraphie	74
II.4. Analyses élémentaires par ICP-MS	77
II.4.1. Minéralisation des échantillons	77
II.4.2. Analyse instrumentale (ICP-MS)	79
II.5. Calibration des mesures XRF : vers une analyse quantitative à très haute résolution des éléments majeurs, mineurs et traces	83

Chapitre III : Variabilité dans la zone de minimum d'oxygène du Pacifique Nord-Est au cours de la dernière période glaciaire: productivité, ventilation et implications pour la circulation océanique. 93

III.1. Article 1: Northeastern Pacific Oxygen Minimum Zone Variability Over the Past 70 kyr: Impact of Biological Production and Oceanic Ventilation	95
III.1.1. Introduction	95
III.1.2. Modern hydrographic settings and productivity	99
III.1.3. Materials and analytical strategy	103
III.1.3.1. Materials and age model	103
III.1.3.2. Analytical strategy	104
III.1.3.3. Bulk sediment chemistry	106
III.1.4. Results	107
III.1.4.1. High resolution measurements of major and minor elements for the last 70 kyr	107
III.1.4.2. Trace element variability for the past 70 kyr	110
III.1.4.3. Principal component analyses of element/Al ratios	112
III.1.5. Discussion	116
III.1.5.1. Atmospheric-driven upwelling variability and its impact on primary productivity	116
III.1.5.2. Subsurface water column oxygenation	119
III.1.5.3. Millennial scale variability in intermediate depth ventilation	120
III.1.5.4. Reduced intermediate depth ventilation during late MIS3 and MIS2	122
III.1.6. Conclusions	124
III.2. Article 2 : Latitudinal variations in intermediate depth ventilation and biological production over northeastern Pacific Oxygen Minimum Zones during the last glacial period	126
III.2.1. Introduction	128
III.2.2. Studied zone	130
III.2.2.1. Modern surface circulation and productivity	120
III.2.2.2. Present intermediate depth circulation	133
III.2.3. Materials, analytical strategy, and methods	134
III.2.3.1. Materials and the age model	134
III.2.3.2. Analytical strategy	134
III.2.3.3. Bulk sediment chemistry	135
III.2.4. Results	136
III.2.4.1. High-resolution measurements of major elements	136
III.2.4.2. Trace elements	138
III.2.5. Discussion	140
III.2.5.1. Latitudinal OMZ variability during the last deglaciation	140
III.2.5.1.1. Local/regional biological productivity effect	141
III.2.5.1.2. Oceanic ventilation effect	141
III.2.5.2. Millennial-scale events during the last glacial period	143
III.2.5.2.1. Impact of atmospheric circulation on marine productivity	146
III.2.5.2.2. Implications for the dynamics of the OMZ on millennial-scales	150
III.2.6. Conclusion	153

Chapitre IV : Variabilité dans l'OMZ du Pacifique nord-est au cours des 120.000 dernières années	155
IV.1. Circulation océanique, disponibilité en nutriments et productivité biologique	158
IV.2. Matériel et méthodes	159
IV.3. Résultats	160
IV.3.1. Constituants majeurs du sédiment	160
IV.3.2. Variabilité des éléments mineurs et trace	162
IV.4. Discussion	164
IV.4.1. Variabilité de la composante terrigène	164
IV.4.1.1. Phase terrigène, processus diagénétiques, et susceptibilité magnétique	165
IV.4.1.2. Variabilité de la composition de la phase terrigène, et HIRM	166
IV.4.2. Variabilité de la productivité primaire durant le dernier interglaciaire	168
IV.4.3. Impact de la circulation atmosphérique sur la productivité biologique	170
IV.4.4. Conditions d'oxygénation et circulation océanique durant le MIS5	171
IV.4.5. Climat des hautes latitudes, disponibilité en nutriments et variations latitudinales de la productivité siliceuse à l'échelle glaciaire/interglaciaire	173
IV.5. Conclusion	176
Chapitre V : Comparaison du fonctionnement des OMZ du Pacifique et de la mer d'Arabie	179
V.1. Variabilité des OMZ du Pacifique et de la Mer d'Arabie à l'échelle millénaire et circulation océanique	180
V.2. Variabilité de la productivité primaire dans les OMZ et circulation atmosphérique globale	184
V.3. Comparaison données-modèles	186
V.3.1. Variations de la circulation océanique	187
V.3.2. Circulation atmosphérique et productivité	190
V.4. Intensités des OMZ et concentration en N ₂ O atmosphérique.	191
Conclusion générale et perspectives	193
Références	197
Acronymes	215
Annexes	217

Problématique

Problématique

L'augmentation rapide de la teneur en dioxyde de carbone (CO₂) dans l'atmosphère, un gaz à effet de serre, depuis le milieu du XVIII^e siècle entraîne une modification du système climatique qui, lui-même, impacte les cycles biogéochimiques terrestres. Les projections de l'évolution des émissions de ce gaz à effet de serre sont inquiétantes à plusieurs titres. D'une part, les modèles climatiques nous indiquent que les températures atmosphériques pourraient augmenter de 2 à 6°C en moyenne avant la fin du XXI^e siècle (*IPCC Synthesis report 2007*), en fonction des scénarios socio-économiques, ce qui entraînera inévitablement des conséquences majeures sur les circulations atmosphérique et océanique, et sur les écosystèmes. D'autre part, l'augmentation du CO₂ atmosphérique pourrait affecter durablement la composition chimique des océans et, ainsi, modifier la biosphère et les cycles biogéochimiques océaniques [*Beaufort et al.*, 2011]. Les variations climatiques à venir dépendent du forçage radiatif lié au gaz à effet de serre mais aussi des rétroactions internes au système climatique qui vont affecter la circulation océanique et la circulation atmosphérique. Le type de modifications climatiques (température, précipitation, saisonnalité, événements extrêmes...), l'intensité ou la variabilité spatiale de ces modifications, dépendront des modifications du couple océan-atmosphère. Il devient donc essentiel de comprendre les mécanismes physico-chimiques et les rétroactions internes au système climatique impliquées dans les variations rapides du climat.

Les zones de minimum d'oxygène (OMZ) sont caractérisées par une faible teneur en oxygène dans la colonne d'eau (Section I.1). La teneur en oxygène des masses d'eau intermédiaires est un paramètre semi-conservatif, dont la valeur dépend à la fois de la concentration acquise lorsque la masse d'eau considérée quitte la surface et le contact avec l'atmosphère, et des processus biogéochimiques qui l'affectent au cours de son trajet. Le développement des OMZ dépend donc des apports latéraux en oxygène, par le biais de la circulation océanique, et de la consommation d'oxygène par la dégradation et la reminéralisation de la matière organique produite en surface par les organismes vivants. La productivité biologique est souvent liée aux variations de la circulation atmosphérique, notamment en zone côtière. Par conséquent, les OMZ sont le fruit des interactions entre circulation océanique et circulation atmosphérique. Au cours de la dernière décennie, plusieurs études ont montré une diminution de la teneur en oxygène au niveau des OMZ [*Stramma et al.*, 2008; *Stramma et al.*, 2010]. L'expansion des OMZ est probablement liée aux changements globaux en cours : l'augmentation de la température de l'eau de mer en

surface diminue la solubilité de l'oxygène et intensifie la stratification dans la colonne d'eau. De manière plus globale, le déficit en oxygène altère le cycle du carbone océanique et pourrait jouer un rôle dans le système climatique par le biais de la concentration atmosphérique en gaz à effet de serre comme le CO₂ ou le N₂O [Paulmier et al., 2008].

L'étude des variations climatiques au cours des temps géologiques, est indispensable pour une meilleure compréhension des mécanismes mis en œuvre lors des changements abrupts de notre environnement. Dans ce contexte, l'analyse des évolutions climatiques lors de la dernière période glaciaire revêt une importance toute particulière. En effet, la dernière période glaciaire a été marquée par une succession d'oscillations climatiques aux échelles décennales à millénaires (Section I.3). Cette variabilité rapide du climat a été mise en évidence, notamment, par l'étude de la composition isotopique des carottes de glace groenlandaise [Dansgaard et al., 1993; Blunier et Brook, 2001] qui montre une succession d'épisodes froids (stades) qui se terminent par une augmentation brutale (quelques années à quelques dizaine d'années) et de forte amplitude (près de 10°C) des températures au Groenland (Figures I.9 et I.10). Les stades sont suivis de périodes plus chaudes s'étendant sur quelques millénaires (interstades). Ces oscillations climatiques à l'échelle millénaire sont appelées événements de *Dansgaard-Oeschger* (DO). Certains stades sont associés à des couches de minéraux détritiques transportés par les icebergs (*Ice Rafted Debris*, IRD), dans l'Atlantique Nord, appelées événements d'*Heinrich* (H) [Heinrich, 1988], et correspondent à des décharges massives d'iceberg provenant des calottes glaciaires de l'Hémisphère Nord. L'apport massif d'eau douce dans l'Atlantique Nord durant les événements H a entraîné une modification des conditions océaniques de surface, a altéré la formation d'eau profonde dans l'Atlantique Nord [Keigwin et Lehman, 1994; Vidal et al., 1997] (*North Atlantic Deep Water*, ou NADW) ainsi que les transferts de chaleur depuis les basses latitudes vers les hautes latitudes. La variabilité climatique DO-H a également été mise en évidence aux basses et moyennes latitudes, notamment au niveau des OMZ de la mer d'Arabie et du Pacifique Nord (Section I.3).

Une multitude d'études scientifiques focalisées sur la variabilité millénaire lors de la dernière période glaciaire ont été conduites au niveau des OMZ actuelles (Mer d'Arabie, Pacifique Est Subtropical). Ces études, basées sur la composition chimique ou faunistique des sédiments marins, indiquent un renforcement des OMZ lors des interstades, et un affaiblissement lors des stades et événements H, alors que les mécanismes de téléconnexion entre les hautes et moyennes-basses latitudes restent sujets à débat (voir Section I.3). Des modifications de la ventilation océanique et/ou de la productivité biologique sont suspectées

d'être à l'origine de ces variations, notamment dans l'OMZ du Pacifique Nord Est. Les assemblages de foraminifères benthiques indiquent une diminution de la concentration en oxygène des eaux intermédiaires [Cannariato et Kennett, 1999], tandis que la composition chimique des sédiments marins révèle une augmentation de la teneur en carbone d'origine organique durant les interstades [Dean et al., 2006]. Les faibles concentrations en matière organique dans le sédiment lors des stades et des événements H peuvent être liées à la fois à une augmentation de la ventilation et/ou à une diminution de la productivité biologique. L'étude de la variabilité DO-H, lors de la dernière période glaciaire, permettra de mieux appréhender les mécanismes mis en œuvre lors des changements abrupts du climat, tel que nous le connaissons aujourd'hui, et tel que nous le connaîtront dans les décennies à venir.

Cette thèse est focalisée sur l'évolution de l'OMZ du Pacifique Nord Est au cours des derniers 120 milliers d'années en se basant sur des marqueurs biogéochimiques dans deux carottes sédimentaires marines (Section I.2). La carotte MD02-2508 (MD08) a été prélevée au large de la basse Californie, à 600 m de profondeur, en limite nord de l'OMZ du Pacifique Nord. La carotte MD02-2524 (MD24) a été prélevée à 860 m de profondeur, au large de la marge du Nicaragua, au cœur de l'OMZ. La comparaison de ces deux archives pourrait permettre d'évaluer la variabilité spatiale et temporelle de l'OMZ aux échelles millénaires et glaciaires-interglaciaires, ainsi que durant la transition entre le dernier maximum glaciaire et l'Holocène. L'approche utilisée est fondée sur la mesure d'éléments traces dont le comportement en milieu océanique varie en fonction de la productivité biologique, et/ou de la ventilation océanique, ainsi que sur la mesure des composants majeurs du sédiment à très haute résolution temporelle. Ces mesures permettront de mieux appréhender les mécanismes à l'origine des variations de l'OMZ du Pacifique Nord Est, aux échelles millénaires et glaciaires-interglaciaires.

Les objectifs principaux de cette thèse sont les suivants:

- Evaluer la variabilité temporelle et latitudinale de l'OMZ du Pacifique Nord Est aux échelles millénaires, et glaciaires-interglaciaires.
- Comprendre les mécanismes qui ont régulé l'intensité et/ou l'extension de l'OMZ du Pacifique Nord Est.
- Émettre des hypothèses sur les mécanismes de transfert du signal climatique entre les hautes et basses latitudes lors de changements rapides du climat.

Sur le plan analytique, et dans le but de satisfaire ces objectifs, j'ai développé une série de méthodes de mesures et de protocoles expérimentaux nécessaires à la caractérisation

de la composition chimique des sédiments, en particulier la mesure des éléments majeurs, mineurs et traces en relation avec l'origine biogénique, terrigène ou authigène des différentes composantes du sédiment marin. Dans cette thèse, j'ai principalement utilisé deux techniques complémentaires de mesure qui s'avèrent être des outils puissants de détermination de la composition chimique sédimentaire.

- Le scanneur élémentaire à fluorescence X ITRAX ;
- Le spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS).

Ces deux appareils ont été installés au CEREGE au début de la préparation de cette thèse. Étant le premier utilisateur en routine de ces 2 appareils, j'ai pris part au développement des protocoles de mesure et à la validation des résultats.

Cette thèse est organisée selon la trame suivante:

- Le premier chapitre est une introduction générale à la circulation océanique et atmosphérique globale et à leur impact sur les OMZ, tout particulièrement sur l'OMZ du Pacifique Nord-Est. J'évoque également les grands principes de la variabilité climatique passée, dans les OMZ, à différentes échelles de temps.
- Le deuxième chapitre traite de la stratégie analytique appliquée durant cette étude, ainsi que des méthodes expérimentales utilisées.
- Dans le troisième chapitre, je détaille les résultats obtenus sur les deux carottes sédimentaires étudiées pour une période couvrant la dernière période glaciaire, sous la forme d'articles déjà publiés ou soumis à des revues à comité de lecture.
- Dans le quatrième chapitre, j'évoque la variabilité de la productivité durant le dernier interglaciaire, ainsi que les modifications des apports en nutriments dans la zone d'étude à l'échelle glaciaire interglaciaire.
- Le cinquième chapitre est consacré à une comparaison entre le fonctionnement des OMZ du Pacifique et de la mer d'Arabie, et entre les reconstitutions et les modèles numériques, ce qui permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes qui influencent ces OMZ.
- Enfin, les conclusions et les perspectives qui se dégagent à l'issue de cette thèse seront présentées dans la dernière partie.

Chapitre I : Introduction générale

Chapitre I : Introduction générale

I.1. Climatologie et océanographie actuelle

I.1.1. Zones de minimum d'oxygène

La concentration en oxygène dissous aux profondeurs intermédiaires, dans les océans, dépend des apports par advection et diffusion, et de la consommation de l'oxygène lors de la dégradation de la matière organique produite en surface. Les gyres océaniques (immenses tourbillons d'eau formés d'un ensemble de courants liés à la force de coriolis) ont une concentration en oxygène relativement élevée du fait d'une circulation intense, et d'une faible productivité en surface. Ces gyres océaniques ne sont pas symétriques et le déplacement des masses d'eaux est plus lent sur les bordures Est des océans. A l'extérieur de ces gyres, et notamment sur les bordures Est, le faible renouvellement des masses d'eau intermédiaires combiné à une productivité élevée, entraîne la formation de zones de minimum d'oxygène (*Oxygen Minimum Zone* ou OMZ ; Figure I.1). Les OMZ sont définies par des concentrations en oxygène dissous comprises entre $0\mu\text{mol/l}$, et $10\mu\text{mol/l}$ ($\approx 0,2\text{ml/l}$) à $40\mu\text{mol/l}$ ($\approx 0,8\text{ml/l}$) selon les zones, les auteurs et les processus considérés [Paulmier et Ruiz-Pino, 2009]. On retrouve ces OMZ le long des marges Est océaniques, dans les basses latitudes de l'Atlantique et du Pacifique, ainsi qu'en mer d'Arabie et dans le golfe du Bengale (Figure I.1.).

Les organismes marins, notamment la macrofaune, ont besoin d'une concentration en oxygène suffisante pour maintenir leur activité biologique. L'extension verticale des OMZ fait peser une menace sur les stocks de pêche en comprimant l'habitat des espèces marines [Brewer et Peltzer, 2009; Stramma et al., 2010b]. De plus, la forte concentration en carbone inorganique dissous (*Dissolved Inorganic Carbon*, DIC) dans les OMZ, liée à la reminéralisation de la matière organique [Paulmier et al., 2011], modifie les équilibres physico-chimiques des carbonates, et favorise la dissolution de l'aragonite et de la calcite [Feely et al., 2002], avec un impact direct sur les organismes calcifiants.

Les OMZ peuvent relarguer des gaz à effet de serre (CO_2 et N_2O) lors de la remontée de ces masses d'eau vers la surface durant les épisodes d'upwellings [T. Takahashi et al., 1988]. C'est par exemple le cas de l'OMZ au large du Chili [Paulmier et al., 2008]. L'étude des OMZ revêt donc une importance toute particulière dans le cadre des changements climatiques actuels, liés aux perturbations anthropiques du cycle du carbone. La position,

l'intensité, et la forme des OMZ dépendent à la fois de la productivité marine et de la circulation océanique (I.1.3.), en lien étroit avec la circulation atmosphérique globale (I.1.2.), mais l'augmentation des températures affecte la solubilité des gaz et la stratification des masses d'eau, ce qui influence la concentration en oxygène dans les océans.

Au cours des dernières années, différentes études ont montré un renforcement de ces OMZ en termes d'extension latérale et verticale, dans la plupart des océans [Stramma *et al.*, 2008; Stramma *et al.*, 2010b]. Ces évolutions récentes sont attribuées aux changements climatiques en cours. L'augmentation des températures de surface entraîne une diminution de la solubilité de l'oxygène, qui, combinée avec des modifications de la circulation océanique, réduit les apports en oxygène vers les OMZ [Stramma *et al.*, 2008]. La concentration en oxygène est donc extrêmement sensible aux changements physiques et biologiques dans les océans. Par conséquent, la concentration en oxygène des océans est un paramètre clé pour une meilleure compréhension des forçages et rétroactions internes qui influent sur le climat global.

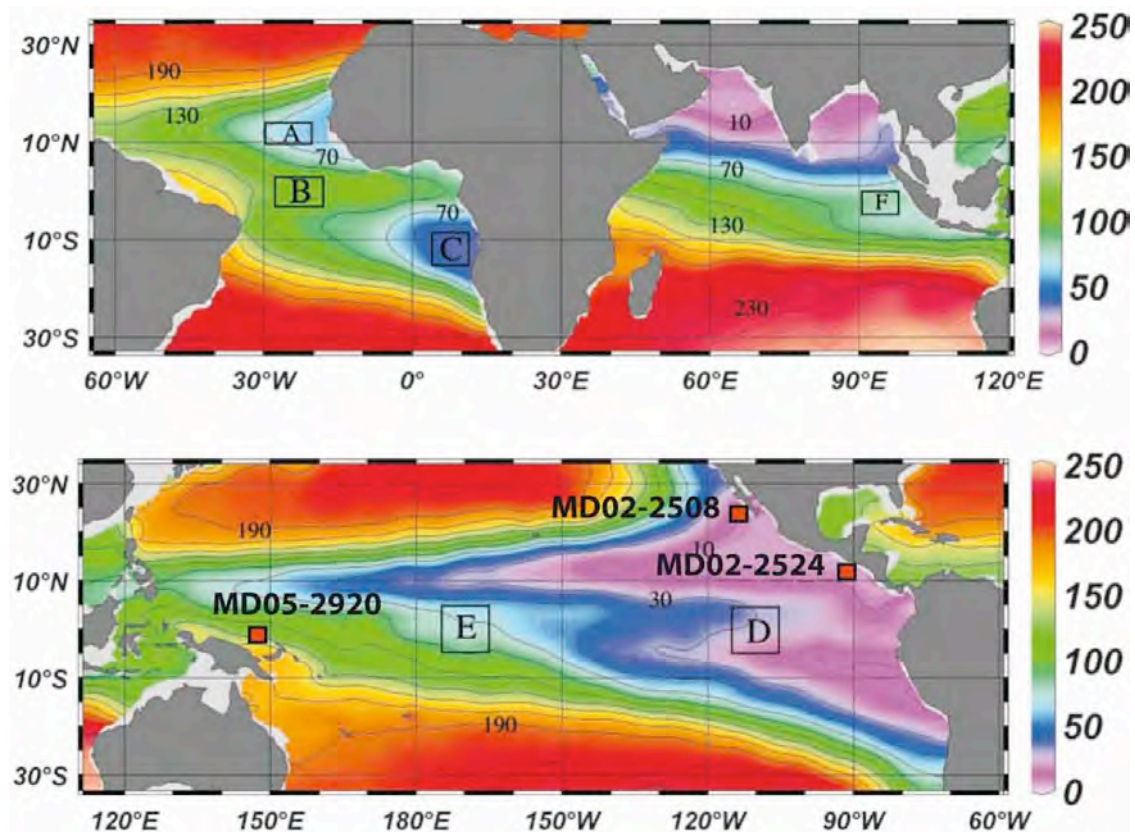


Figure I.1. : Concentration en oxygène ($\mu\text{mol/kg}$) dissous à 400 m de profondeur et position des carottes étudiées durant cette thèse. D'après [Stramma *et al.*, 2008].

I.1.2. Circulation atmosphérique

La circulation atmosphérique est étroitement couplée à la circulation océanique de surface et à la productivité océanique, deux paramètres prépondérants dans l'établissement des OMZ. La différence d'énergie solaire incidente entre les hautes et basses latitudes de notre planète est le principal moteur de la circulation atmosphérique. Du fait de la rotondité de la terre, la quantité d'énergie solaire reçue par unité de surface est plus faible aux pôles qu'à l'équateur. Il en résulte un fort gradient de température et de pression qui entraîne un mouvement des masses d'airs, depuis les basses vers les hautes latitudes en altitude, et depuis les pôles vers l'équateur en surface. La force de Coriolis, liée à la rotation de la terre, et le relief terrestre compliquent ce schéma simplifié (Figure I.2.).

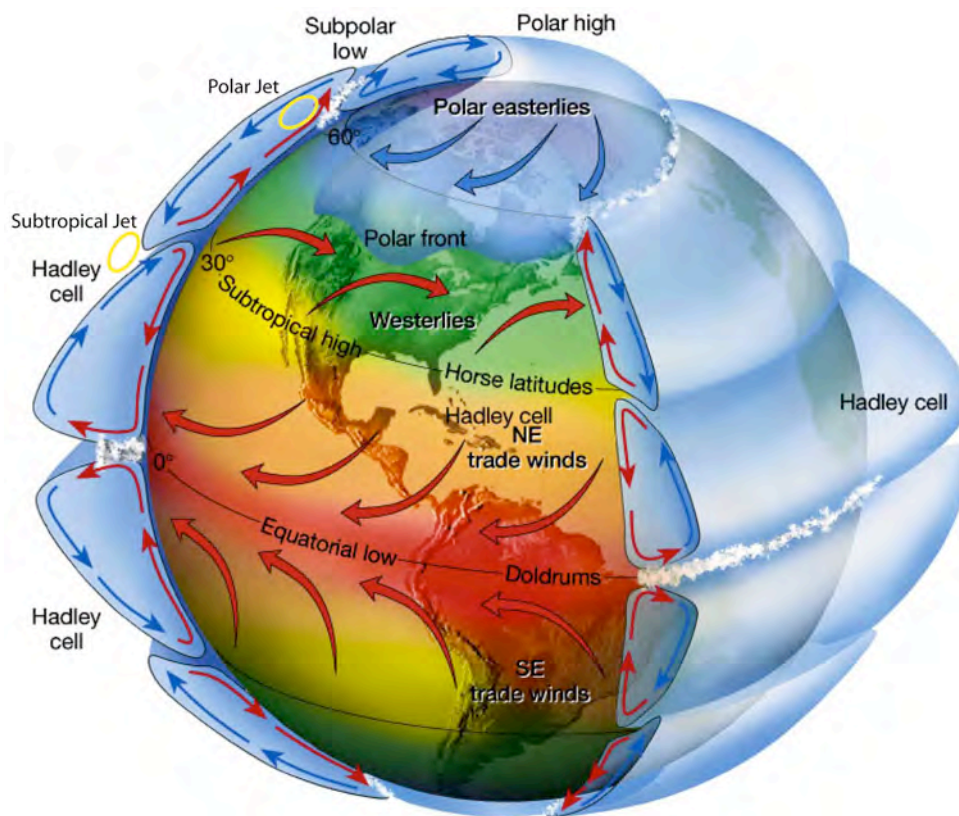


Figure I.2. : Circulation atmosphérique générale, en vue tridimensionnelle, indiquant les différentes cellules de convection, ainsi que les centres d'actions atmosphériques, les vents de surface et les courants jets polaires et subtropicaux. D'après le site Internet de l'Eastern Illinois University <http://www.ux1.eiu.edu>.

Le fort rayonnement solaire au niveau de l'équateur génère une convection intense qui entraîne une diminution de la pression atmosphérique. Les masses d'airs humides et surchauffés s'élèvent, la vapeur d'eau se condense et entraîne une forte pluviosité au niveau de la zone de convergence intertropicale (*Inter-Tropical Convergence Zone* ou ITCZ), qui

constitue l'équateur météorologique. Les alizés qui soufflent dans la zone intertropicale convergent vers l'ITCZ et adoptent une composante Est tandis qu'en altitude les masses d'airs asséchés se déplacent jusqu'à 30° de latitude, et créent les zones de haute pression subtropicales (Figure I.3.). Ce système constitue la cellule d'Hadley (Figure I.2), et impacte fortement la circulation atmosphérique et océanique (I.1.3.) dans la zone intertropicale.

À l'échelle saisonnière, le battement latitudinal du zénith solaire entraîne un déplacement de l'ITCZ qui se trouve au nord lors de l'été boréal, et au sud durant l'été australe (Figure I.3.). L'oscillation de l'ITCZ à l'échelle saisonnière est accompagnée par un déplacement des alizés, et une modification de l'intensité et de la position des centres d'action atmosphérique (anticyclone et dépression) (Figure I.3.). Les variations de la position de l'ITCZ constituent le principal mode de variabilité à l'échelle saisonnière dans les basses latitudes, et entraînent localement des modifications des régimes de vents, affectant la productivité primaire (Figure I.3., I.1.3.).

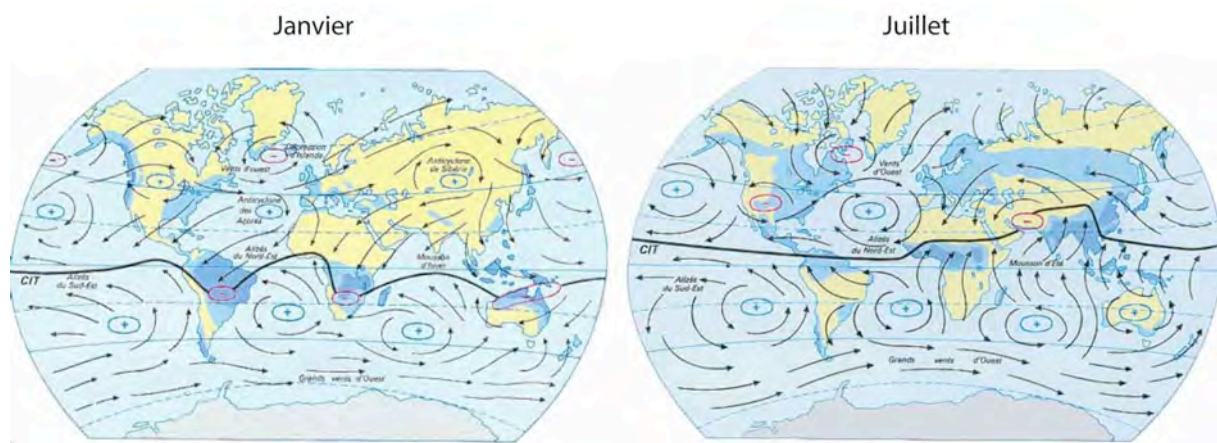


Figure I.3. : Circulation atmosphérique générale à la surface du globe pour les mois de janvier et de juillet. Les zones dépressionnaires sont indiquées par un (-), les zones anticycloniques par un (+). La couleur bleue sur les continents indique l'intensité relative des précipitations, le trait plein localisant la position de l'ITCZ. D'après le site Internet du Ministère de l'éducation nationale <http://www.educnet.education.fr>.

Les systèmes de moussons se développent dans les basses latitudes et sont liés aux différences de comportement énergétique entre les océans et les continents. La chaleur massique est plus élevée pour l'eau que pour les roches et les sols. De plus, l'advection et la diffusion océanique démultiplient le volume susceptible d'échanger de l'énergie avec l'atmosphère. Ces deux mécanismes confèrent une forte inertie thermique aux masses océaniques, comparativement aux continents. Durant les maximums d'insolation, les continents se réchauffent rapidement par rapport aux océans. Ces différences de températures

entraînent une différence de pression et donc des vents, depuis les océans vers le continent (Figure I.3.). L'apport de vapeurs d'eau d'origine océanique sur les masses continentales surchauffées favorise la convection qui est accompagnée de précipitations intenses (Figure I.3). En hiver, les continents refroidissent plus rapidement que les océans qui disposent d'une forte inertie thermique, les vents s'inversent, assèchent les continents et favorisent les précipitations en mer. Les pluies de moussons coïncident dans le temps et dans l'espace avec le positionnement de l'ITCZ (Figure I.3). Ce type de climat affecte principalement l'Inde et, plus généralement, l'Asie, mais aussi l'Afrique, l'Océanie, et les Amériques.

Dans les basses latitudes du Pacifique, une cellule de convection s'établit entre l'est et l'ouest (Figure I.4.). Les courants froids Humboldt au Sud-Est, et de Californie au Nord-Est (I.1.3., Figure I.5) refroidissent la partie orientale de l'océan Pacifique. Il en résulte un fort gradient de température et donc de pression entre l'Est et l'Ouest de ce vaste océan, ce qui entraîne une circulation atmosphérique similaire à la cellule de Hadley mais dans le plan longitudinal, appelée cellule de Walker [Daniel et al., 2000] (Figure I.4.).

Les alizés repoussent les eaux de surface plus chaudes vers l'Ouest, ce qui participe au maintien de la circulation de Walker. La convection est intense à l'Ouest, au niveau de la Papouasie-Nouvelle-Guinée et de la *Western Pacific Warm Pool* (vaste zone dans le Pacifique Ouest équatorial où les températures de surfaces moyennes dépassent 28°C), et entraîne des précipitations soutenues et un approfondissement de la thermocline, tandis qu'à l'Est, on note une forte subsidence (Figure I.4.). À l'Est, les eaux de subsurface froides et riches en nutriments remontent en surface (Figure I.4.) ce qui favorise la productivité primaire (I.1.3.). Le déplacement des eaux de surface vers l'ouest sous l'influence des alizés entraîne la formation de contre-courants, en surface et en subsurface, qui vont influencer les OMZ du Pacifique Nord-Est par l'apport d'eaux plus ou moins oxygénée (I.1.3.).

À l'échelle interannuelle, des variations quasi cycliques de l'intensité de la circulation de Walker provoquent des modifications importantes du climat local aux basses latitudes. Ces oscillations sont désignées par le terme ENSO, ou *El Niño Southern Oscillation*. Lors des phases *El Niño*, les alizés sont faibles, ce qui entraîne une migration longitudinale de la cellule de convection depuis l'ouest du Pacifique vers le Pacifique central. On assiste alors à des déficits pluviométriques en Asie du Sud-Est, et à des excédents en Amérique centrale (Figure I.4.). Les eaux chaudes qui envahissent l'est du Pacifique ont également une influence sur l'écosystème océanique et entraînent une diminution des stocks de pêche en Amérique du Sud. À l'inverse, les phases *La Niña* correspondent à une intensification de la circulation de Walker, entraînant des excédents pluviométriques sur le Sud-Est asiatique et des déficits en

Amérique Centrale. La variabilité ENSO ne sera pas traitée dans le corps de cette thèse, mais est évoquée en annexe dans différents articles auxquelles j'ai participé [Leduc *et al.*, 2009a; Tachikawa *et al.*, 2011].

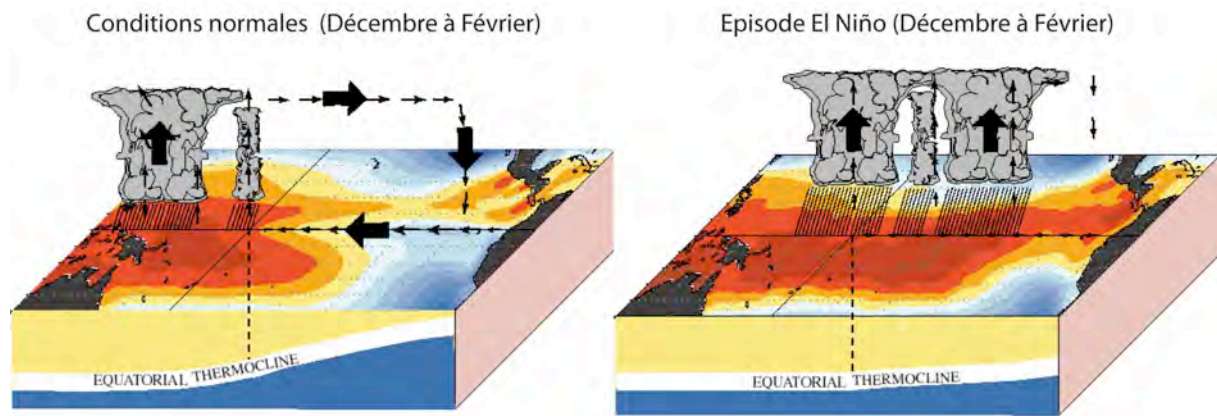


Figure I.4. : Cellule de Walker dans le Pacifique tropical. Les conditions normales de décembre à février sont représentées sur le graphique de gauche. La convection est marquée à l'Ouest, tandis que la profondeur de la thermocline est faible à l'Est. L'illustration de droite représente les conditions dans le Pacifique tropical lors d'une année El Niño. Les eaux chaudes et la convection atmosphérique migrent vers l'est du Pacifique, engendrant un réchauffement des eaux de surface à l'Est, et un approfondissement de la thermocline. D'après [Cane, 2005].

I.1.3. Circulation océanique

La circulation océanique est la conséquence de différents paramètres comme les vents (I.1.2, Figures I.2. et I.3.), les gradients de densité de l'eau de mer (liés aux gradients de température et de salinité), la force de Coriolis ou les forces gravitationnelles de la lune et du soleil. La circulation océanique peut être subdivisée en deux composantes majeures : la circulation de surface et la circulation profonde.

La circulation océanique de surface (Figure I.5.) est principalement piloté par l'action mécanique du vent (I.1.2., Figures I.2. et I.3.), par les gradients de densité des masses d'eau et la configuration des continents. Elle contribue aux transferts d'énergie depuis les basses, vers les hautes latitudes [Trenberth *et al.*, 2001; Fasullo *et Trenberth*, 2008]. Dans l'hémisphère Nord, les courants océaniques de surface se déplacent autour des zones de haute pression subtropicale dans le sens horaire, en relation avec les forces de friction liées aux vents dominants (alizés aux basses latitudes et vents d'Ouest aux moyennes latitudes, I.1.2.). Ces cellules se développent dans tous les océans sous la forme de gyres océaniques (Figure

I.5.). La branche occidentale transporte des eaux chaudes d'origine tropicale depuis les basses latitudes vers les hautes latitudes (*Gulf Stream* dans l'Atlantique Nord, *Kuroshio* dans le Pacifique Nord), tandis que les branches orientales transportent des eaux plus froides, vers les basses latitudes (*Canarie* et *Benguela current* dans l'Atlantique et *California* et *Humboldt current* dans le Pacifique, Figure I.5.) [Tomczak et Godfrey, 2003]. Les eaux de surface sont généralement bien oxygénées, car en contact direct avec l'atmosphère (Figure I.6.).

Courants de surface

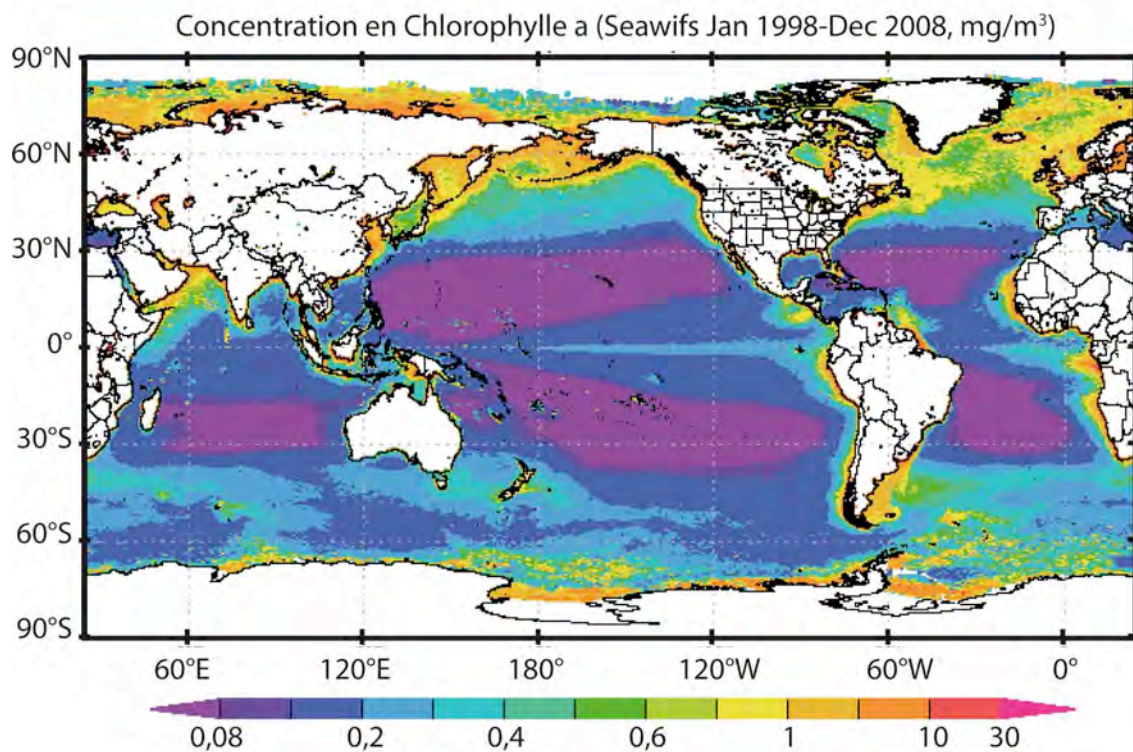
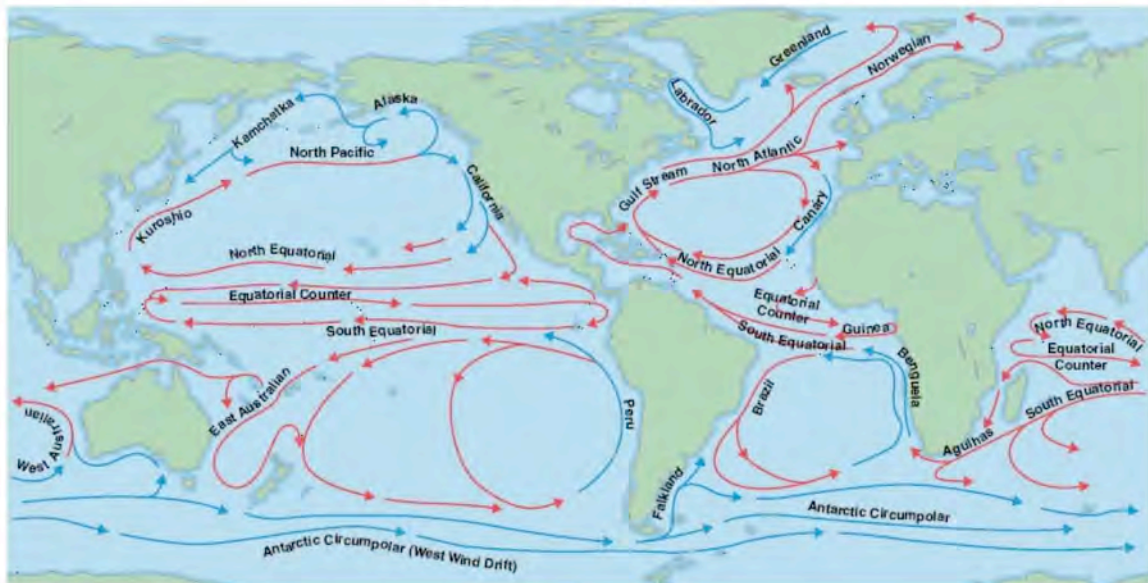


Figure I.5. : Circulation océanique de surface et concentration en chlorophylle a [Acker et Leptoukh, 2007]. Les flèches bleus (rouges) indiquent les courants froids (chauds). Les similitudes entre courants océaniques de surface et circulation atmosphérique générale (figure I.3.) illustrent le couplage étroit entre ces deux paramètres. D'après le site Internet du Cooperative Institute for Meteorological Satellite Studies de l'université du Wisconsin-Madison (<http://cimss.ssec.wisc.edu/sage/index.html>).

Les zones d'upwellings jouent un rôle très important sur la productivité biologique car elles constituent des sources de nutriments essentielles au développement des organismes marins (Figure I.5.). La productivité primaire étant l'un des facteurs prépondérants dans l'établissement des OMZ, l'étude des zones d'upwelling est indispensable à une bonne compréhension de leur dynamique. Le terme d'upwelling qualifie la remontée d'eau profonde, froide et généralement riche en nutriments, vers la surface. Il existe différents types d'upwellings : les upwellings côtiers ont lieu lorsque les vents soufflent plus ou moins parallèlement à la ligne de côte. La force de Coriolis dévie les masses d'eau vers la droite (gauche) par rapport au vent dans l'hémisphère Nord (Sud). Les masses d'eaux chaudes superficielles sont repoussées vers le large, et remplacées par des eaux d'origine plus profonde, froides et chargées en nutriments [Daniel et al., 2000]. On retrouve ces zones d'upwelling intense le long des marges continentales, en relation avec les vents dominants (Figures I.5. et I.3.). Au niveau de la convergence des alizés à l'équateur, les masses d'eaux superficielles sont repoussées vers les pôles par la force de Coriolis, entraînant la remontée d'eaux profondes, riches en nutriments qui favorisent la productivité primaire (Figures I.5. et I.3.). La circulation de Walker et le régime de vents associé (I.1.) favorisent l'accumulation d'eaux chaudes en surface dans le Pacifique Ouest, approfondissant la thermocline, tandis que la profondeur de la thermocline est plus faible à l'Est et renforce les upwellings (Figure I.5.).

Les OMZ se développent dans les zones où le renouvellement des masses d'eau est lent. En profondeur, la circulation des masses d'eau répond surtout aux variations de densité liées à la température et à la salinité des masses d'eaux, acquises en surface, d'où son nom de circulation thermohaline. Au niveau de l'Atlantique tropicale, les eaux de surface chaudes et peu salées se déplacent vers le Nord, avant de se diriger vers l'Est aux moyennes latitudes sous l'influence des vents d'Ouest (Figure I.3.). Ce mouvement des eaux de surface correspond au courant de bord ouest du gyre subtropical Nord Atlantique (Figure I.5.). Le bilan hydrique (précipitation-évaporation) déficitaire aux moyennes latitudes fait augmenter la salinité tandis que la température décroît. Ces deux mécanismes augmentent la densité des eaux de surface. Une partie de ces eaux quittent le gyre Nord Atlantique, continuent leur route dans l'Atlantique Nord, voient leur température décroître jusqu'à atteindre une densité plus élevée que les masses d'eau sous jacentes, à tel point que ces eaux plongent en profondeur (Figure I.6.) [Tomczak et Godfrey, 2003].

Le mouvement des masses d'eaux océaniques peut être tracé par des paramètres conservatifs, dont la valeur ne change que par mélange des différentes masses d'eaux. C'est le cas de la salinité pour les masses d'eau intermédiaires et profondes. Inversement, la concentration en oxygène dissous évolue au gré des mélanges entre les masses d'eau, mais également par la dégradation de la matière organique produite en surface.

Les masses d'eaux froides et salées plongent dans l'Atlantique Nord entre 1000 et 4000 m et forment les *North Atlantic Deep Water* (NADW) qui s'écoulent vers le Sud et se mélangent dans le *Antarctic Circumpolaire Current* (ACC). Une partie des NADW remonte vers la surface autour de 60° de latitude Sud (Figure I.6.). Dans le même temps, des eaux encore plus denses sont formées autour de l'Antarctique et constituent les *AntArctic Bottom Water* (AABW) qui tapissent le fond des océans Atlantique, Pacifique et Indien. Le ACC, qui fait le tour du continent Antarctique, contribue à homogénéiser les eaux des océans Atlantique, Pacifique et Indien dans leur partie Sud [Tomczak et Godfrey, 2003] (Figure I.6.).

Au nord du front polaire Antarctique (55°S), une partie des eaux de surface Antarctique, relativement peu salées (≈ 34.2 p.s.u.), plongent en se déplaçant vers le nord pour former les *AntArctic Intermediate Water* (AAIW), visibles aux profondeurs intermédiaires (500-1000 m) dans les océans Atlantique, Pacifique (Figure I.6.) et Indien [Tomczak et Godfrey, 2003]. Cette masse d'eau est bien oxygénée, ventile les profondeurs intermédiaires dans les basses latitudes du Pacifique Sud (Figure I.6. et I.7) et constitue une source de nutriments dans l'océan global [Sarmiento et al., 2004]. Les AABW qui occupent le fond du Pacifique se déplacent vers le Nord tout en se réchauffant légèrement par le bas, au contact des fonds océaniques [Joyce et al., 1986], et par le haut par diffusion. La diffusion verticale affecte également la salinité, et l'ensemble de ces processus entraîne la diminution de la densité et la remontée de ces masses d'eau dans le Pacifique pour former les *Pacific Deep Water* (PDW) [Tomczak et Godfrey, 2003; Lynne D. Talley et al., 2011] (Figure I.6.). Les PDW sont advectées vers la surface au niveau de l'upwelling équatorial, et du front polaire Antarctique (Figure I.6.).

Contrairement à l'Atlantique nord, il n'y a pas de formation d'eaux profondes dans le nord du Pacifique. Les *North Pacific Intermediate Water* (NPIW) qui sont formées en mer d'*Okhotsk* par la formation de glace [Shcherbina et al., 2003] de mer plongent jusqu'à 1000 m de profondeur dans le Pacifique Nord, et alimentent les profondeurs intermédiaires (400 m à 1000 m environ, Figure I.6.) en oxygène. Un brassage vertical intense lié aux marées a lieu au niveau de la zone d'échange entre la Mer d'*Okhotsk* et le Pacifique Nord, et le long de

l'archipel des *Kouriles*, ce qui étend l'influence des NPIW jusqu'à près de 2000 m de profondeur en terme de ventilation [*L. D. Talley et al.*, 2003]. De plus, ce brassage vertical contribue au transfert de nutriments depuis les PDW vers les NPIW dans cette zone [*Sarmiento et al.*, 2004]. Du fait de la lenteur de la production de ces eaux (2,5 Sverdrups, à comparer aux 10 à 20 Sverdrups pour les NADW [*L. D. Talley et al.*, 2003]), la consommation de l'oxygène dissous par la reminéralisation le long de la marge Nord Pacifique surpasse les apports en oxygène par les NPIW. Cela entraîne la diminution de la concentration en oxygène des NPIW depuis sa source jusqu'à environ 20°N où les NPIW se mélangent avec les eaux de subsurface tropicales [*Bostock et al.*, 2010] (Figure I.6., voir détail section I.2.).

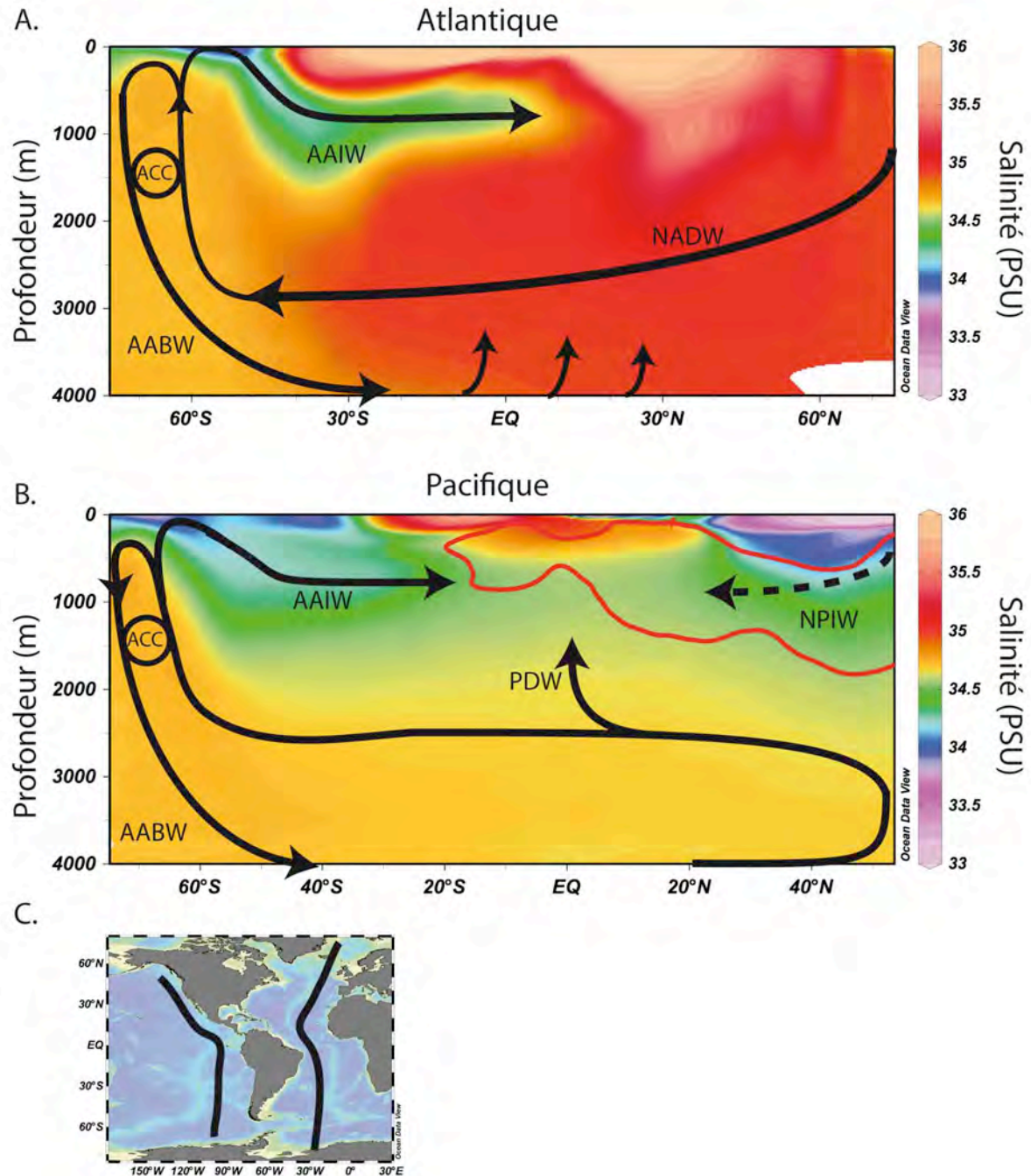


Figure I.6. : Distribution latitudinale de la salinité selon deux transects dans l'Atlantique (A.) et le Pacifique (B.). Les principales masses d'eaux sont indiquées (NADW pour eaux profondes de l'Atlantique Nord, AABW pour eaux de fond Antarctique, AAIW pour eaux intermédiaires Antarctique, PDW pour eaux profondes Pacifique, NPIW pour eaux intermédiaires du Pacifique Nord, et ACC pour les eaux du courant circumpolaire Antarctique). La ligne rouge sur le profil de salinité du Pacifique correspond à la concentration en oxygène 1 ml/l (voir Figure 1.7). Les positions des transects sont indiquées figure (C.). Données World Ocean Atlas 2005.

I.2. Zone d'étude: le Pacifique Est équatorial

Le Pacifique Nord-Est équatorial abrite l'OMZ la plus étendue des océans modernes (Figure I.1.). Entre la frontière Sud-Est du gyre Nord Pacifique et le système de courants équatoriaux (Figure I.5.), le renouvellement des masses d'eau est lent (I.1.3.). La productivité primaire est élevée le long des côtes et au niveau de l'équateur, du fait des upwellings côtiers et de l'upwelling équatorial (Figure I.7., I.1.3.). La reminéralisation de la matière organique produite en surface consomme l'oxygène dissous tout au long de la chute des particules organiques dans la colonne d'eau et contribue à diminuer la concentration en oxygène (Figure I.7.). Afin de pouvoir évaluer la variabilité latitudinale de l'oxygénation et de la productivité, nous avons sélectionné deux carottes (MD02-2508 et MD02-2524), provenant de la frontière nord et du cœur de l'OMZ du Pacifique Nord-Est (Figure I.7.).

I.2.1. Circulation océanique

L'hydrologie de surface et subsurface de la zone étudiée est sous l'influence directe des deux grands systèmes de courants du Pacifique Nord en relation avec la circulation atmosphérique générale : le gyre océanique au nord, et le système de courants équatoriaux au sud [Hickey, 1998] (I.1.3, Figure I.5).

La carotte MD02-2508 a été prélevée au large de la pointe de Basse Californie correspondant à la limite sud de l'extension du *California Current* (CC, Figures I.5. et I.7.). Le CC transporte en surface (0-400 m) des eaux froides, peu salées (33 p.s.u.), et bien ventilées ($O_2 > 4 \text{ ml/l}$), depuis les hautes latitudes du Pacifique Nord jusqu'à environ 20°N , avant de diverger vers l'Ouest [Durazo, 2009] (Figure I.7.). Le CC correspond donc à la limite est du gyre Nord Pacifique. Les NPIW formées aux hautes latitudes du Pacifique Nord occupent la partie inférieure de la colonne d'eau du Pacifique Nord ($\approx 500\text{-}1000 \text{ m}$), et présentent une salinité plus élevée (34,2 p.s.u.) que les eaux du CC (Figure I.7.). Le refroidissement intense et la formation de glace dans les mers d'Okhotsk et de Béring contribuent à la formation des NPIW [L. D. Talley, 1991; K. Takahashi, 1998; Shcherbina et al., 2003]. La forte productivité le long de la côte Nord Est Pacifique entraîne une diminution de la concentration en oxygène de cette masse d'eau pour former l'OMZ de l'*Eastern SubTropical North Pacific* (ESTNP, Figure I.7.) [Paulmier et Ruiz-Pino, 2009]. La carotte MD02-2508 a donc été prélevée dans une zone baignée par les NPIW, en limite sud de l'ESTNP et en limite nord de l'ETNP (voir le paragraphe suivant).

Au sud de 20°N , les eaux intermédiaires (100-1000 m) présentent des salinités plus élevées (34,5 à 35 p.s.u., Figure I.7.). Cette masse d'eau, désignée par le terme d'*Equatorial*

Subsurface Water [Durazo et Baumgartner, 2002] ou *Equatorial Pacific Intermediate Water* [Bostock et al., 2010] (ESsW ou EqPIW), est issue du mélange avec les PDW, qui remontent vers la surface à la faveur de l'upwelling équatorial, et de masses d'eaux intermédiaires formées aux hautes latitudes de l'hémisphère Sud (Figure I.7., I.1.3, voir aussi le paragraphe suivant) [Bostock et al., 2010]. En subsurface, le système complexe de courants équatoriaux régit les apports en oxygène. L'*Equatorial Under Current* (EUC) transporte les eaux de subsurface relativement bien ventilées d'ouest en est, entre 50 et 300 m de profondeur (Figure I.7.). Les *North and South Equatorial CounterCurrent* (N/SECC) ventilent le Pacifique Est dans la même tranche de profondeur que l'EUC entre 3°N et 8°N et entre 7°S et 10°S [Tomczak et Godfrey, 2003]. Les contre-courants de subsurface Nord et Sud (*North/South Subsurface CounterCurrent*, N/SSCC) alimentent en oxygène les profondeurs intermédiaires du Pacifique Est équatorial (entre 2°S et 5°S et entre 2°N et 5°N, entre 300 m et 700 m de profondeur) [Tomczak et Godfrey, 2003; Stramma et al., 2010a]. Dans le même temps, les *North/South Equatorial CounterCurrent* (NEC et SEC) transportent les eaux appauvries en oxygène vers l'ouest [Tomczak et Godfrey, 2003; Stramma et al., 2010a] depuis la surface, jusqu'aux profondeurs intermédiaires (1000 m) [Tomczak et Godfrey, 2003]. La forte productivité combinée avec de faibles apports en oxygène provoque une anoxie ($2\text{ml/l} < \text{O}_2 < 0\text{ml/l}$) dans la colonne d'eau dans les EqPIW pour former les OMZ de l'*Eastern Tropical North Pacific* (ETNP) entre environ 25°N et 8°N, et de l'*Eastern South Pacific* (ESP) au sud, entre environ 25°S et 5°S [Paulmier et Ruiz-Pino, 2009] (Figure I.7.). La carotte MD02-2524 a été prélevée au coeur de l'OMZ dans l'ETNP.

Enfin, les profondeurs intermédiaires du Pacifique Sud (500 m-1000 m) sont occupées par les AAIW combinés aux *SubAntarctic Mode Water* ou *South Pacific Mode Water* (SAMW/SPMW, Figure I.7.), et sont les précurseurs des EqPIW [Bostock et al., 2010]. Le bilan précipitation/évaporation déficitaire contribue à augmenter la salinité dans le Pacifique sud (Figure I.7.). Une partie de ces eaux est advectée au niveau de l'équateur par le *New Guinea Coastal UnderCurrent* (NGCUC) et se trouve reprise et transportée vers l'est dans le système de courants équatoriaux, en particulier l'EUC [Tomczak et Godfrey, 2003] (Figure I.7.).

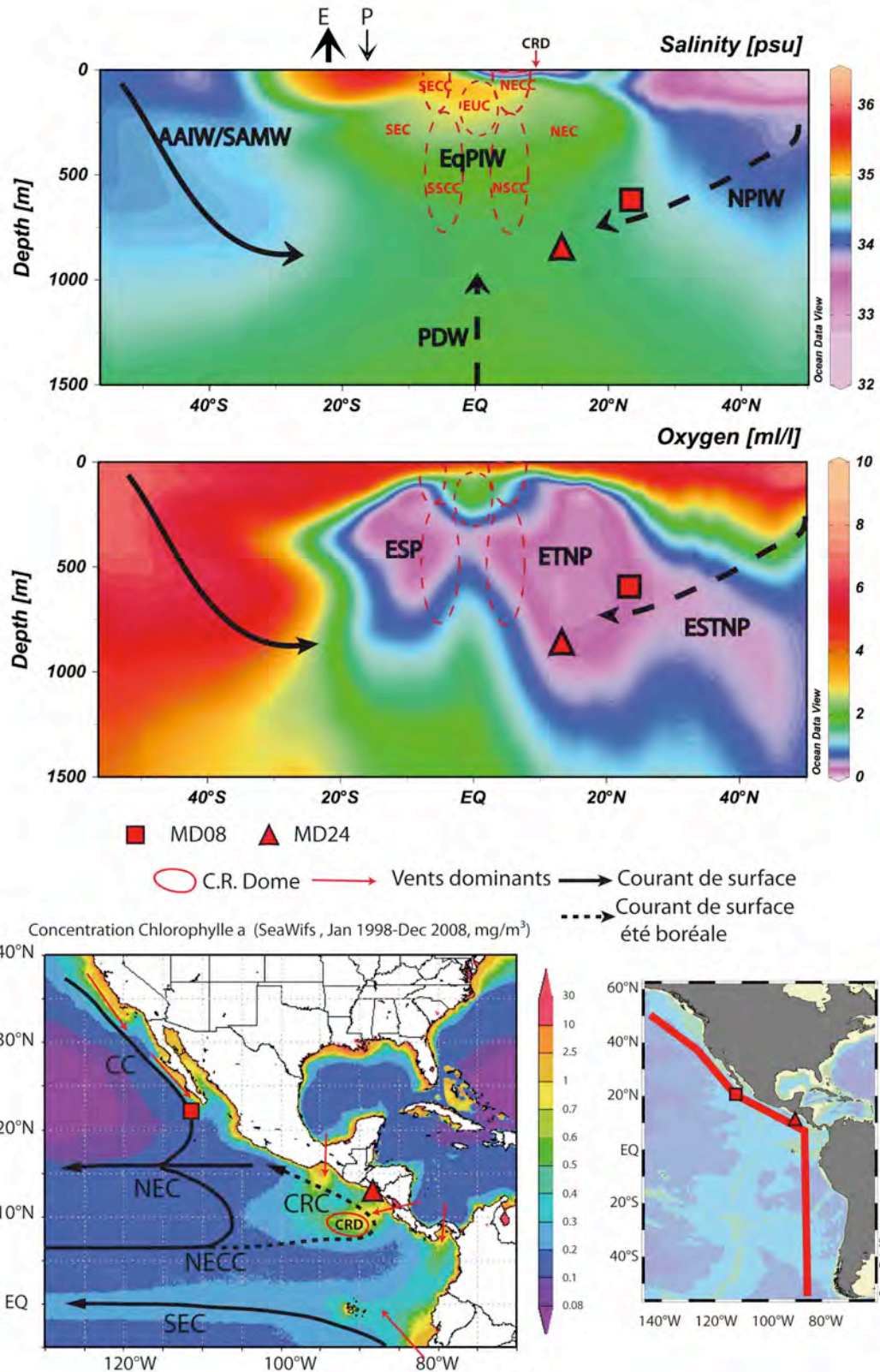


Figure I.7. : Transect de salinité le long de la marge Pacifique, principales masses d'eau, et positions approximatives des courants dans la colonne d'eau (lignes discontinues rouges) d'après [Tomczak et Godfrey, 2003]. Transect de concentration en oxygène et position des OMZ dans le Pacifique Est (World Ocean Atlas 05). Les positions des carottes étudiées MD02-2508, et MD02-2524 sont indiquées. Concentration moyenne en chlorophylle-a dans

les eaux de surface du Pacifique Est Equatorial [Acker et Leptoukh, 2007], courants de surface (flèches noires) et vents dominants (flèches rouges).

I.2.2. Productivité

La productivité primaire océanique est liée à la géométrie de la thermocline. La productivité primaire est élevée lorsque la thermocline est proche de la surface, permettant l'apport de nutriments dans la zone photique. La productivité primaire peut être tracée depuis l'espace par image satellitaire en mesurant la concentration en Chlorophylle-a des eaux de surface (Figures I.5. et I.7.). Différents mécanismes sont à l'origine de la forte productivité dans le Pacifique Est équatorial.

Les bordures Est des océans sont occupées par les branches froides des gyres océaniques (Figure I.5., I.1.3.), en relation avec la circulation atmosphérique (Figures I.2. et I.3., I.1.2). Les vents dominants qui soufflent vers l'équateur parallèlement à la ligne de côte, additionnés de la force de Coriolis, provoquent le déplacement des eaux de surface vers le large et le centre de la gyre par transport d'Ekman, favorisant la remontée d'eaux profondes riches en nutriments (Figure I.7.). Au niveau de la carotte MD02-2508, les upwellings sont intenses durant l'hiver et le printemps lorsque les vents dominants soufflent vers le sud [*van Geen et Husby, 1996; Thomas et al., 2001; Zaytsev et al., 2003; Pennington et al., 2006*].

A proximité de l'isthme de Panama, les images satellitaires montrent trois zones où les concentrations en chlorophylle-a des eaux de surface sont élevées : les golfes de Tehuantepec, Papagayo et de Panama (Figure I.7.). Ces zones sont situées face à des ruptures majeures dans la chaîne montagneuse qui barre l'isthme de Panama du nord au sud [*Pennington et al., 2006*]. Durant l'hiver boréal, il arrive que des masses d'airs polaires anticycloniques traversent les grandes plaines Nord américaines et pénètrent profondément dans le golfe du Mexique. Il en résulte un fort gradient de pression entre le golfe du Mexique et le Pacifique qui provoquent des vents intenses, canalisés dans les zones de basse altitude qui traversent l'isthme de Panama, induisant la formation de plusieurs cellules d'upwellings dans le Pacifique Est équatorial [*Pennington et al., 2006*] (Figure I.7.). La carotte MD02-2524 a été prélevée dans la zone d'upwelling du golfe de Papagayo.

Au niveau de l'équateur, une forte anomalie thermique négative est associée à des valeurs élevées de concentration en chlorophylle-a le long de la côte, ce qui constitue la signature caractéristique d'un upwelling. Cet upwelling est la résultante des vents dominants au niveau de la côte péruvienne (Figures I.3. et I.7.).

Durant l'été, le *North Equatorial CounterCurrent* (NECC, Figure I.7.), s'étend vers l'est jusqu'à atteindre la côte du Costa Rica, et diverge vers le nord pour former le *Costa Rica coastal Current* (CRC, Figure I.7.). L'upwelling du golfe de Papagayo se déplace vers le large, est repris par le mouvement cyclonique des masses d'eaux superficielles et entraîne la formation du *Costa Rica Dome* (CRD, Figure I.7.). La profondeur de la thermocline diminue au niveau du CRD et favorise la productivité biologique durant l'été boréal [Fiedler, 2002].

Dans la zone équatoriale, les masses d'eau sont déviées vers la droite au nord de l'équateur, et donc vers le Nord par rapport aux alizés (I.1.2), tandis que les eaux de surface sont déviées vers la gauche, ou vers le Sud dans l'Hémisphère Sud. La divergence des eaux de surface entraîne la formation d'un upwelling et d'une anomalie thermique négative (*Equatorial Cold Tongue*) au niveau de l'équateur et entraîne une forte productivité dans le Pacifique Est équatorial (Figure I.7.) [Pennington et al., 2006]. Cette anomalie dans la topographie de la thermocline est favorisée par la circulation de Walker (I.1.2.).

I.3. Variabilités climatiques et comportement des OMZ aux échelles glaciaires/interglaciaires et millénaires

Le climat terrestre a évolué au cours des temps géologiques sous l'influence de multiples forçages internes ou externes au système terrestre qui impactent le climat à différentes échelles de temps. Le forçage externe principal qui régule la variabilité climatique à l'échelle des temps géologiques est liée aux variations de l'énergie solaire incidente et à sa répartition latitudinale et saisonnière, qui est régulée par des paramètres orbitaux [Berger et Loutre, 1991].

Cependant, le caractère asymétrique et non proportionnel de la réponse du volume des glaces [Lisiecki et Raymo, 2005] (forme en dents-de-scie), comparé aux changements d'insolation, traduit un fonctionnement complexe et l'existence de rétroactions au sein du système climatique. Parmi ces rétroactions internes, on peut par exemple citer les variations de concentration atmosphérique en gaz à effet de serre, ou l'effet des changements de surface englacée sur l'albédo de la planète. Ces deux paramètres sont liés de manière intrinsèque au couple océan-atmosphère.

1.3.1. Variabilité des OMZ à l'échelle des cycles glaciaires/interglaciaires

La combinaison des différents paramètres orbitaux avec des rétroactions internes au système climatique sont responsables des variations climatiques à l'échelle glaciaire/interglaciaire. Les variations de l'insolation aux moyennes et basses latitudes sont principalement contrôlées par la précession des équinoxes.

Les climats de mousson (cf. 1.2) sont liés aux variations saisonnières de l'intensité du rayonnement solaire (Figure I.3., I.1.2.). On peut donc supposer qu'il existe un lien entre les variations de l'intensité du rayonnement solaire à l'échelle de la précession (soit une cyclicité de l'ordre de 22000 ans [Berger et Loutre, 1991]) et le climat des basses latitudes. La relation entre précession et climat aux basses latitudes a été mise en évidence par une multitude d'études sur des archives climatiques variées tel que les spéléothèmes [Y. Wang et al., 2008] ou les carottes sédimentaires marines [Schulte et al., 1999; Pailler et al., 2002; Ziegler et al., 2010; Caley et al., 2011; Tachikawa et al., 2011] (voir en annexe). Des modifications des climats de mousson sont susceptibles d'impacter les conditions hydrologiques en milieu continental, le régime des vents ainsi que la productivité marine, la circulation océanique, et donc les OMZ.

Différentes études ont montré que la productivité primaire en mer d'Arabie et dans l'océan Indien était régulée par l'intensité des vents de mousson, par le biais des upwellings côtiers [Schulte et al., 1999; Schulte et Muller, 2001; Pailler et Bard, 2002; Pailler et al., 2002; Clemens et Prell, 2003]. L'étude de la Carotte MD90-0963 indique que l'intensité de la productivité (basée sur l'abondance de *Florisphaera Profunda*, ou sur les assemblages de foraminifères) du nord de l'océan Indien a varié avec une cyclicité de 23000 ans [Beaufort et al., 1997; Cayre et al., 1999] (Figure I.8.), en lien avec des modifications de la mousson, et a régulé l'oxygénation des sédiments marins [Pailler et al., 2002]. Le lien entre la précession, la mousson et la productivité est confirmé par une étude plus récente portant sur l'analyse de la carotte MD04-2861 prélevée en Mer d'Oman [Caley et al., 2011]. Pourtant, les enregistrements suffisamment longs pour évaluer la variabilité orbitale, obtenus à l'intérieur de l'OMZ de la mer d'Arabie (par exemple la carotte 88-93KL, Figure I.8.), ne varient pas de manière significative à l'échelle de la précession, mais montrent des variations millénaires de forte amplitude [Schulz et al., 1998]. Les modifications de l'intensité de l'OMZ de la mer d'Arabie ne sont peut être pas liées au forçage de l'insolation sur la productivité, mais

pourraient être influencées par des rétroactions internes au système climatique, notamment à l'échelle millénaire (I.3.2.).

Le *stack* du $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères benthiques traduit les variations du volume des glaces continentales et montre des oscillations au cours du dernier cycle glaciaire [Lisiecki et Raymo, 2005] (Figure I.8.). Dans l'OMZ du Pacifique Nord-Est, deux études portant sur la composition chimique de la carotte NH15P (Figure I.8) couvrent une période suffisante pour évaluer la variabilité à l'échelle glaciaire/interglaciaire, et à l'échelle orbitale. La première indique une augmentation de la concentration en TOC (*Total Organic Carbon*) et donc de la productivité primaire lors des intervalles chauds du dernier cycle glaciaire/interglaciaire [Ganeshram et Pedersen, 1998], tandis que la seconde suggère l'intensification de l'OMZ lors de ces mêmes événements chauds, en se basant sur le rapport élémentaire U/Al [Nameroff et al., 2004] (Figure I.8).

Le $\delta^{15}\text{N}$ de la matière organique marine dépend de l'utilisation relative des nitrates dans les eaux de surface. Plus les nitrates sont consommés, plus le $\delta^{15}\text{N}$ de la matière organique produite augmente. Dans les OMZ, la dénitrification (conversion des nitrates en N_2O et N_2 en milieu anoxique) affecte préférentiellement le ^{14}N , ce qui tend à faire augmenter le $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates résiduels. Les organismes vivants qui se développent à partir de ces nitrates vont en acquérir la signature isotopique. Le $\delta^{15}\text{N}$ des sédiments varie donc avec l'intensité de la productivité primaire, de la dénitrification, et donc de l'OMZ. Des phénomènes d'advection de nitrates avec une signature spécifique peuvent venir compliquer le signal local [Voss et al., 2001; Pichevin et al., 2010]. Le $\delta^{15}\text{N}$ augmente lors des périodes chaudes dans la carotte NH15P, ce qui est cohérent avec une augmentation de la productivité, de la dénitrification, et avec l'intensification de l'OMZ [Ganeshram et al., 2000] (Figure I.8).

Bien que l'insolation aux basses latitudes soit principalement régulée par la précession des équinoxes, qui varie avec une période de 23.000 ans, la composante précession ne semble pas particulièrement forte dans ces enregistrements (Figure I.8). On note plutôt une forte ressemblance entre ces enregistrements et le $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères benthiques, ce qui suggère un lien entre la variabilité de l'OMZ et le volume des glaces continentales. Cependant, la résolution temporelle des enregistrements dans la carotte NH15P ne permet pas d'appréhender avec précision la variabilité à l'échelle des cycles orbitaux.

Il existe donc un certain nombre d'inconnues quant au comportement des OMZ aux échelles orbitales et glaciaires/interglaciaires : en termes de variation d'intensité et/ou d'extension, et en termes de mécanismes qui forcent ces variations. L'étude de la carotte

MD02-2508, qui couvre les 120 derniers milliers d'années, est donc susceptible d'apporter un regard nouveau sur la variabilité de l'OMZ du Pacifique Nord-Est et sur les mécanismes associés, notamment grâce à une résolution temporelle élevée et au grand nombre de paramètres étudiés.

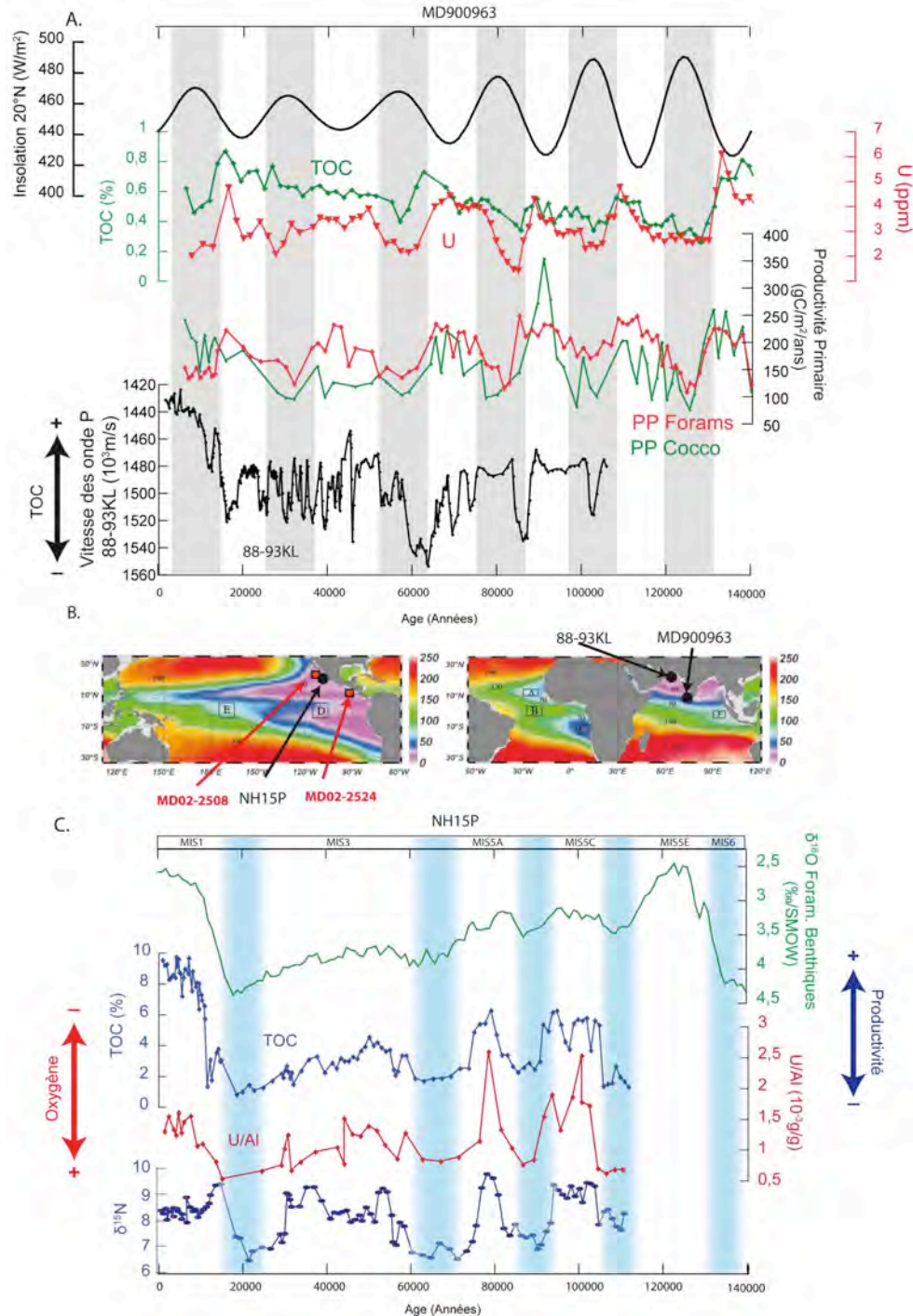


Figure I.8. : A. Insolation d'été à 20°N [Berger et Loutre, 1991], concentration en TOC et en U [Pailler et al., 2002] et productivité primaire [Beaufort et al., 1997; Cayre et al., 1999] (estimée à partir de l'abondance de *Florisphaera Profunda*, ou des assemblages de foraminifères dans la carotte MD90-0963), et vitesse des ondes P dans la carotte 88-93KL (indicateur de la fraction organique) [Schulz et al., 1998]. B. Position des carottes étudiées dans cette thèse (en rouge) et des carottes NH15P [Ganeshram et Pedersen, 1998;

Ganeshram et al., 2000; Nameroff et al., 2004], MD90-0963 [Beaufort et al., 1997; Cayre et al., 1999; Pailler et al., 2002] et 88-93KL. C. Stack du $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères benthiques [Lisiecki et Raymo, 2005] ; concentration en TOC [Ganeshram et Pedersen, 1998], rapport U/Al [Nameroff et al., 2004] et $\delta^{15}\text{N}$ et dans la carotte NH15P [Ganeshram et al., 2000].

1.3.2. Variabilité climatique rapide durant la dernière période glaciaire

L'étude des carottes de glace groenlandaises a permis de mettre en évidence une variabilité de forte amplitude à l'échelle millénaire, superposée aux variations climatiques à l'échelle glaciaire/interglaciaire.

Le $\delta^{18}\text{O}$ des carottes de glaces groenlandaises varie en premier ordre avec les températures locales [Johnsen et al., 2001]. Au cours du dernier cycle glaciaire/interglaciaire, on observe des variations de ce paramètre à l'échelle millénaire, ce qui traduit des changements importants de la température au Groenland, avec une succession d'événements froids (stades), qui s'achèvent de manière abrupte par un réchauffement rapide et de forte amplitude. Les stades sont suivis de périodes chaudes de quelques millénaires (interstades), puis la température décroît graduellement jusqu'au stade suivant (Figure I.9., les positions géographiques des enregistrements évoqués dans cette partie sont indiquées en Figure I.10.) [Dansgaard et al., 1993; Stuiver et Grootes, 2000; Johnsen et al., 2001]. L'ensemble de cette variabilité est appelé événements de *Dansgaard-Oeschger*. Certains des stades sont plus marqués dans les enregistrements de températures de l'Atlantique Nord (indice d'insaturation des alkénones U^{k}_{37} [Brassell et al., 1986; Pailler et Bard, 2002], et $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères planctoniques [Duplessy et al., 1993; Shackleton et al., 2000], Figure I.9.). Ces événements sont associés à des variations de la susceptibilité magnétique des sédiments de l'Atlantique Nord [Thouveny et al., 2000], qui correspondent à la présence d'*Ice Rafted Debris* (IRD, Figure I.9.) et traduisent le relargage massif d'icebergs par les calottes glaciaires [Heinrich, 1988] (événements de Heinrich ou événements H). Le $\delta^{13}\text{C}$ des foraminifères benthiques [Keigwin et Lehman, 1994; Vidal et al., 1997; Shackleton et al., 2000] montre des valeurs faibles lors des événements H, ce qui indique un ralentissement de la formation de NADW (I.1.2.) en lien avec les apports massifs d'eau douce dans l'Atlantique Nord qui perturbe la circulation thermohaline (Figure I.9).

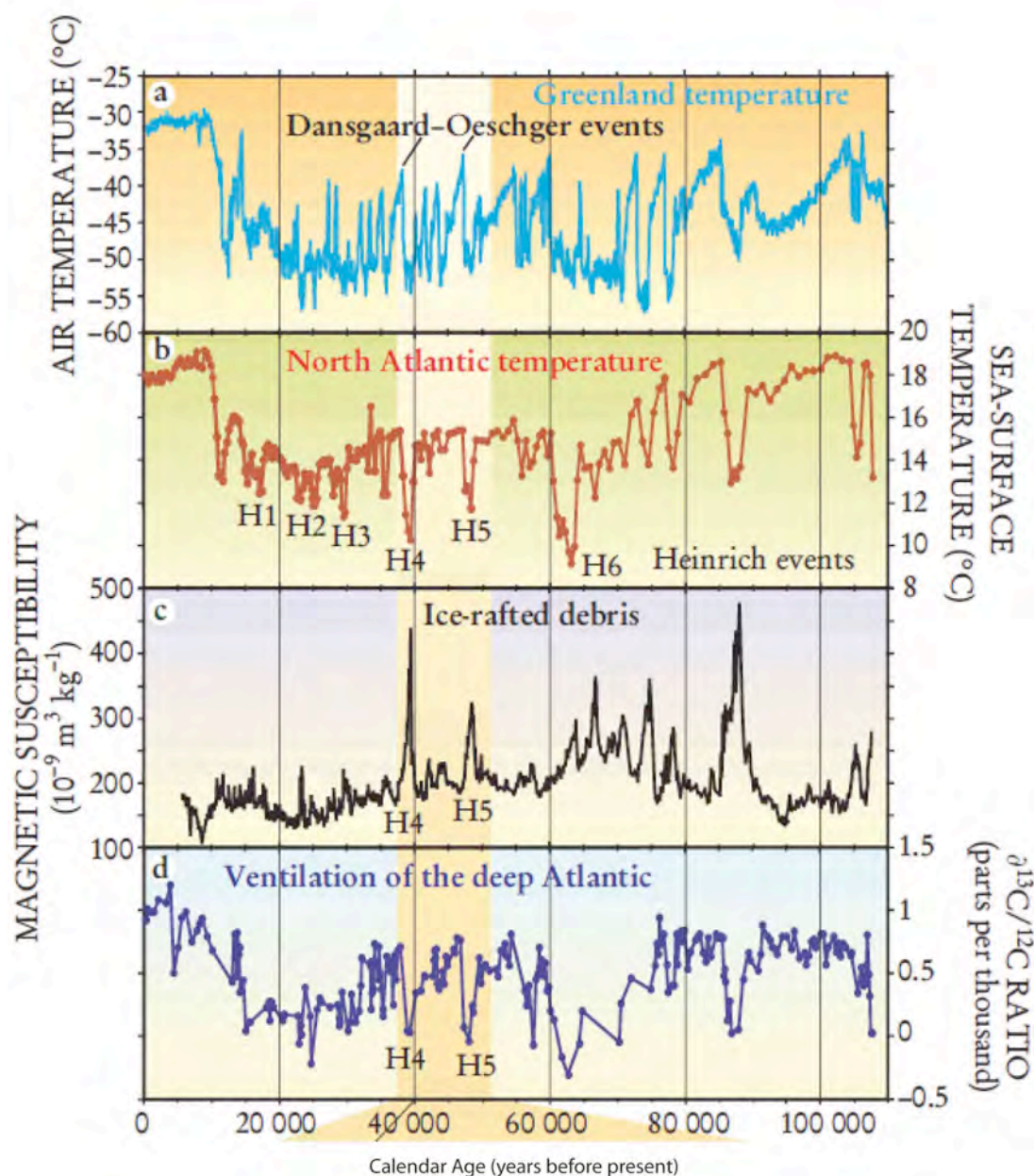


Figure I.9 : $\delta^{18}\text{O}$ de la carotte GISP2 [Stuiver et Grootes, 2000], indicateur de température des eaux de surface Uk'_{37} [Pailler et Bard, 2002], susceptibilité magnétique [Thouveny et al., 2000], $\delta^{13}\text{C}$ des foraminifères dans la carotte MD95-2042 [Shackleton et al., 2000]. D'après [Bard, 2002].

Les moyennes et basses latitudes de l'hémisphère Nord sont affectées par des variations climatiques de type D-O/H [Clement et Peterson, 2008] (Figure I.10.). On retrouve cette variabilité millénaire sur le continent nord américain durant la dernière période glaciaire dans le $\delta^{18}\text{O}$ de spéléothèmes provenant de *Fort Stanton Cave* et de *Cave Of The Bells* [Asmerom et al., 2010; Wagner et al., 2010] ainsi que durant le dernier interglaciaire [Denniston et al., 2007]. Ces variations du $\delta^{18}\text{O}$ traduisent des modifications de la circulation atmosphérique et/ou des températures locales. Les variations des apports terrigènes dans le

bassin de *Cariaco* [Peterson et Haug, 2006] et du $\delta^{18}\text{O}$ d'un spéléothème provenant de *Botuvera cave* dans le Sud-Est du Brésil [X. Wang et al., 2006] sont également liées à la variabilité climatique millénaire DO-H et traduisent des modifications de la circulation atmosphérique. Le climat de l'est de l'Asie, affecté par la mousson, est également soumis à une variabilité de la circulation atmosphérique de type DO-H ($\delta^{18}\text{O}$ des spéléothèmes de *Hulu*, *Dongge* et *Sanbao cave*, [Y. J. Wang et al., 2001; Dykoski et al., 2005; X. Wang et al., 2006; Y. Wang et al., 2008]). Un déplacement vers le sud de l'ITCZ durant les stades [Peterson et Haug, 2006; X. Wang et al., 2006; Leduc et al., 2007; Leduc et al., 2009b], serait responsable de cette variabilité atmosphérique millénaire aux basses latitudes, et affecterait les climats de mousson. L'intensité de la convection au niveau de l'ITCZ pourrait être impliquée dans cette variabilité [Ivanochko et al., 2005].

La variabilité de la mousson affecte également la productivité primaire à l'échelle DO-H en mer d'Arabie [Schulz et al., 1998; Schulte et al., 1999; Schulte et Muller, 2001]. Des modifications de l'intensité, et/ou de la durée des vents de mousson, sont probablement responsables de l'affaiblissement des cellules d'upwellings et de l'OMZ de la mer d'Arabie au cours des derniers 110.000 ans durant les stades [Schulz et al., 1998] (Figures I.8. et I.10.). Dans le même temps, certains auteurs évoquent une augmentation de la ventilation par les AAIW durant les stades et les événements de Heinrich [Schulte et al., 1999; L. Pichevin et al., 2007; Boning et Bard, 2009] tandis qu'une étude de modélisation numérique suggère une diminution de apports en nutriments en subsurface dans les océans Indien et Pacifique, et donc une diminution de la productivité durant les stades [Schmittner et al., 2007].

Les variations de températures à l'échelle millénaire en Antarctique semblent répondre à un timing différent. La mesure de la concentration en méthane dans différentes carottes de glace a permis de construire une échelle d'âge commune entre carottes groenlandaise et antarctique, considérant que le méthane présente une concentration homogène dans l'atmosphère (Figure I.11). Les variations de température en Antarctique et au Groenland ne sont pas synchrones. Alors que les variations de températures au Groenland présentent une forme en dents-de-scie, la variabilité rapide en Antarctique est de forme triangulaire (Figures I.11. et I.12.). Les augmentations brutales de température au début des stades au Groenland coïncident avec le début d'une diminution des températures en Antarctique [Blunier et Brook, 2001] (Figure I.11). Les événements millénaires chauds autour de l'Antarctique sont appelés *Antarctic Warm Events* (AWE). Les modifications de la circulation atmosphérique mais surtout les variations de la circulation thermohaline sont probablement responsables de cette asynchronie [Stocker et Johnsen, 2003; Siddall et al., 2006; Barker et al., 2011].

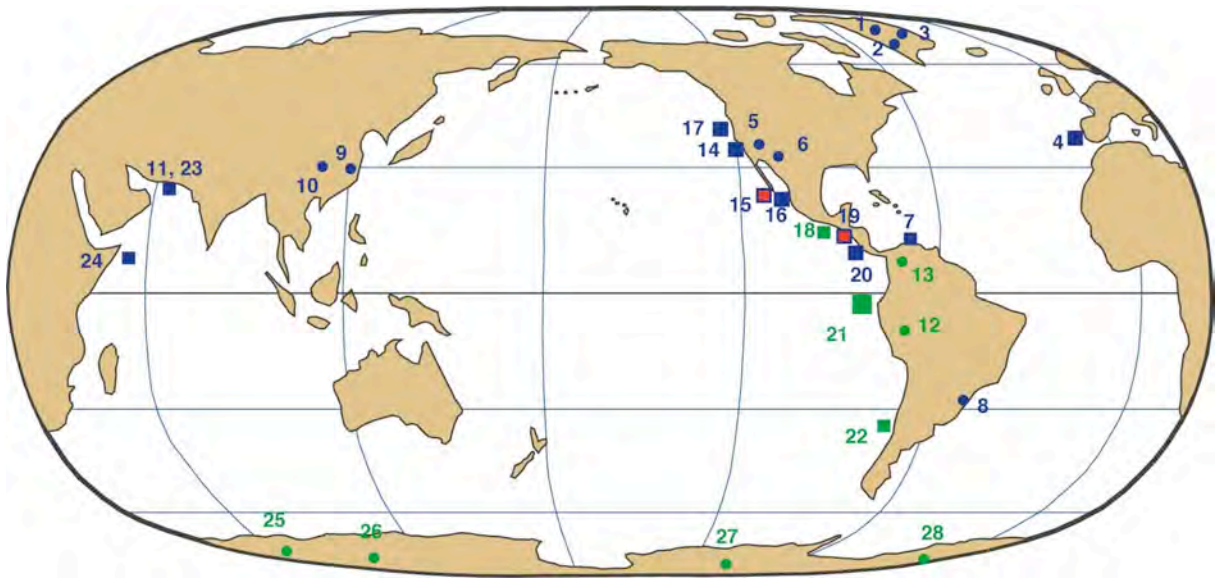


Figure I.10. Carte des enregistrements continentaux (cercles) et marins (carrés) qui présentent une variabilité millénaire de type DO-H (en bleu) ou AWE (en vert). 1. NGRIP [Johnsen et al., 2001]; 2. GISP2 [Grootes et Stuiver, 1999]; 3. GRIP [Dansgaard et al., 1993]; 4. MD952042 (Voir Figure I.10.); 5. Fort Stanton Cave [Asmerom et al., 2010]; 6. Cave of the Bells [Wagner et al., 2010]; 7. Cariaco Basin [Peterson et Haug, 2006]; 8. Caverna Botuvera [X. Wang et al., 2006]; 9. Hulu Cave [Y. J. Wang et al., 2001]; 10. Sanbao Cave [Y. Wang et al., 2008]; 11. 88-93KL [Schulz et al., 1998]; 12. Pacupahuain Cave [Kanner et al., 2012]; 13. Lac Fùquene [Groot et al., 2011]; 14. ODP893A [Behl et Kennett, 1996; Cannariato et Kennett, 1999; Ivanochko et Pedersen, 2004] et ODP1017 [Tada et al., 2000; Hendy et al., 2004; Hendy et Pedersen, 2005]; 15. PC08 [Ortiz et al., 2004; Dean et al., 2006; Dean, 2007] et MD02-2508 (cette étude); 16. NH15P [Ganeshram et Pedersen, 1998; Nameroff et al., 2004]; 17. ODP1019 [Zheng et al., 2000]; 18. 11PC et 3JC [Hendy et Pedersen, 2006]; 19. MD02-2524 (cette étude); 20. MD02-2529 [Leduc et al., 2009a; Romero et al., 2011]; 21. Cold Tongue [Kienast et al., 2007; Martinez et Robinson, 2010; Dubois et Kienast, 2011; Dubois et al., 2011]; 22. ODP1234 [Robinson et al., 2007; Muratli et al., 2010]; 23. 136KL [Schulte et al., 1999; Schulte et Muller, 2001] et MD04-2876 [L. Pichevin et al., 2007; Boning et Bard, 2009]; 24. 905P [Ivanochko et al., 2005]. 25, 27, 27, et 28. Les carottes de Glace Antarctique de Vostock (25), Byrd (26), EDC (27), EDML (28) présentent une variabilité de type AWE [Petit et al., 1999; Blunier et Brook, 2001; Jouzel et al., 2007].

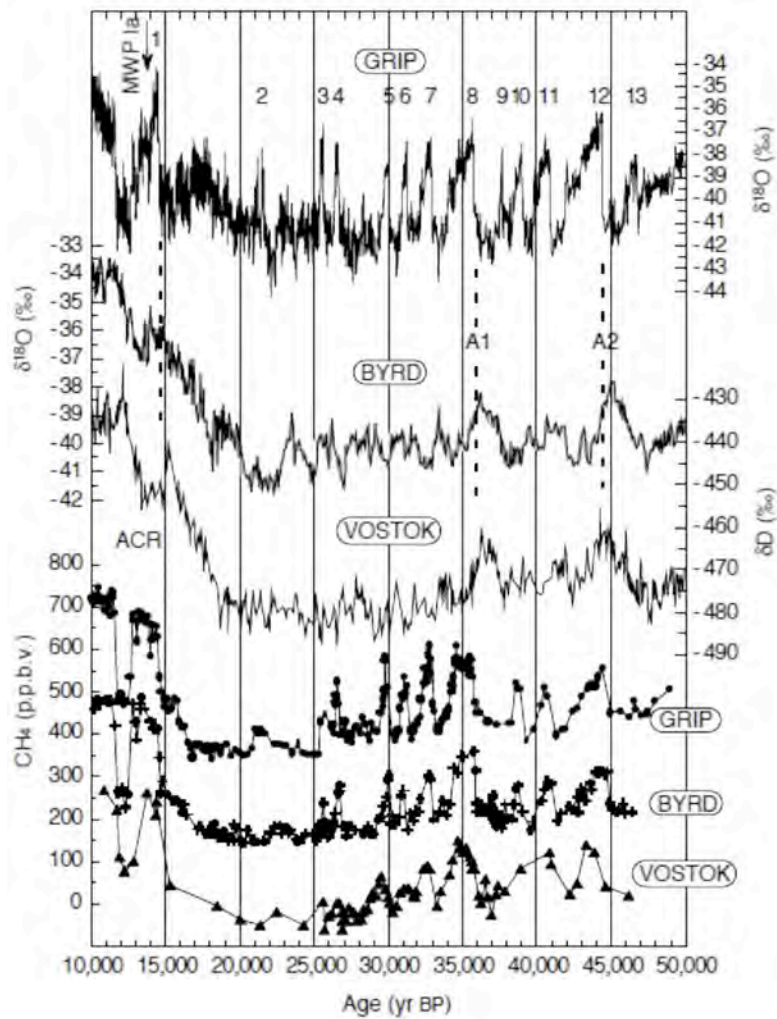


Figure I.11. : Indicateurs des paléotempératures au Groenland (GRIP) et en Antarctique (BYRD et VOSTOK) au cours des derniers 50000 ans, et concentration en méthane dans ces mêmes carottes [Blunier et Brook, 2001].

Certains enregistrements climatiques indiquent des influences mélangées entre variabilité DO-H et AWE, notamment au niveau du continent Sud-américain (Figure I.10.). La composition isotopique d'un spéléothème ($\delta^{18}\text{O}$) provenant des Andes Péruviennes est influencée par la variabilité DO-H et AWE (*Pacupahuain cave*) et suggère une influence de la variabilité AWE sur la mousson d'été Sud-américaine [Kanner et al., 2012]. Les températures en altitude au cœur de la Colombie, basées sur les assemblages polliniques, confirment le lien potentiel entre le climat en Amérique du sud et aux hautes latitudes de l'hémisphère sud (Lac *Fùquene*) [Groot et al., 2011].

1.3.3. Variabilité climatique rapide dans les OMZ du Pacifique

Le site ODP893A (34°17'N, 120°2, 576m, Figure I.10.) dans le bassin de Santa Barbara est l'un des premiers sites d'étude relativement éloignés du Groenland, où une variabilité de type DO a été mise en évidence. Les intervalles correspondants aux interstades présentent un faciès laminé, ce qui a été interprété comme traduisant une diminution de la bioturbation du fait d'une faible oxygénation [Behl et Kennett, 1996] (Figure I.12.). Les assemblages de foraminifères benthiques confirment la présence d'espèces adaptées à de faibles concentrations en oxygène dans les intervalles laminés [Cannariato et al., 1999] (Figure I.12.). La composition chimique de cette carotte indique la présence d'éléments marqueurs d'anoxie (U, Mo, Cd) et confirme la diminution de l'oxygénation des eaux de fonds dans le bassin de Santa Barbara durant les stades [Ivanochko et Pedersen, 2004]. Différentes études portant sur une seconde carotte prélevée au large du bassin de Santa Barbara (ODP1017, Figure I.10.) nous indiquent que cette variabilité de l'oxygénation affectait également l'Océan Ouvert [Hendy et Pedersen, 2005] et était associée à des modifications de la productivité [Tada et al., 2000; Hendy et al., 2004]. Le $\delta^{15}\text{N}$ du sédiment de la carotte ODP1017 suggère une augmentation de la dénitrification dans l'ETNP durant les interstades [Kienast et al., 2002].

Les propriétés optiques du sédiment de la carotte PC08 (23°28'N, 111°34'W, 700m), prélevé à proximité immédiate de la carotte MD08 étudiée dans cette thèse, reflètent les variations de la concentration en matière organique en phase avec les événements DO-H [Ortiz et al., 2004] (Figures I.10. et I.12.). Les concentrations en TOC et en foraminifères benthiques augmentent dans les intervalles correspondant aux interstades parmi lesquels certains présentent des laminations (Figure I.12.). Les auteurs de cette étude attribuent cette variabilité à des modifications de la productivité biologique locale, et suggèrent un lien avec une variabilité de type ENSO. Cependant, il semble que ce type de variabilité n'est pas impliqué dans les changements climatiques millénaires aux basses et moyennes latitudes [Leduc et al., 2009a; Leduc et al., 2009b] (voir annexe), et cette interprétation a été abandonnée dans les études ultérieures sur cette même carotte [Dean et al., 2006; Dean, 2007]. Les concentrations en éléments sensibles aux conditions d'oxygénation (Mo, U, Cd) et aux flux de matériaux biogènes (TOC, Cd) dans la carotte PC08 indiquent des variations de la productivité biologique et/ou de la ventilation océanique à l'échelle DO-H [Dean et al., 2006] (Figure I.12.). La productivité biologique est également plus élevée durant les interstades au

niveau de l'isthme de Panama [Romero *et al.*, 2011] (MD02-2529, 8°12'N, 84°07'W, 1619m (Figure I.10.).

Durant la dernière déglaciation, les climats du Groenland et du nord-est du Pacifique sont toujours étroitement couplés. Alors que la température augmente brutalement durant le *Bolling-Allerod* (BA), puis diminue durant le *Younger Dryas* (YD) au Groenland, la marge nord-est Pacifique voit ses conditions hydrologiques évoluer. La productivité est élevée entre 42°N (ODP1019, 41°40'N, 124°55'W, Figure I.10.) et 23°N (PC08, 23°28', 111°35'W) le long de la marge nord-est Pacifique durant le BA, et l'Holocène, mais est faible durant le dernier maximum glaciaire et le YD [Zheng *et al.*, 2000; Dean, 2007] (Figure I.12.). L'oxygénation diminue durant le BA et l'Holocène comparativement au YD et au dernier maximum glaciaire (Figure I.12.). Il est tout particulièrement intéressant de noter que l'amplitude des variations de productivité et d'oxygénation durant le BA semble diminuer en se déplaçant vers le sud [Dean, 2007]. La seule étude disponible portant sur la partie centrale de l'ETNP (carottes ME0005A 11PC 95°29'W, 15°71'N, 574 m et ME0005A 3JC, 95°28'W, 15°65'N, 740 m, Figure I.12.) en ce qui concerne l'oxygénation des eaux intermédiaires indique une diminution de la ventilation durant la dernière déglaciation dans l'ETNP, en phase avec l'augmentation précoce de température en Antarctique et suggère une influence importante des AAIW sur la ventilation (Figure I.12.) [Hendy *et Pedersen*, 2006]. La composition chimique de la carotte ODP1234 confirme la possible augmentation de l'intensité de l'OMZ du sud Pacifique (ESP, Figure I.7.) durant la déglaciation et les événements millénaires chauds en Antarctique (Figure I.12.) [Robinson *et al.*, 2007; Muratli *et al.*, 2010]. De plus, l'augmentation de la productivité au niveau de l'*equatorial cold tong* durant la dernière déglaciation pourrait avoir joué un rôle dans l'oxygénation de l'ETNP [Kienast *et al.*, 2007; Dubois *et al.*, 2010; Martinez *et Robinson*, 2010; Dubois *et al.*, 2011].

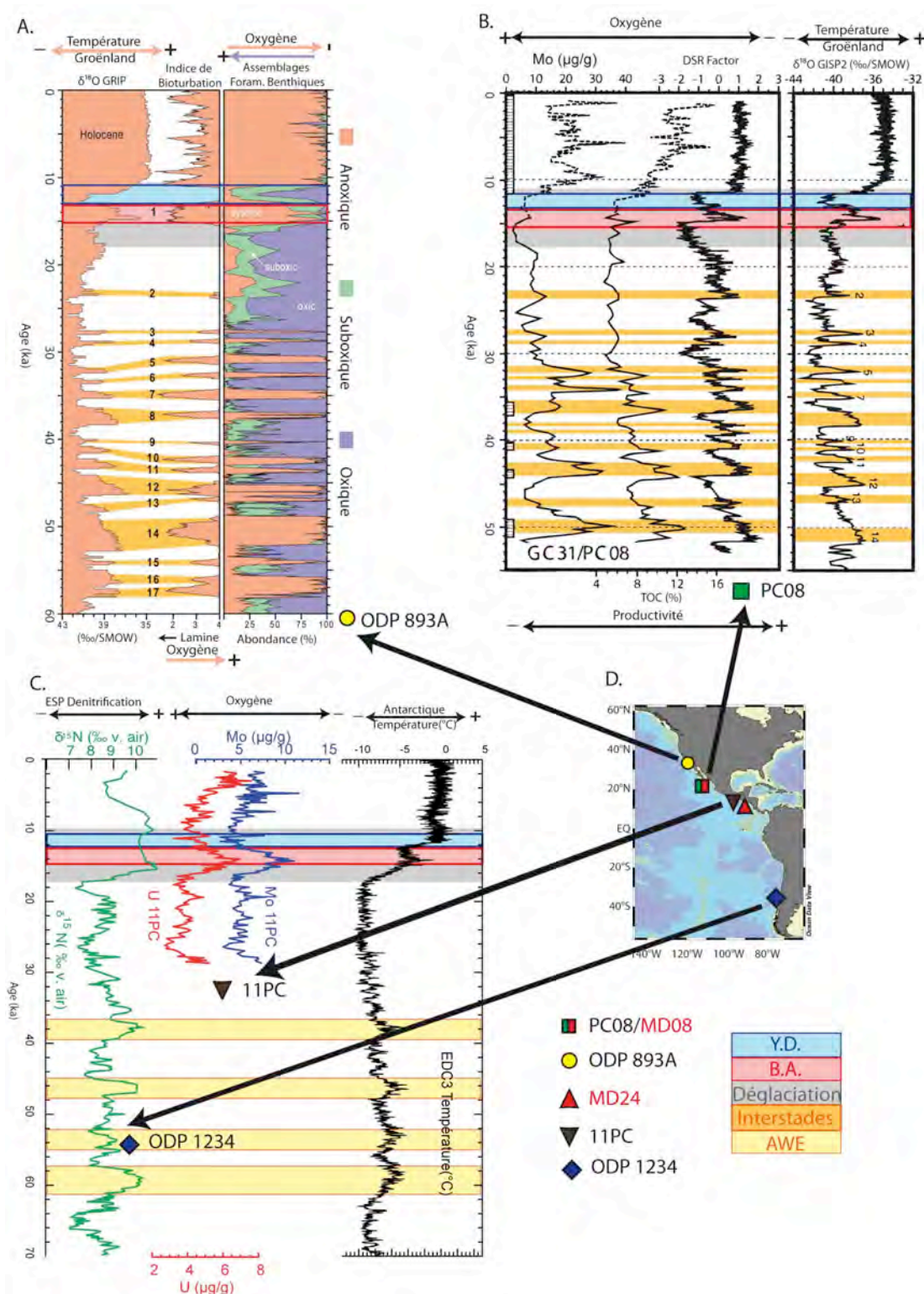


Figure I.12. Exemples de variabilité millénaire dans le Pacifique. A. Indice de bioturbation et assemblages des foraminifères benthiques, classés selon leur préférence écologique pour des eaux interstitielles oxiques, suboxiques ou anoxiques, dans la carotte ODP893A [Cannariato et al., 1999] comparés au $\delta^{18}\text{O}$ de GRIP [Johnsen et al., 2001] ; B. Concentration en Mo, en TOC, et DSR factor (indicateur de matière organique) dans la carotte PC08 [Dean, 2007] comparés au $\delta^{18}\text{O}$ de GISP2 [Grootes et Stuiver, 1999]; C. Concentration en Mo et en U dans la carotte 11PC [Hendy et Pedersen, 2006], et $\delta^{15}\text{N}$ dans la carotte ODP1234 [Robinson et al., 2007]. Les positions des enregistrements sont indiquées en D.

La modélisation numérique des paramètres physico-chimiques de la colonne d'eau, en lien avec les changements climatiques abrupts, nous apporte des informations indispensables à une bonne compréhension des processus à l'œuvre dans les OMZ. Des modifications de la productivité primaire et/ou de la ventilation de la colonne d'eau sont susceptibles d'expliquer la variabilité de la concentration en carbone organique dans les sédiments, et les variations de l'intensité des OMZ [van Geen *et al.*, 2006]. La diminution de températures aux hautes latitudes du Pacifique Nord durant les événements H favorise le brassage vertical, l'oxygénation et la formation des eaux intermédiaires qui sont advectées vers les OMZ du Pacifique Nord-Est en apportant de l'oxygène dissous. En même temps, les modifications de la circulation océanique diminuent les apports en nutriments dans les eaux de subsurface du Pacifique tropical, ce qui limite la productivité biologique et la consommation de l'oxygène dans la colonne d'eau [Schmittner *et al.*, 2007]. On assiste également à une opposition entre la formation de masses d'eau intermédiaire entre la Pacifique et l'Atlantique par le biais d'une redistribution de la salinité [Saenko *et al.*, 2004], ce qui pourrait expliquer le lien entre les OMZ du Pacifique Nord-Est et le climat aux hautes latitudes de l'Atlantique Nord. De plus, des modifications de la circulation atmosphérique sont susceptibles d'affecter les vents qui provoquent la formation de cellules d'upwelling le long de la marge nord américaine [Timmermann *et al.*, 2005]. Les variations du volume des glaces continentales sont susceptibles d'affecter la circulation atmosphérique [Kutzbach *et Wright Jr*, 1985; Romanova *et al.*, 2006]. Pourtant, les mécanismes de téléconnexion entre les climats de hautes latitudes de l'hémisphère Nord et le Pacifique Est restent sujets à débat. Les résultats des modélisations climatiques peuvent varier selon les modèles utilisés, et les modèles ne s'accordent pas toujours avec les données paléoclimatiques (voir par exemple [Okumura *et al.*, 2009; Chikamoto *et al.*, 2012]). Au-delà des imperfections de ces modèles dans la représentation des mécanismes biogéochimiques et physiques qui affectent le système climatique, leur résolution spatiale et temporelle ne permet pas toujours de représenter fidèlement les conditions locales. C'est le cas par exemple dans les zones côtières où les cellules d'upwelling peuvent avoir une extension inférieure au point de grille utilisé par les modèles globaux.

Plus largement, un grand nombre d'études menées sur la marge Pacifique Nord-Est ont montré une diminution des flux biogéniques exportés vers le sédiment durant les stades [Dean *et al.*, 1997; Hendy *et al.*, 2002; van Geen *et al.*, 2003; Hendy *et al.*, 2004; Ivanochko *et Pedersen*, 2004; Ortiz *et al.*, 2004; Hendy *et Pedersen*, 2005; Dean *et al.*, 2006; Hendy *et Pedersen*, 2006; Dean, 2007; Romero *et al.*, 2011], tandis que d'autres indiquent une augmentation de la teneur en oxygène dans les eaux porales [Dean *et al.*, 1997; Hendy *et al.*,

2002; *van Geen et al.*, 2003; *Hendy et al.*, 2004; *Ivanochko et Pedersen*, 2004; *Ortiz et al.*, 2004; *Hendy et Pedersen*, 2005; *Dean et al.*, 2006; *Hendy et Pedersen*, 2006; *Dean*, 2007]. Pourtant, séparer l'effet de la productivité et de la ventilation des eaux de fond sur les propriétés physiques et la composition chimique du sédiment n'est pas une tâche aisée. De fait, la diminution de la proportion en carbone organique dans les sédiments marins durant les stades peut être attribuée à une diminution de la productivité primaire, ou à une faible préservation de la matière organique liée à une ventilation plus active. De même, la présence de lamination a été interprétée comme reflétant l'absence de bioturbation en milieu anoxique [*Behl et Kennett*, 1996] ou comme un indicateur de productivité élevée [*van Geen et al.*, 2003; *Ortiz et al.*, 2004; *Murdmaa et al.*, 2010].

Pour résumer, l'ESTNP et le nord de l'ETNP sont affectées par une variabilité de type DO-H durant la dernière période glaciaire. Les mécanismes qui provoquent cette variabilité (productivité et/ou ventilation), et les modes de transfert du signal climatique (atmosphérique/océanique) restent pourtant à définir. On peut également se demander si ce couplage étroit entre les hautes latitudes de l'hémisphère Nord et le Pacifique Nord-Est est resté actif au cours du dernier interglaciaire, durant lequel une variabilité climatique à l'échelle suborbitale a affecté le climat au Groenland. Certaines modélisations indiquent que l'ouverture ou la fermeture du détroit de Béring lors des variations du niveau marin pourrait avoir influencé la réponse de la circulation aux profondeurs intermédiaires, dans le nord de l'Atlantique et du Pacifique, aux variations climatiques dans les hautes latitudes de l'hémisphère nord [*De Boer et Nof*, 2004; *Hu et al.*, 2010; *Hu et al.*, 2012]. Ainsi, l'étude de la carotte MD08 à très haute résolution, et à l'aide d'un grand nombre d'éléments chimiques, est susceptible de nous éclairer sur les processus à l'origine de la variabilité DO-H dans le Pacifique Nord-Est.

Par ailleurs, le type de variabilité qui affecte la partie centrale de l'ETNP reste assez mal connu. On y retrouve une variabilité de type DO-H en ce qui concerne la productivité biologique [*Romero et al.*, 2011], alors que la ventilation pourrait avoir varié en phase avec le climat des hautes latitudes de l'hémisphère Sud, au moins durant la dernière déglaciation [*Hendy et Pedersen*, 2006]. Il convient donc de confirmer ou d'infirmer l'éventuel impact de la ventilation par les AAIW durant la dernière déglaciation, et le lien entre variabilité DO-H et productivité. L'absence d'enregistrements d'éléments trace sensibles aux conditions d'oxygénation et à la productivité durant la dernière période glaciaire dans cette zone, sera comblée par l'étude de la carotte MD02-2524 et devrait permettre de mieux contraindre les processus qui ont impacté la dynamique de l'ETNP à l'échelle suborbitale.

Chapitre II : Matériel et méthode

Chapitre II : Matériel et méthode

La composition chimique des sédiments marins fournit une large gamme d'informations. La source des sédiments, les modes de transport, la circulation océanique, la production organique, la ventilation des eaux de fond et les processus sédimentaires sont des informations susceptibles d'être déduites de la composition chimique des sédiments (II.2) [Calvert and Pedersen, 2007]. La concentration d'un élément donné dans les sédiments dépend des proportions relatives des flux des différentes phases qui constituent les sédiments marins, et de la concentration des éléments considérés dans leurs phases porteuses. On distingue deux phases majeures : la fraction terrigène (II.2.1.1), produit de l'érosion-altération des surfaces continentales, et la composante biogène (II.2.1.2), issue des restes de squelettes ou tissus biologiques. De plus, la composante authigène (II.2.2.2) précipite directement dans les sédiments à partir des éléments en solution dans les eaux porales ou les eaux de fond.

La détermination de la composition chimique des sédiments nécessite toute une série de techniques analytiques qui permettent de quantifier les proportions des différentes phases, et de leurs composantes. Dans cette thèse, deux méthodes de mesure élémentaires ont été utilisées : l'analyse par scanneur à fluorescence X (XRF ; II.3), et la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS ; II.4). Les mesures par scanneur XRF sont rapides, non destructives, et permettent l'obtention de mesures à très haute résolution temporelle pour certains éléments, tandis que les mesures ICP-MS sont quantitatives, et complémentaires des mesures par scanneur XRF pour les éléments difficilement mesurables par cette technique (éléments traces et éléments légers, II.3 et II.4).

Dans le contexte de cette thèse, c'est-à-dire l'étude de la variabilité rapide du climat, les enregistrements à haute résolution sont très utiles. Ils permettent à la fois de visualiser ces variations rapides qui peuvent ne pas apparaître avec des enregistrements à basse résolution, et de mieux appréhender la forme de ces variations, ce qui est susceptible de nous renseigner sur la provenance et, donc, sur les mécanismes qui engendrent le signal (I.3).

Durant cette thèse, j'ai principalement travaillé sur deux archives sédimentaires prélevées le long de la côte Nord Est du continent Nord Américain (I.2) : les carottes MD02-2524 et MD02-2508. J'ai également travaillé sur la carotte MD05-2920 en me focalisant sur l'aspect méthodologique.

II.1. Archives sédimentaires étudiées

Les positions des différentes carottes étudiées durant cette thèse sont indiquées sur la Figure I.1. Les carottes MD02-2508 (MD08) et MD02-2524 (MD24) ont été prélevées durant la campagne MD 126 MONA (IMAGES VIII) dirigée par Luc Beaufort (CEREGE).

II.1.1. Carotte MD02-2508

La carotte MD08 (23°27'91N ; 111°35'74W ; 606 m, Figure I.1), prélevée au large de la Basse Californie, mesure 40,42 m avant correction de profondeur. On observe dans cette carotte des intervalles de couleur foncée contenant une forte proportion de matière organique, ainsi que des microfossiles de diatomées et de foraminifères, et des intervalles plus clairs contenant une forte proportion de carbonates ou d'opale [Beaufort and Members of the scientific party, 2002; Blanchet, 2006; Blanchet et al., 2007; Murdmaa et al., 2010]. Les 5 premiers mètres de la carotte présentent des laminations, et une forte teneur en TOC (Figure II.5.) [Blanchet et al., 2007]. Entre 5 m et 24 m, le sédiment est majoritairement massif et de couleur relativement claire, mais présente quelques intervalles laminés plus foncés. Entre 24 m et 40 m, le sédiment est majoritairement laminé mais présente quelques intervalles bioturbés (Figure II.5.) [Beaufort and Members of the scientific party, 2002].

Le modèle d'âge utilisé a été développé par tuning avec le $\delta^{18}\text{O}$ de la carotte de glace NGRIP sur les premiers 70000 ans (Figure II.1, voir détails en III.1 et en annexe), additionnée d'un point correspondant à l'excursion magnétique de Blake (115.000-122.000 ans) [Blanchet, 2006; Blanchet et al., 2007]. Ce modèle d'âge est cohérent avec celui basé sur des âges ^{14}C obtenus sur des foraminifères (III.1). Le taux de sédimentation est compris entre 43 et 17 cm/1000 ans (voir détails en annexe). La profondeur de cette carotte a été corrigée des vides laissés par l'expansion des gaz, et de la section extrudée lors de la récupération de la carotte [Beaufort and Members of the scientific party, 2002].

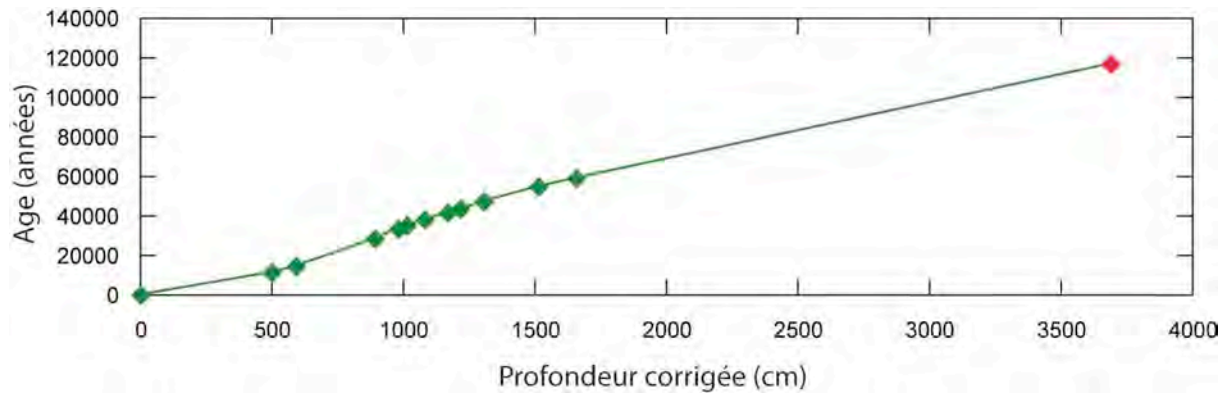


Figure II.1: Modèle d'âge de la carotte MD02-2508. Le point rouge correspond à l'excursion magnétique de Blake [Blanchet et al., 2007].

La carotte MD08 a déjà été étudiée à plusieurs reprises, et les résultats attestent de la qualité de cette archive [Blanchet et al., 2007; Murdmaa et al., 2010]. Les propriétés magnétiques du sédiment et les concentrations en TOC et en carbonates de cette carotte ont été mesurées et étudiées dans la thèse de C. Blanchet au CEREGE [Blanchet, 2006; Blanchet et al., 2007], et présentent des modifications aux échelles glaciaires/interglaciaires, orbitales, et millénaires. Jusqu'à présent, la composition chimique en éléments majeurs, mineurs et traces, n'avait pas été mesurée sur l'intégralité de cette carotte.

L'étude de la composition faunistique sur quelques échantillons discrets de cette carotte indique des modifications du type de producteurs biologiques aux échelles glaciaires/interglaciaires et millénaires [Murdmaa et al., 2010]. On note notamment la présence de diatomées en grande quantité dans la partie laminée la plus ancienne de la carotte, et la présence plus fréquente d'organismes calcifiants dans les intervalles bioturbés [Murdmaa et al., 2010].

II.1.2. Carotte MD02-2524

La carotte MD24 (12°00'55N; 87°54'83W; 863m, Figure I.1) mesure 30 m, a été prélevée dans le golfe de Papagayo au large du Nicaragua, et est majoritairement composée d'argiles silteuses de couleurs olive à gris foncé. Les intervalles 0-6 m et 17,5-30 m sont bioturbés. L'intervalle entre 6 m et 17,5 m est majoritairement laminé (les lamines sont souvent obliques) mais présente quelques intervalles bioturbés [Beaufort and Members of the scientific party, 2002].

Durant cette thèse, j'ai étudié les 15 premières sections de cette carotte soit 22,5 m. Le modèle d'âge utilisé a été établi par la mesure du ^{14}C sur la matière organique [Pichevin et al.,

2010] (Figure II.2). Les deux points (175 et 225 cm) pour lesquels une date ^{14}C a été mesurée à la fois sur les foraminifères planctoniques et la matière organique donnent des dates cohérentes entre elles et ont été moyennés. Le taux de sédimentation est en moyenne de 22 cm/1000 ans entre l'actuel et 20.000 ans, et de 42 cm/1000 ans entre 20.000 et 40.000 ans (III.2). Les résultats sur cette carotte indiquent une augmentation de la proportion d'opale durant la dernière période glaciaire [Pichevin *et al.*, 2010]. De plus, le $\delta^{15}\text{N}$ varie à l'échelle millénaire, et semble présenter une variabilité mixte entre événements DO-H et AWE [Pichevin *et al.*, 2010] (voir Chapitre I).

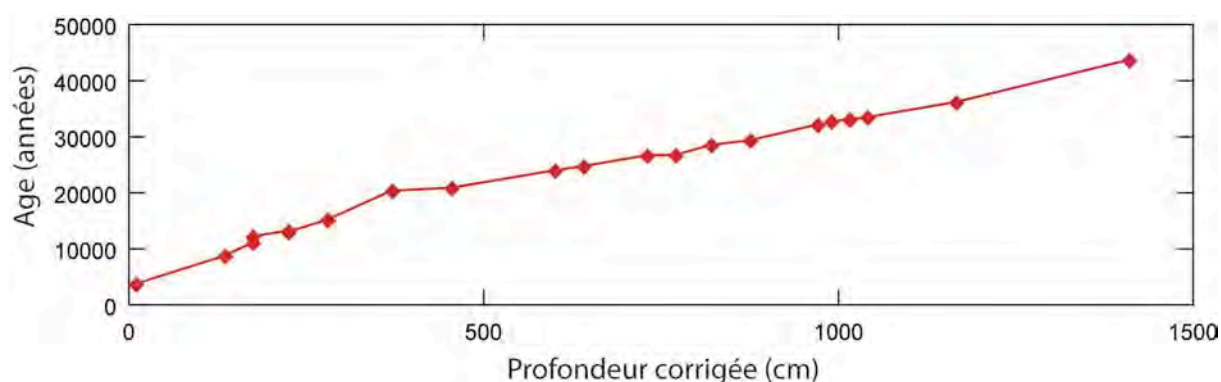


Figure II.2: Modèle d'âge de la carotte MD02-2524 [Pichevin *et al.*, 2010].

II.1.3. Carotte MD05-2920

La carotte MD05-2920 (2°51'48S, 144°32'04E, 1843 m, Figure I.1) a été prélevée lors de la campagne MD148/IMAGES XIII PECTEN au large de la côte Nord-Est de la Papouasie Nouvelle Guinée.

J'ai étudié les premiers 22,5 m de la carotte MD05-2920 au cours de mon stage de master 2 durant lequel j'ai mesuré la composition chimique de cette carotte à l'aide d'un scanner à fluorescence X (CORTEX). J'ai donc remesuré ces sections de carotte avec le scanner XRF ITRAX, au début de cette thèse pour comparer ces résultats (voir [Tachikawa *et al.*, 2011] en annexe et II.3.4). J'ai également effectué quelques tests analytiques sur cette carotte. Les résultats obtenus ne seront abordés dans le corps de cette thèse que sur le plan analytique (II.3). L'interprétation de ces résultats en termes de paléoclimats est détaillée en annexe, dans un article auquel j'ai participé [Tachikawa *et al.*, 2011].

II.2. Stratégie analytique: Utilisation de la composition chimique des sédiments marins en paléoclimatologie et paléocéanographie

II.2.1. Composants majeurs des sédiments étudiés

II.2.1.1. Fraction terrigène

La fraction terrigène ou lithogénique des sédiments marins est le produit de l'érosion et de l'altération des surfaces continentales. L'un des éléments parmi les plus abondants dans la croûte continentale, et donc le plus représentatif de cette fraction, est l'Al, d'autant plus que sa concentration n'est que peu affectée par les processus d'oxydoréduction [Calvert and Pedersen, 2007; Bertrand et al., 2012]. Cet élément est communément utilisé comme paramètre de normalisation, afin de déterminer l'enrichissement ou l'appauvrissement d'un élément donné par rapport à une valeur lithogénique de référence [Calvert and Pedersen, 2007; Bertrand et al., 2012]. L'Al a donc été utilisé pour normaliser les concentrations des autres éléments mesurés par ICP-MS.

Le Ti est généralement corrélé à l'Al et constitue un marqueur d'apports terrigènes (Figure II.3). Dans certains cas, le Ti peut être utilisé comme indicateur de la fraction terrigène grossière alors que le K est plutôt enrichi dans les argiles [Croudace et al., 2006]. Le Fe est également un indicateur d'apports terrigènes. Cependant, le Fe est affecté par les processus d'oxydoréduction [Croudace et al., 2006; Calvert and Pedersen, 2007].

Le cas de Si est plus complexe. Le Si est l'un des éléments les plus abondants sur notre planète et en particulier dans la croûte continentale [McLennan, 2001], et la concentration de cet élément dans les sédiments marins reflète la présence de silicates (Figure II.3). Elle peut être interprétée comme un marqueur d'apports fluviaux, ou bien encore éoliens, selon le climat et la distance au continent adjacent [Calvert and Pedersen, 2007]. Cependant, le Si est le principal constituant du squelette de certains organismes comme les diatomées ou les radiolaires (II.2.1.2), et le signal biogène peut être dominant dans les environnements très productifs (II.2.1.2, III.2 et IV).

En premier ordre, Al, Si, Fe, Ti, K et Rb sont dérivés des surfaces continentales érodées, ou altérées, et sont représentatifs de la fraction terrigène (Figure II.3, voir aussi II.5 et IV) [Croudace et al., 2006; Calvert and Pedersen, 2007]. L'Al, le Fe, le Ti, le Rb ont été mesurés par scanner XRF, et par ICP-MS (II.3 et II.4). Pour des raisons analytiques, K et Si n'ont été mesurés que par XRF, tandis que l'Al est difficilement mesurable par scanner

ITRAX et donne des résultats bruités (II.3 et Figure II.3). Le Ti ou le K seront utilisés à la place de l'Al pour interpréter l'enrichissement d'un élément mesuré par XRF par rapport au pôle terrigène.

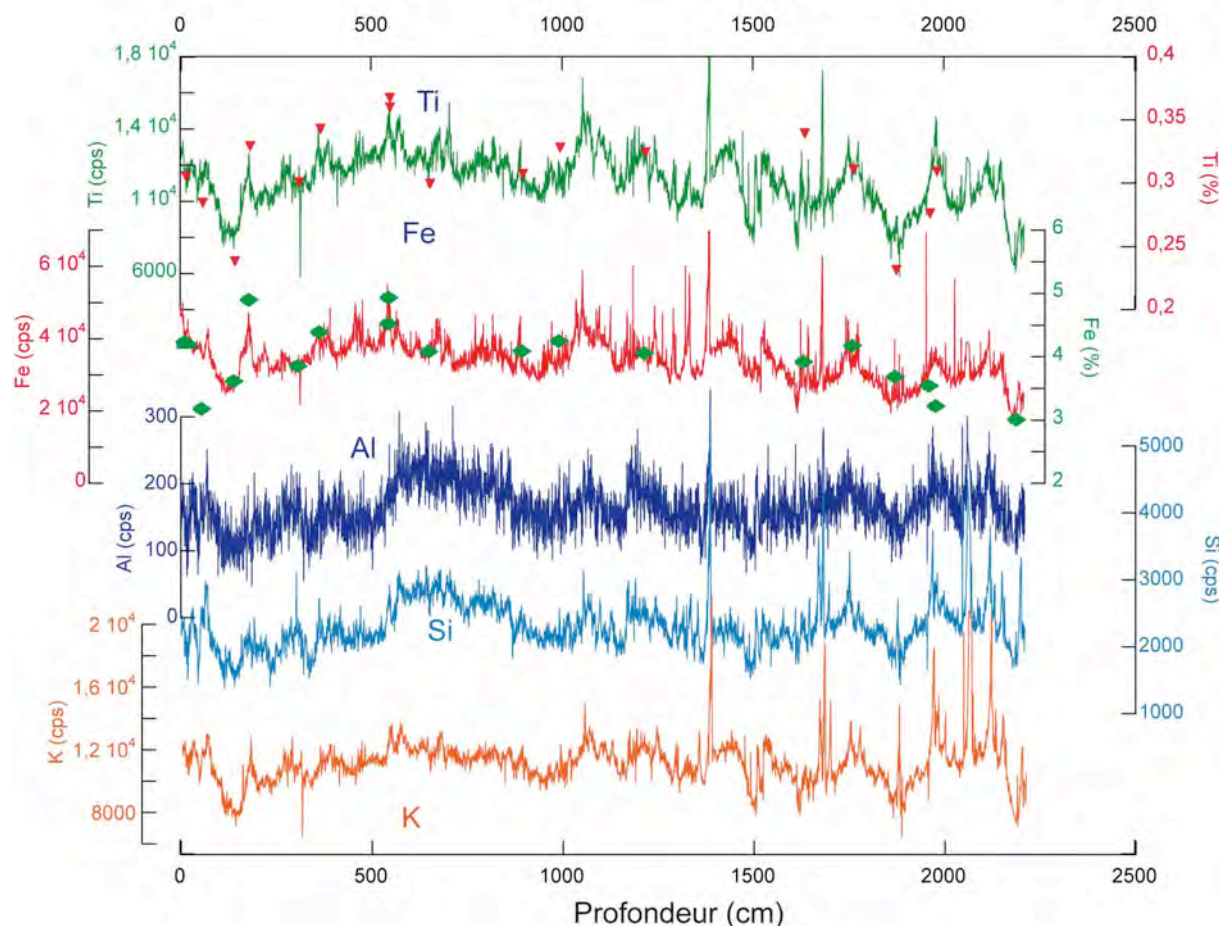


Figure II.3: Intensité XRF (lignes) et concentration (points, mesurés par ICP-MS) pour Ti et Fe, et intensité XRF pour Al, K et Si dans la carotte MD05-2920 (voir [Tachikawa et al., 2011] annexe). Une partie des mesures de Al, Si et K est probablement influencée par la teneur en eau de cette carotte (voir [Tachikawa et al., 2011] en annexe).

II.2.1.2. Fraction biogène

La fraction biogénique des sédiments marins est complexe. On distingue 3 composantes majeures d'origine biogène dans les sédiments étudiés: la matière organique, les carbonates et l'opale.

La concentration en TOC dans les sédiments peut refléter la matière organique issue de la productivité biologique en surface. En milieu marin, le TOC contient une quantité significative de Br qui peut être analysée par scanner XRF (II.3, [Croudace et al., 2006; Mayer et al., 2007; Ziegler et al., 2008]). Il est donc possible d'obtenir des enregistrements de

la concentration en matière organique à très haute résolution temporelle en calibrant les enregistrements de Br XRF avec les données de TOC (Figures II.4 et II.5) [Croudace *et al.*, 2006; Mayer *et al.*, 2007; Ziegler *et al.*, 2008].

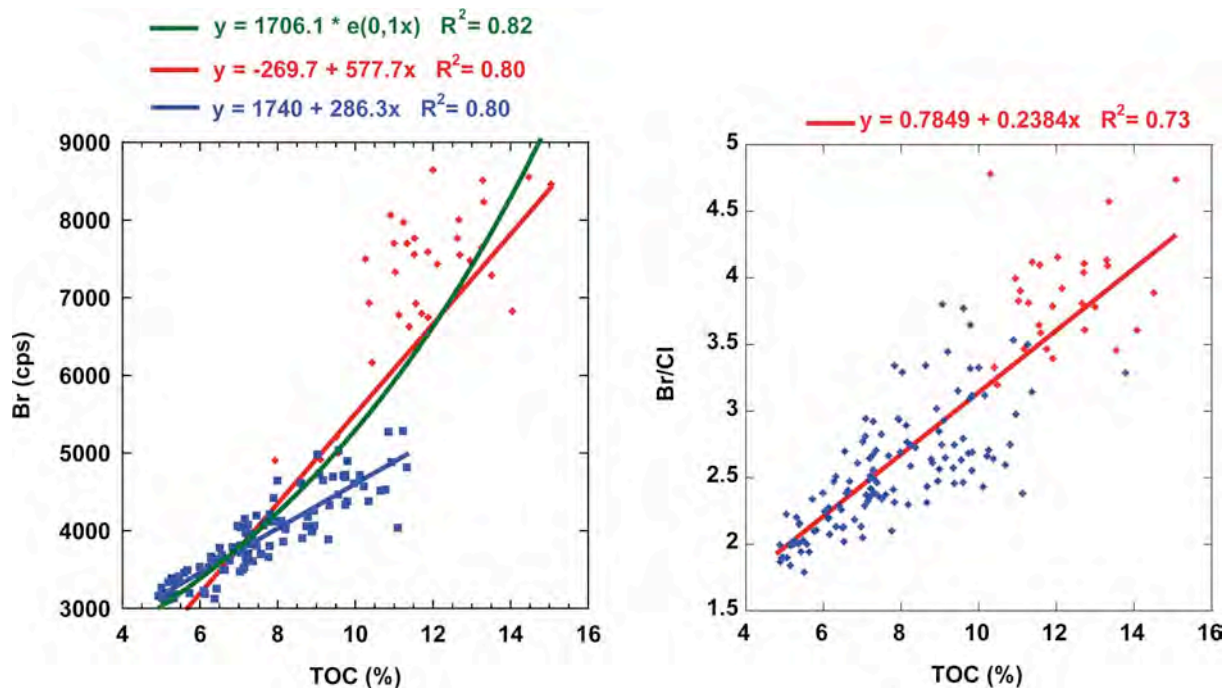


Figure II.4 : Relations entre intensités mesurées par ITRAX pour le Br (gauche) et le rapport Br/Cl (droite) sur les premiers 18 m de la carotte MD02-2508 et le TOC [Blanchet *et al.*, 2007]. (gauche) Les droites rouge et verte indiquent les régressions linéaires des données dans les intervalles 0-4 m et 0-18 m respectivement. La courbe verte présente la relation exponentielle entre l'intensité XRF du Br et la concentration en TOC entre 0 et 18 m. Relation entre le rapport d'intensité XRF Br/Cl et le TOC entre 0 et 18 m (droite).

La figure II.4 présente la relation entre le TOC et l'intensité du Br (gauche) et le rapport Br/Cl (droite) mesuré par scanner XRF dans la carotte MD08. Ici le Cl est utilisé comme un indicateur de l'eau interstitielle [Croudace *et al.*, 2006]. Dans les deux graphiques, les points rouges correspondent aux mesures entre 0-4 m de la carotte, faiblement compactée avec une teneur en TOC et en eau élevée. Les points bleus correspondent à la partie la plus profonde de la carotte (4-18m). La courbe rouge (bleue) indique la relation linéaire sur l'intervalle 0-18 m (4-18m). On note des différences significatives entre ces droites avec une sensibilité du Br plus élevée au teneur de TOC pour la partie plus récente du sédiment.

La différence observée peut être expliquée par la quantité d'eau dans les sédiments. De plus, le sédiment riche en matière organique est plus poreux, ce qui pourrait augmenter la sensibilité des mesures XRF de Br à la quantité de TOC. Le sédiment récent, faiblement compacté, contient plus d'eau, et l'eau interstitielle contient du Br en quantités significatives.

L'utilisation du rapport Br/Cl permet de corriger cet effet et d'obtenir une corrélation linéaire avec la concentration en TOC sur l'ensemble des mesures (Figure II.4 droite). Pourtant, l'intensité du Br est plus étroitement liée à la concentration en TOC que le rapport Br/Cl ($R^2=0,82$ et $0,73$ respectivement, Fig. II.4). Les données présentées dans la figure II.4 sont issues du scan avec la source X au Mo. La dispersion est peut-être liée à l'imprécision des mesures du Cl avec la source Mo. Les mesures avec la source au Cr ne permettent pas d'améliorer les relations présentées en figure II.4.

Les données de Br ont également été comparées à des données de TOC mesurées dans un autre laboratoire sur la carotte MD08 (Figure II.5) [Murdmaa et al., 2010]. Les valeurs de TOC faibles (2-5%) dans la partie ancienne de la carotte (25-40 m) correspondent mal aux intensités du Br. Ce découplage peut être expliqué par (i) l'hétérogénéité des échantillons, (ii) un biais analytique pour les mesures de TOC entre les différents laboratoires et/ou (iii) un effet de matrice de mesures XRF sur le Br. Les concentrations en TOC mesurées par Murdmaa et al. [2010] montrent un décalage par rapport aux données de Blanchet et al. [2007] obtenues au CEREGE pour les premiers 18 m (Fig. II.5). Par ailleurs, la partie ancienne de cette carotte est caractérisée par des concentrations extrêmement élevées en opale (environ 60%, Fig. II.5). Un tel changement de composition et de type de sédiment (matrice) peut introduire un artefact sur les mesures XRF (II.3). Toutefois, les intensités de Br ainsi que les rapports Br/Cl obtenus avec les différentes sources de rayon X présentent une variabilité cohérente dans l'intégralité de la carotte (Figure II.5). Il sera nécessaire de vérifier si la relation entre l'intensité de Br mesurée par XRF et le TOC ne varie pas dans les intervalles à forte teneur en opale, par la mesure du TOC sur la partie la plus ancienne de cette carotte.

Enfin, la concentration relative de TOC peut être déduite d'autres paramètres obtenus par les mesures XRF. Le rapport d'intensités de la diffusion de Compton (Coh) et de Rayleigh (Inc) est liée à l'abondance relative des éléments lourds et légers [Croudace et al., 2006; Guyard et al., 2007] (voir détails en II.3). Le rapport Inc/Coh est un indicateur semi quantitatif de la proportion de matière organique (majoritairement constituée d'éléments légers, Figure II.5) dans la carotte MD08 entre 0 et 18 m. Dans la partie plus ancienne, le rapport Inc/Coh montre une variabilité similaire au rapport Si/Ti (Figure II.5), ce qui est cohérent avec la faible masse atomique des constituant de l'opale.

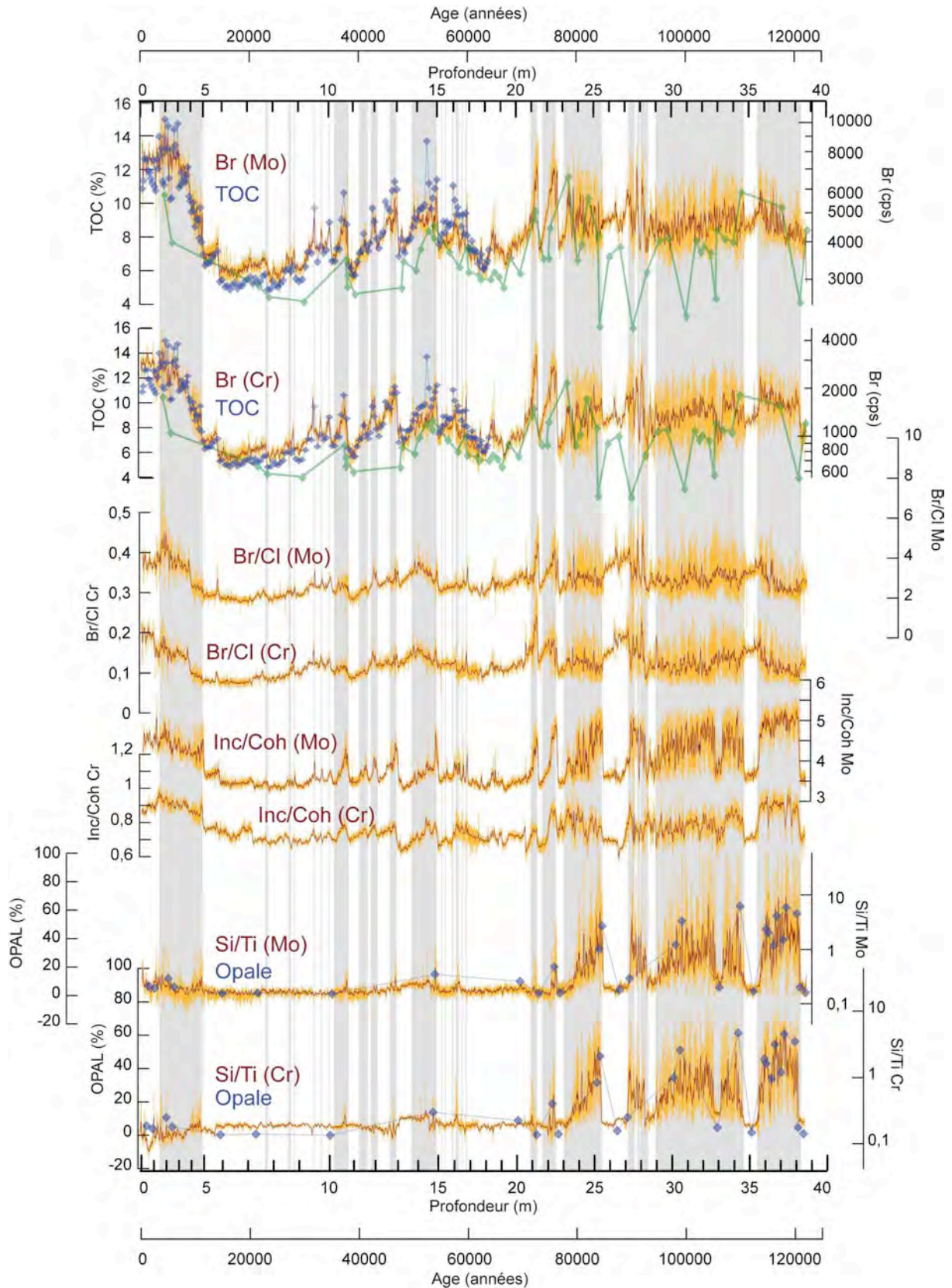


Figure II.5: Intensités XRF du Br obtenues en utilisant les tubes Mo et Cr, comparées aux concentrations en TOC (bleu [Blanchet et al., 2007], et vert [Murdmaa et al., 2010]). Les rapports Br/Cl et les rapports Inc/Coh sont aussi indiqués. Les rapports d'intensité XRF Si/Ti sont comparés aux concentrations en opale (O. Romero, communication personnelle). Les bandes verticales grises correspondent aux intervalles laminés.

Le Ca est présent dans la partie supérieure de la croûte continentale à hauteur de 3% [McLennan, 2001]. Les foraminifères et les coccolithophoridés produisent un squelette en carbonates (CaCO_3). Les concentrations plus élevées en Ca dans les sédiments marins sont donc liées à la concentration en carbonates biogéniques (Figure II.6). Il est possible de tracer les variations de concentration en carbonates à très haute résolution temporelle par la mesure de la concentration en Ca à l'aide du scanneur XRF.

Le Sr est un élément mineur dans la croûte continentale (350 $\mu\text{g/g}$, [McLennan, 2001]). Il est enrichi dans les carbonates (Figure II.6, voir aussi figure II.24) et peut également être utilisé pour tracer la variabilité des concentrations en carbonates des sédiments marins. La calcite et l'aragonite sont susceptibles d'être dissous dans la colonne d'eau et dans les sédiments en fonction de la solubilité de ces deux phases, en relation avec la pression, la température, la composition chimique des eaux. Dans les OMZ, la concentration en CO_2 dissous est relativement élevée [Paulmier et al., 2011] du fait de la reminéralisation de la matière organique et de la stagnation des eaux, ce qui tend à altérer la préservation des carbonates dans la colonne d'eau et/ou dans les sédiments (voir articles #1 et #2).

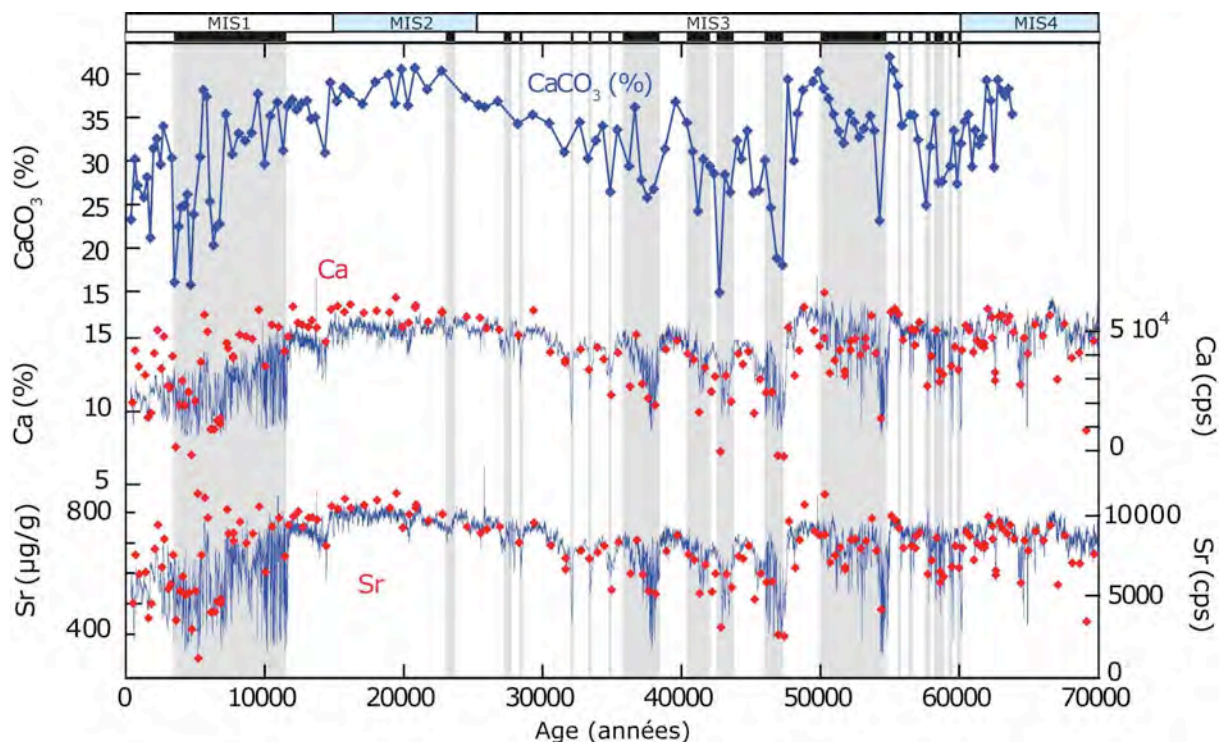


Figure II.6: Concentrations en Ca et Sr mesurées par ICP-MS et par scanneur XRF (tube Mo) dans la carotte MD08, et concentration en CaCO_3 [Blanchet et al., 2007]. Les bandes verticales grises correspondent aux intervalles laminés.

Les diatomées et les radiolaires fabriquent leurs squelettes sous la forme d'opale ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Dans les environnements très productifs comme les zones d'upwellings, il devient possible de déterminer la proportion de Si biogène dans les sédiments par l'utilisation du rapport entre Si et un autre élément terrigène (Figures II.5 et II.7). Il est difficile de mesurer Al avec le scanneur ITRAX dans des sédiments humides (II.3). Le Ti (Article 1) et le K (Article 2) ont donc été utilisés comme indicateurs d'apports terrigènes. On note une relation exponentielle entre les rapports Si/Ti mesurés par ITRAX et la concentration en opale biogène (O. Romero, communication personnelle) dans la carotte MD02-2508 (Figures II.5 et II.7). Le caractère non linéaire de cette relation est probablement lié au fait que l'intensité XRF des éléments légers n'est pas forcément linéairement corrélée aux concentrations de cet élément, notamment lorsque la gamme de concentration est très large comme c'est le cas ici [Weltje and Tjallingii, 2008]. Dans la carotte MD08, K et Ti mesurés par XRF sont corrélés ($R^2 = 0,93$ sur l'intégralité du jeu de données). L'utilisation des rapports Si/Ti ou Si/K, qui sont donc également corrélés (Figure II.8), donne des résultats quasiment identiques en ce qui concerne l'évaluation de la proportion d'opale.

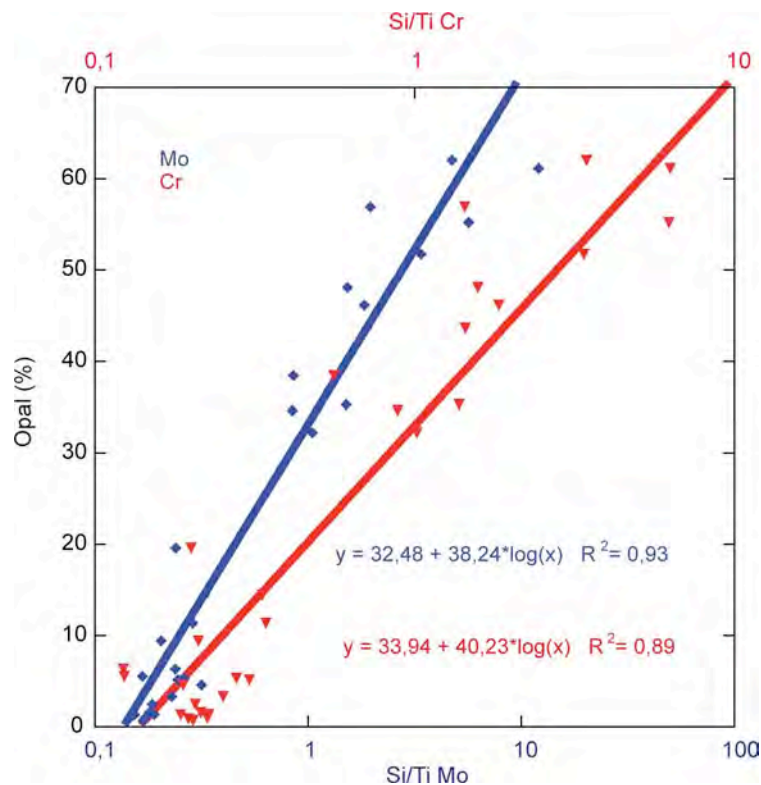


Figure II.7: Comparaisos entre le rapport d'intensité Si/Ti dans la carotte MD02-2508 et les concentrations en opale (O. Romero, communication personnelle). Les mesures ont été effectuées avec les sources de rayonnements X au Cr (rouge) et au Mo (bleu).

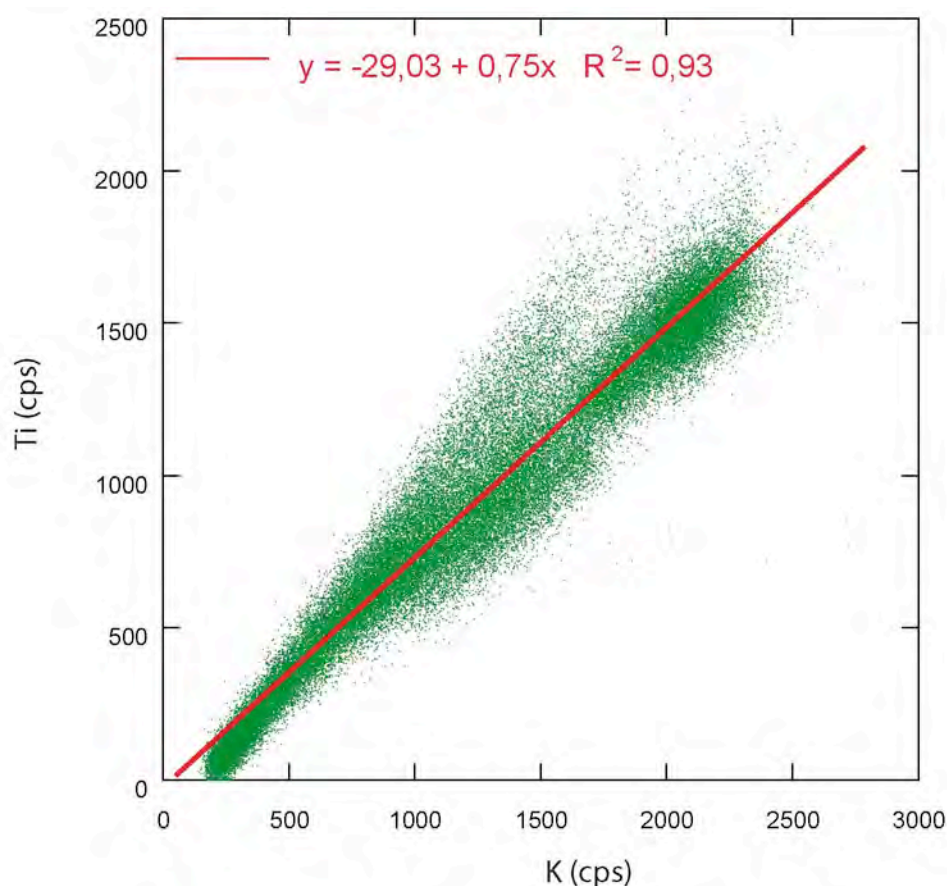


Figure II.8: Comparaison des mesures XRF pour Ti et K dans la carotte MD08 (source Mo, voir détail des conditions de mesures dans la section II.3.).

II.2.2. Composants mineurs et traces

II.2.2.1. Processus biogéochimiques et comportement des éléments traces dans la colonne d'eau

Lors de la croissance des organisme marins et de la chute de ces organismes dans la colonne d'eau, certains éléments trace tels que le Cd, le Ni et le Cu sont incorporés à la matière organique, ou sont adsorbés sur les particules marines. A cause de cette affinité avec les particules, les profils verticaux de concentration de ces éléments dissous sont similaires aux profils des macronutriments.

En effet, au large du Mexique, dans une zone proche des sites étudiés (carotte NH15P, Figure I.8), la concentration en Cd dissous est proche de zéro en surface et augmente avec la profondeur, ce qui traduit la consommation du Cd par les organismes marins dans la couche photique (Figure II.9). La matière particulaire est donc enrichie en Cd, comparativement à la fraction terrigène [Nameroff *et al.*, 2002] (Figure II.9.). Le Ni et le Cu présentent un comportement similaire, et sont également « scavengés », c'est à dire qu'ils sont entraînés

vers le fond, soit par la matière organique particulaire en formant des complexes organométalliques, soit par les oxy-hydroxides de Fe et de Mn (Figure II.9) [Nameroff *et al.*, 2002]. Lors de la dégradation de la matière organique le Cd, le Ni et le Cu sont mis en solution. Dans les environnements anoxiques, où les sulfates sont utilisés comme récepteur d'électrons (Fig. II.10), ces éléments peuvent précipiter sous la forme de sulfure, ou être incorporés à la pyrite. Cette série de processus provoque un enrichissement de ces éléments dans le sédiment au sein des zones de forte productivité [Tribovillard *et al.*, 2006; Calvert and Pedersen, 2007]. Le Ni, le Cu, et le Cd sont étroitement associés au flux de matière organique particulaire qui contrôle l'efficacité de transport vertical de ces éléments et les conditions redox dans les sédiments [Tribovillard *et al.*, 2006].

Les profils verticaux de l'U (Figure II.9), du V et du Mo dissous varient peu avec la profondeur dans la colonne d'eau, et ces éléments sont considérés comme conservatifs [Nameroff *et al.*, 2002]. Cependant, l'U peut être entraîné par la matière organique particulaire [Zheng *et al.*, 2002], mais en des quantités négligeables par rapport aux concentrations mesurées durant cette thèse. Nous considérons que les variations de ces éléments dans les sédiments sont essentiellement causées par les conditions d'oxygénation des eaux porales [Algeo and Maynard, 2004].

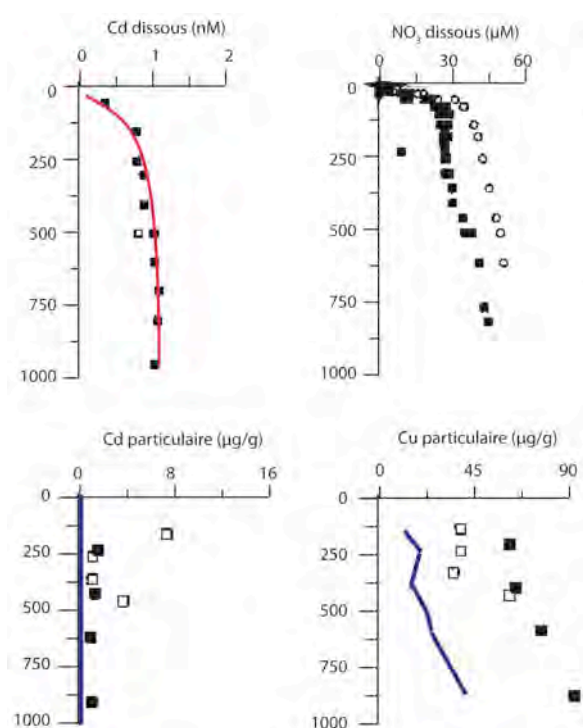


Figure II.9 : Concentration en Cd et en nitrates dissous, et concentration en Cd et en Cu dans la matière particulaire au large du Mexique dans le Pacifique [Nameroff *et al.*, 2002]. Les lignes bleues correspondent à la concentration des éléments dans la fraction lithogénique calculée à partir de la concentration en Al dans la matière particulaire et du rapport Cd/Al ou Cu/Al dans la croûte continentale.

On observe une corrélation entre les concentrations en Ba sous la forme de Baryte (BaSO_4), et les concentrations en TOC et en opale dans la matière particulaire océanique [Bishop, 1988], ce qui a entraîné l'utilisation du Ba comme marqueur de paléoproduktivité [Calvert and Pedersen, 2007]. Cependant, la concentration en Ba doit être utilisée avec précaution dans les environnements anoxiques. En effet, la BaSO_4 est dissous lors de la réduction des sulfates [Schenau et al., 2001; Nameroff et al., 2002; Nameroff et al., 2004]. Par conséquent, le Ba est susceptible de migrer dans la colonne sédimentaire [Hendy, 2010]. En fait, le Ba devient difficile à interpréter dans les environnements très productifs, où la concentration en matière organique du sédiment est élevée [Calvert and Pedersen, 2007]. La dissolution de Ba particulaire et la migration de cet élément dans les sédiments ont été détectées pour la carotte MD08 (Figure II.28 et annexe). Pour cette raison, la variabilité de cet élément n'est pas détaillée dans cette thèse.

II.2.2.2. Fractions authigènes et conditions d'oxydoréduction dans les sédiments

L'oxydation de la matière organique a lieu par différents processus chimiques selon une séquence bien définie, durant laquelle les oxydants sont consommés, et les formes réduites sont relarguées dans les eaux porales (Figure II.10.).

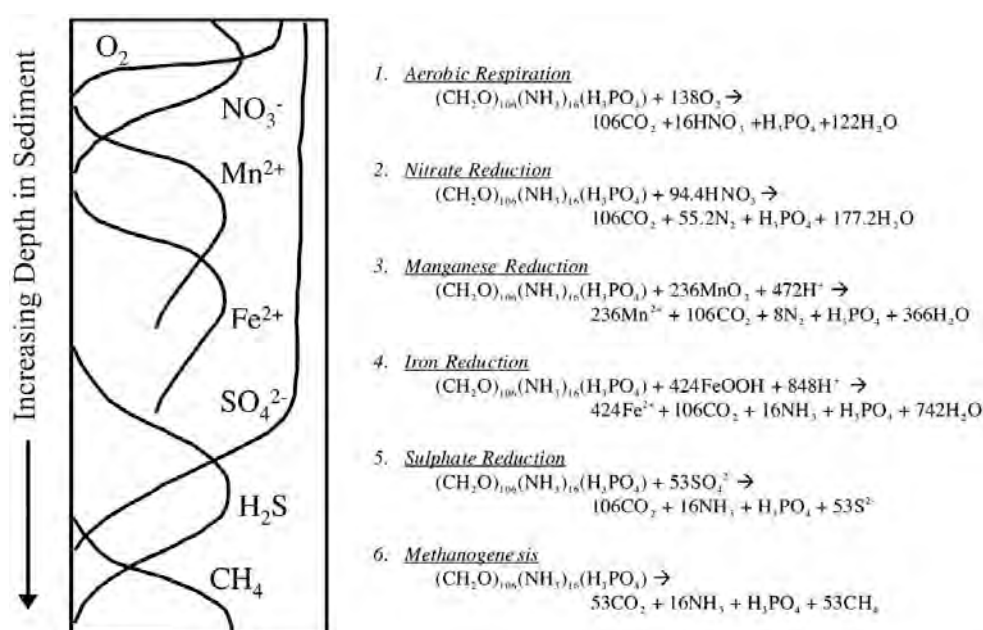


Figure II.10: Schéma de la séquence verticale des réactions d'oxydoréduction dans les sédiments marins et concentration des différentes espèces chimiques présentes dans les eaux porales [Froelich et al., 1979].

L'oxygène dissous est présent dans les eaux porales à proximité de l'interface eau/sédiment. Dans cette zone, la dégradation de la matière organique consomme l'oxygène (Figure II.10). Lorsque l'oxygène a été intégralement consommé, la décomposition de la matière organique se poursuit par l'action des micro-organismes qui utilisent des sources secondaires d'oxydant. Les nitrates sont réduits, et la concentration diminue jusqu'à épuisement. Ensuite, les oxy-hydroxydes de Mn puis de Fe sont utilisés et les ions de Fe et de Mn sont relargués dans les eaux porales (Figure II.10). Enfin la réduction des sulfates entraîne la libération d'H₂S dans les sédiments [Froelich *et al.*, 1979]. Les éléments insolubles en milieu réducteur précipitent et s'accumulent dans les sédiments et sont donc enrichis comparativement à la composition de fraction terrigène.

L'accumulation et l'enrichissement des éléments trace métalliques dans les sédiments ont lieu par (i) le transport vertical d'éléments en association avec la matière particulaire, (ii) la diffusion de la fraction dissoute depuis l'eau de mer vers le sédiment et (iii) la précipitation ou l'adsorption dans les sédiments selon l'état d'oxydation [Tribovillard *et al.*, 2006; Calvert and Pedersen, 2007]. Par conséquent, le degré d'enrichissement des éléments sensibles aux conditions redox dans les sédiments dépend des flux de matière particulaire et de la concentration en O₂ dissous dans les eaux porales. La concentration en O₂ dissous dans l'eau interstitielle dépend de la ventilation, c'est-à-dire des apports en oxygène dissous par la circulation océanique, et de la consommation de l'oxygène lors de la dégradation de la matière organique. En considérant les différents processus qui transportent des éléments trace vers les sédiments et les conditions redox permettant l'accumulation des éléments trace, j'ai essayé de distinguer l'effet de la productivité biologique et de la ventilation sur la composition du sédiment. De plus, la composition chimique permet de distinguer le caractère oxique, suboxique ou anoxique des sédiments.

Conditions oxiques

Le Mn est stable en milieu oxique sous la forme d'oxyde Mn(IV)O₂ insoluble mais passe sous forme soluble Mn²⁺ en milieu suboxique à anoxique (Fig. II.10). La présence de Mn dans les sédiments à des concentrations largement supérieures à la valeur lithogénique indique un environnement bien oxygéné. Au contraire, lorsque la concentration en Mn est faible, et est corrélée à la phase terrigène, le Mn est principalement d'origine détritique, ce qui signifie que l'environnement de dépôts n'a jamais été majoritairement oxique au cours de la période couverte par les sédiments étudiés [Calvert and Pedersen, 2007].

Conditions suboxiques-anoxiques

L'U peut s'accumuler dans les sédiments en conditions suboxiques à anoxiques, c'est-à-dire avec des concentrations en oxygène très faible ($2\text{ml/l} < \text{O}_2 < 0\text{ml/l}$), mais en l'absence d' H_2S dissous. L'U est présent en milieu oxique sous la forme non réactive U(VI), mais est réduit en U(IV) en milieu anoxique. L'U sous sa forme réduite diffuse depuis les eaux de fond vers le sédiment et précipite en formant des complexes organométalliques [Algeo and Maynard, 2004], ou sous la forme d'Uraninite [Tribovillard et al., 2006]. L'U n'est pas ou peu affecté par la présence d' H_2S . Un enrichissement en U qui ne serait pas accompagné d'un enrichissement en Mo traduit la prédominance de conditions suboxiques à anoxiques et l'absence d' H_2S libre dans les eaux porales [Algeo and Tribovillard, 2009]. L'accumulation de l'U est également affectée par le taux de sédimentation : un faible taux de sédimentation favorise l'enrichissement de cet élément [Klinkhammer and Palmer, 1991; Algeo and Maynard, 2004].

Le V présente des caractéristiques conservatives dans la colonne d'eau [Nameroff et al., 2002]. Le V est présent sous la forme V(V) en milieu oxique mais est réduit en V(IV) en milieu suboxique où il devient plus réactif et s'associe à la matière organique dans la colonne d'eau et/ou dans les sédiments, notamment avec les acides humiques et fulviques [Algeo and Maynard, 2004]. Cependant, le V peut être réduit en V(III) en présence d' H_2S .

Conditions euxiniques

Les éléments qui s'associent à l' H_2S sont de bons indicateurs de conditions euxiniques (présence d' H_2S). C'est le cas du Cd, du Cu, du Ni et du Mo [Algeo and Maynard, 2004; Tribovillard et al., 2006]. Dans les environnements où la circulation est très restreinte (fjords, bassins fermés), l'accumulation dans les sédiments peut être limitée par la quantité de cet élément dissous dans les eaux de fond [Algeo and Tribovillard, 2009]. Le Cd, Cu et le Ni sont des micronutriments, et/ou sont entraînés par les particules dans la colonne d'eau. Leurs concentrations dans le sédiment est le résultat à la fois du flux de ces éléments vers les fonds marins en association avec les flux de matière particulaire, mais aussi des conditions d'oxygénation et donc de leur fixation dans les sédiments [Algeo and Maynard, 2004; Tribovillard et al., 2006]. Le V est réduit sous la forme V(III) en milieu euxinique, et précipite sous la forme d'oxyde ou d'hydroxyde [Tribovillard et al., 2006].

Le Mo est présent dans l'océan sous la forme Mo(VI), mais est réduit dans les eaux porales anoxiques sous la forme de Mo(IV) où il s'associe à la matière organique, ou est incorporé aux sulfures de Fe [Algeo and Maynard, 2004]. Le comportement du Mo dans

l'OMZ du Pacifique Nord-Est est associé aux oxy-hydroxides de Mn et Fe [Shimmield and Price, 1986]. Il a été démontré que l'alternance de conditions oxyques et anoxiques au niveau de l'interface eau-sédiments, lorsque le front de réduction des sulfates est proche de l'interface, entraîne une augmentation des flux de Mo vers le sédiment, par l'intermédiaire des apports adsorbés sur les oxy-hydroxides de Mn-Fe [Algeo and Tribovillard, 2009]. L'U qui est aisément remobilisable en milieu oxyque ne reste pas fixé dans le sédiment [Tribovillard et al., 2006]. Ainsi, un fort enrichissement en Mo comparativement à l'enrichissement en U pourrait indiquer une variabilité importante des conditions redox dans le sédiment, et des apports en Mo majoritairement liés à l'adsorption dans la colonne d'eau sur les oxy-hydroxides de Fe-Mn [Algeo and Tribovillard, 2009].

Sachant que l'enrichissement dans les sédiments pour certains éléments est lié aux apports en matériaux biogènes (micronutriments et éléments entraînés par les particules), alors que les conditions redox dans le sédiment sont prépondérantes pour d'autres (éléments conservatifs), il devrait être possible de séparer l'effet de la production biologique et celui de la ventilation (III.1).

II.3. Analyses élémentaires à très haute résolution temporelle des éléments majeurs et mineurs : le scanner à fluorescence X

Le scanner multifonction à fluorescence X (XRF) ITRAX (Figure II.11), développé par Cox Analytical System, a été installé au CEREGE au début de cette thèse (mai 2008). Étant le premier utilisateur en routine de cet appareil, j'ai participé à la mise en place de la machine et au développement des protocoles de mesures. J'ai également évalué les performances de cet appareil en comparant les résultats obtenus avec des mesures menées par d'autres méthodes (ICP-MS), ou sur un autre modèle de scanner XRF. L'avantage principal des mesures élémentaires par scanner XRF est que cette méthode permet l'obtention de données à haute résolution des composants majeurs du sédiment, en un laps de temps relativement court. Parallèlement, le scanner XRF ITRAX permet de photographier et de radiographier les carottes étudiées à très haute résolution (jusqu'à 100µm/pixel).



Figure II.11: Le scanneur multi fonction ITRAX

II.3.1. Principe de la fluorescence X

L'analyse XRF est une méthode non destructive. Lorsqu'un matériau est soumis à un rayonnement X, les atomes qui constituent la matière peuvent être ionisés, c'est-à-dire qu'un ou plusieurs électrons des couches électroniques internes sont éjectés du cortège électronique de l'atome (Figure II.12). Il en résulte alors une lacune électronique qui sera rapidement comblée par un électron de l'une des couches externes de l'atome. La différence d'énergie entre les deux couches électroniques est alors réémise sous la forme d'un rayonnement X (Figure II.12). Chaque couple de couches électroniques produit un rayonnement avec une longueur d'onde caractéristique, et chaque atome émet donc un spectre qui lui est propre et qui reflète son cortège électronique. Les raies électroniques sont nommées selon le nom de la couche qui a perdu un électron (K, L, M, N) et en fonction du nombre de couches traversées par l'électron qui viens combler la lacune électronique (α pour 1 couche, β pour 2 couches..., Figure II.12).

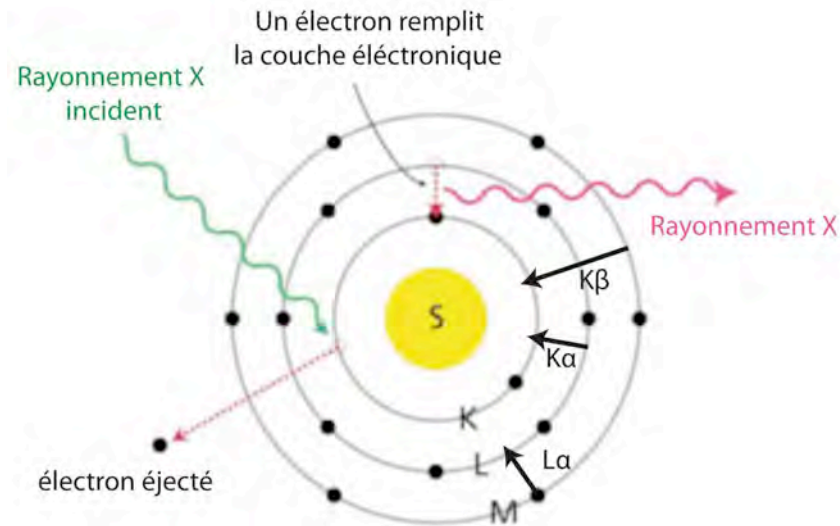


Figure II.12 : Principes de la fluorescence X

Le spectre d'émission d'un matériau soumis à un rayonnement X dépend donc de sa composition chimique. De plus, le rayonnement émis par la source est également mesuré au niveau du détecteur. Le CEREGE dispose de deux sources de rayonnement X, à anode de Mo et de Cr, et le matériau qui constitue l'anode influence le spectre d'émission de la source. Une partie du rayonnement incident est réémis par l'échantillon (diffusion de Rayleigh, *coherent scattering* (Coh) ou diffusion élastique). Lorsqu'un photon impacte un électron externe et l'éjecte du cortège atomique, le photon incident est réémis avec une énergie plus faible (effet Compton, *incoherent scattering* (Inc) ou diffusion inélastique). Le rapport Inc/Coh a été proposé comme indicateur de la concentration en matière organique [Croudace et al., 2006] (Fig. II.5). La diffusion de Rayleigh est importante pour les éléments lourds, tandis que l'effet Compton est majoritaire pour les éléments légers (Figure II.13). Cette propriété a été utilisée pour évaluer la proportion de matière organique dans la carotte MD08 à partir du rapport Inc/Coh, la matière organique étant principalement constituée d'atomes légers (II.1.2).

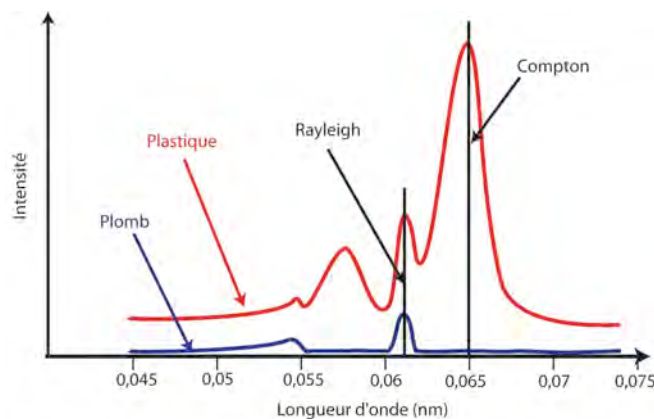


Figure II.13 : Effet Compton et diffusion de Rayleigh sur du plastique (Perspex, majoritairement composé d'éléments légers) et du plomb (élément lourd).

Dans des matériaux humides et hétérogènes chimiquement et physiquement, comme une carotte sédimentaire marine, une partie du signal XRF est affectée par un effet de matrice, qui dépend de différents phénomènes physiques. Les rayonnements X sont absorbés par la matière, et cette absorption dépend de l'énergie du photon, de la densité du matériau traversé, et de sa composition chimique. La profondeur de pénétration du signal dépend donc de l'énergie incidente, et de l'énergie d'émission des différentes raies électroniques des atomes analysés. Celle-ci augmente avec la masse atomique, ce qui explique les difficultés pour mesurer les éléments légers, notamment en présence d'eau (Figure II.14). De plus, le rendement de fluorescence, c'est-à-dire la part des interactions entre la matière et le rayonnement qui génèrent un rayonnement X est plus faible pour les éléments légers [Beckhoff *et al.*, 2006].

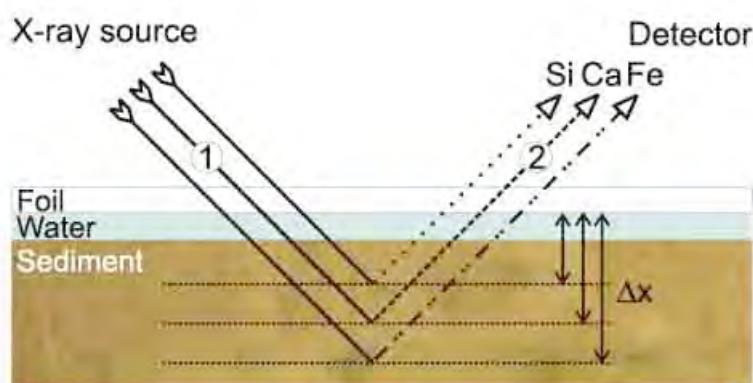


Figure II.14: Effet de l'eau sur la profondeur de pénétration du signal XRF dans un sédiment humide recouvert d'un film de protection [Tjallingii *et al.*, 2007].

Les rayonnements X réémis par l'échantillon sont susceptibles d'interagir à nouveau avec l'échantillon, avant d'atteindre le détecteur, pour former un rayonnement secondaire [Beckhoff *et al.*, 2006]. Enfin, il arrive que deux électrons frappent simultanément le détecteur. Les énergies s'additionnent et viennent former un pic supplémentaire dans le spectre d'émission X du matériau.

Ces mécanismes sont donc variables et dépendent des propriétés physico-chimiques des matériaux analysés. Chaque spectre mesuré devra être traité mathématiquement pour déconvoluer la contribution de différents éléments (Figure II.15). Trois spectres XRF de la carotte MD08 sont présentés dans Figure II.15 en tant qu'exemple d'échantillon riche en carbonate (en haut), riche en la fraction terrigène (milieu) et riche en opale (en bas).

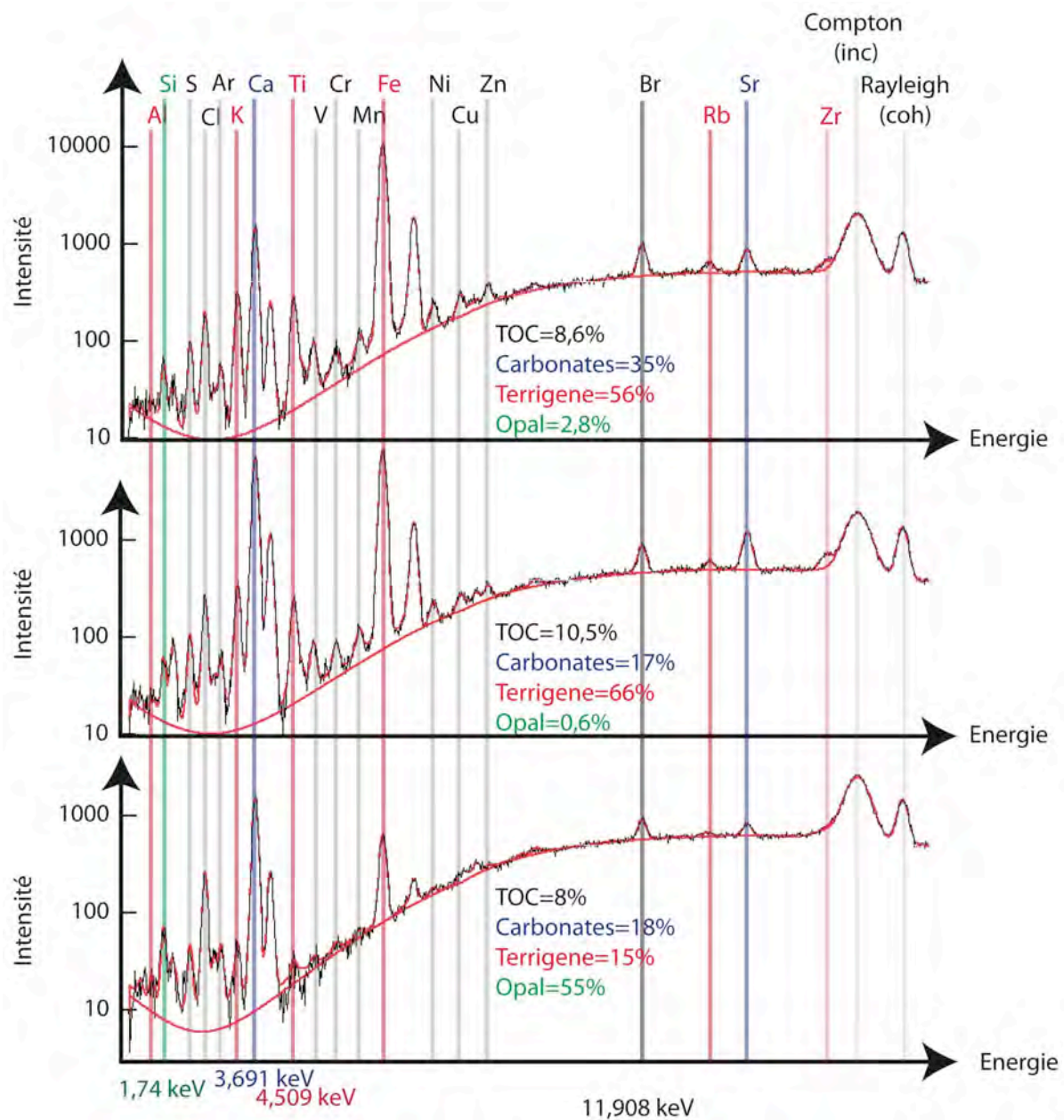


Figure II.15: Exemples de spectres XRF obtenus par ITRAX pour trois échantillons de la carotte MD08. La courbe noire correspond au spectre mesuré, la courbe rouge au niveau de la ligne de base du spectre correspond au bruit de fond. Le TOC est évalué à partir de la mesure du Br, les carbonates à partir de Ca, la phase terrigène à partir de Ti et de sa composition moyenne dans la croûte continentale (UPC, [McLennan, 2001]) et l'opale à partir du rapport d'intensité Si/Ti.

II.3.2. Le scanner XRF ITRAX

L'analyse élémentaire par XRF est une technique classique. Cependant, l'utilisation de scanners XRF qui permettent d'analyser à haute résolution une archive sédimentaire sans traitement préalable est une méthode en plein développement, notamment en ce qui concerne

les reconstitutions paléo-environnementales. Les difficultés avec cette méthode viennent du fait que l'archive est humide et hétérogène et présente une surface irrégulière. L'irrégularité de la surface influence l'atténuation du signal XRF à cause de l'air présent entre la surface du sédiment et le détecteur du scanner. L'ITRAX est conçu de manière à minimiser cet effet d'atténuation en maintenant une distance constante entre le détecteur de fluorescence X et l'échantillon (II.16). La hauteur de sédiment est mesurée par le profileur laser ("B" dans la Figure II.16) et est enregistrée. La position verticale du détecteur XRF ("C" dans Figure II.16) est ajustée pour conserver une distance constante avec l'échantillon. L'ITRAX permet également d'obtenir une image radiographique et optique, avec une résolution spatiale modulable.

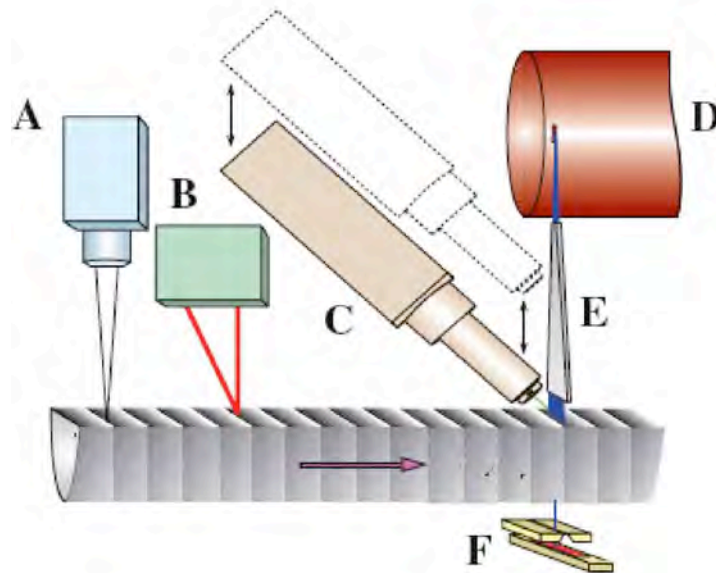


Figure II.16: Détails de l'instrumentation du bloc de mesure. "A" correspond à la caméra optique, "B" au profileur laser, "C" au détecteur XRF, "D" à la source X, "E" au système de focalisation (collimateur) et "F" au détecteur de rayonnement X transmis.

Concrètement, l'échantillon est d'abord positionné sur le banc mobile. Dans le cas de carottes sédimentaires marines encore humides, on couvre l'échantillon d'un film spécifique pour éviter la dessiccation tout en minimisant l'atténuation du signal XRF. Cela entraîne la formation d'un film d'eau entre l'échantillon et le film plastique qui contribue à atténuer le signal XRF, notamment pour les éléments légers (Figure II.14).

Depuis le logiciel de pilotage de la machine, on lance un premier scan durant lequel la section est photographiée (Figure II.16, "A"), puis la topographie de l'échantillon est mesurée avec le profileur laser (Figure II.16, "B"). On définit les zones à analyser, et on effectue une première mesure en XRF afin de régler les paramètres d'émission de la source X (Figure

II.16. "D"), de manière à obtenir le signal le plus fort, sans saturer le détecteur, et sans provoquer d'effets physiques qui perturberaient l'analyse des résultats (diffraction, émissions secondaires, pic somme, voir section II.3.1). Les conditions de mesures utilisées durant cette thèse sont résumées dans le Tableau II.1. La résolution a été adaptée à la présence et à l'épaisseur des lamines dans la carotte MD08. Pour les mesures de la carotte MD24, j'ai privilégié la qualité de la mesure aux dépens de la résolution, en augmentant le temps de comptage. Sur les carottes qui présentent des faciès très différents, il est nécessaire de tester les paramètres de mesure sur plusieurs niveaux.

Tableau II.1 : Résumé des conditions de mesure XRF.

Archive	Source rayon X	Energie	Temps de comptage (s)	Résolution de mesure XRF
MD24	Mo	30 kV x 30 mA	30	5 mm
	Cr	35 kV x 35 mA	30	5 mm
MD08	Mo	30 kV x 45 mA	15	200 μ m-5 mm
	Cr	35 kV x 35 mA	15	200 μ m-5 mm
MD20	Cr	30 kV x 30 mA	15	5 mm
MD20 section1	Cr	30 kV x 30 mA	15	200 μ m

Lorsque les réglages des paramètres de mesures sont satisfaisants, on effectue un premier scan radiographique en mesurant le rayonnement transmis au travers de l'échantillon avec le détecteur X en ligne (Figure II.16, "F"). La radiographie permet de visualiser la structure physique de l'échantillon comme la présence de laminations dans la carotte MD08 (Figure II.17). L'étape suivante correspond à l'analyse XRF proprement dite. La hauteur du bloc de détection s'adapte à la topographie de l'échantillon (Figure II.16, "C") qui se déplace latéralement. La résolution maximale est de 200 μ m.

Les spectres obtenus (Figure II.15) sont ensuite retraités à l'aide du logiciel Q-SPEC, afin de déconvoluer le signal et d'isoler les intensités des différentes raies qui caractérisent les éléments (voir un exemple dans la Figure II.17). Le CEREGE dispose de deux sources de rayons X à anodes de Mo ou de Cr. Le tube Cr améliore la sensibilité sur les éléments légers comme Al ou Si, tandis que le tube Mo donne de meilleurs résultats pour les éléments plus lourds comme le Br (section II.5). L'intensité du signal transmis au travers de l'échantillon peut être plus élevée dans le cas du tube Mo, ce qui améliore la qualité de la radiographie.

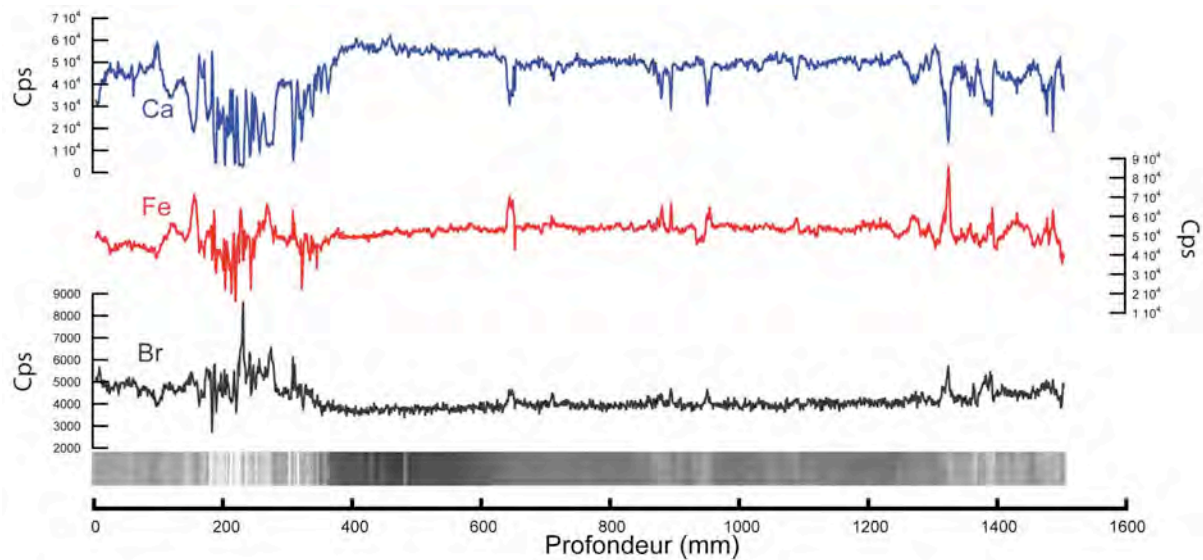


Figure II.17: Exemples de résultats obtenus par scanner ITRAX sur la section 11 partiellement laminée de la carotte MD08 avec une résolution de 1 mm. Intensités du signal pour Ca (bleu), Fe (rouge) et Br (gris) et radiographie correspondante.

II.3.3. Tests de reproductibilité XRF

Afin de tester la reproductibilité des résultats obtenus par l'ITRAX, j'ai mesuré à deux reprises les premiers 120 cm de la carotte MD20 (Figure I.1), précédemment étudié pendant mon stage de Master 2, en utilisant deux résolutions différentes, la résolution maximale, soit 200 μm , et 5 mm (tube Cr, 15s de temps d'exposition, Tableau II.1). Le sédiment analysé est bioturbé et homogène à l'échelle millimétrique. On attend donc une bonne correspondance entre les deux séries de mesures. Après avoir moyenné les mesure à 200 μm de résolution pour obtenir une résolution de 5 mm, la différence entre les deux séries correspond au temps de mesure. Le temps de mesure est 25 fois plus élevé pour les mesures avec une résolution de 200 μm moyennées.

Les résultats indiquent que la reproductibilité entre les deux résolutions est excellente pour les éléments majeurs et mineurs K, Ca, Ti, Fe avec un R^2 entre 0,93 et 0,99 (Figure II.18, Tableau II.2). La corrélation pour le Si est plus faible ($R^2 = 0,73$) à cause de l'influence de l'eau qui affaiblit le rapport signal/bruit. L'Al est également influencé par cet effet et présente des intensités XRF faible. Cela démontre clairement les difficultés rencontrées pour mesurer précisément cet élément avec l'ITRAX ($R^2 = 0,18$, Tableau II.2). Le coefficient de détermination de Mn n'est pas très élevé ($R^2 = 0,57$) du fait d'interférences avec les raies du tube Cr, et se trouve mieux quantifié en utilisant le tube Mo.

Tableau II.2: Coefficients de détermination entre les mesures effectuées à 200µm ramenées à une résolution de 5 mm et les mesure à 5 mm (Tube Cr, 15s) sur la première section de la carotte MD05-2920 et gammes d'intensité et de concentration dans l'échantillon mesuré. Les concentrations en Al, Mn et TOC ont été estimées à partir de deux échantillons prélevés sur cette section et mesurées par ICP-MS et analyseur CNS durant mon stage de Master 2. Les concentrations en Ca, Ti, Fe, Sr ont été évaluées à partir des données XRF calibrées avec 18 mesures par ICP-MS sur les premiers 22,5 m de cette carotte.

	R2	Intensité XRF	Concentration
Al	0,18	50-200	≈7%
Si	0,73	1500-3000	non déterminée
K	0,93	8000-13000	non déterminée
Ca	0,98	130000-260000	7-15%
Ti	0,95	7000-14000	200-350ppm
Mn	0,57	1500-4000	≈800-900ppm
Fe	0,99	25000-50000	3,5-5%
Br	0,08	150-500	TOC<1%
Sr	0,29	1200-1800	400-750ppm

Malgré des R^2 faibles (0,08 et 0,29 ; Tableau II.2), on constate que les tendances du Br et du Sr sont bien reproduites par les deux séries de mesures (Figure II.18), C'est également le cas de Si et Al. Les faibles coefficients de corrélation pour ces éléments reflètent avant tout un rapport signal/bruit élevé. La variabilité et la concentration du Sr est faible (400-750ppm) dans cette section ce qui explique la faible reproductibilité. Pourtant, les mesures de Sr par XRF sont valides pour des concentration plus élevées [Boning *et al.*, 2007], et lorsque la variabilité est plus importante (voir II.5.). La qualité des mesures pour ces éléments peut être améliorée en augmentant le temps d'intégration. En effet, les valeurs moyennées des mesures à 200 µm montrent un niveau de bruit beaucoup plus faible que les mesures à 5 mm de résolution (Figure II.18). De plus, la concentration en matière organique est faible dans cette section (deux mesures CNS à 0,6 et 0,8 % de TOC) ce qui explique la faible reproductibilité pour le Br (Tableau II.2).

Il est important de noter que la qualité de mesure de chaque élément dépend non seulement du temps de mesure mais aussi de la concentration des éléments considérés, et de la variabilité de la concentration de ces éléments.

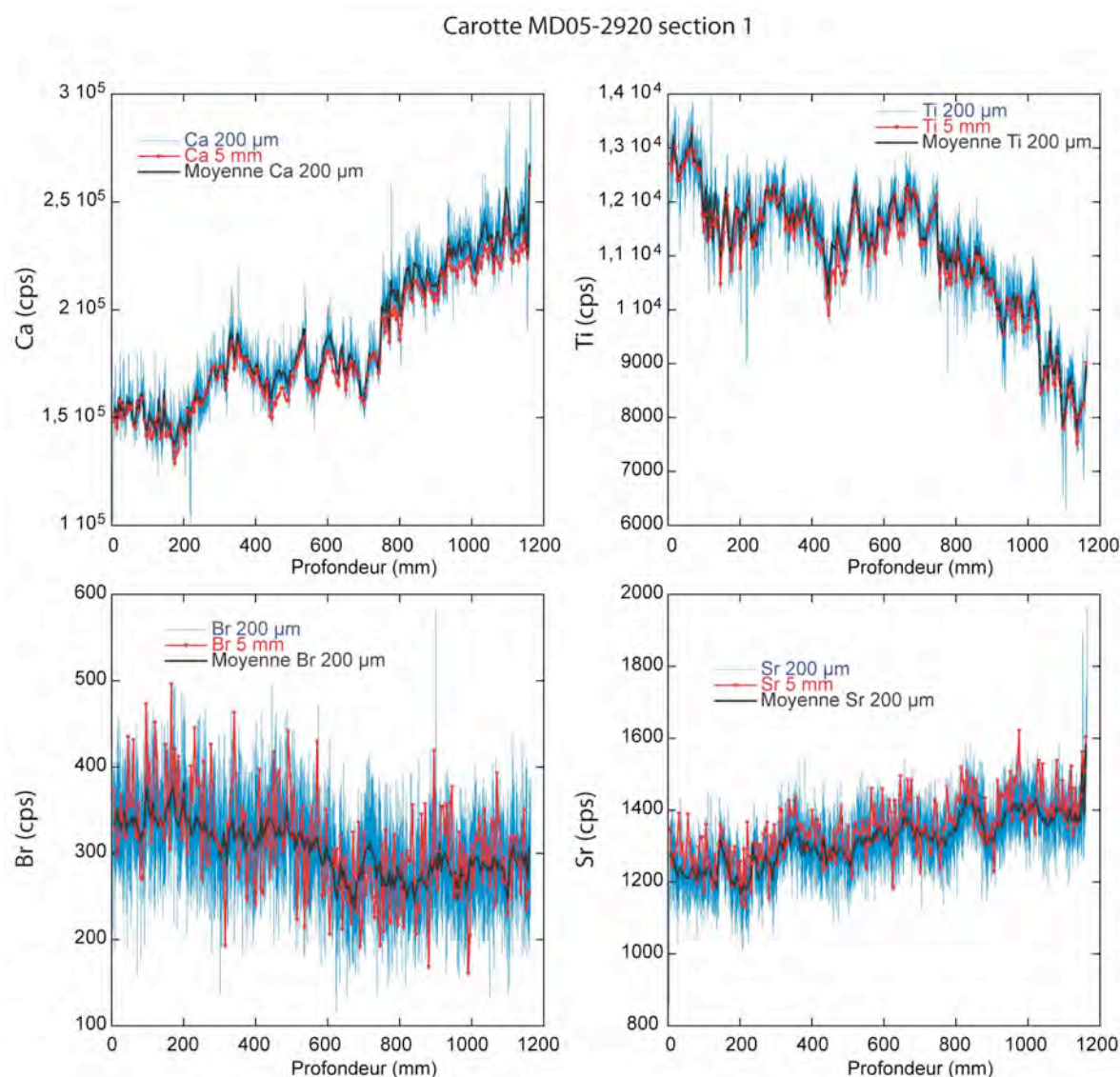


Figure II.18 : Intensités des signaux XRF pour Ca, Ti, Br et Sr sur les 1200 premiers millimètres de la carotte MD20 (Figure I.1). La résolution utilisée est de 200 μm (bleu), 5 mm (rouge). La courbe noire correspond à la moyenne des mesures à 200 μm , ramenée à une résolution de 5 mm.

Dans le but de comparer les résultats obtenus avec les tubes Mo et Cr, la carotte MD24 a été mesurée avec les deux sources X. Le tableau II.3 présente les coefficients de détermination entre les mesures effectuées avec les deux tubes sur les 15 premières sections (22,5 m). Cette fois, j'ai utilisé un temps d'intégration de 30 secondes, pour favoriser la qualité de la mesure XRF, et une résolution de 5 mm (Tableau II.5). On constate que les coefficients de détermination sont élevés pour les éléments comme Si, Cl, K, Ca, Ti, Fe, Br, et Sr (R^2 de 0,90 à 0,97, Tableau II.5). Le coefficient est faible pour Al ($R^2 = 0,24$) ce qui traduit les difficultés pour mesurer cet élément avec le tube Mo malgré l'augmentation du temps de mesure. À l'inverse, Mn n'est pas mesuré précisément avec le tube Cr à cause des

interférences créées par le tube Cr, alors que les mesures avec le tube Mo sont corrélées aux mesures ICP-MS dans cette carotte (II.5).

Tableau II.3 : Coefficients de détermination entre les mesures effectuées avec les tubes de Cr et de Mo sur la carotte MD02-2524. Les concentrations en Al, Ca, Ti, Mn, Fe, et Sr ont été évaluées à l'aide de mesures ICP-MS, les concentrations en Si et K ont été évaluées par mesures XRF sur pastille (L. Pichevin, communication personnelle). Les valeurs en rouge indiquent les mesures non corrélées aux concentrations estimées par ICP-MS.

	R ²	intensité Mo (cps)	intensité Cr (cps)	Concentration
Al	0,24	0-120	100-700	5-8%
Si	0,91	200-1200	2000-10000	20-28%
Cl	0,90	1000-3000	10000-22000	non déterminée
K	0,93	2000-4500	15000-35000	600-1100ppm
Ca	0,99	4000-40000	30000-250000	1-9%
Ti	0,94	3000-7000	20000-55000	3000-5000ppm
Mn	0,01	500-3000	2000-6000	200-900ppm
Fe	0,97	150000-400000	50000-200000	3-6%
Br	0,91	2000-9000	1000-4500	TOC 2-8%
Sr	0,95	2000-8000	1500-4000	100-450ppm

La reproductibilité interne est donc excellente entre deux scans effectués avec des résolutions différentes pour K, Ca, Ti, et Fe, dans la première section de la carotte MD20 ou entre deux scans effectués avec des sources X différentes (Si, K, Ca, Ti, Br, Sr) sur la carotte MD24. Ces résultats dépendent des conditions de mesure, de la variabilité des concentrations, de leurs valeurs absolues dans les échantillons analysés, et peuvent varier avec les propriétés physico-chimiques de l'échantillon considéré.

II.3.4. Comparaisons des deux scanners XRF ITRAX et CORTEX

L'utilisation de scanners à fluorescence X est en plein essor sur le plan international. Il est donc important de vérifier la reproductibilité des mesures sur différents scanners à fluorescence X produits par différents constructeurs, dont les choix technologiques sont parfois différents.

Durant ma deuxième année de master, j'ai pu effectuer des mesures à l'aide du scanner à fluorescence X CORTEX, à l'université de Brême, sur les premiers 22,5 m de la carotte MD20 (source Mo, 20kv, 0,087mA, 30 secondes de temps d'intégration). J'ai donc remesuré cette carotte à l'aide de l'ITRAX, dès la mise en place de l'ITRAX au CEREGE. Le scanner CORTEX appartient à l'une des premières générations de scanners à fluorescence

X. La qualité des mesures pour le Ca et le Fe avec ces deux appareils est comparable pour les conditions de mesures appliquées à la carotte MD20. La comparaison montre un excellent accord sur la variabilité relative des mesures obtenues à l'aide de ces deux appareils ($R^2 = 0,85$ et $0,84$ pour Fe et Ca respectivement) (Figure II.20). On peut cependant noter quelques différences entre les deux scans en ce qui concerne le Ca.

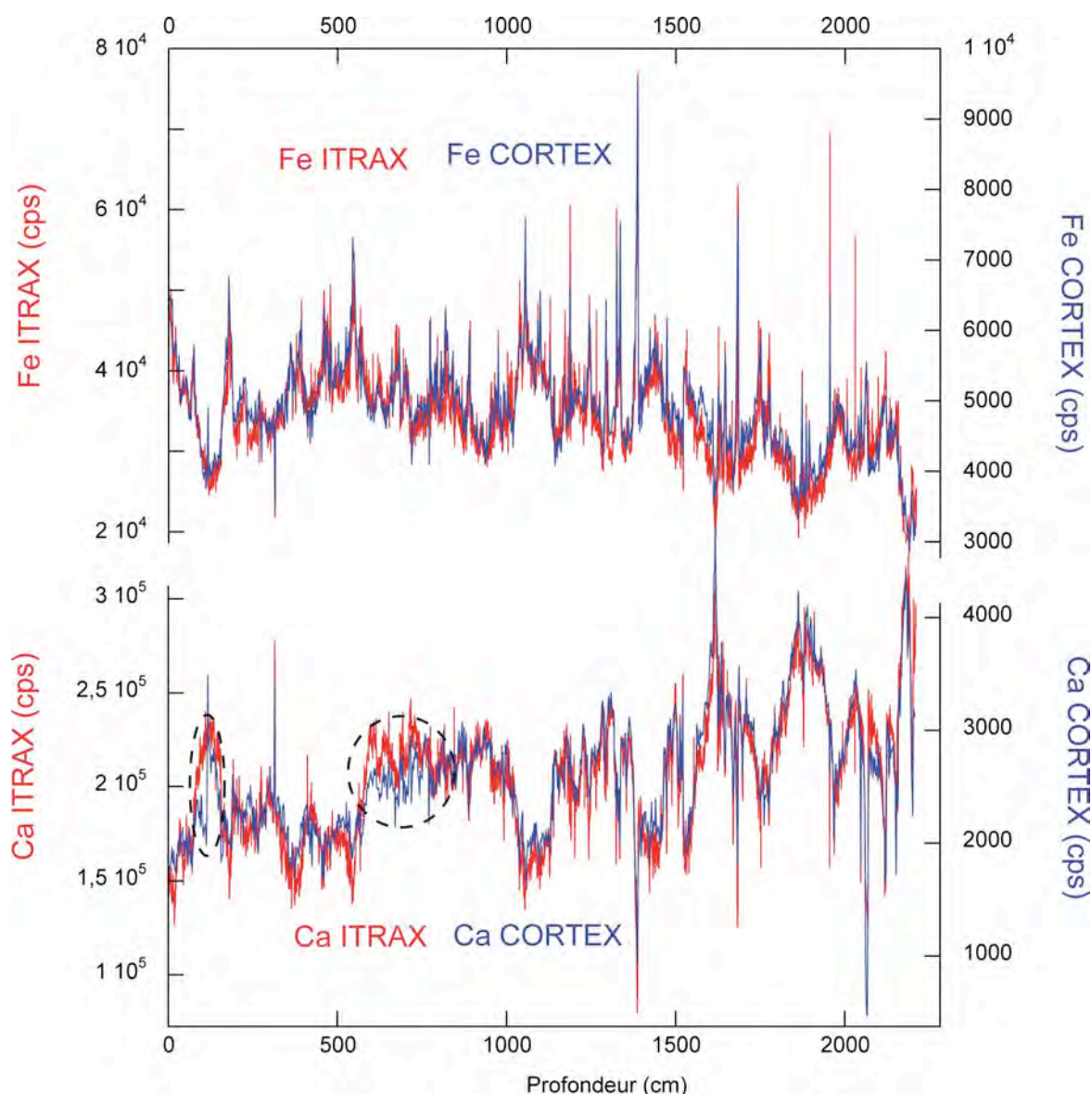


Figure II.19 : Intensités XRF pour le Fe et le Ca obtenues à l'aide des scanneurs CORTEX en bleu, et ITRAX en rouge sur les premiers 22,50 m de la carotte MD20.

Tout d'abord, entre 600 et 750 cm, l'intensité semble être atténuée pour le scan CORTEX (Figure II.19). Cette section a été mesurée alors qu'elle était toujours froide (après stockage en chambre froide à 4°C), ce qui a provoqué la formation de condensation sur la surface de l'échantillon. L'eau absorbe les rayonnements X incidents et émis par l'échantillon, notamment pour les éléments légers, ce qui explique que cet effet n'affecte que le Ca (masse

atomique 27) et pas le Fe (masse atomique 56) (Figure II.14). La différence observée n'est pas liée à la différence entre les appareils. Il est donc important de ne pas mesurer les carottes avant qu'elles ne soient à température ambiante.

On remarque également une rupture brutale sur l'intensité de Ca obtenue par CORTEX autour de 110 cm (Figure II.19). Cette différence est due aux choix technologiques différents des deux constructeurs. Alors que Cox Analytical System a choisi un système où le détecteur X est maintenu à distance constante de l'échantillon (section II.3.2), le scanneur CORTEX utilise un procédé différent où le détecteur vient toucher la surface de l'échantillon. La carotte MD20 a été mesurée sur des « U-channel » dont la largeur est seulement de 2,5 cm. Sachant que le bloc détecteur de CORTEX mesure plus de 2,5 cm de large, si le sédiment ne remplit pas parfaitement le U-channel, le tête du détecteur ne peut pas entrer en contact avec la surface de sédiment. Le sédiment était plus bas que les bords du U-channels sur la portion 80-110 cm. La sonde n'était pas en contact avec le sédiment dans le cas de la mesure CORTEX, ce qui a anormalement réduit l'intensité XRF pour le Ca. Cela explique probablement la différence entre les deux jeux de mesures pour cet intervalle. Le Fe n'est pas affecté par cet effet car l'atténuation du signal XRF impacte plus fortement les éléments légers. Les énergies des raies du K sont plus faibles que pour le Ca (Figure II.15), et montrent un comportement similaire au Ca pour les mesures effectuées avec le scanneur CORTEX, ce qui est cohérent avec notre interprétation.

II.3.5. Un exemple d'application en stratigraphie

Les avantages apportés par l'analyse élémentaire par scanneur XRF en font un outil puissant en stratigraphie. L'excellente reproductibilité des résultats, la rapidité d'analyse et la haute résolution des mesures permettent d'établir des profils élémentaires aisément comparables entre différentes carottes. Par exemple, lors des campagnes de carottage, il est fréquent d'utiliser deux types de carottiers qui présentent des avantages et des inconvénients complémentaires. Les carottiers à piston (Calypso) permettent d'obtenir des carottes très longues (jusqu'à environ 60 m). Cependant, l'effet de succion du piston entraîne parfois une déformation et un étirement du sédiment au niveau des premiers mètres de la colonne sédimentaire [Thouveny *et al.*, 2000]. Au contraire, les carottiers géants à section carré CASQ, équivalents des carottes gravité, sont plus courts (8-10 m), mais permettent de ne pas perturber le sommet de la colonne sédimentaire, généralement peu indurée. La combinaison

de ces deux types de carottiers sur un même site d'étude permet d'obtenir un enregistrement composite long et non perturbé. Cependant, il est nécessaire de corriger l'étirement de l'échelle de profondeur de la carotte à piston.

Les carottes MD20 (carotte à piston) et sa carotte jumelle MD05-2919C² (CASQ) prélevées à 1843 m de profondeur sur un même site, au large de la côte nord de la Papouasie-Nouvelle-Guinée (Figure I.1) illustrent parfaitement le potentiel du scanneur ITRAX pour corriger cet effet d'étirement. La composition chimique de la carotte MD05-2919C² a été mesurée en utilisant les mêmes conditions de mesure que pour la carotte MD20 (Tableau II.1). Pour corriger l'étirement sur la carotte MD20, j'ai utilisé 5 points, correspondant à des maxima d'intensité pour le Fe (Figures II.20 et II.21). Le Fe et le Ca appartiennent aux phases majeures terrigènes et carbonatées, et ils se diluent mutuellement. Le facteur d'étirement calculé varie entre 1,1 et 2,5, affecte les 5 premiers mètres de la carotte MD20 (Figure II.20) et décroît en tendant vers 1 entre 100 et 400 cm (en profondeur corrigée de l'étirement). Une fois la correction de profondeur effectuée, les profils d'intensité des signaux du Ca et du Fe sur les carottes MD20 et MD05-2919C² se superposent parfaitement, que ce soit en termes d'intensité ou de variabilité (Figure II.21).

L'ensemble de ces résultats suggère que malgré l'étirement des 4 premiers mètres de la colonne sédimentaire pour la carotte MD20, la variabilité de la composition chimique n'est pas affectée et la correction de l'échelle de profondeur est suffisante pour revenir à la stratigraphie initiale non déformée.

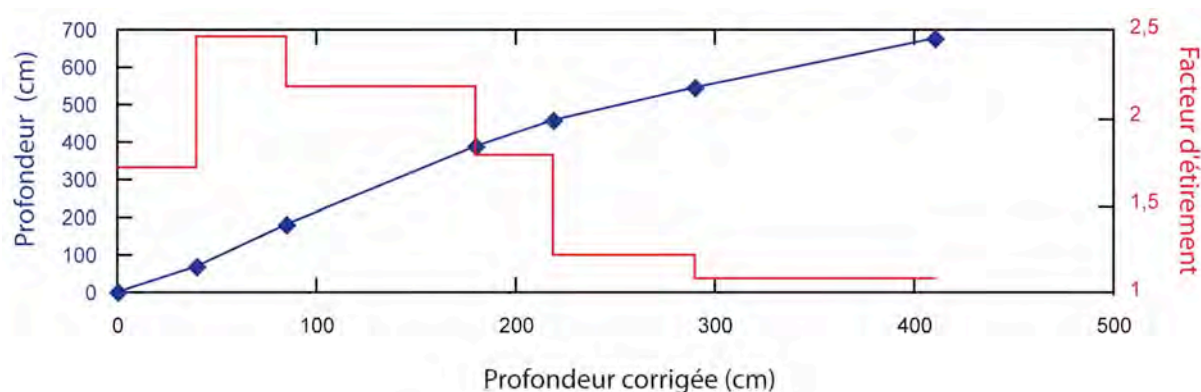


Figure II.20 : Relation entre profondeur corrigée et non-corrigée, et facteur d'étirement estimé pour la carotte MD20.

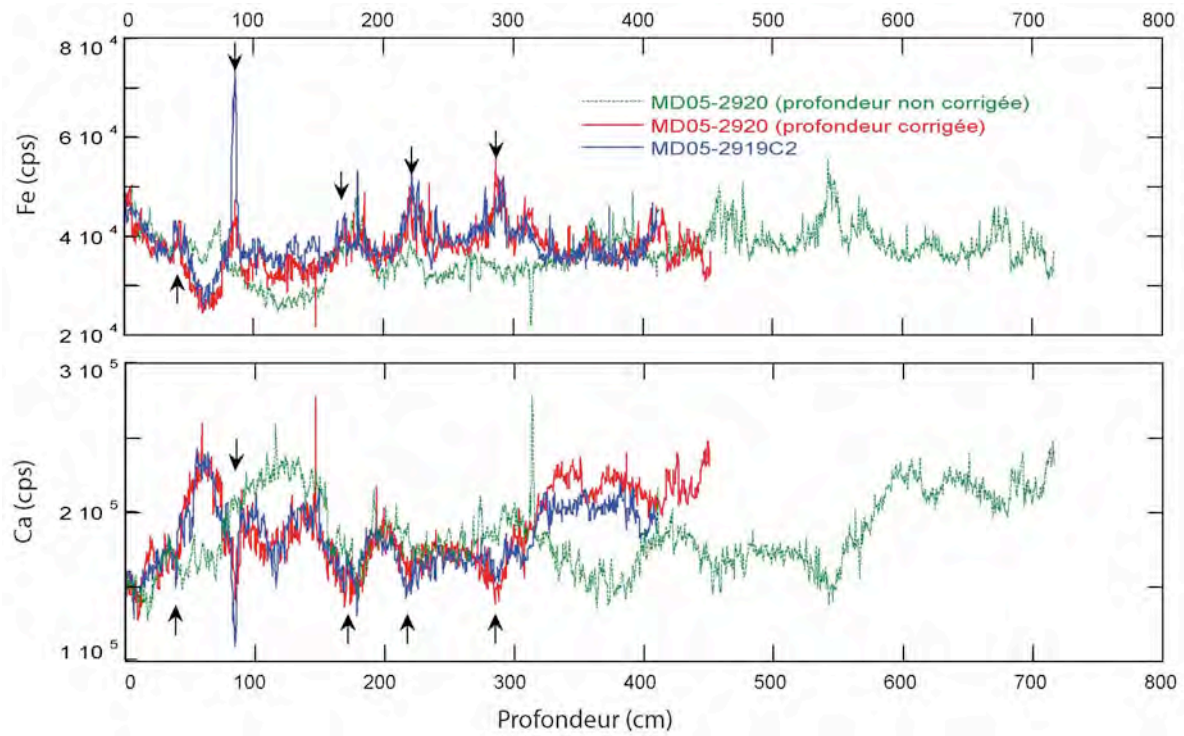


Figure II.21: Intensités mesurées pour Ca et Fe sur les carottes MD05-2919C2 (en bleu, échelle de profondeur originelle) et MD20 (en rouge, échelle de profondeur corrigée de l'étirement, et en vert, profondeur brute). Les flèches noires indiquent la position des points de contrôle utilisés.

II.4. Analyses élémentaires par ICP-MS

Les mesures élémentaires par ICP-MS sont effectuées sur des solutions. Il est donc nécessaire de dissoudre intégralement les échantillons solides pour pouvoir mesurer leur composition.

II.4.1. Minéralisation des échantillons

La méthode choisie implique l'utilisation de différents acides ultrapures concentrés (HNO_3 , HF), et d'un four micro-ondes MARS 5 (CEM). La dissolution et la décomposition de composés organiques ou inorganiques par les acides sont accélérées lorsque la température augmente. La méthode de base de dissolution des échantillons géologiques consiste à chauffer sur plaque les échantillons additionnés de un ou plusieurs acides. Le chauffage se fait par le fond du récipient ce qui ne garantit pas une répartition homogène de l'énergie thermique qui facilite la dissolution. L'utilisation d'un four à micro-ondes équipé de réacteurs fermés, résistant à la pression, permet d'optimiser la réaction [Totland et al., 1992; Yu et al., 2001]. En effet, le chauffage par micro-ondes permet une répartition homogène de l'énergie thermique dans l'échantillon. De plus, le fait de travailler dans des réacteurs fermés permet d'atteindre des températures plus élevées en augmentant la température d'ébullition du mélange, par l'augmentation de la pression [Smith and Arsenault, 1996], ce qui accroît la rapidité de la minéralisation. Le CEREGE est équipé d'un four micro-onde MARS 5 (CEM) qui a été utilisé pour la minéralisation des échantillons analysés par ICP-MS.

J'ai utilisé un minéralisateur HP500+ (Figure II.22) qui est équipé de 14 réacteurs dont l'un, spécifique, est équipé de deux sondes qui permettent le contrôle de la température et de la pression. Afin d'augmenter le nombre d'échantillons traités au cours d'une séquence, j'ai adapté une méthode développée par Marc Souhaut (technicien au Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales de Toulouse) qui permet de multiplier par 3 le nombre d'échantillons traités. Il s'agit d'utiliser trois petits récipients en téflon (container en PFA 3 ml à fond rond avec bouchon vissant ; Savillex) dans chaque réacteur, à l'exception du réacteur de contrôle (Fig. II.22). Avec cette stratégie, il est possible de traiter 40 échantillons simultanément.

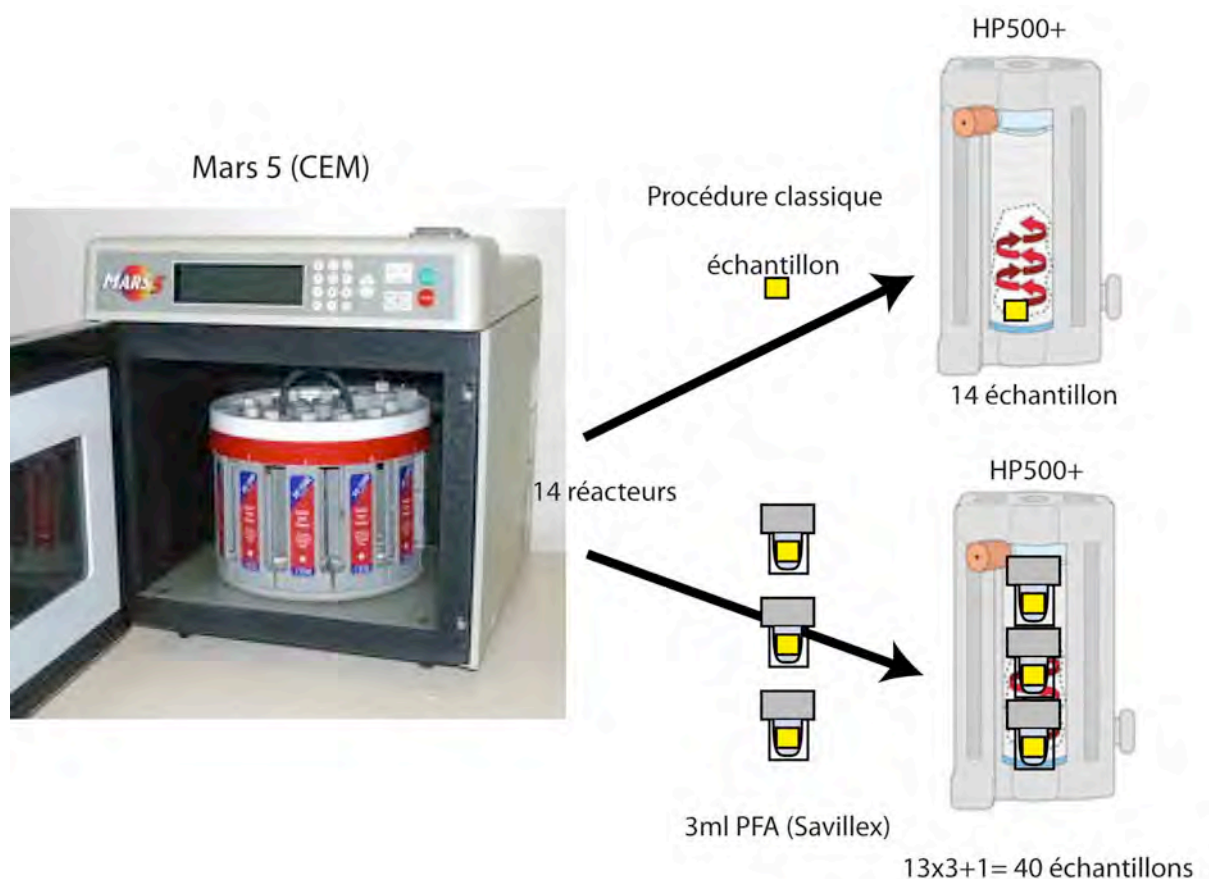


Figure II.22 : Four micro-ondes MARS 5, minéralisateur HP500+ et procédure de minéralisation.

Toute la difficulté de cette méthode est de faire monter la température et la pression graduellement dans les échantillons afin d'éviter une surpression et donc l'ouverture des récipients, alors que les paramètres de pression et de température sont mesurés dans un réacteur spécifique ne pouvant contenir qu'un seul réacteur de 3ml, où les conditions de température et de pression sont nécessairement différentes des autres réacteurs. Après avoir effectué plusieurs tests de configuration en utilisant différents géostandards, et en contrôlant visuellement la qualité de l'attaque (présence ou absence de résidus particuliers), j'ai établi un protocole qui donne des résultats satisfaisants en 6 étapes.

- 10 min à 70°C (600W)
- 20 min à 120°C (600W)
- 20 min à 150°C (1200W)
- 20 min à 180°C (1200W)
- 10 min à 150°C (1200W)
- refroidissement

Les mesures ICP-MS sur les géostandards confirment l'efficacité de la méthode (II.4.3.). Le protocole établi est désormais utilisé en routine au CEREGE (voir annexe). Cette méthode permet de traiter des quantités d'échantillons très faibles (30 mg), ce qui limite les quantités nécessaires d'acide (0,3ml HF, 0,6ml HNO₃ et 0,12ml HClO₄), et donc les blancs de manipulation (II.4.2.). Les réplicats sur plusieurs échantillons indiquent que cette quantité est suffisante pour obtenir des concentrations représentatives de l'échantillon.

II.4.2. Analyse instrumentale (ICP-MS)

Les mesures quantitatives d'éléments majeurs, mineurs, et traces ont été effectuées par spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS, Agilent 7500Ce), installé au CEREGE en 2007. En tant que premier utilisateur en routine de cet appareil, j'ai contribué à établir un protocole de mesure adapté aux objectifs visés.

Les échantillons mis en solution avec la technique décrite dans la section précédente sont d'abord pulvérisés sous la forme d'un aérosol produit par un nébuliseur dans une chambre de Scott où les microgouttes sont triées par gravité. L'échantillon est ensuite introduit dans la torche à plasma à l'aide d'un flux d'Ar, puis est vaporisé et ionisé. Les atomes ionisés sont ensuite accélérés et introduits dans une chambre quadripôle ce qui permet de séparer les ions en fonction de leurs rapports masses/charge. En modifiant les caractéristiques du quadripôle, on peut sélectionner le rapport masse/charge caractéristique de l'isotope d'intérêt, qui sera le seul à traverser entièrement le quadripôle pour atteindre le détecteur. Les paramètres de mesure peuvent être modifiés rapidement, rendant possible l'analyse de toute une série d'éléments chimiques. Le détecteur est situé en sortie du quadripôle, et le signal enregistré est, en premier ordre, proportionnel à la concentration de l'élément. La concentration est déterminée par calibration, à l'aide de solutions de référence certifiées de concentration connue. L'effet de matrice de la solution est contrôlé avec un standard interne (¹¹⁵In) introduit en concentration connue dans chaque échantillon.

Il existe deux modes d'analyse différents. L'analyse en mode *He* (Hélium) consiste à faire passer le flux d'ions dans une chambre de collision remplie d'He. Cela permet de trier les interférences isobariques polyatomiques en fonction de la taille des ions, et ce, afin d'éviter d'éventuelles interférences entre l'isotope mesuré et un agrégat de plusieurs ions qui disposerait du même rapport masse sur charge. En mode *No gaz*, il n'y a pas de gaz de collision, et les agrégats polyatomiques ne sont pas triés. Mais le nombre d'atomes qui pénètrent dans le quadripôle est beaucoup plus important, ce qui est susceptible d'améliorer

les statistiques de mesures, ainsi que la limite inférieure de quantification. Les isotopes mesurés en mode *He* et en mode *No gaz* sont indiqués dans le Tableau II.4. Les concentrations calculées correspondent à la moyenne des différents isotopes mesurés avec les modes *No gaz* et *He* présentés en Tableau II.4.

Afin de contrôler au mieux les éventuelles contaminations, ou les dérives de l'appareil au cours d'une séquence, toutes les mesures ont été effectuées selon la séquence suivante (Figure II.23). Chaque séquence commence par 6 solutions de calibration dont la première correspond à la matrice de mesure (2% HNO₃ dopé avec le standard interne). On mesure ensuite les blancs de manipulation et une série de géostandards qui permettent de contrôler la qualité de la minéralisation et la justesse des mesures ICP-MS. Puis, les mesures sont effectuées par blocs de 7 échantillons comprenant la matrice et un géostandard qui est remesuré au début de chaque bloc de mesures. On répète plusieurs fois cette séquence pour les échantillons à traiter. Lorsque le nombre de blocs est supérieur à 5, on insère un bloc de calibration. La séquence est terminée par un bloc de calibration. Cette stratégie de mesure permet de détecter l'effet de mémoire dans l'ICP-MS et la dérive de l'appareil durant la séquence. Afin de minimiser l'effet de dérive de l'ICP-MS, les solutions mesurées entre les 2 blocs de calibration sont traitées en utilisant les résultats de ces deux séries de calibration (*bracketing*). La solution de standard interne (¹¹⁵In) contient également ⁹Be et ²⁰⁹Bi, ce qui permet de vérifier si l'effet de matrice et la dérive de l'appareil dépendent de la masse considérée. Durant cette thèse, j'ai utilisé un facteur de dilution de 5000 pour les sédiments et les géostandards, et j'ai donc mesuré simultanément des concentrations dans les solutions de l'ordre du ppm pour les éléments majeurs (Ca, Al, Fe), et jusqu'au ppb pour les éléments traces comme U ou Mo ou Cd (Tableau II.4.). Le facteur de dilution de 5000 permet d'éviter l'effet de mémoire pour les éléments majeurs et les éléments difficiles à nettoyer dans la ligne d'introduction, tout en conservant une sensibilité suffisante pour mesurer les éléments traces. Les concentrations mesurées dans les blancs de manipulations sont généralement inférieures à 5% de la valeur moyenne des échantillons mesurées, à l'exception de ⁷⁵As (5,74%, mode *No gaz*, Tableau II.4).



Figure II.23 : Schéma de séquence de mesure par ICP-MS. Les blocs rouges correspondent aux solutions de calibration, le carré bleu au blanc de manipulation, les verts à la matrice de mesure (2% HNO_3), les jaunes aux géostandards, et les blancs aux échantillons.

J'ai utilisé trois géostandards durant cette thèse : MAG-1 est un sédiment marin, BE-N est un basalte, et GSD-12 correspond à un sédiment de rivière polluée. En combinant précision et justesse des mesures sur des géostandards qui présentent des concentrations très différentes, il est alors possible d'évaluer la validité des mesures dans la gamme de concentration des échantillons (Tableau II.5). La précision et la reproductibilité sont généralement meilleures que 5% pour les éléments qui nous intéressent, et dans la gamme de concentration de nos échantillons. Les concentrations mesurées dans deux blancs de manipulation lors d'une séquence sont présentées dans le tableau II.4. Elles sont généralement inférieures à 5% de la concentration moyenne mesurée dans les échantillons. En tenant compte de la contribution de blanc total et la qualité de l'analyse instrumentale, on peut considérer que l'incertitude des mesures par ICP-MS est de l'ordre de 5% (Tableau II.5).

Tableau II.4. Comparaison des concentrations mesurées dans deux blancs de manipulation, et de la moyenne des échantillons lors d'une même séquence de mesures.

		Blanc 1 (ppb)	Blanc 2 (ppb)	Moyenne échantillons (ppb)	Moyenne/ Blancs
Cr / 52	Mode He	-0,18	-0,17	21,88	-0,81%
Cr / 53		0,00	-0,02	21,63	-0,06%
Mn / 55		-0,38	-0,42	62,41	-0,64%
Fe / 56		-7,61	-9,41	3850,22	-0,22%
Fe / 57		-86,91	-55,83	3615,18	-1,97%
Ni / 60		0,07	0,03	18,56	0,28%
Ni / 62		-0,04	-0,02	18,42	-0,16%
Cu / 63		-0,66	-0,59	29,08	-2,14%
Cu / 65		-0,23	-0,17	28,93	-0,68%
Zn / 66		-1,69	1,53	25,40	-0,31%
Cd / 111		-0,01	-0,01	1,35	-0,83%
Al / 27	Mode No gaz	226,28	209,29	6972,37	3,12%
Ca / 43		22,93	30,66	20812,25	0,13%
Ca / 44		-22,73	-11,03	21062,87	-0,08%
Ti / 47		11,24	10,02	407,02	2,61%
Ti / 49		5,33	4,58	405,46	1,22%
V / 51		0,11	-0,04	19,44	0,18%
Cr / 52		-0,71	-0,66	21,03	-3,26%
Cr / 53		0,95	0,45	22,23	3,14%
Mn / 55		-0,59	-0,59	63,11	-0,94%
Fe / 56		-104,41	-92,89	3824,05	-2,58%
Fe / 57		15,73	12,50	4087,64	0,35%
Ni / 60		-0,17	-0,19	18,88	-0,94%
Cu / 63		-1,02	-0,93	28,97	-3,36%
Cu / 65		-1,12	-1,02	28,77	-3,71%
As / 75		0,26	0,14	3,52	5,74%
Rb / 85		-0,60	-0,59	12,20	-4,89%
Sr / 86		-0,02	-0,14	106,99	-0,07%
Sr / 88		-0,25	-0,35	107,37	-0,28%
Mo / 95		0,02	0,01	5,06	0,29%
Mo / 97		0,02	0,00	5,05	0,25%
Cd / 111		0,00	-0,01	1,37	-0,25%
Ba / 137		0,41	0,32	151,81	0,24%
Ba / 138		1,14	1,01	145,30	0,74%
U / 238		0,02	0,02	2,67	0,76%

Tableau II.5. Justesse et écart types des mesures sur 3 géostandards : MAG-1 (9 réplicats) BE-N (12 réplicats) et GSD12 (13 réplicats). Les éléments pour lesquels les concentrations sont éloignées de la gamme de nos échantillons sont surlignés en jaunes.

	Justesse Mag1	Justesse BE-N	Justesse GSD12	Ecart type Mag 1	Ecart type BE-N	Ecart type GSD12
Al	0,43%	-4,23%	-0,49%	5,11%	4,49%	8,50%
Ca	-4,58%	-1,85%	5,31%	9,38%	4,02%	16,43%
Ti	4,85%	-4,18%	-0,50%	3,10%	3,73%	5,12%
V	-3,05%	-5,86%	3,98%	3,27%	4,43%	6,51%
Cr	-4,84%	-5,10%	1,41%	3,16%	3,47%	4,90%
Mn	-0,78%	-3,28%	1,66%	3,17%	3,49%	5,29%
Fe	-4,04%	-5,66%	1,58%	3,27%	2,55%	3,79%
Ni	0,79%	-2,79%	2,49%	2,99%	5,71%	5,55%
Cu	4,11%	-5,10%	-2,21%	2,49%	3,41%	3,68%
Zn	-1,88%	-5,40%	-1,93%	3,35%	4,71%	3,00%
As	-11,80%	-76,85%	4,59%	8,36%	20,43%	7,76%
Rb	2,34%	-3,47%	1,54%	8,62%	3,99%	6,16%
Sr	6,38%	-3,82%	10,32%	7,53%	3,53%	24,62%
Mo	25,25%	1,78%	-7,90%	10,36%	4,61%	4,00%
Cd	-15,34%	-64,53%	-4,46%	16,46%	20,17%	3,67%
Sb	-1,86%	7,71%	-6,22%	7,88%	27,98%	4,13%
Ba	2,63%	1,49%	6,34%	4,51%	5,15%	4,18%
U	-4,53%	-10,28%	-0,32%	6,10%	5,53%	4,97%

II.5. Calibration des mesures XRF : vers une analyse quantitative à très haute résolution des éléments majeurs, mineurs et traces

La carotte MD02-2508 présente une variabilité très importante en ce qui concerne sa composition chimique. La comparaison des mesures par fluorescence X et par ICP-MS nous permet d'évaluer les performances du scanner XRF ITRAX pour une large gamme d'éléments et de concentration.

Le tableau II.6 présente les coefficients de détermination (R^2) des régressions linéaires entre les données ICP-MS et les mesures XRF effectuées à l'aide des tubes Cr et Mo dans la carotte MD08, ainsi que les fourchettes de concentration mesurées par ICP-MS. Ces valeurs sont données pour l'intégralité du jeu de données (0-3900 cm), mais également pour les intervalles 0-2400 cm (concentrations en opale faibles) et 2400-3900 cm (concentrations en opale élevées, Tableau II.6). Ces résultats indiquent que Ca, Ti, Fe, Sr sont mesurés avec fiabilité ($R^2 > 0,6$). Ces éléments peuvent être mesurés avec les deux tubes et présentent un

niveau de bruit assez faible sur une large gamme de concentration (Figures II.24, II.25 et II.26). Les différences entre les parties à faibles teneurs en Si (0-2400 cm) et forte teneurs en Si (2400-3900 cm) peuvent avoir plusieurs origines. Tout d'abord, il est possible que la forte teneur en opale influence l'effet de matrice des mesures XRF par la modification des caractéristiques physico-chimiques du sédiment. Dans la partie 2400-3900 cm, certains échantillons présentent des concentrations très faibles pour les éléments d'origine terrigène (Al, Ti, Fe) (par effet de dilution par l'opale), étendant la fourchette de concentration, ce qui entraîne l'augmentation du R^2 .

Tableau II.6. Coefficients de détermination (R^2) entre les données ICP-MS et les mesures XRF, et fourchettes de concentration dans la carotte MD08 (données ICP-MS). Les R^2 en rouge indiquent que la relation calculée présente une pente négative.

	0cm-3900cm (n=282)		0cm-2400cm (n=199)		2400cm-3900cm (n=83)	
	R^2	Concentrations ($\mu\text{g/g}$)	R^2	Concentrations ($\mu\text{g/g}$)	R^2	Concentrations ($\mu\text{g/g}$)
Al Cr	0,48	3200-51813	0,56	20996-51813	0,74	3200-45578
Ca Cr	0,69	6931-207765	0,68	6931-188246	0,60	13643-207765
Ti Cr	0,75	176-2819	0,69	1145-2819	0,73	176-2539
V Cr	0,01	23-244	0,01	62-244	0,02	23-217
Mn Cr	0,37	13-220	0,39	109-220	0,49	13-208
Fe Cr	0,75	1415-29541	0,63	13964-29541	0,72	1415-24702
Co Cr	0,63	0-8	0,34	4-8	0,73	0-8
Ni Cr	0,10	15-202	0,00	61-189	0,34	15-202
Cu Cr	0,01	11-123	0,23	46-123	0,20	11-120
Zn Cr	0,44	22-429	0,44	83-199	0,55	22-199
As Cr	0,01	3-21	0,00	9-21	0,04	3-20
Rb Cr	0,19	3-60	0,01	24-60	0,36	3-54
Sr Cr	0,66	110-996	0,42	168-918	0,62	110-996
Mo Cr	0,52	5-112	0,30	5-112	0,44	15-108
Ba Cr	0,42	151-2389	0,59	404-2389	0,16	151-1163
Al Mo	0,47	3200-51813	0,23	20996-51813	0,56	3200-45578
Ca Mo	0,65	6931-207765	0,60	6931-188246	0,63	13643-207765
Ti Mo	0,85	176-2819	0,87	1145-2819	0,81	176-2539
V Mo	0,44	23-244	0,32	62-244	0,51	23-217
Cr Mo	0,56	12-197	0,25	100-197	0,74	12-167
Mn Mo	0,80	13-220	0,74	109-220	0,83	13-208
Fe Mo	0,82	1415-29541	0,74	13964-29541	0,80	1415-24702
Ni Mo	0,45	15-202	0,36	61-189	0,56	15-202
Cu Mo	0,49	11-123	0,38	46-123	0,61	11-120
Zn Mo	0,37	22-429	0,10	83-199	0,62	22-199
Rb Mo	0,80	3-60	0,70	24-60	0,78	3-54
Sr Mo	0,74	110-996	0,65	168-918	0,67	110-996
Ba Mo	0,48	151-2389	0,56	404-2389	0,47	151-1163

Les éléments marqueurs de la phase carbonatée (Ca et Sr) sont mesurés correctement avec les deux tubes ($R^2 > 0,6$ entre mesure XRF et ICP-MS, Tableau II.6, Figure II.24). Il est

important de noter qu'une partie de la dispersion entre ces deux jeux de données n'est pas de nature instrumentale. En effet, les éléments liés aux carbonates présentent une très forte variabilité à l'échelle centimétrique (Figure II.24). L'échantillonnage des deux types de mesures étant de nature différente (surface pour le scan et tranche homogénéisée d'un centimètre de large pour les mesures ICP-MS), une partie de l'écart est liée à l'hétérogénéité des échantillons.

Le cas de l'Al est particulièrement instructif. L'Al est mesuré correctement avec le tube Cr, mais présente un niveau de bruit élevé (Tableau II.6 et Figure II.25). Les intervalles où la concentration en Al est très faible ($<2\%$), notamment entre 2300 et 3900 cm, présentent une intensité XRF (Cr) proche de zéro (Figure II.24). La limite de détection pour l'Al avec les paramètres de mesure utilisés (Tableau II.1) est de l'ordre de 2% pour cette carotte. Le tube de Mo donne des valeurs erronées (pente négative) pour l'Al (Figure II.26). L'effet de matrice dépend de la composition chimique, et des variations des propriétés physiques (porosité, teneur en eau, densité). Les éléments pour lesquels l'effet de matrice est dominant peuvent présenter une variabilité XRF similaire aux modifications de la composition chimique, sans que les mesures XRF ne reflètent véritablement la concentration de tel ou tel élément dans l'échantillon. C'est le cas de l'Al mesuré avec le tube Mo, qui présente une pente négative et un $R^2=0,47$ dans l'intervalle 0-3900 cm (Figure II.27 et Tableau II.6.).

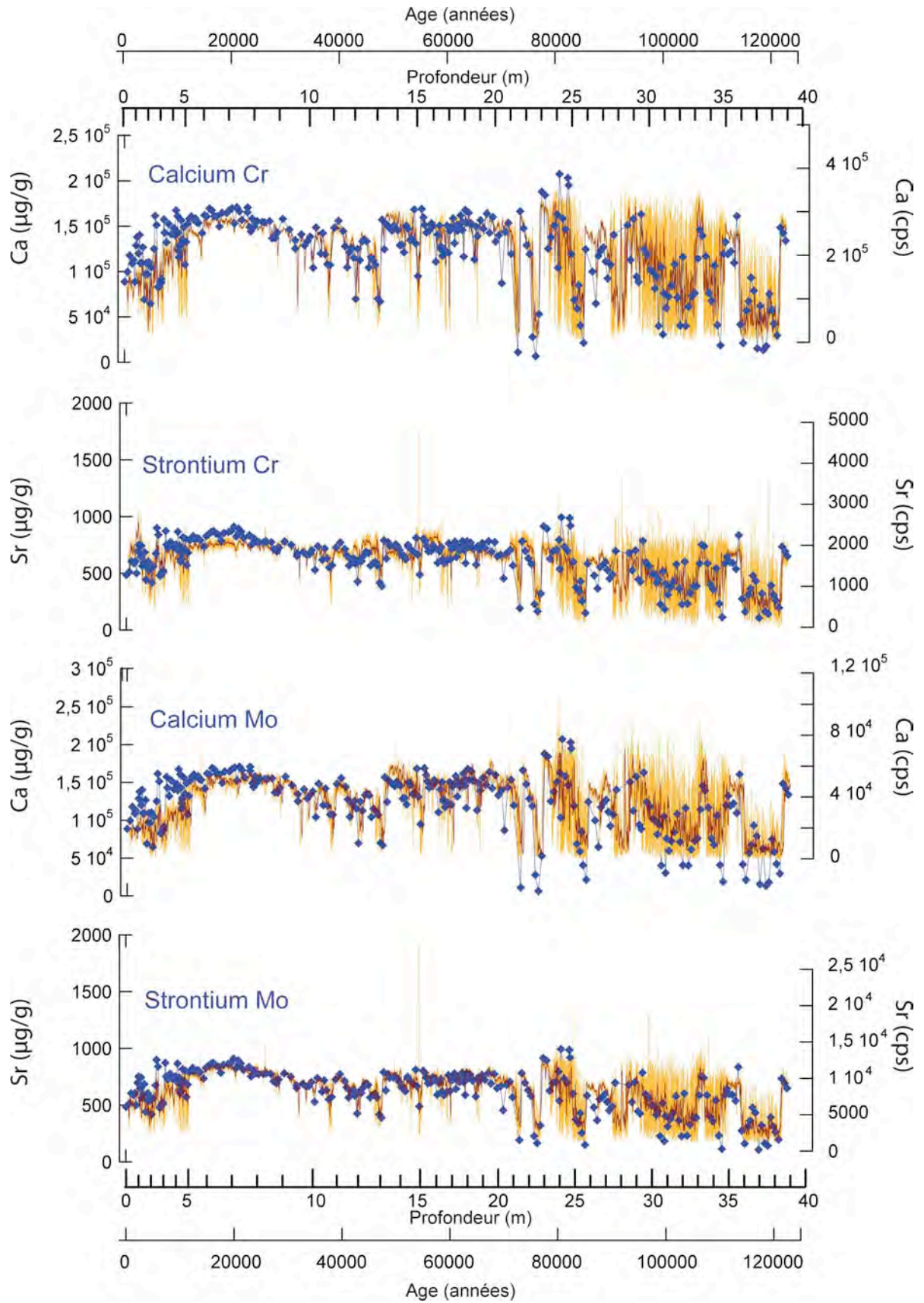


Figure II.24: Concentrations en Ca et Sr ($\mu\text{g/g}$) mesurées par ICP-MS et intensités XRF pour Ca et Sr (cps) mesurées par ITRAX à l'aide des tubes Cr et Mo.

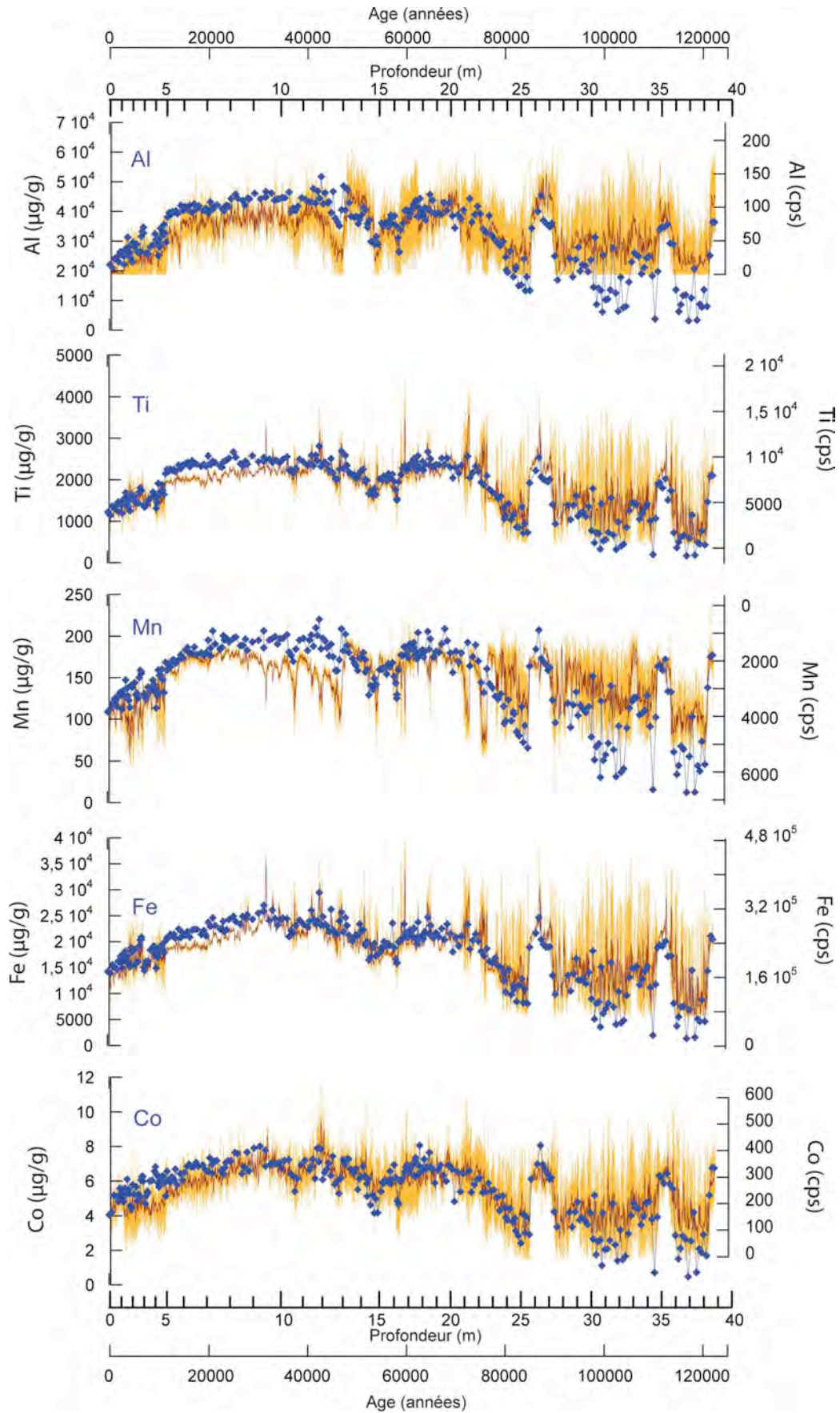


Figure II.25: Concentrations en Al, Ti, Mn, Fe et Co ($\mu\text{g/g}$) mesurées par ICP-MS et intensités en Al, Ti, Mn, Fe et Co (cps) mesurées par ITRAX à l'aide du tube Cr.

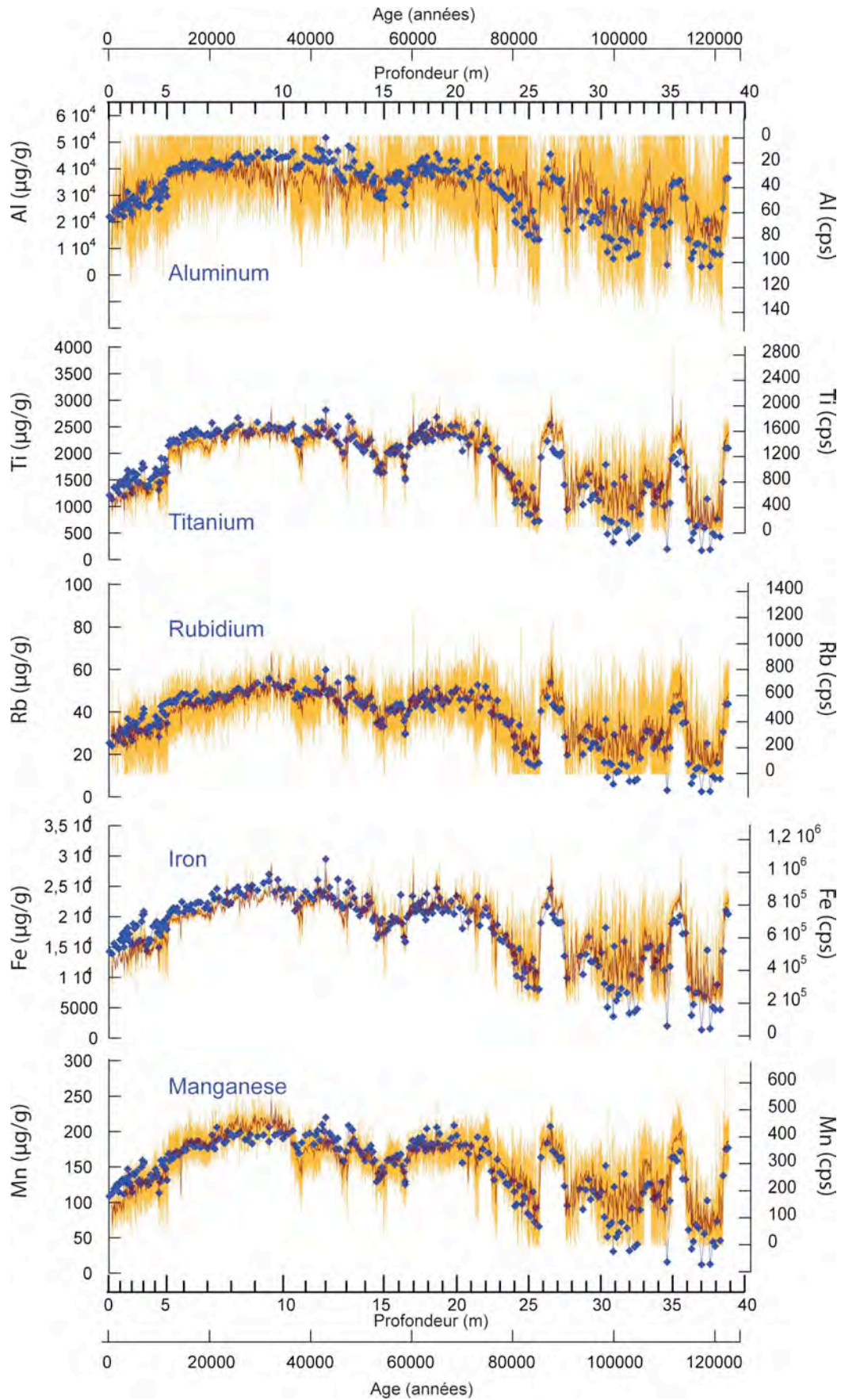


Figure II.26 : Concentrations en Al, Ti, Rb, Mn, Fe ($\mu\text{g/g}$) mesurées par ICP-MS et intensités pour Al, Ti, Rb, Mn, Fe (cps) mesurées par ITRAX à l'aide du tube Mo.

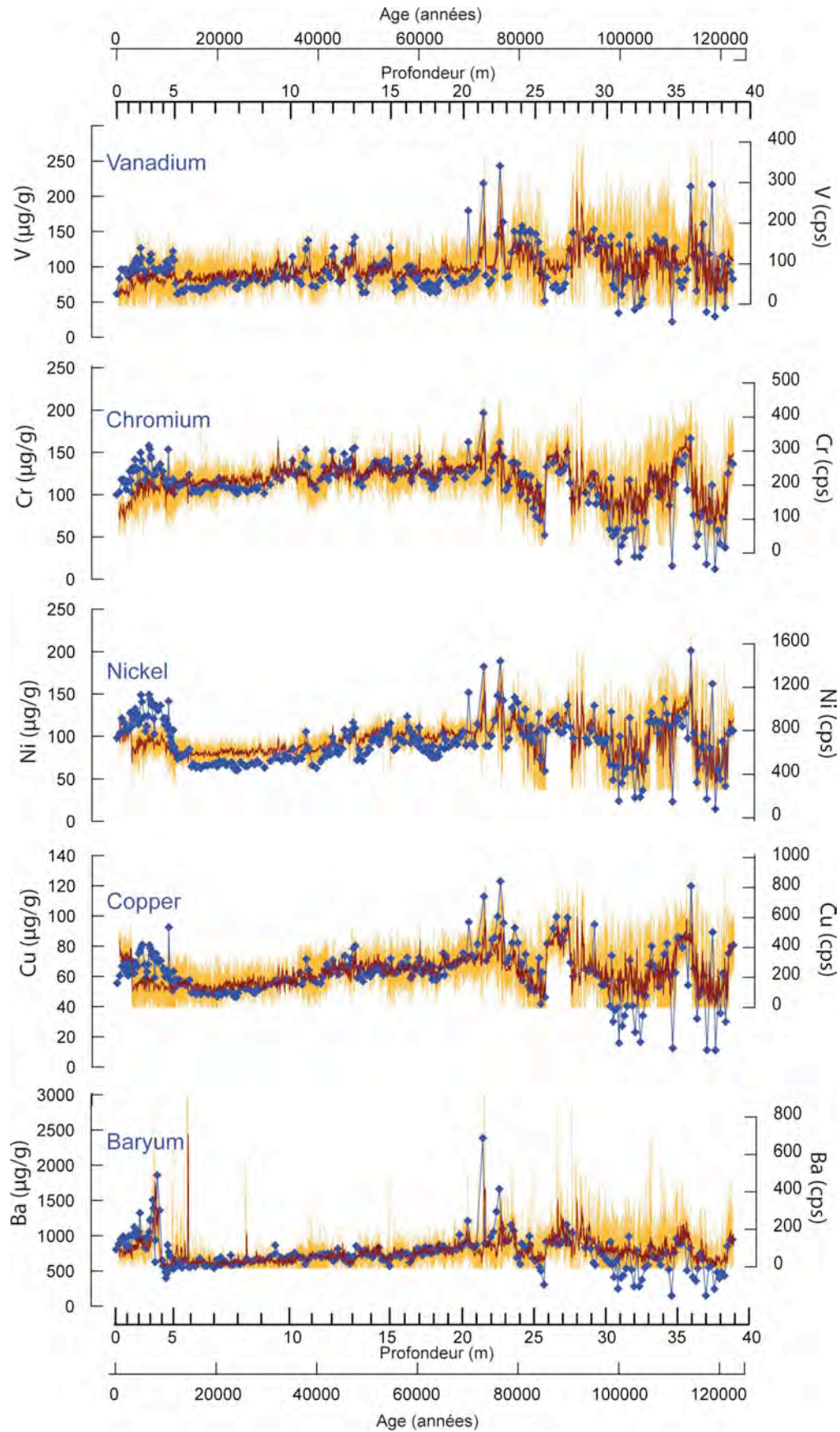


Figure II.27 : Concentrations en V, Cr, Ni, Cu, Ba ($\mu\text{g/g}$) mesurées par ICP-MS et intensités pour V, Cr, Ni, Cu, Ba (cps) mesurées par ITRAX à l'aide du tube Mo.

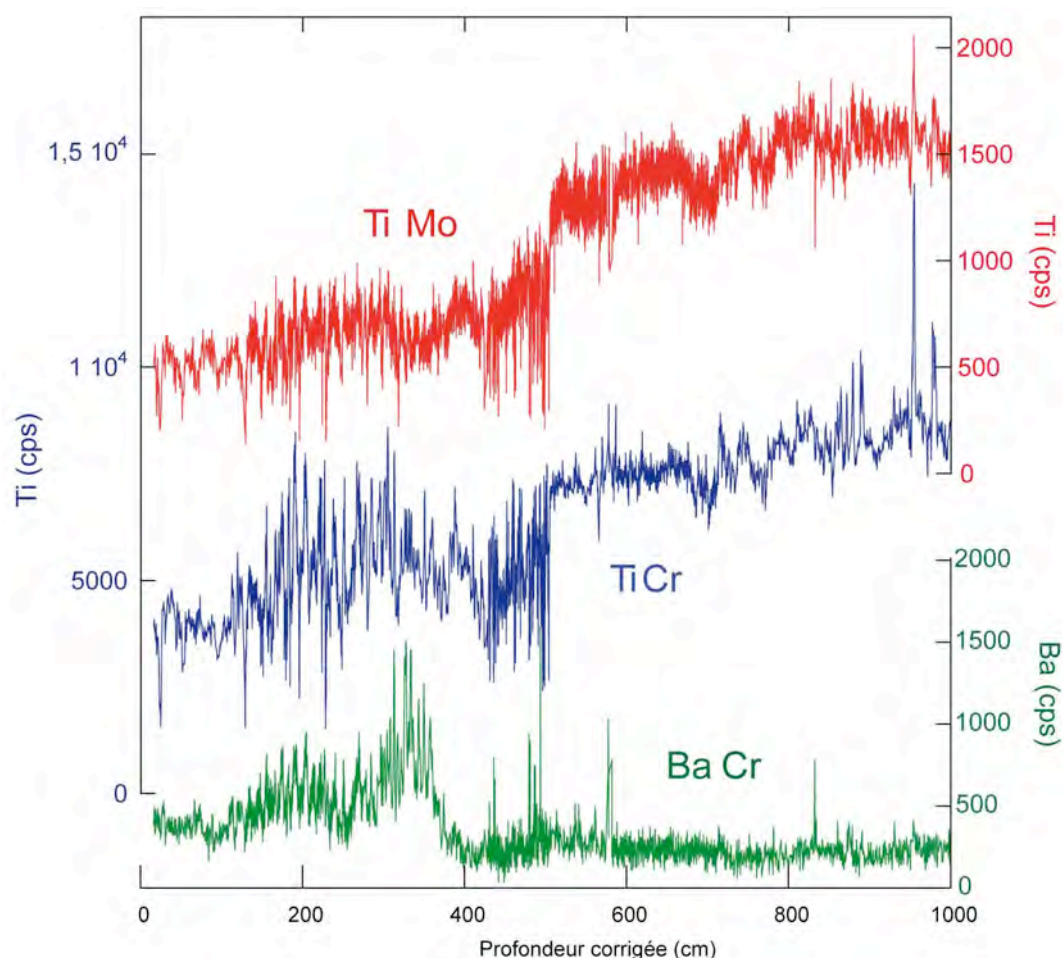


Figure II.28 : Intensités du Ti (deux tubes) et du Ba (Cr) en fonction de la profondeur sur la carotte MD08.

Ti et Fe sont mesurés correctement avec les deux tubes ($R^2 > 0,7$; Tableau II.6, Figures II.25 et II.26). Pourtant, j'ai pu mettre en évidence un effet qui altère significativement la mesure du Ti dans les intervalles à très forte teneur en Ba, par l'utilisation du ratio Fe/Ti. La raie d'émissions $K\alpha$ pour le Ti et la raie $L\alpha$ du Ba sont très proches (4,51 et 4,47 keV respectivement). Bien que les variations d'intensité soient similaires pour le Ti mesuré avec les tubes Cr et Mo (Figure II.28), on observe une diminution du rapport Fe/Ti pour les mesures XRF (source Cr) qui n'est pas visible sur les mesures XRF (source Mo) et ICP-MS, dans l'intervalle où la concentration en Ba est la plus forte (Figure II.29). Les valeurs faibles du ratio Fe/Ti pour les mesures avec le tube Cr traduisent une surestimation de l'intensité du Ti liée au recouvrement de la raie $K\alpha$ du Ti par la raie $L\alpha$ du Ba. La raie $L\alpha$ du Ba est peut-être légèrement décalée vers l'énergie de la raie $K\alpha$ du Ti lorsqu'elle est excitée par le tube Cr par rapport au tube Mo (Anders Rindby, Cox Analytical System, communication personnelle). Même si la valeur absolue de l'erreur de mesure est faible par rapport à la variabilité pour Ti_{Cr} (Figure II.28), cette erreur a une importance plus grande pour le rapport

Fe/Ti_{Cr} (Figure II.29). Il convient donc d'être prudent dans l'interprétation des rapports entre des éléments qui présentent une variabilité similaire.

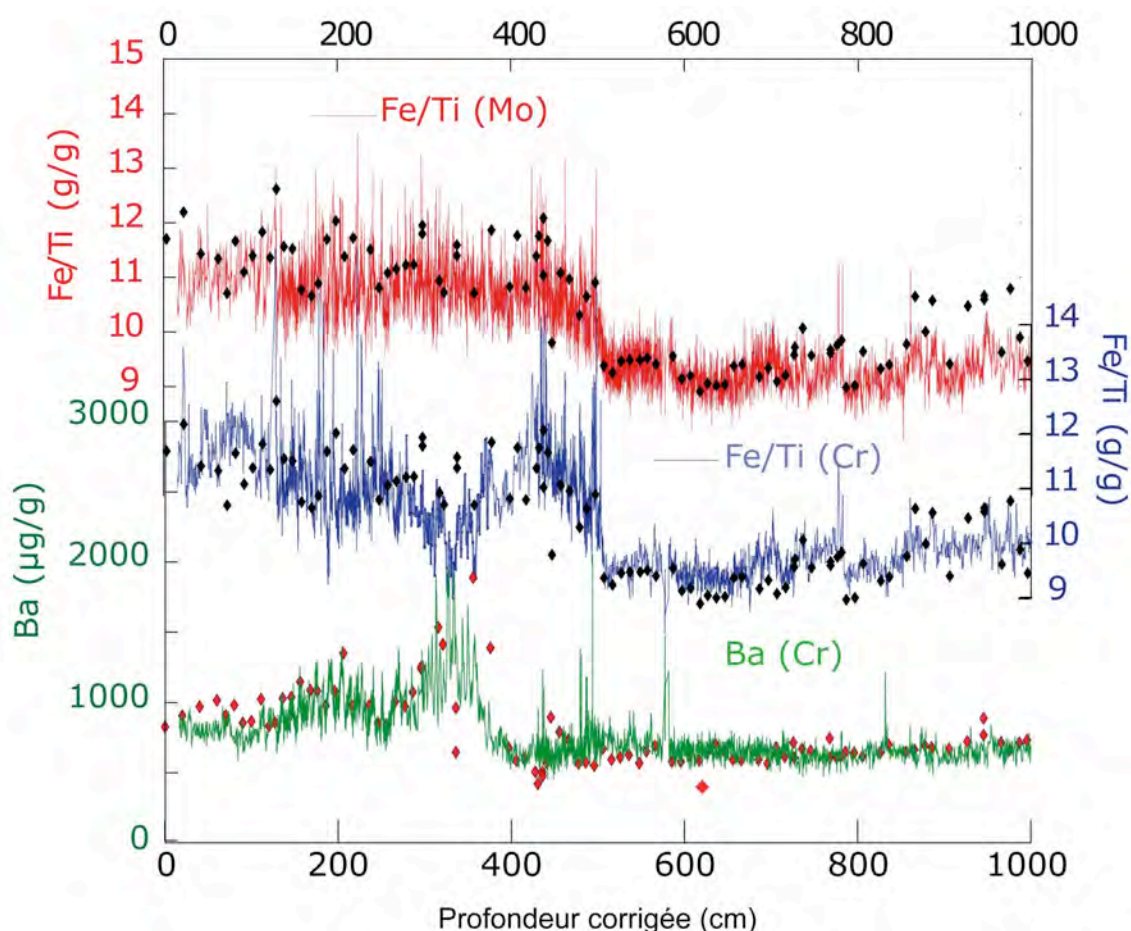


Figure II.29 : Fe/Ti et Ba mesuré par ICP-MS, Fe/Ti mesuré par ITRAX pour les tubes Mo et Cr, et Ba mesuré par ITRAX (tube Cr).

Le Mn et le Rb peuvent être mesurés avec précision à l'aide du tube Mo, mais donnent des valeurs erronées pour le tube Cr (Tableau II.6, Figures II.25 et II.26). Il semble également possible de mesurer le Co avec la source Cr avec une justesse correcte malgré des concentrations faibles et un fort niveau de bruit (Figure II.25).

En ce qui concerne les éléments traces, il est particulièrement intéressant de noter la relativement bonne correspondance des mesures pour le Ba avec les deux tubes (Figures II.30 et II.31). Malgré de coefficients de détermination faibles (R^2 de 0,48 avec tube Mo et 0,42 avec tube Cr), la variabilité est similaire entre données XRF et ICP-MS. On note cependant que l'intensité XRF pour le Ba est souvent égale à 0 avec le tube Mo, ce qui indique que la concentration minimale en Ba (500 µg/g, qui est comparable avec la concentration dans la croûte continentale, [McLennan, 2001]), est proche de la limite de détection du Ba avec le tube Mo. Les concentrations en Ba dans la carotte MD08 atteignent jusqu'à 2500 µg/g et

présentent une forte variabilité, ce qui rend possible la mesure de cet élément par l'ITRAX. Un certain nombre d'éléments traces tels que Va, Cr, Ni, Cu pour le tube Mo montrent des résultats encourageants (Figure II.27). Il est probable qu'une optimisation des paramètres de mesures et de déconvolution du signal pourraient permettre d'améliorer les résultats pour ces éléments.

Le tube Cr ne donne pas de bons résultats en ce qui concerne les éléments traces (Ni, Cu, Rb, V). On peut noter des résultats encourageants concernant le Mo (source Cr). La variabilité de la concentration en Mo par ICP-MS semble être reproduite par les mesures XRF. Cependant, l'absence de valeurs très élevées du signal XRF au niveau de deux pics de Mo (>100 ppm) laisse penser que les mesures XRF pourraient refléter un effet de matrice, plus qu'une mesure directe du Mo. Des mesures et études complémentaires seront nécessaires avant de pouvoir affirmer qu'il est possible de mesurer le Mo directement dans cette carotte à l'aide du scanner ITRAX.

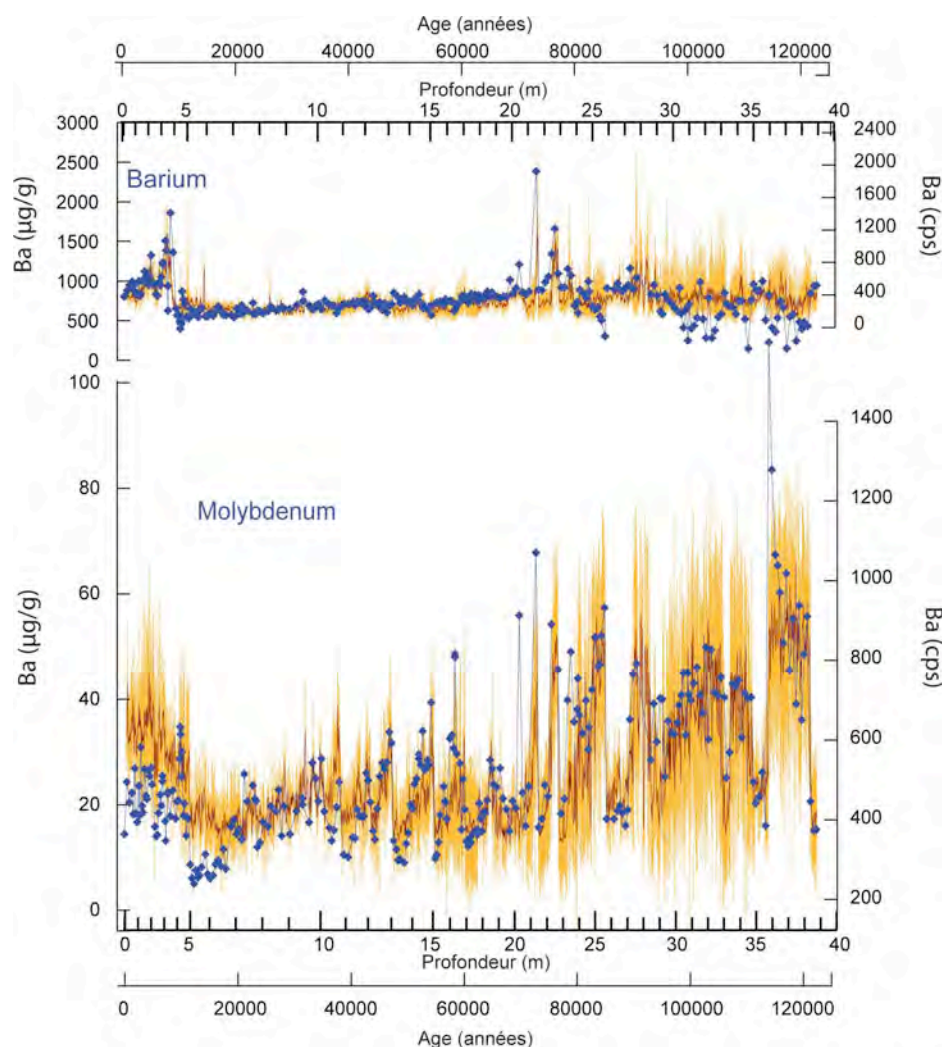


Figure II.30 : Concentrations en Ba et Mo ($\mu\text{g/g}$) mesurées par ICP-MS et intensités pour Ba et Mo (cps) mesurées par ITRAX à l'aide du tube Cr.

***Chapitre III. Variabilité dans la zone de minimum
d'oxygène du Pacifique Nord-Est au cours de la dernière
période glaciaire: productivité, ventilation et implications
pour la circulation océanique.***

Chapitre III. Variabilité dans la zone de minimum d'oxygène du Pacifique Nord-Est au cours de la dernière période glaciaire: productivité, ventilation et implications pour la circulation océanique.

La variabilité de l'OMZ du Pacifique Nord-Est a été étudiée de manière intensive au cours des dernières décennies, principalement au niveau de la côte Ouest des Etats-Unis, mais également sur la partie nord de la côte Ouest mexicaine (entre 40°N et 20°N). Toutes ces études indiquent une intensification de l'OMZ durant les interstades, et un affaiblissement de celle-ci durant les stades et les événements de Heinrich (I.3.4). Les mécanismes responsables de ces variations restent incertains. Ainsi, l'augmentation de la teneur en carbone organique dans les sédiments marins durant les interstades peut être attribuée à une augmentation de la productivité, ou à une diminution de la ventilation qui induit une meilleure préservation des composés organiques.

L'un de mes objectifs est de tenter de séparer et d'évaluer l'influence de la productivité biologique et de la ventilation océanique sur la variabilité de l'OMZ. Dans ce but, j'ai utilisé une approche basée sur la mesure d'éléments traces sensibles aux conditions d'oxydoréduction qui ont des comportements différents dans la colonne d'eau, (voir section II.2). Cette approche nous a permis de séparer l'effet de la productivité et de la ventilation sur l'oxygénation du sédiment et, ainsi, de mettre en évidence le rôle prépondérant de la productivité exportée sur l'intensité de l'OMZ au niveau de la carotte MD02-2508, au large de la pointe de Basse Californie (Article 1).

Au contraire, la composition chimique de la carotte MD02-2524, située plus au sud, semble indiquer un rôle prépondérant de la ventilation lors de la déglaciation en ce qui concerne l'oxygénation des eaux de fond (Article 2). Les variations de productivité semblent être sous l'influence de modifications de la circulation atmosphérique.

III.1. Article 1: Northeastern Pacific Oxygen Minimum Zone Variability Over the Past 70 kyr: Impact of Biological Production and Oceanic Ventilation

Article publié dans *Paleoceanography*

Résumé

Variabilité de la zone minimum d'oxygène au large de la Basse Californie au cours des 70 derniers milliers d'années : impact de la production biologique et de la ventilation océanique

Le $\delta^{18}\text{O}$ des carottes de glace groenlandaise montrent une forte variabilité à l'échelle millénaire au cours de la dernière période glaciaire : événements de *Dangard-Oeschger* (DO) et *Heinrich* (H). Cette variabilité s'exprime dans l'OMZ du Pacifique Nord-Est où les variations de la productivité biologique et de la circulation océanique régulent la teneur en oxygène. Cette étude a pour but d'évaluer l'importance de ces deux processus par l'analyse d'éléments traces ainsi que par la mesure à haute résolution temporelle des éléments majeurs sur une carotte sédimentaire.

La carotte MD08 (23°27'91N ; 111°35'74W ; 606m) a été prélevée au large de la Basse Californie, au coeur de l'OMZ actuelle dans l'*Eastern SubTropical North Pacific* (ESTNP) et en limite nord de l'OMZ de l'*Eastern Tropical North Pacific* (ETNP, I.2). Aujourd'hui, la productivité biologique est contrôlée par l'upwelling côtier. Le site d'étude est très sensible à la variabilité climatique du Pacifique Nord, car il se situe à la limite sud de deux masses d'eau qui sont des sources d'oxygène en surface et aux profondeurs intermédiaires.

Nous avons combiné la mesure à haute résolution temporelle (10 ans) des composants majeurs (matière organique par la mesure du Br, terrigène par la mesure du Ti et carbonate par la mesure du Ca) par scanneur à fluorescences X avec la mesure d'éléments traces par ICP-MS, avec une résolution de 500 ans (U, Cd, Mo, Mn, Cu, Ni, V, Cr et As). Les résultats indiquent que le TOC et les éléments traces authigènes augmentent durant l'holocène et les événements DO chauds, tandis que les carbonates et la fraction terrigène augmentent durant le dernier maximum glaciaire et les événements H. L'analyse en composante principale des rapports élément/Al révèle trois composantes majeures. La première composante représente la productivité exportée, qui reflète la productivité biologique. La deuxième composante représente les carbonates, modulés par la dilution par les fractions terrigène et organique et/ou

par la dissolution. La variabilité de la composante 3 (PC3) est similaire à celle de U/TOC qui diminue pendant les événements H et augmente pendant le dernier maximum glaciaire. La PC3 correspondrait à l'accumulation d'éléments traces authigènes en association avec l'oxygénation des *North Pacific Intermediate Water* (NPIW) qui ventilent le site de la carotte étudiée. Différentes études de modélisation climatiques indiquent que l'injection d'eau douce dans l'Atlantique Nord provoque une diminution de l'upwelling dans le Pacifique Nord-Est et une amélioration de la ventilation au niveau de la thermocline et aux profondeurs intermédiaires. L'ensemble des résultats suggère une diminution de la productivité biologique et une meilleure ventilation pendant les événements H. Au contraire, la ventilation comme la productivité biologique pourraient avoir diminué durant le dernier maximum glaciaire.

Northeastern Pacific Oxygen Minimum Zone Variability Over the Past 70 kyr: Impact of Biological Production and Oceanic Ventilation

Olivier Cartapanis, Kazuyo Tachikawa, and Edouard Bard

Paleoceanography, vol 26, issue 4 (2011)

Abstract

During the last glacial period, the Oxygen Minimum Zone (OMZ) within the northeastern Pacific Ocean strengthened and weakened on a millennial time scale, demonstrating a tight linkage with northern high latitude climate, although the precise mechanisms responsible remain unknown. Core MD02-2508, retrieved off Baja California, was analyzed for major and trace elements (Br, Ca, Ti, Fe, Mn, and Sr) using a XRF scanner and redox-sensitive trace elements (Cu, Ni, Cd, As, V, Cr, Mo, and U) using the ICP-MS. The trace element content, the Fe/Ti ratio, and Br-based organic carbon exhibit higher values during the Holocene and during warm Dansgaard-Oeschger events than during the Last Glacial Maximum (LGM), stadials, and Heinrich (H) events. A principal component analysis of the element/Al ratio indicated that the following two main factors controlled the chemical composition of the sediments: 1) export production, as represented by organic carbon, that was lower during cold periods; and 2) regional intermediate water oxygenation, as represented by U and Mo variability, that was not supported by a change in export production. The latter suggests that intermediate water oxygenation improved during H events, but slightly deteriorated during late Marine Isotope Stage (MIS) 3 and MIS 2. A local biogeochemical effect, forced by atmospheric processes, impacted the LGM and H events in the same manner. Whereas regional intermediate oceanic circulation varied in an opposite manner during the LGM and H events, possibly as a result of the global reorganization of intermediate water circulation during the LGM.

III.1.1 Introduction

Records of the oxygen isotope composition in Greenland ice cores show seesaw-like air temperature variations at the millennial-scale over the last glacial period that are often referred to as Dansgaard-Oeschger events (DO) [Dansgaard *et al.*, 1993; Johnsen *et al.*, 2001]. A few cold DO events in Greenland were associated with an ice rafted debris layer in the north Atlantic Ocean and are referred to as Heinrich events (H), that corresponded to large

continental ice discharges into the ocean [Heinrich, 1988; Broecker *et al.*, 1992]. Anomalously fresh water inputs into the north Atlantic Ocean are thought to have impacted North Atlantic Deep Water (NADW) formation and to have reduced poleward heat transport, leading to a large temperature decrease over the north Atlantic Ocean ([Clement and Peterson, 2008] and references therein). H-DO scale climate variability is thought to have extended to lower latitudes into Oxygen Minimum Zones (OMZ) within the northeastern Pacific Ocean and the Arabian Sea [Schulz *et al.*, 1998; Schulte *et al.*, 1999; Altabet *et al.*, 2002; Ortiz *et al.*, 2004]. Proxy records and modeling studies suggest that the OMZ intensified during interstadials (warm DO events), and weakened during stadials (cold DO events) and H events, although the mechanisms responsible for these teleconnections remain unknown.

The intensification of the OMZ occurs as a result of higher primary production and/or less oxygen supplied through oceanic ventilation. Several studies, conducted along the American margin within the northeastern Pacific Ocean, display evidence for a reduction in exported biogenic fluxes [Dean *et al.*, 1997; Hendy *et al.*, 2002; van Geen *et al.*, 2003; Hendy *et al.*, 2004; Ivanochko and Pedersen, 2004; Ortiz *et al.*, 2004; Hendy and Pedersen, 2005; Dean *et al.*, 2006; Hendy and Pedersen, 2006; Dean, 2007], and of a higher pore water oxygen content during cold periods (last glacial maximum (LGM) and stadials) [Dean *et al.*, 1997; Cannariato and Kennett, 1999; van Geen *et al.*, 2003; Hendy *et al.*, 2004; Ivanochko and Pedersen, 2004; Hendy and Pedersen, 2005; Dean *et al.*, 2006; Dean, 2007; Nederbragt *et al.*, 2008]. Based on a simple advection-diffusion model, calibrated with chlorofluorocarbons, both ventilation and productivity changes are suggested to have had a strong impact on the dissolved oxygen content in the present northeastern Pacific Ocean [van Geen *et al.*, 2006]. In fact, a lower organic carbon content within the sediments during cold events can be explained by either reduced productivity linked to weaker coastal upwelling [Hendy *et al.*, 2004; Ortiz *et al.*, 2004; Dean *et al.*, 2006], and/or by better oxygenation of the water column due to enhanced ventilation [Zheng *et al.*, 2000; Hendy *et al.*, 2004; Ivanochko and Pedersen, 2004; Hendy and Pedersen, 2005; Dean, 2007].

Our study sought to evaluate the relative importance of productivity and ventilation changes as the processes responsible for modulating the past variability of the northeastern Pacific OMZ on glacial/interglacial, as well as H-DO timescales. For this objective, we selected core MD02-2508 (MD08; 23°27.91'N, 111°35.74'W, 606 m water depth, Figure 1), retrieved from the northern limit of the present OMZ within the Eastern Tropical North

Pacific (ETNP). The core's location is highly sensitive to changes in productivity and ventilation, and thus to OMZ extension and intensity through time.

In this work, we present a geochemical dataset that includes a decadal-resolution elemental analyses of the sediment (detrital fraction, carbonates, and organic matter, as well as some redox-sensitive elements) obtained using an X-ray fluorescence (XRF) core scanner, and the concentrations of a series of redox sensitive trace elements measured using an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS). We focused our attention on two categories of trace elements that become insoluble under oxygen-depleted conditions in the sediment - elements whose dissolved concentration in the water column is “nutrient-like” (e.g. Cd, Cu, and Ni) and elements whose dissolved concentration is conservative (e.g. U and Mo). If the water column is sufficiently depleted in dissolved oxygen (such as in the OMZ), “nutrient-like” elements are preserved in the sediments and expected to indicate export production (see section 3.2 for detail); whereas conservative elements are expected to essentially vary with the pore water oxygen content, which reflects the bottom water oxygen concentration and local export production [Calvert and Pedersen, 1996; Nameroff *et al.*, 2002; Algeo and Maynard, 2004; Tribovillard *et al.*, 2006]. Using a statistical analysis, we attempt to separate the effect of export production and bottom water oxygenation in order to provide information on the mechanisms linking high and low latitude climate. The proposed mechanisms are discussed herein by comparing our results to other proxy records and modeling studies.

III.1.2 Modern hydrographic settings and productivity

Surface and subsurface oceanography within the eastern north Pacific Ocean margin is mainly driven by the California Current System (Figure 1a), the northeastern section of the North Pacific Gyre [Tomeczak and Godfrey, 2003]. The California Current (CC) transports the cool and fresh water mass, referred to as Subarctic Water (SW) [Durazo and Baumgartner, 2002]), southward along the North American margin from Vancouver Island (50°N) to 25°N, and then turns westward off Baja California (World Ocean Atlas 2005, [Hickey, 1998]). SW occupies the upper 300 m of the water column within the northeastern Pacific Ocean, and is characterized by low salinity (32.5 to 34.0 psu) (Figure 1 B). As a result of active renewal, SW also displays a high oxygen content (5 mL/L, [van Geen *et al.*, 2006]; Figure 1c).

From the lower limit of the CC down to approximately 1000 m, North Pacific Intermediate Water (NPIW) occupies the water column along the California margin [Durazo and Baumgartner, 2002]. NPIW is formed by intense cooling and sea ice formation within the

Okhotsk and Bering Seas [Talley, 1991; Takahashi, 1998; Shcherbina *et al.*, 2003] and flows equatorward to approximately 20°N where it turns westward ([Hendy and Kennett, 2003] and reference therein), and then mixes with Equatorial Subsurface Waters (ESsW see below; Figure 1b) [Durazo and Baumgartner, 2002]. The oxygen content of NPIW decreases from the source area toward the eastern tropical Pacific Ocean, due to organic matter degradation and mixing with highly oxygen-depleted ESsW. All of these processes contribute to the formation of an OMZ at intermediate water depths (500-1000 m, Figure 1c) within the Eastern Subtropical North Pacific (ESTNP) [Paulmier and Ruiz-Pino, 2009].

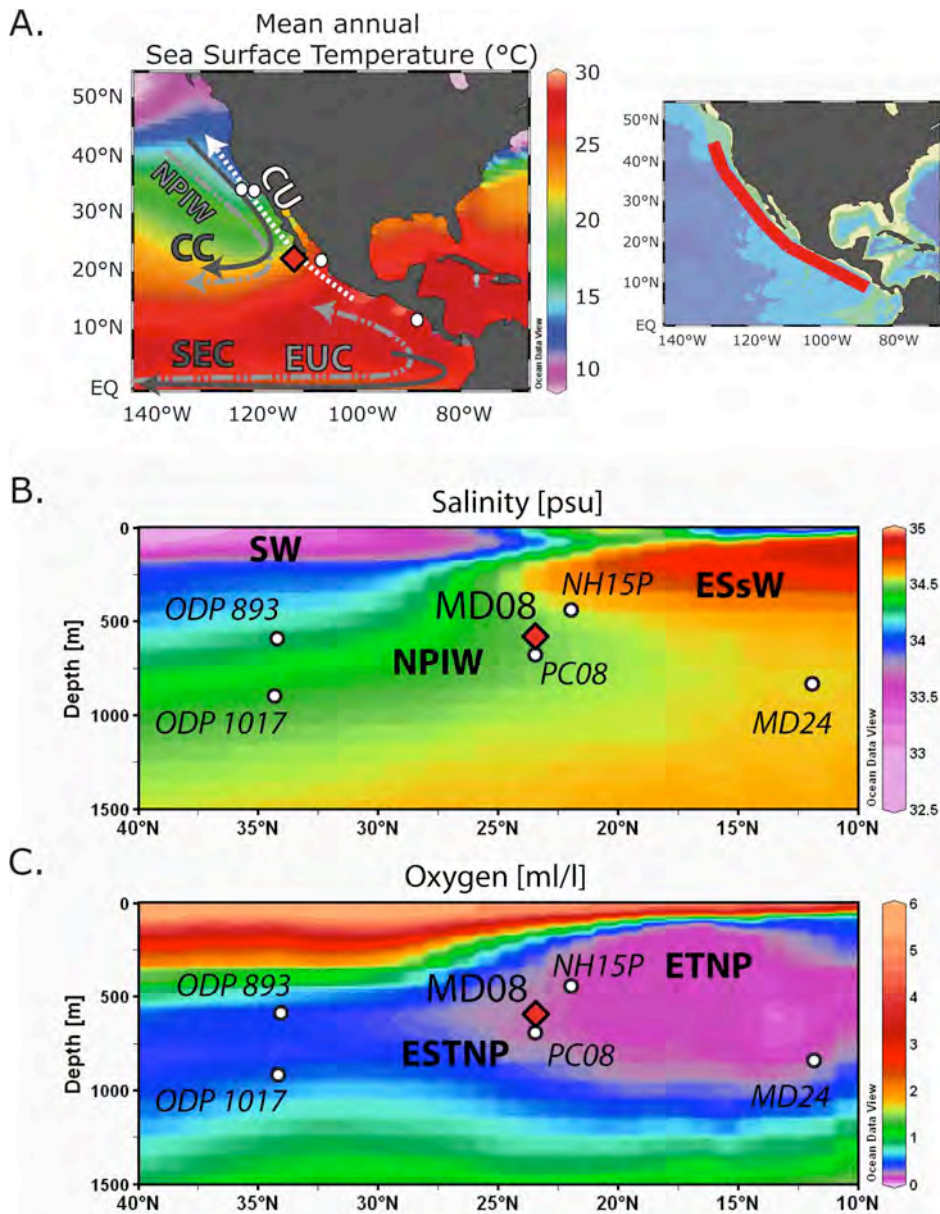


Figure Article 1. 1: Mean annual SST and a simplified map of surface and intermediate depth currents (A). Surface currents are indicated with dark gray arrows (CC for the California Current, SEC for the South Equatorial Current), whereas the current and flow direction of the water mass at intermediate depths are shown with light gray arrows (EUC for the

Equatorial UnderCurrent, NPIW for North Pacific Intermediate Water). Coastal subsurface currents are indicated with a white arrow (CU for the California Undercurrent). The position of core MD02-2508 (red diamond) and the cores discussed in the text (white dots) are also indicated. The white dot filled with a cross corresponds to the NH15P core and the sediment trap study by [Nameroff et al., 2002]. B) The salinity; and C) the oxygen content from oceanographic transects taken along the North American margin (100 km wide, right upper panel). Major water masses are displayed in (B) as follows: SW for Subarctic Waters transported with CC and ESsW (for Equatorial Subsurface Water). The position of the OMZ in the Eastern Tropical North Pacific (ETNP) and the Eastern SubTropical North Pacific (ESTNP) are shown in (C). The figure was generated using the Ocean Data View software (<http://odv.awi.de>) from the World Ocean Atlas 2005 dataset (http://www.nodc.noaa.gov/OC5/WOA05/pr_woa05.html).

South of 20°N, the water properties at intermediate water depths (100-700m) are very different from those of northern water masses as a result of a southern origin ([Hendy and Kennett, 2003] and reference therein). AntArctic Intermediate Water (AAIW) combined with SubAntarctic Mode Water (SAMW), is formed at southern high latitudes and spreads over the south Pacific Ocean [McCartney, 1977]. A positive evaporation/precipitation balance in the central South Pacific Ocean increases surface and subsurface water salinity. The water mass then zonally crosses the Pacific Ocean basin via the Equatorial UnderCurrent (EUC) and reaches the Central American coast while mixing with northern component water. The resulting ESsW (34.5 to 35.0 psu) [Durazo and Baumgartner, 2002] that mixes with upwelled North Pacific deep water corresponds to “Southern Component Intermediate Water”, as referenced by Hendy and Kennett [2003]. The oxygen content of ESsW is highly depleted (0.2mL/L) below 100 m between 10°N and 25°N, as a result of its distance from the formation zone, high productivity along its pathway (equatorial and coastal upwelling), and slow ventilation. The upper ETNP OMZ corresponds to the ESsW (Figure 1c) [Paulmier and Ruiz-Pino, 2009]. Denitrification occurs in the upper water column within the ETNP and increases the $\delta^{15}\text{N}$ of residual nitrate within the ESsW [Voss et al., 2001; Pichevin et al., 2010].

ESsW is transported northward along the margin off Baja California by the California Undercurrent (CU, Figure 1a) within subsurface water (roughly 200-300m, [Hickey, 1998; Pierce et al., 2000; Durazo and Baumgartner, 2002; Pérez-Brunius et al., 2006; Gay and Chereskin, 2009]). Despite the fact that the CU has been identified to have a nearly continuous flow between the Santa Barbara Basin (34°N) and 50°N [Pierce et al., 2000], CU behavior is not well-known off Baja California. Worth noting is that the water mass transported by the CU (derived from ESsW) may be the main nutrient source during coastal

upwelling at the core site [Durazo and Baumgartner, 2002; Ladah, 2003] and displays high $\delta^{15}\text{N}$ due to denitrification within the northern extent of the ETNP [Kienast *et al.*, 2002].

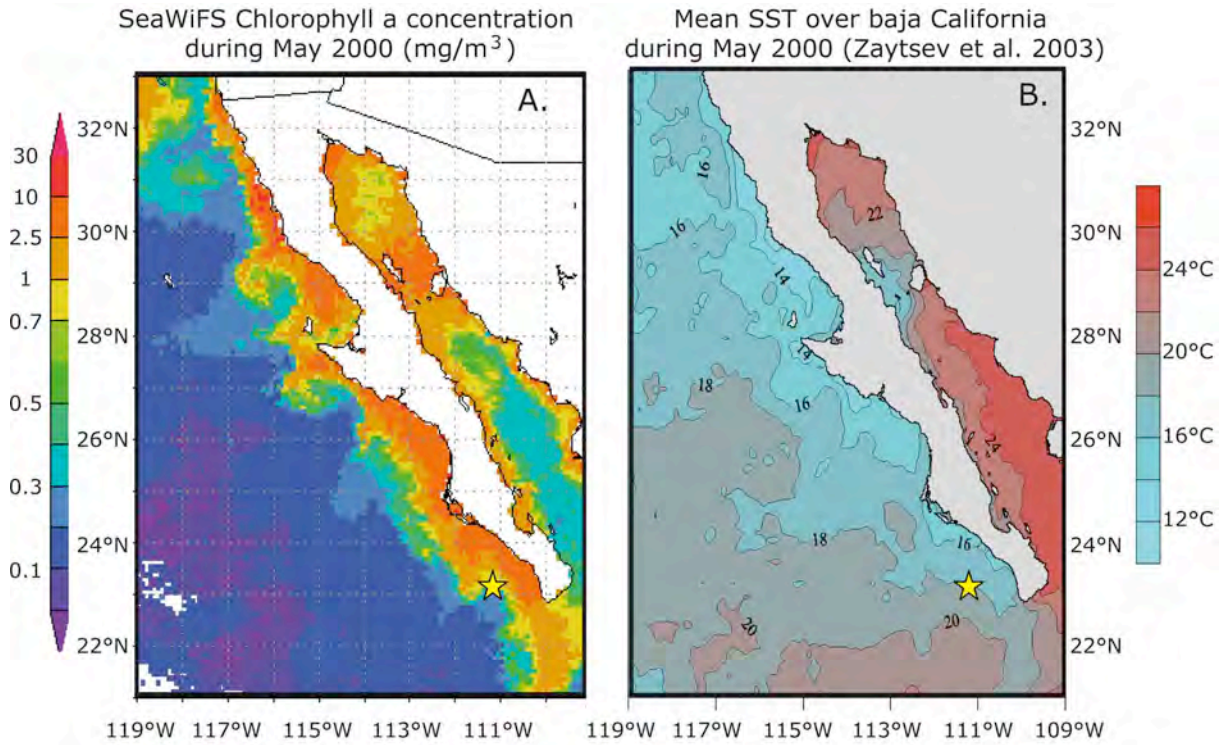


Figure Article 1. 2: A: The Seawifs chlorophyll-a concentration (mg/m³) estimation for May 2000 for Baja California (<http://reason.gsfc.nasa.gov/Giovanni/>). The analyses and visualizations provided in Figure 2A were produced using the Giovanni online data system, developed and maintained by the NASA GES DISC [Acker and Leptoukh, 2007]. B: The mean SST for Baja California during May 2000 [Zaytsev *et al.*, 2003]. The core MD02-2508 site is indicated with a yellow star.

The MD08 core site is situated below the northern end of the ETNP subsurface (100-500 m) OMZ corresponding to ESsW, and within the intermediate depth ESTNP OMZ (500-1000m), corresponding to NPIW (Figure 1C). As a result, the MD08 core site is highly sensitive to ventilation variations both within subsurface and intermediate water depths.

Off Baja California margin, maximum surface productivity occurs during spring and early summer [Thomas *et al.*, 2001] when intense southward winds induce coastal upwelling [van Geen and Husby, 1996; Zaytsev *et al.*, 2003]. During May, the typical high-productivity season for Baja California, the distribution of chlorophyll-a in surface water (greater than 10 mg/m³) correlates to that of low sea surface temperature (SST, 14°C to 16°C) along the coast (Figure 2). In general, productivity between 40°N and 20°N along the western American margin is higher during early summer [Thomas *et al.*, 2001] since the north Pacific Ocean's high pressure cell strengthens and the continental low deepens. The resulting east-west

pressure gradient induces stronger equatorward winds that favor enhanced upwelling. In contrast, during winter, the North Pacific High weakens while the Aleutian Low strengthens and extends southward, reducing the east/west pressure gradient and associated upwelling.

III.1.3 Materials and analytical strategy

III.1.3.1. Materials and age model

Core MD02-2508 was collected from the continental slope off the south Baja California peninsula by the *R.V. Marion-Dufresne* during the coring campaign MD126-MONA (IMAGES VIII, summer 2002). At present, the core site is located within oxygen depleted NPIW (Figures 1 B and 1 C).

Sediment within the core consisted of hemipelagic silty clayey muds containing biogenic and mineral fractions. Several intervals displayed millimetric to centimetric scale laminations composed of light colored biogenic remains and dark-colored organic matter and terrigenous sediment [Blanchet *et al.*, 2006] (Figure 3). Physical properties measured aboard indicated that lithologic changes are associated with color and density characteristics, with the dark, organic-rich laminae exhibiting lower density (Figure 3) [Beaufort and Members of the scientific party, 2002; Blanchet *et al.*, 2007].

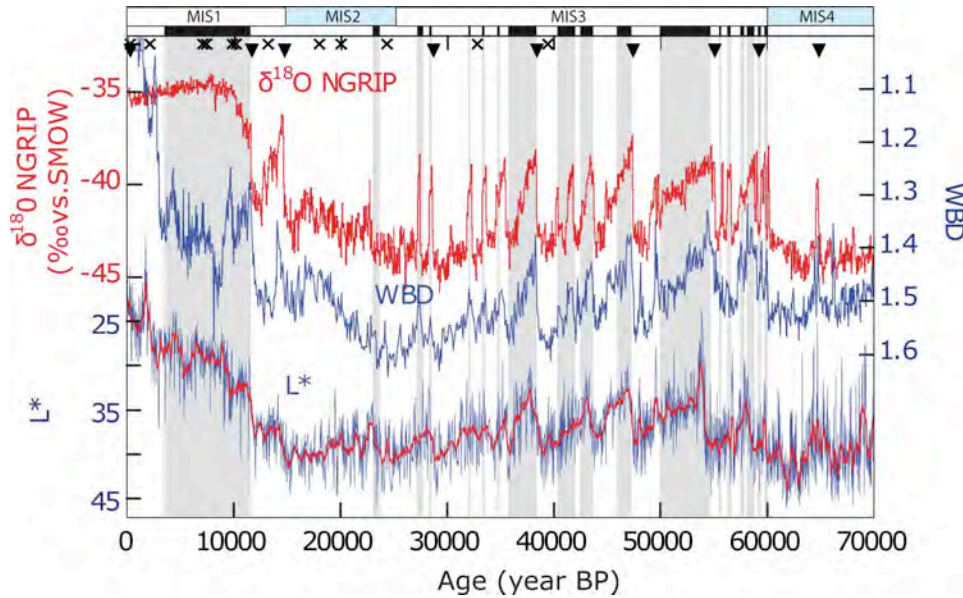


Figure Article 1. 3: The isotopic composition of the north GRIP ice core ($\delta^{18}\text{O}\text{‰}/\text{SMOW}$) based on the SS09sea time scale [Johnsen *et al.*, 2001], the wet bulk density (WBD), and the lightness (L^*) of core MD02-2508 [Beaufort and Members of the scientific party, 2002]. Black triangles indicate the position of the tie points used for building the age model. Crosses indicate intervals dated by ^{14}C (see text). Gray vertical bars indicate laminated intervals [Blanchet *et al.*, 2007].

The age model was first developed using fourteen ^{14}C dates determined from the benthic foraminifer *Uvigerina peregrina*, two dates determined from the planktonic foraminifera *Globigerinoides ruber*, and the Blake magnetic excursion [Blanchet *et al.*, 2007]. In order to refine this chronology and to develop a more accurate age model with respect to Greenland climate variations, we used a visual correlation of the wet bulk density (WBD) obtained from the GEOTEK logger and the lightness (L^*) obtained by spectrophotometry [Beaufort and Members of the scientific party, 2002] as compared to the NGRIP isotopic oxygen record (based on the SS09sea time scale, [Johnsen *et al.*, 2001], Figure 3). Based on our current knowledge, such layers of OMZ sediments are generally formed during warm periods (cf. section 1, [Dean *et al.*, 2006; Dean, 2007]). Indeed, off the Baja California margin at a site very close to the MD08 location (core PC08, Figures 1B and 1C), physical properties of the sediments, such as the diffusive spectral reflectance (an indicator of the organic carbon content), were used to successfully build an accurate age model with respect to the Greenland ice core isotopic record [Ortiz *et al.*, 2004; Marchitto *et al.*, 2007]. Cores MD08 and PC08 have very similar trace element contents and variabilities (section 4.2) indicating an equivalent sedimentation regime.

Additionally, the new age model presented here shows reasonable agreement to the age model of Blanchet *et al.* [2007], supporting the validity of our dating approach with an offset smaller than 2 kyr for the last 40 kyr B.P. and 5 kyr between 40 kyr and 70 kyr B.P. The estimated sedimentation rate was approximately 43 cm/kyr during the Holocene, decreased to 15 cm/kyr during the LGM, and was between 20 and 50 cm/kyr during Marine Isotope Stage (MIS) 3 (supplementary material). Laminated intervals correspond to interstadial periods within the Greenland ice core (Figure 3).

III.1.3.2. Analytical strategy

In order to distinguish between changes in oxygen concentration caused by biological production as opposed to ocean ventilation we used a series of trace element records. Trace elements, for which the dissolved concentration profile is nutrient-like, such as Cd, Cu, and Ni, are considered to be associated with marine organic matter since they are incorporated into the particulate organic fraction during growth or scavenged by the organic phase, in particular humic or fulvic acids [Nameroff *et al.*, 2002; Algeo and Maynard, 2004; Tribovillard *et al.*, 2006]. During organic matter degradation within the water column and within the sediment, these elements are released into seawater and pore water. Oxygen

depletion in the water column minimizes remineralization of the organic fraction [Guidi *et al.*, 2008]. A low oxygen content within the water column, and a high export production produces a depletion of dissolved oxygen in pore water. Under such pore water conditions, these elements would be preserved in sediments in insoluble forms (e.g. sulfides) and can be used as an indicator of export production [Calvert and Pedersen, 1993; Calvert and Pedersen, 1996; Tribovillard *et al.*, 2006; Calvert and Pedersen, 2007]. Note that we use the term "export production" for the carbon and nitrogen component of organic matter ($R^2 = 0.94$ between C and N, data not shown) that reaches the sea floor, excluding the phosphorous fraction for which no data is available.

The behavior of U and Mo is different from the "nutrient-like" elements because they are not directly involved in the biological cycle. Their accumulation in sediments is essentially controlled by the oxygen content of pore water that is, in turn, determined by bottom water oxygenation and local organic rain (see an example with Paillet *et al.* [2002]). In suboxic porewater ($[O_2]$ between 2ml/l and 0.2ml/l), soluble U(VI) is reduced to highly insoluble U(IV) that precipitates and accumulates in the sediment via diffusion across the water/sediment interface. U accumulation may be promoted by the kinetic effect, in areas of low sedimentation rates [Klinkhammer and Palmer, 1991; Algeo and Maynard, 2004; Tribovillard *et al.*, 2006]. Molybdenum precipitates in pore water as insoluble sulfides under anoxic conditions ($[O_2] < 0.2\text{ml/l}$) in the presence of free H_2S . The diffusion of dissolved Mo from oxic/suboxic bottom water toward anoxic pore water maintains the precipitation and favors enrichment in the sediment, although Mo scavenging by organic matter and/or Mn oxides from the water column can also contribute to the accumulation [Shimmield and Price, 1986; Tribovillard *et al.*, 2006].

Arsenic, V, and Cr display a mixed feature for the two categories. Arsenic accumulation in sediment is mainly linked to diffusion from the overlying waters and the trapping of pyrite or other sulfide phases [Boning *et al.*, 2004]. Dissolved V and Cr generally display a conservative behavior in an oxic water column, but can be scavenged onto organic matter in an anoxic water column and trapped in anoxic sediment [Boning *et al.*, 2004; Tribovillard *et al.*, 2006]. Since the affinity for binding to organic matter and the sensitivity of pore water oxygenation are different for each trace element, it should be possible to separate the impact of biological production and pore water oxygenation.

Such a simplified interpretation of trace element behavior for the Baja California region was validated by data obtained from a previous study of the modern biogeochemical cycles in the water column and in the sediment [Nameroff *et al.*, 2002]. A series of trace elements was

analyzed in seawater, material from sediment traps, and sediment samples collected just south of Baja California within the present OMZ (23.5°N, 106.5°W, near core site NH15P, Figure 1). Dissolved Cd displayed a nutrient-like profile, while the Cd content in particulate material was characterized by a strong enrichment relative to the lithogenic fraction, with a similar pattern to TOC. Particulate Cu displayed a gradual increase with water depth, likely reflecting continuous scavenging onto organic matter [Boyle *et al.*, 1977; Tribovillard *et al.*, 2006]. Dissolved U, Mo, and V in the water column displayed conservative profiles, whereas U and V values in settling particulate material were not enriched as compared to the lithogenic fraction. The results support the assumption that any U and V enrichment in the sediment is essentially related to anoxic/suboxic conditions in pore water. Therefore, Cd, Ni, and Cu were clearly associated with the settling particulate organic fraction, while U and Mo accumulation was mainly linked to pore water oxygenation.

III.1.3.3. Bulk sediment chemistry

Quantitative bulk sediment chemistry was analyzed at 10 cm resolution (corresponding roughly to 500 years) with an ICP-MS (Agilent 7500ce) at CEREGE. Approximately 160 samples of well-homogenized freeze-dried sediment (30 mg) were dissolved in a mixture of ultrapure acids (0.6 mL of 15M HNO₃ and 0.3 mL of 22M HF) using a microwave (CEM Mars 5) digestion procedure. In order to assess the accuracy of the measurements for all of the elements analyzed (Al, Ti, Fe, Mn, Ca, Sr, V, Cr, Ni, Cu, As, Mo, Cd, and U), we digested and analyzed geostandards that spanned the concentration range of our samples: MAG-1 (marine mud), BE-N (basalt), and GSD12 (river sediment). The estimated analytical uncertainty was less than 5%. Blank levels for the total digestion procedure were lower than 2% of the mean measured concentration for all of the elements.

In order to capture the rapid variability of elemental composition, high resolution XRF measurements for Ca, Sr, Ti, Fe, and Br were performed on the archived portion of the split sediment core at CEREGE using a core scanner (ITRAX, COX Analytical Systems). A Mo X-ray source was used at 30 kV and 45 mA, with a 15 s counting time. Depending on the lamination thickness, the spatial resolution of the measurements was between 200 µm and 0.5 cm (corresponding to the decadal time scale).

The total organic and inorganic carbon content of the core can be found in [Blanchet *et al.*, 2007]. Briefly, the bulk sediment carbonate content was determined from the total and organic carbon content in bulk sediment using a FISONs NA 1500 elemental analyzer. Once

the total carbon was analyzed, the carbonate was removed with 1M HCl. The uncertainty associated with the carbonate and nitrogen content obtained using this method is estimated to be ~3% (1 σ) [Pailler and Bard, 2002; Blanchet *et al.*, 2007].

III.1.4 Results

III.1.4.1. High resolution measurements of major and minor elements for the last 70 kyr

Bromine, Ti, Cl, Ca, Sr, Fe, and Mn were measured using XRF in order to determine the rapid variability of TOC, the terrigenous fraction, carbonates, and redox conditions. The Br content of marine sediment can be used as a proxy for TOC, although part of the Br signature is also related to the pore water content [Croudace *et al.*, 2006; Mayer *et al.*, 2007; Ziegler *et al.*, 2008]. A best fit between the Br intensity and TOC was obtained using a logarithmic relationship ($R^2 = 0.85$, Figure 4A) rather than a linear relationship. The log-relationship is likely formed by the fact that sediment rich in TOC is more porous and part of the Br signal is derived from pore water. Since the variability in the Br/Cl ratio (here Cl is an indicator of pore water) was similar to that of the Br intensity, we used the logarithmic relationship in order to convert the Br intensity to the TOC content (Figure 4A).

Br-based TOC varied between 5 and 15% for the past 70 kyr, with the highest values occurring during the Holocene (10 to 15%) and the lowest values occurring during MIS2 and the late MIS3 (5 to 8 %, Figure 4A). Millennial to centennial scale variability (between 5 and 10%) was superimposed on this long-term trend, with higher values occurring within laminated intervals (corresponding to warm DO events, Figure 3). Lower values were observed for bioturbated intervals (corresponding to H events and stadials).

In addition to Br, the intensity ratio of Compton scatter (incoherent) to Rayleigh scatter (coherent) as obtained from XRF measurements displayed a similar variability to TOC, with higher values for laminated layers (Inc/Co, Figure 4A) since Compton scatter is inversely proportional to the mass absorption coefficient of the sample. The ratio represents the variations of the relative proportion of light to heavy elements [Croudace *et al.*, 2006], and is, therefore, a semi-quantitative indicator of organic matter.

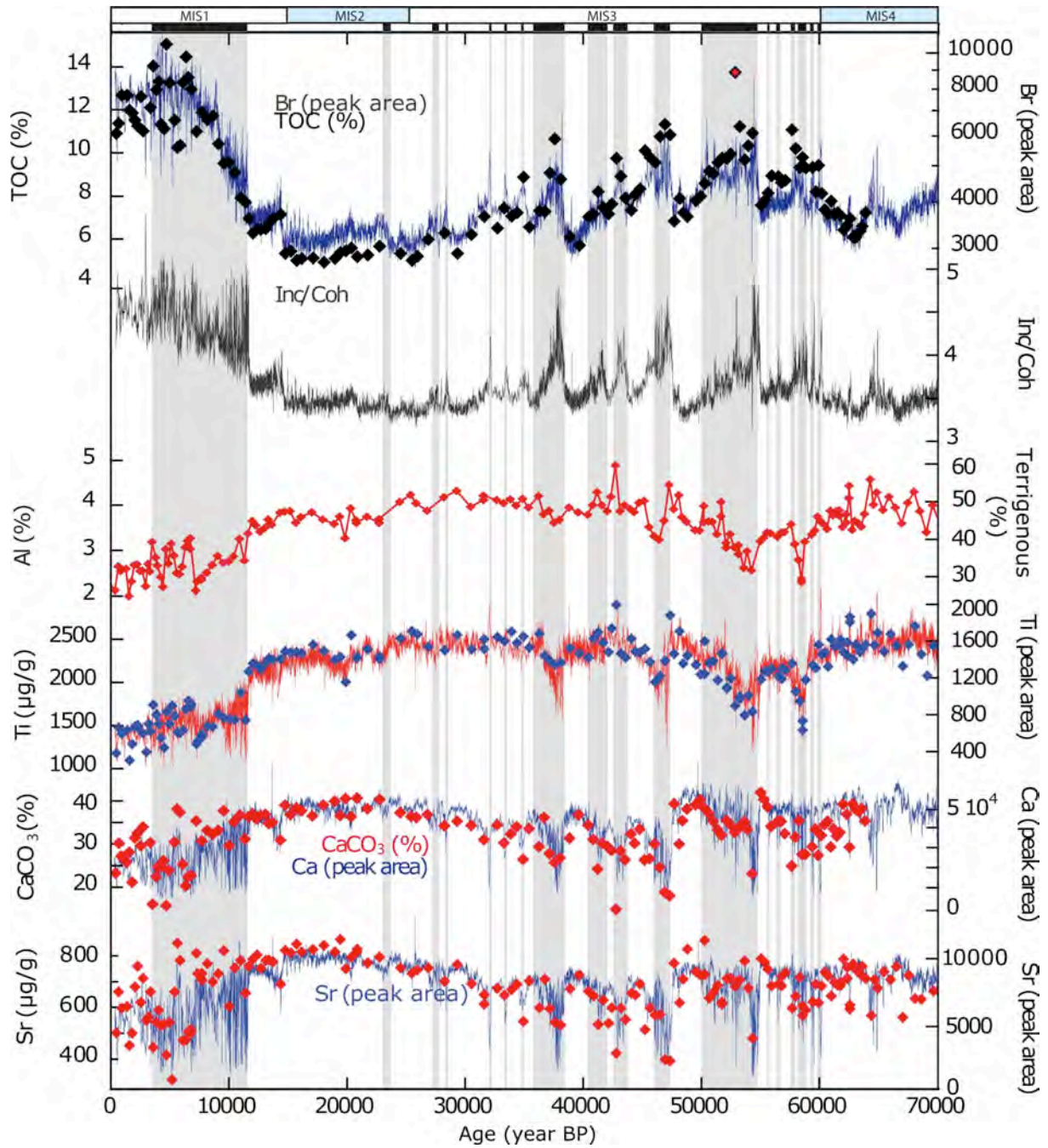


Figure Article 1. 4A: The relative abundance of Br, Ti, Ca, and Sr (peak area), and the ratio between incoherent and coherent scattering for core MD02-2508 over the past 70 kyr obtained using the XRF core scanner. Concentrations of Al (%), Ti ($\mu\text{g/g}$), and Sr ($\mu\text{g/g}$) were obtained from ICP-MS measurements, whereas TOC and CaCO_3 concentrations (%) were obtained using a CNS elemental analyzer (Blanchet et al., 2007). Gray vertical bars indicate laminated intervals. The high TOC content (red diamond) corresponds to the anomalously high C/N ratio (16.5, [Blanchet et al., 2007]) that is possibly related to the contribution of continental organic carbon. The relationship between the Br intensity and the TOC used here is, as follows: $\text{TOC (\%)} = 7.5446 * \ln(\text{Br intensity}) - 54.837$.

In order to monitor millennial scale terrigenous fraction variability, we used the XRF-based Ti content (Figure 4A). Although Al is often utilized as a terrigenous indicator, the XRF analysis of this element within wet sediments is highly influenced by the pore water content [Tjallingii *et al.*, 2007a]. Our approach was supported by a tight correlation between the Al and Ti concentrations obtained using ICP-MS ($R^2 = 0.95$, Figure 4A). Over the studied period, the Al concentration ranged between 2 and 5%, whereas the Ti concentration ranged between 1000 and 2500 $\mu\text{g/g}$. By assuming that the Al concentration in the terrigenous phase was constant and equal to the value for the Upper Continental Crust (UPC, 8%), [McLennan, 2001], we determined that the terrigenous fraction accounted for between 30 and 60% of bulk sediment (Figure 4A). The Ti XRF intensity displayed lower values within laminated intervals, during the Holocene, and for the beginning of MIS3, while the highest content occurred between 20 and 50 kyr B.P. and during MIS4 (Figure 4A).

Ca XRF counts (1,000 to 70,000 in peak area) were correlated to carbonates obtained using a CNS analyzer ($R^2 = 0.6$), and displayed a negative correlation with TOC on a millennial time scale (Figure 4A). The Ca content obtained by ICP-MS analysis was in agreement with the CaCO_3 content that ranged from 14 to 42% for the entire record, with the lowest value occurring during the Holocene and during laminated intervals of MIS3 (Figure 4A). The similarity between Sr and Ca indicates that most of the Sr was from carbonates (Figure 4A).

By using Ti as a terrigenous indicator, we examined the Mn/Ti and Fe/Ti ratios obtained from an XRF scan and ICP-MS measurements as redox indicators (Figure 4B). Mn/Ti ratios were approximately uniform around 0.075 g/g for the entire period studied, and were much lower than the terrigenous reference of 0.12 g/g (see details within the caption of Figure 4B). The result suggests that Mn oxides were lost from the sediment [Nameroff *et al.*, 2002; Nameroff *et al.*, 2004] and that the pore water was never completely oxic at the MD08 core location during the period studied. In contrast, the Fe/Ti ratio ranged from 9 to 11 g/g, which is higher than the estimated terrigenous reference (7 g/g). Additionally, the Fe/Ti ratio varied with the Br intensity, with higher values found for the Holocene and for glacial laminated intervals, possibly due to the formation of pyrite under reducing conditions.

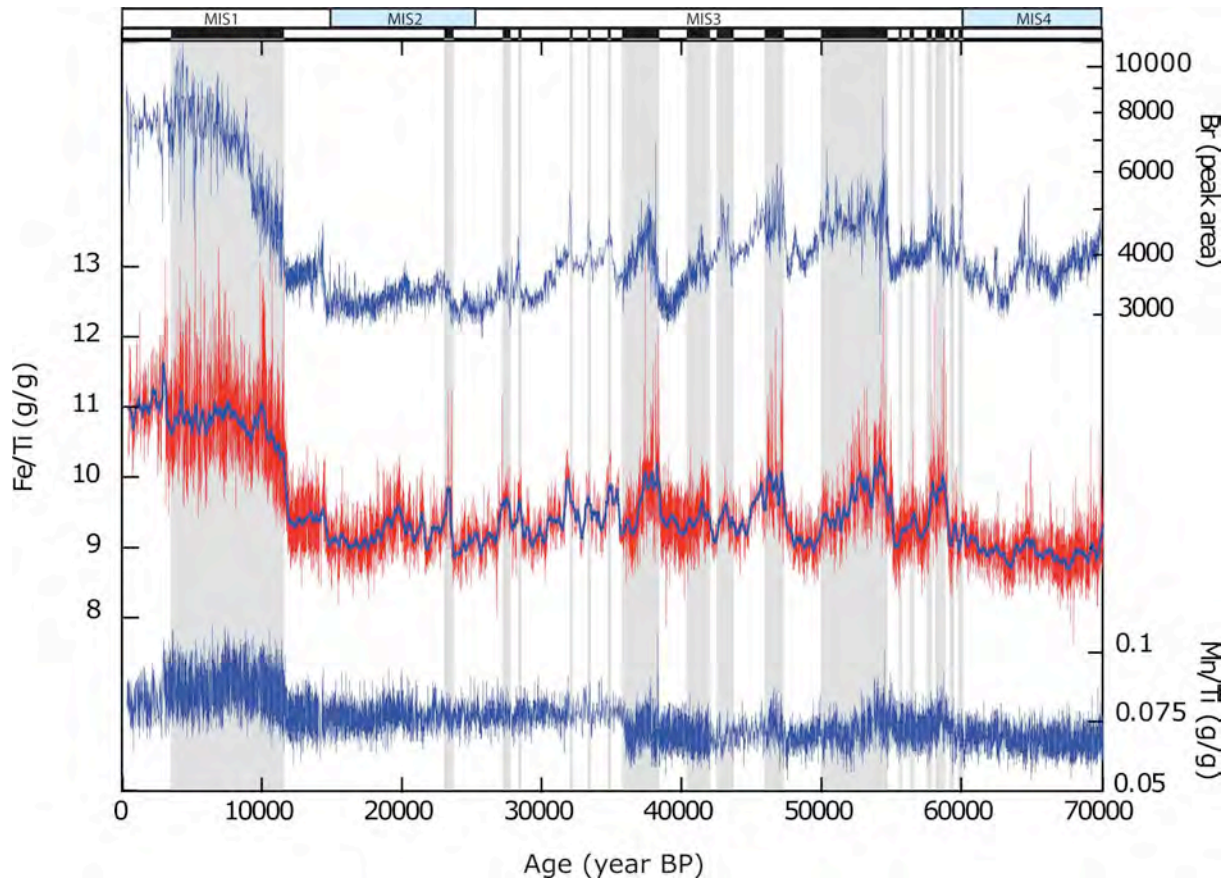


Figure Article 1. 4B: The bromine intensity obtained by XRF, and the calibrated Fe/Ti ratios and Mn/Ti ratios (g/g) obtained using a combination of XRF and ICP-MS measurements. The blue line shown on the high resolution Fe/Ti corresponds to a 250 year running mean. The gray vertical bars indicate laminated intervals. Since the Ti content within terrigenous material may vary with grain size, we evaluated the lithogenic elemental ratio by combining the composition of the Upper Continental Crust (UPC) with the Al/Ti ratio obtained from core MD08, as follows: $M/Ti(ref) = M/Ti(UPC) * mean\ Al/Ti(MD08)$. The calculated lithogenic reference was 7g/g for Fe/Ti and 0.12g/g for Mn/Ti.

III.1.4.2. Trace element variability for the past 70 kyr

All of the trace elements analyzed for this study (V, Cr, Ni, Cu, As, Mo, Cd and U) displayed similar patterns to Br-based TOC, with higher concentrations in laminated layers and lower values in bioturbated layers (Figure 4C). Element/Al ratios were much higher than the respective ratios for the UPC and displayed close variability to the respective elemental content on glacial/interglacial and millennial scales during MIS 3 (Figure 4C). For example, Cu ranged between 50 and 80 $\mu\text{g/g}$, with higher values during the Holocene (60 to 80 $\mu\text{g/g}$) and lower values during late MIS3 and MIS2 (around 50 $\mu\text{g/g}$, Figure 4C). Millennial scale variations were superimposed onto this trend with higher values found within some of the laminated intervals. The Cu/Al ratio (roughly 2×10^{-3} g/g) was nearly ten times higher than

the UPC ratio (3.1×10^{-4} g/g, [McLennan, 2001]). Cadmium had a baseline at $2 \mu\text{g/g}$ and peaks that reached concentrations of $15 \mu\text{g/g}$ within laminated layers and during the Holocene. The Cd/Al mean ratio (approximately 2×10^{-4} g/g) was more than one hundred times higher than the UPC ratio (1.2×10^{-6} g/g). Cu/TOC and Cd/TOC ratios at the core-top (700 and $50 \mu\text{g/g}$, respectively) were similar to the respective value in settling particulate material (approximately 650 and $30 \mu\text{g/g}$, respectively, [Nameroff *et al.*, 2002]), indicating that enrichment of Cu and Cd was essentially associated with organic matter.

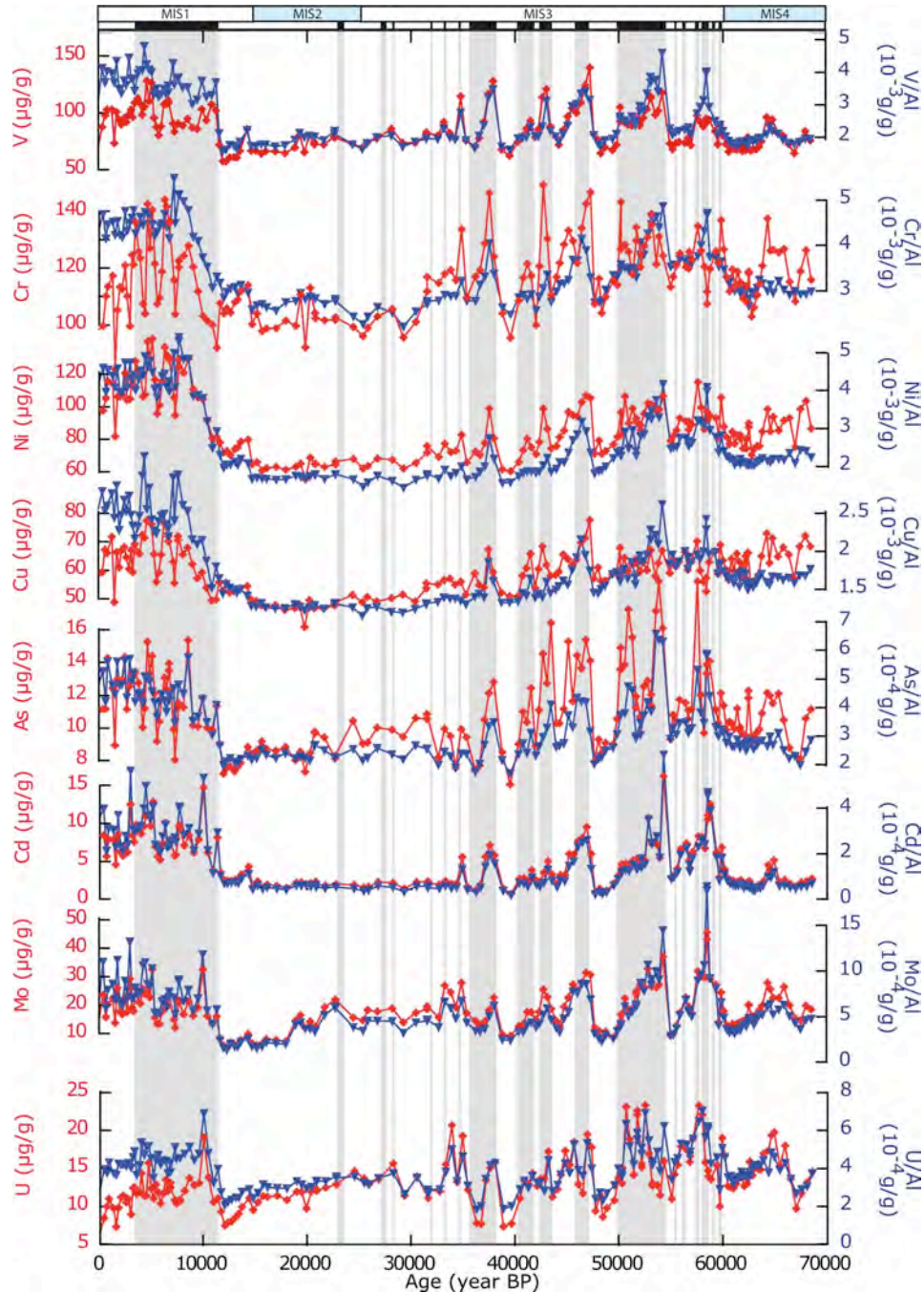


Figure Article 1. 4C: The bulk sediment concentrations of V, Cr, Ni, Cu, As, Mo, Cd, U, and the respective element/Al ratios. Gray vertical bars indicate the laminated intervals.

The U content within MD08 sediment was between 7 and 25 $\mu\text{g/g}$ (Figure 4C), and again, the mean U/Al ratio (4×10^{-4} g/g) was more than ten times higher within MD08 sediment than in the UPC (3.5×10^{-5} g/g). Furthermore, the U/TOC ratio within Holocene sections of the core (1×10^{-4} g/g) was approximately five times higher than that within sediment traps [Nameroff *et al.*, 2002]. The Mo/Al ratio within MD08 sediment ranged between 1.0×10^{-4} g/g and 2.0×10^{-3} g/g, indicating a strong enrichment as compared to the UPC value (0.19×10^{-4} g/g). The Mo/TOC ratio (200 $\mu\text{g/g}$) was much higher than within settling particulate material (50 $\mu\text{g/g}$, [Nameroff *et al.*, 2002]). Barium, commonly used as an export production proxy, displayed very different variability from other analyzed elements, with a broad peak centered at 7.5 kyr without any clear millennial-scale change (supplemental information). Since we suspect barite dissolution and dissolved Ba remobilization under reducing conditions [Schenau *et al.*, 2001; Nameroff *et al.*, 2002; Nameroff *et al.*, 2004], we choose not to use this element in this study.

In general, the similar variability observed for the element/Al ratios and the trace element concentration for core MD08 are a testament to the fact that the observed trace element enrichments were not produced by a change in lithogenic inputs (Figure 4C). Our results are in excellent agreement with measurements performed for Mn, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, and V for the core PC08 site located close to MD08 (Figure 1) [Dean *et al.*, 2006].

III.1.4.3. Principal component analyses of element/Al ratios

In order to extract the dominant modes of variability in relation to their mode of accumulation, we applied a Principal Component Analysis using the AnalySeries software [Paillard *et al.*, 1996] to the element content which was normalized to Al (TOC, CaCO_3 , V, Cr, Fe, Ni, Cu, As, Sr, Mo, Cd, and U, Table 1). The results indicated that 92% of the total variance could be expressed by three principal components (PC) (Table 1).

The first principal component (PC1, Figure 5A and Table 1), explained 76% of the dataset variance, and displayed relatively high loadings (slightly above 0.3) for almost all of the ratios except for the elements linked to carbonates (CaCO_3 and Sr with loadings around 0.15), and to pore water oxygenation (U and Mo with loadings of 0.25 and 0.26 respectively, Table 1). PC1 displayed a striking similarity to the TOC/Al and Br-based TOC/Ti ratios (Figure 5A). A strong correlation between trace elements (Cd, Ni and Cu) and TOC ($R^2 = 0.67, 0.89, 0.67$, respectively) was observed for MD08 and compared well with sediment trap

results [Nameroff *et al.*, 2002] indicating that PC1 could represent export production determined by a combination of primary productivity, remineralization at subsurface water depths, and transport processes of particulate matter.

Table Article 1. 1: The results of a principal component analyses for the Al-normalized elemental ratio in the MD02-2508 core. The three principal components were derived from 12 elemental ratios that explained 76% (PC1), 11.4% (PC2), and 5.3% (PC3) of the total variance.

Table 1

	PC1 (76.0%)	PC2 (11.4%)	PC3 (5.3%)
TOC	0.34	-0.01	-0.25
CaCO ₃	0.14	0.67	0.20
V	0.32	-0.11	-0.14
Cr	0.35	0.00	-0.11
Fe	0.22	-0.07	-0.14
Ni	0.34	0.05	-0.19
Cu	0.34	0.01	-0.21
As	0.32	-0.09	0.02
Sr	0.16	0.65	0.11
Mo	0.26	-0.24	0.30
Cd	0.31	-0.07	0.02
U	0.25	-0.18	0.80

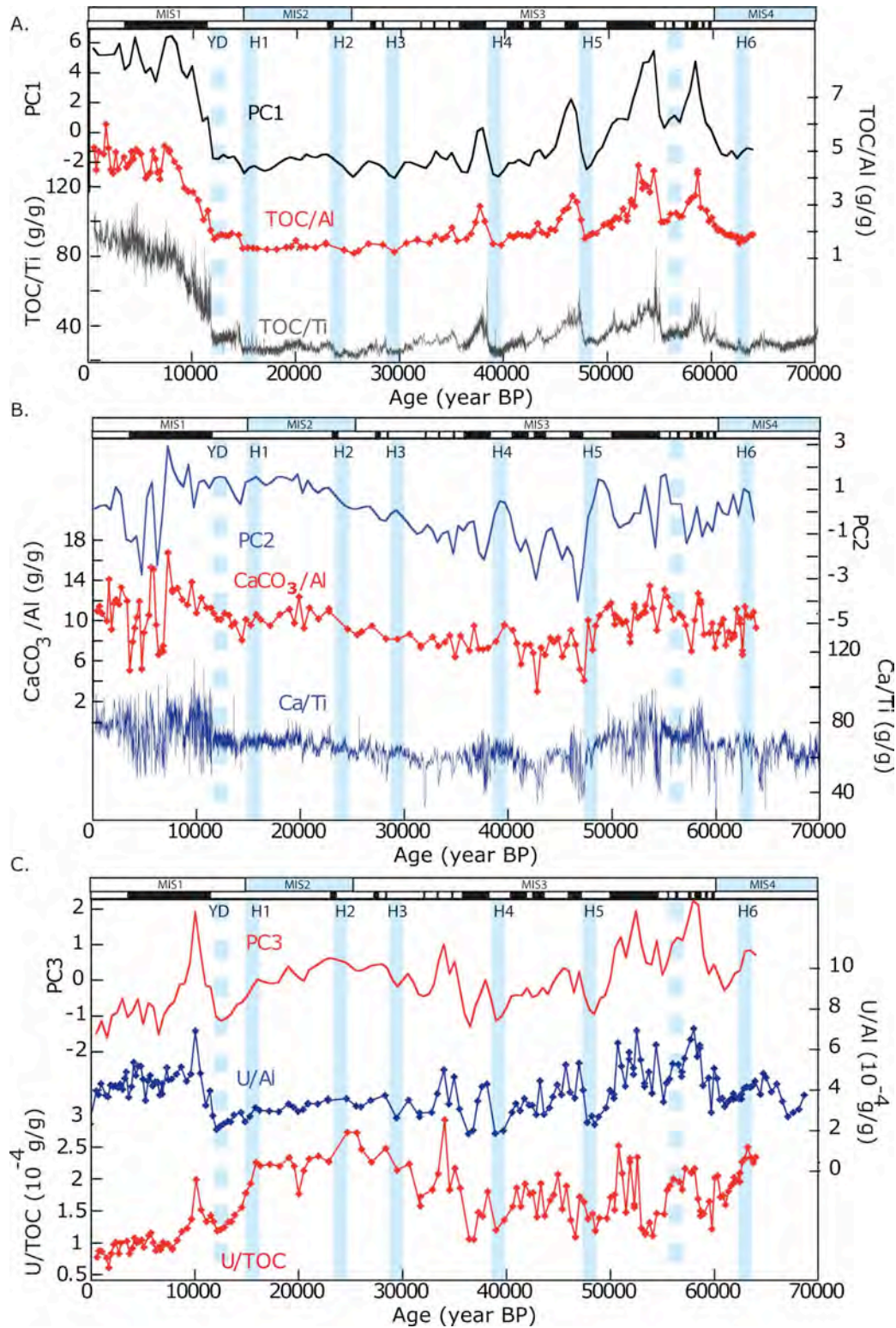


Figure Article 1. 5 : A. The PC1, the TOC/Al ratios, and the XRF Br based TOC/Ti ratios. The blue vertical bars indicate H events. The top black horizontal line corresponds to the laminated intervals. B. The PC2, the CaCO₃/Al ratios, and the XRF based Ca/Ti ratios. The blue vertical bars indicate H events. The top black horizontal line corresponds to the laminated intervals. C The PC3, the U/Al ratios, and the U/TOC ratios. The blue vertical bars indicate H events. The top black horizontal line corresponds to the laminated intervals.

PC2 displayed the highest loadings for CaCO_3 and Sr (0.67 and 0.65, respectively; Table 1, Figure 5B) and was closely related to the carbonate components. Since the carbonates/terrigenous ratio can vary at least partly with both CaCO_3 production and preservation, we examined some selected foraminiferal shells from laminated high-organic content intervals (Holocene and interstadial events) using scanning electron microscopy. Some planktonic foraminiferal shells displayed clear evidence of dissolution, in the form of peeled calcite layers and the formation of cracks, as reported by [Dittert and Henrich, 2000], indicating that the CaCO_3 content within the MD08 core was in part influenced by preservation. However, we could not reliably separate the influence of CaCO_3 production/preservation and dilution by the terrigenous fraction in the present dataset. As a result, the variability of PC2 associated with the CaCO_3 content is not discussed further.

PC3 (Figure 5C and Table 1) explained 5.3% of the dataset variance, and U and Mo showed the highest loading (0.80 and 0.30, respectively) (Table 1). On glacial/interglacial timescales, PC3 displayed the highest values during MIS2, and late and early MIS3, whereas low values were seen during MIS1 and mid-MIS3. On a millennial timescale, the lowest values were seen mainly within bioturbated stadial layers. Uranium and Mo are two elements that we considered as indicators of pore water oxygenation. The dissolved oxygen content in pore water varies with the overlying bottom water oxygen content and local export production. Since PC1 represents export production and since part of U and Mo enrichment related to export production was already taken into account in PC1, we concluded that PC3 indicates bottom water oxygenation controlled by oceanic circulation. Consistent with this interpretation, the U/TOC ratio and PC3 displayed a similar variability (Figure 5C). Authigenic U accumulation could have been influenced by a change in the sedimentation rate [Algeo and Maynard, 2004; Tribovillard *et al.*, 2006]. A lower sedimentation rate during the LGM (20 cm/kyr), as compared to the Holocene or to early MIS3 values (40 cm/kyr), may have partly contributed to higher PC3 values during the LGM (Figure 5C). However, overall there was a good correlation between PC3 and a previously published record of bottom water oxygenation (ODP 1017 955m [Cannariato and Kennett, 1999], see section 5.3), supporting the theory that PC3 represents bottom water oxygenation.

III.1.5 Discussion

A principal component analysis performed on core MD08 revealed the presence of two independent components (PC1 and PC3), suggesting that two distinct factors modulated the past intensity and extension of the OMZ off the coast of Baja California.

Important to note is that export production is determined by the interplay between primary production, remineralization in the water column, and the transport processes of particulate matter. Coastal upwelling, which drives productivity, is intimately linked to the shape and angle of the coastline relative to the dominant winds [Zaytsev *et al.*, 2003] that may have changed due to sea level variations [Giraud and Paul, 2010]. However, MD08's distance from the shoreline (100 km) likely attenuated the potential influence of any change in the position of major coastal upwelling cells on biogenic matter transport toward the core site. Moreover, the width of the continental shelf above 100 m deep (the typical range for glacial/interglacial sea level change, [Waelbroeck *et al.*, 2002]) is approximately a tenth of a kilometer. Therefore, organic matter retention near the coast and transport processes from the coast toward the core site would not drastically change with sea level variations. The overall negative correlation between TOC and terrigenous elements and carbonates indicates that calcitic and terrigenous ballast minerals are not likely responsible for TOC variations within the sediments. Thus, we assumed that vertical transport processes had a minor influence on variations of export productivity.

Below, we discuss the variability of PC1 and PC3 in terms of local export production and bottom water oxygenation, respectively. We compared PC1 and PC3 variability with other paleoceanographic proxy records and modeling experiments in order to clarify the following points: 1) primary productivity, 2) subsurface water oxygenation, and 3) intermediate water oxygenation on millennial and glacial/interglacial timescales. Our final objective is to propose mechanisms that could potentially be responsible for transferring the climate signal from the high northern Atlantic Ocean latitudes to the northeastern tropical Pacific Ocean OMZ.

III.1.5.1. Atmospheric-driven upwelling variability and its impact on primary productivity

Our interpretation of PC1 as an export production indicator is supported by low-resolution microfossil assemblages for core MD08 that have indicated reduced productivity during cold periods [Murdmaa *et al.*, 2010]. The benthic foraminiferal abundance in PC08

(Figure 1) also suggested a decrease in export production during DO stadials [Ortiz *et al.*, 2004]. Therefore, proxy records are in agreement, indicating a decrease in primary or export production off Baja California during cold periods on both orbital and millennial timescales. Since wind driven upwelling influences primary productivity not only at the studied site but also along the entire northeastern Pacific Ocean margin [Thomas *et al.*, 2001], we compared the PC1 trend to biological productivity indicators from different cores in this area. On glacial/interglacial timescales, lower glacial productivity was inferred from TOC and carbonates at the ODP1017 core site (34°N, 121.6°W, [Hendy *et al.*, 2004], Figure 1), and TOC and opal at the NH15P core site (22.4°N, 106.3°W, [Ganeshram and Pedersen, 1998], Figure 1). On millennial timescales, lower primary productivity, based on a reduced planktonic foraminiferal flux (*Globigerinoides bulloides*) [Hendy *et al.*, 2004], was reported during stadials and some H events (H1, H3, H4 and H5) at the ODP1017 site (Figure 6). The results are consistent with PC1, supporting the idea of regional scale productivity changes both on millennial and glacial-interglacial timescales.

What mechanisms could have reduced upwelling during cold periods? During glacial periods, the size and height of the Laurentide and the Cordilleran ice sheets increased drastically [Benson *et al.*, 2003]. Intense cooling and changes in the topography of the region likely favored the establishment of an extended and persistent anti-cyclonic cell over the North American continent [Kutzbach and Wright Jr, 1985; Romanova *et al.*, 2006]. The development of a continental high-pressure cell could have induced weaker southward winds or a wind direction reversal along the northwestern American coast, thus reducing coastal upwelling.

On a millennial timescale, changes in the Cordilleran ice sheet extension [Benson *et al.*, 2003] combined with modification of snow cover over the northwestern American continent, may have had a significant impact on atmospheric circulation, in a manner similar to glacial periods. Indeed, extended high pressure over the northern American continent during stadials is consistent with a southward shift in major mid-latitude climate patterns, such as storm tracks and jet streams [Asmerom *et al.*, 2010; Wagner *et al.*, 2010]. Additionally, North Atlantic Ocean cooling during H events was propagated to high and mid-latitudes in the north Pacific Ocean via increased westerly winds over the Eurasian continent [Clement and Peterson, 2008]. Modeling studies using fresh water perturbations have indicated that cold SST and enhanced eastward winds in the northern Pacific Ocean (30°N-60°N, [Mikolajewicz *et al.*, 1997; Okumura *et al.*, 2009]) were associated with a deepening of

the Aleutian Low, which produced a northward wind stress anomaly along the North American margin, reducing coastal upwelling.

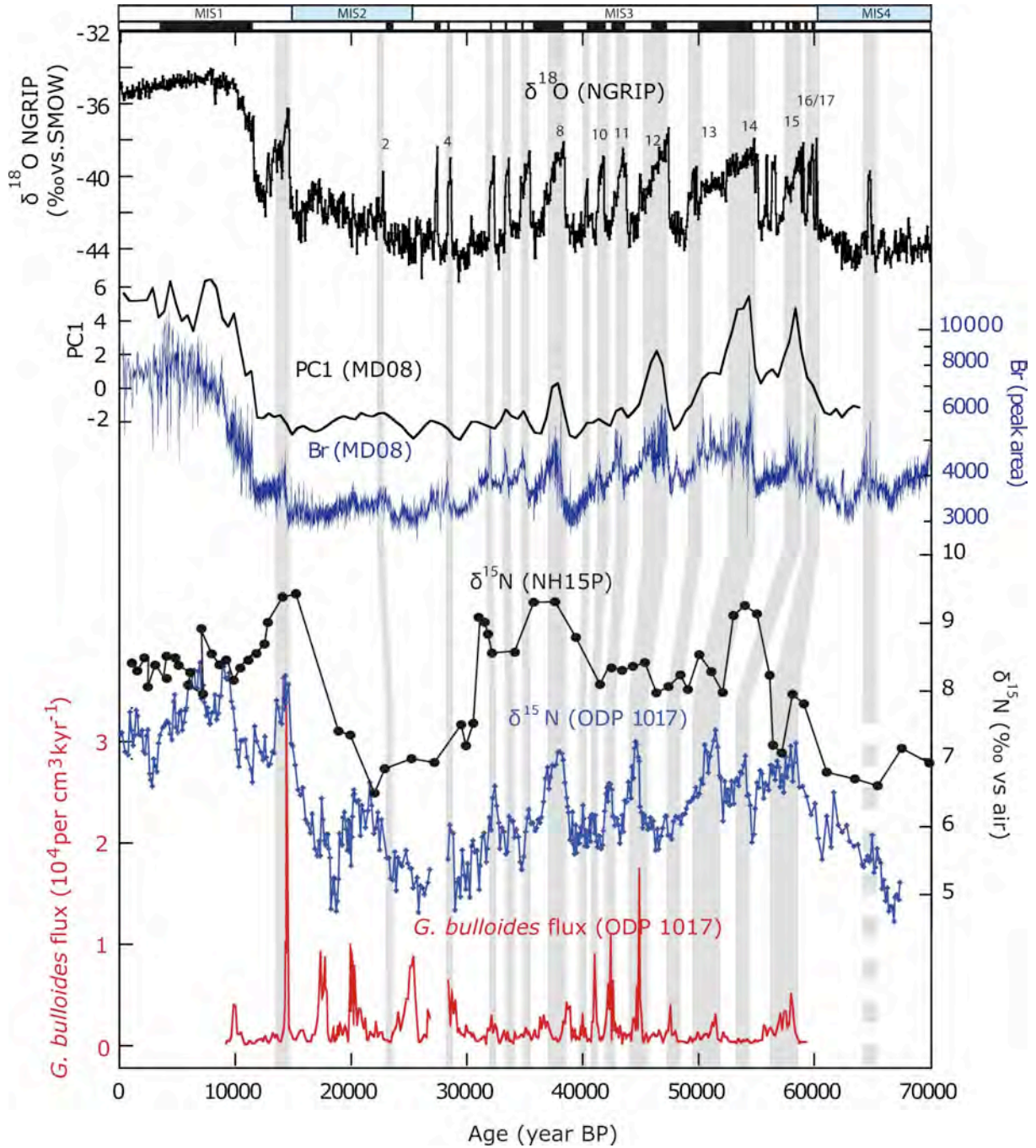


Figure Article 1.6. : The isotopic composition of the north GRIP ice core ($\delta^{18}\text{O}$ ‰/SMOW) based on the SS09sea time scale [Johnsen et al., 2001], the PC1 and Br counts (this study), the $\delta^{15}\text{N}$ of the NH15P and ODP1017 cores, and the G. bulloides flux in ODP1017 [Hendy et al., 2004]. Gray vertical bars indicate DO warm periods; blue vertical bars indicate H events.

III.1.5.2. Subsurface water column oxygenation

The decrease in export production during cold periods can be alternatively explained by better oxygenation of the subsurface layer at core MD08, and therefore, to the lower preservation of organic compounds in the water column [Guidi *et al.*, 2008]. The oxygen supplied to subsurface water at the MD08 site could have been modulated by mixing proportion of ESsW and SW (Figure 1) and the dissolved oxygen content of these water masses. In order to trace oxygenation conditions at subsurface depth, we used previously published $\delta^{15}\text{N}$ values recorded for bulk sediments. Sedimentary $\delta^{15}\text{N}$ from the OMZ reflects the dissolved oxygen content at the subsurface depth and/or local productivity [Ganeshram *et al.*, 2000]. However, further variability can be expected by laterally transported water masses that are characterized by different $\delta^{15}\text{N}$ values [Voss *et al.*, 2001; Kienast *et al.*, 2002; Pichevin *et al.*, 2010].

During the glacial period (30 kyr to 15 kyr), sedimentary $\delta^{15}\text{N}$ values from cores NH15P [Ganeshram *et al.*, 2000] (Figure 6) and MD24 [Pichevin *et al.*, 2010], underlying ESsW (Figure 1), were lower than for the Holocene, suggesting reduced productivity and/or a higher oxygen content in the ESsW. In the past, it has been suggested that the northward penetration of a southern water mass within the equatorial Pacific Ocean was promoted during the glacial period [Herguera *et al.*, 2010]. Moreover, the worldwide reduction of $\delta^{15}\text{N}$ in glacial sediment could be related to increased ventilation in the high latitude Southern Ocean [Galbraith *et al.*, 2004; Muratli *et al.*, 2010]. Therefore, we propose that the subsurface depth at the MD08 site was principally occupied by ESsW, for which the dissolved oxygen concentration was higher than present during the glacial period.

On a millennial timescale, the $\delta^{15}\text{N}$ record from the ODP1017 site [Hendy *et al.*, 2004], (Figure 1) displayed more oxygenated conditions during H events (H3, H4, and H5) and stadials (Figure 6). Even though this site is located under SW, the sedimentary $\delta^{15}\text{N}$ record was strongly influenced by the seawater $\delta^{15}\text{N}$ value of ESsW, since the California Undercurrent transported seawater $\delta^{15}\text{N}$ signal highly modified by denitrification within the ESsW [Kienast *et al.*, 2002]. Therefore, lower $\delta^{15}\text{N}$ values for ODP1017 can be interpreted as the higher oxygenation of ESsW during millennial cold events. Alternatively, stronger winds and lower temperatures in the northern Pacific Ocean during H events likely increased the ventilation of SW [Mikolajewicz *et al.*, 1997], and could promote the southward penetration of this well-oxygenated water mass. Thus, better oxygenation at the subsurface depth at the core MD08 site during H events could also be explained by a higher proportion of SW relative to ESsW.

Taken together, biological production and subsurface oxygenation worked in the same manner in reducing export production during glacial and millennial cold periods.

III.1.5.3. Millennial scale variability in intermediate depth ventilation

One of the most important results obtained from this study was the distinct behavior of intermediate oceanic ventilation on millennial and orbital timescales. On millennial timescale, the PC3 suggested an increase in the oxygen supply to the intermediate water masses in which core MD08 had been bathed during H events (H1, H4, H5, and possibly H3 events, Figure 7). Since core MD08 is presently bathed in NPIW (Figure 1), the millennial-scale bottom water oxygen variability at MD08 may be associated with the active production of NPIW and/or with a greater oxygen content in NPIW during H events. Such a hypothesis is consistent with the variability in benthic assemblages at site ODP1017, also located within the NPIW pathway from the formation zone of this water mass to the MD08 site, which indicates an increased proportion of oxic and suboxic taxa during H events (Figure 7).

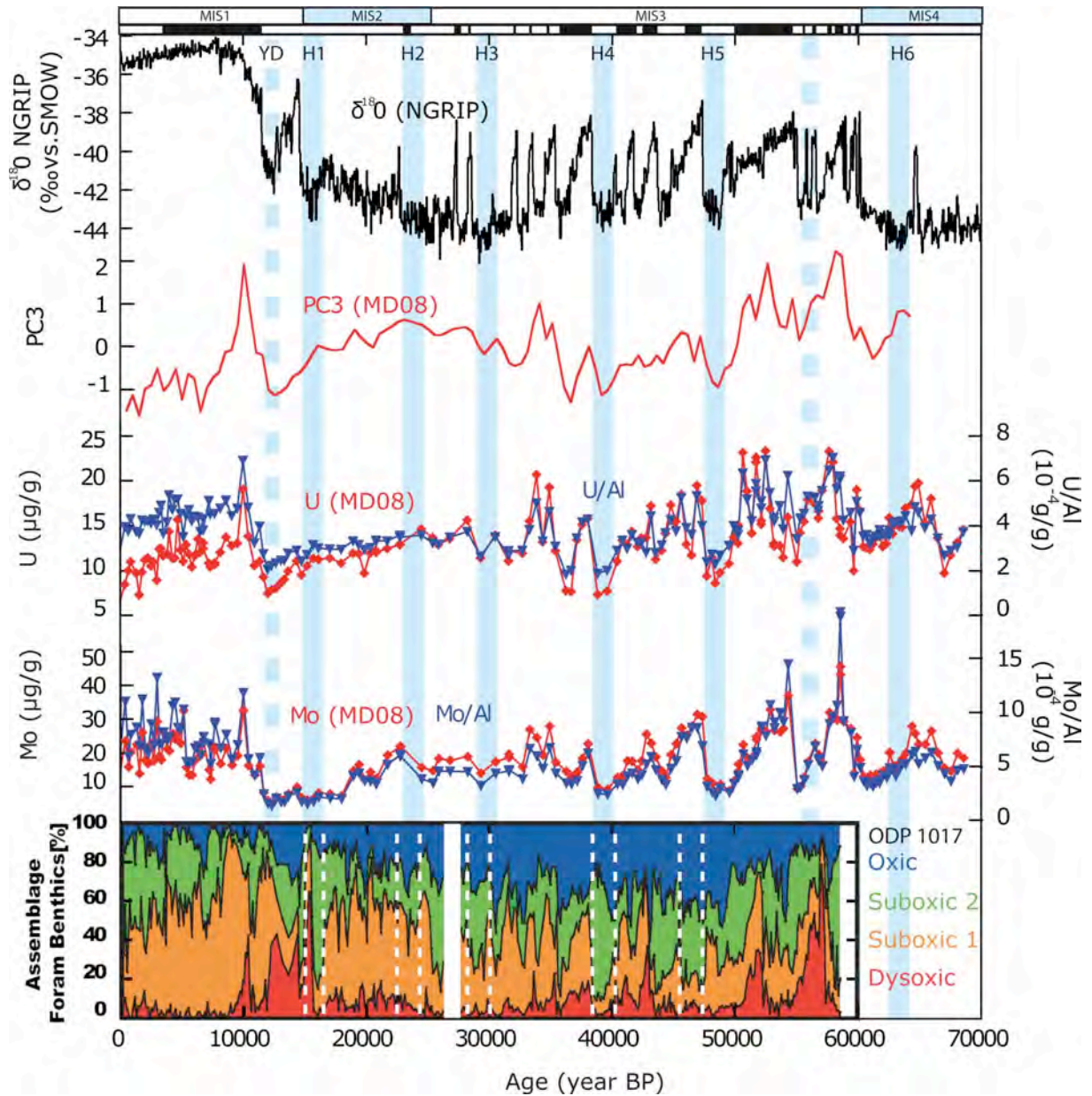


Figure Article 1.7 : The isotopic composition of the north GRIP ice core ($\delta^{18}\text{O}\text{‰}/\text{SMOW}$) based on the SS09sea time scale [Johnsen et al., 2001], PC3 in MD08 core, and the benthic foraminiferal assemblages within the ODP1017 core [Cannariato and Kennett, 1999]. Oxic assemblages indicate bottom water $[\text{O}_2] > 1.5\text{ml/l}$, suboxic corresponds to $0.3 < [\text{O}_2] < 1.5\text{ml/l}$, and dysoxic assemblages to $[\text{O}_2] < 0.3\text{ml/l}$.

What physical processes could have induced the active production of NPIW and/or more oxygen content in NPIW during millennial cold events? The reconstructed SST record from the Okhotsk Sea, the actual NPIW formation zone, displays high amplitude temperature variations with cooler SSTs during stadials [Harada et al., 2006]. Cold SSTs during stadials in the Okhotsk Sea could have enhanced seasonal sea ice formation, leading to increased surface salinity by brine formation. The salinity increase combined with colder SSTs may

favor NPIW production. Indeed, several modeling studies have determined an enhanced ventilation at intermediate depths within the north Pacific Ocean during H events [Saenko *et al.*, 2004; Timmermann *et al.*, 2005; Schmittner *et al.*, 2007; Okazaki *et al.*, 2010]. Cooler SSTs and wind induced mixing, which influences north Pacific Ocean subsurface water ventilation (in the subarctic water depth range, cf. section 5.2), could also promote atmospheric oxygen dissolution in the surface NPIW precursor, increasing the dissolved oxygen content in NPIW.

On a global scale, modeling studies indicate the general reorganization of oceanic circulation [Marchal *et al.*, 1998] and a teleconnection between the north Atlantic and Pacific Oceans on a millennial scale. While NADW formation in the north Atlantic Ocean weakened due to fresh water input during H events, salt transport from low latitudes toward high northern latitudes in the Atlantic Ocean was reduced and was diverted toward the north Pacific Ocean through the Southern Ocean [Saenko *et al.*, 2004; Timmermann *et al.*, 2005], and favored intermediate water formation within the northwestern Pacific Ocean. Reduced water vapor transport from the equatorial Atlantic Ocean toward the Pacific Ocean across the Panama Isthmus during H events [Leduc *et al.*, 2007], could further increase salinity within the north Pacific Ocean. As a result, both atmospheric changes in the high latitude north Pacific Ocean and oceanic processes that were triggered in the north Atlantic Ocean, could have contributed to millennial scale variations of ventilation at intermediate depths in the northeastern Pacific Ocean OMZ.

III.1.5.4. Reduced intermediate depth ventilation during late MIS3 and MIS2

In contrast to millennial cold events, PC3 suggested a reduced oxygen content at intermediate depths at the MD08 location (606m) during the glacial period (the late MIS3 and MIS2, Figure 7). At sites ODP893 (576 m, not shown) and ODP1017 (955 m, [Cannariato and Kennett, 1999], Figure 7), a lower oxygen content was suggested by benthic foraminiferal assemblage: the proportion of high dysoxic and suboxic taxa increased in upper intermediate waters (500-1000 m) during the glacial period in the northeastern Pacific Ocean. We propose that this variability is related to a change in the ventilation depth of NPIW. Past studies, based on the carbon isotopic composition of benthic foraminifera, have proposed that glacial NPIW was deeper than today during the LGM (roughly 1000-4000 m as compared to 500-1500 m in the modern ocean [Keigwin, 1998; Matsumoto *et al.*, 2002b; Herguera *et al.*, 2010]). The modified circulation pattern observed by [Herguera *et al.*, 2010] is consistent with the

foraminiferal Cd/Ca ratio record from the northeastern Pacific Ocean, which displayed an opposite ventilation trend between 800 and 1600 m during the last deglaciation [*van Geen et al.*, 1996]. Deep water formation in the north Pacific Ocean during the LGM was also proposed in a recent modeling study [*Okazaki et al.*, 2010], as a response to reduced Atlantic Meridional Overturning Circulation (AMOC). A deeper sinking depth for glacial NPIW (GNPIW) is consistent with a stagnant ventilation within the north Pacific Ocean at depths bathed by modern NPIW, and may explain why H2 and H3 events are only partially evident during late MIS3 and MIS2 at the MD08 core location. However, we acknowledge that the temporal resolution of our record may be too low to resolve these events.

Therefore, an unanswered question is why GNPIW would have sunk deeper in the past than it does under modern conditions, when upper intermediate and subsurface water (ESsW depth range, Figure 1) from a southern origin displays greater oxygenation (cf. Section 5.2.). A possible explanation is that high-latitude north Pacific Ocean surface water once had a higher density as a result of a change in local temperature. Since the LGM is likely the coldest interval of the studied period, an increase in density due to a lower temperature and brine water formation could have had an impact on the GNPIW sinking depth. Additionally, deep water formation within the north Pacific and Atlantic Oceans seems to display a negative correlation [*Saenko et al.*, 2004]. AMOC was reduced during the LGM [*McManus et al.*, 2004; *Curry and Oppo*, 2005] leading to weak ventilation within the Atlantic Ocean below 2000 m, while north Pacific Ocean intermediate ventilation was enhanced below 1500 m but reduced above 1500 m [*Herguera et al.*, 2010]; ventilation within subsurface water of the northeastern tropical Pacific Ocean increased (ESsW depth range, cf. Section 6.2.).

Our results indicate that this pattern, consistent with the Atlantic/Pacific seesaw as described by *Saenko et al.* [2004], was maintained during late MIS3 and MIS2. As a result, the global reorganization of oceanic circulation during the last glacial maximum impacted north Pacific Ocean circulation that was activated and deepened by GNPIW.

Since bottom water oxygenation and export production worked in an opposite manner during late MIS3 and MIS2, the results of this period could provide insight regarding the relative importance of the two factors on OMZ variability. Even though the bottom water oxygen content seems to be lower than at present, the laminated layers are less abundant and the trace element concentrations are generally low (Figure 4C). The observation is in line with the previous study, indicating that high productivity is required to form laminated sediment sequences and to intensify the OMZ [*van Geen et al.*, 2003]. Therefore, we propose that export production is the most fundamental parameter for OMZ variability off Baja California.

III.1.6 Conclusions

We studied core MD02-2508 (606 m water depth) retrieved off the coast of Baja California, at the northern limit of the present OMZ in the equatorial north Pacific Ocean, using decadal-resolution XRF measurements (Ca, Sr, Ti, Fe, Br) and a series of trace elements (Cu, Ni, Cd, As, V, Cr, Mo, and U) at a ~500 yr resolution measured using the ICP-MS. The data have allowed us to better constrain the potential mechanisms controlling past OMZ intensity on both millennial and glacial/interglacial timescales.

The Br-based high resolution TOC estimate displayed millennial-scale variability that was very similar to the (DO) and (H) events observed for the $\delta^{18}\text{O}$ records of Greenland ice cores, confirming a tight linkage between northern high latitude climate and the northeastern Pacific Ocean OMZ during the past 70 kyr. All of the trace elements analyzed indicated a very similar pattern to Br-TOC, with higher (lower) values during warm (cold) periods. In addition, U and Mo displayed a broad increase over late MIS3 and MIS2 that was not indicated by other trace elements. Using a principal component analysis, we identified two major factors that explain past OMZ variability off Baja California:

Export productivity was a major factor regulating OMZ intensity, and was determined by the interplay between primary productivity in relation to coastal upwelling and subsurface oxygenation. Based on a comparison with other proxy records and modeling studies, we propose that coastal upwelling was reduced during millennial cold events and glacial periods as a result of reduced southward winds. The subsurface oxygen content is estimated to have been higher during cold periods, either through the contribution of highly oxygenated Subarctic Water during millennial cold events or through an increase in the oxygen content in Equatorial Subsurface Water during the glacial period, as a result of changes within the Southern Ocean. Weaker or smaller northeastern Pacific Ocean OMZ during cold periods are at least partly explained by reduced productivity and enhanced subsurface oxygenation on glacial/interglacial and millennial time scales.

Bottom water oxygenation, as inferred from the PC3, was mostly related to U and Mo variability that was not supported by the export production change. Based on a comparison with other proxy records and modeling studies, we propose better oxygenation of intermediate water during H events by more active North Pacific Intermediate Water (NPIW) formation and/or by an increase in the dissolved oxygen content of this water mass. In contrast, a less

oxygenated condition was observed for the late MIS3 and MIS2 as a result of deeper ventilation of glacial NPIW in relation to the global reorganization of oceanic circulation.

Acknowledgments

We thank Luc Beaufort (chief scientist), Yvon Balut (IPEV), and the team of the IMAGESVIII-MONA cruise (MD126 North American Margin) on board of *Marion Dufresne*. Marta Garcia was thanked for technical assistance while finishing trace element analyses by ICP-MS. We thank R. Zahn (editor), H. Bostock, T. Jilbert, A. Paulmier and one anonymous reviewers for their constructive comments that have greatly improve the manuscript. We are grateful to MESR and the Collège de France for providing salary support to O. Cartapanis. Paleoclimate work at CEREGE is supported by grants from the Collège de France, the Comer Science and Education Foundation, the CNRS (LEFE-EVE MISLOLA), and the European Community (Project Past4Future).

See also supplementary material “en annexe”

III.2. Article 2 : Latitudinal variations in intermediate depth ventilation and biological production over northeastern Pacific Oxygen Minimum Zones during the last glacial period

Article soumis à *Quaternary Sciences Reviews*

Résumé.

Variations latitudinales de la ventilation des eaux intermédiaires et de la production biologique dans les OMZ du Pacifique Nord-Est durant la dernière période glaciaire.

La variabilité dans l'OMZ de Eastern Tropical North Pacific (ETNP, I.2) et les mécanismes qui provoquent cette variabilité restent assez mal connus. Les conditions climatiques aux hautes latitudes des hémisphères Nord et Sud pourraient être impliquées dans cette variabilité. La carotte MD02-2524 prélevée sur la marge du Nicaragua est située au cœur de l'actuelle ETNP. Nous avons mesuré les éléments majeurs et mineurs (Ti, Br, Si, K, et Ca) à haute résolution temporelle par scanner XRF, et les éléments traces sensibles aux conditions redox (Ni, U, Mo) par ICP-MS, sur un intervalle couvrant approximativement les 60 000 dernières années. Les concentrations en U et Mo sont plus élevées durant la déglaciation que durant l'Holocène. Le Ni, qui est associé à la matière organique, ne montre pas de variations similaires. Les mesures XRF du Ca, qui reflètent les concentrations en carbonates, montrent des variations millénaires de forte amplitude durant la dernière période glaciaire. Le Br et Si/K, mesurés par XRF, sont corrélés aux concentrations en TOC et en opale biogène, et montrent des tendances opposées aux carbonates.

Durant la dernière déglaciation, l'enrichissement en Mo et en U et l'absence d'augmentation de la phase biogène suggèrent un renforcement de l'OMZ par une diminution de la ventilation. L'augmentation de la productivité au niveau de l'équateur et la réduction de la ventilation par les *AntArctic Intermediate Water* (AAIW) sont probablement responsables de cette intensification. On observe également un découplage entre les indicateurs de productivité (TOC, Si/Ti) et d'oxygénation des eaux porales (U), pour certains événements millénaires du stade isotopique marin 3 (MIS3). A cause des incertitudes sur le modèle d'âge, ces résultats peuvent être cohérents avec deux scénarios différents. Selon que les événements de faible productivité correspondent aux interstades, ou aux stades, le découplage peut

suggérer une augmentation de l'influence des eaux intermédiaires du Pacifique Nord en période glaciaire, ou une diminution de la ventilation par les eaux intermédiaires du Pacifique Sud durant les AntArctic Warm Event (AWE).

Latitudinal variations in intermediate depth ventilation and biological production over northeastern Pacific Oxygen Minimum Zones during the last glacial period

Olivier Cartapanis, Kazuyo Tachikawa, and Edouard Bard

Abstract

Mechanisms affecting past variability in the Oxygen Minimum Zone (OMZ) in the Eastern Tropical North Pacific (ETNP) are poorly known, and influences originating from both the Northern and Southern Hemispheres could be significant. We analyzed core MD02-2524, obtained from the Nicaragua Margin in the present ETNP OMZ, over the last 60 kyr for major and minor elements (Ti, Br, Si, K, and Ca) using a X-Ray Fluorescence (XRF) core scanner, and redox-sensitive trace elements (U, Mo, and Ni) determined by ICP-MS. The U and Mo content was higher than Holocene value for the deglaciation, whereas enrichment was not observed for Ni, an element closely associated with organic matter. High-resolution XRF scanning indicated that the Ca-based carbonate content had millennial-scale variability and an opposite trend compared with Br-based organic matter and Si/K-based opal content during the last glacial period. During deglaciation, trace element enrichment and the lack of a concomitant increase in biogenic phases indicated that enhanced ETNP OMZ was principally caused by a reduced oxygen supply driven by oceanic circulation to the Nicaragua Basin. We also found evidence for a decoupling between local productivity and pore water oxygenation for some millennial-scale events during Marine Isotopic Stage 3, indicating that remote oxygen consumption and/or oceanic ventilation impacted OMZ strength. However, due to age uncertainty, the dataset could support two conflicting scenarios. If low productivity occurred over the ETNP OMZ during warm interstadials or cold stadials, the pore water oxygen-depletion could indicate either the increased influence of northern intermediate water at the core site that contained less oxygen than during cold stadials, or a reduced ventilation of southern intermediate water during Antarctic warm events.

III.2.1 Introduction

The northern edge of the Oxygen Minimum Zone (OMZ) for the last glacial period in the Eastern Tropical North Pacific (ETNP) has been intensively studied over the past few

decades. Most previous studies have found evidence of millennial-scale variability of the OMZ in relation to abrupt climate variability as observed in the north Atlantic Ocean [Dean *et al.*, 1997; Cannariato and Kennett, 1999; Hendy *et al.*, 2002; Hendy and Kennett, 2003; Ortiz *et al.*, 2004; Dean, 2007; Cartapanis *et al.*, 2011] since oxygen depletion occurred during interstadial events as compared to stadials (also called Dansgaard-Oeschger variations or DO) and Heinrich events (H) [Dean *et al.*, 1997; Cannariato and Kennett, 1999; Hendy and Kennett, 2000; Hendy *et al.*, 2002; van Geen *et al.*, 2003; Hendy *et al.*, 2004; Ortiz *et al.*, 2004; Hendy and Pedersen, 2005; Dean, 2007; Cartapanis *et al.*, 2011]. Changes in marine productivity induced by wind-driven upwelling variations and ventilations of the water column (dissolved oxygen transport by oceanic advection) have been stated to modulate past OMZ variability through oxygen consumption and inputs [van Geen *et al.*, 2006]. Even if productivity change was the main factor modulating the OMZ off the coast of Baja California (23°N) [Cartapanis *et al.*, 2011], proxies and modelling studies indicate that intermediate depth ventilation in the northeastern Pacific Ocean was at least partly related to the formation/oxygenation/extension of North Pacific Intermediate Water (NPIW, Figure 1; see also Figure 7A) [Hendy and Pedersen, 2005; Timmermann *et al.*, 2005; Okazaki *et al.*, 2010; Cartapanis *et al.*, 2011]. While the northern end of the eastern Pacific OMZ is influenced by the intermediate depth water mass formed in the northern Pacific Ocean, the core of the modern OMZ in ETNP develops within Equatorial Pacific Intermediate Water (EqPIW), which is derived from intermediate water formed in the southern Pacific Ocean [Bostock *et al.*, 2010]. Thus, oxygen inputs to the ETNP OMZ are influenced by the following: 1) the oxygen content of source water masses originating from the Northern and Southern Hemispheres, 2) the rate of water mass production, 3) their extension, and 4) oxygen consumption over the pathway toward the ETNP (Figures 1C and 7A). The modern limit between northern and southern intermediate water masses is located roughly 20°N (Figures 1B and 7A).

To date, only limited records for productivity and oxygenation are available across the central and southeastern part of the ETNP OMZ, and show a spatially heterogeneous proxy response. One of the records has shown evidence of a reduction for ventilation at the southern edge of the OMZ during the last deglaciation [Hendy and Pedersen, 2006], whereas improved ventilation has been suggested at the northern portion during Heinrich event 1 (H1) and during the Younger Dryas (YD) [Hendy and Pedersen, 2005; Cartapanis *et al.*, 2011]. The lack of oxygenation proxies at the southern ETNP OMZ prevents us from affirming that the reduction of ventilation during deglaciation was a regional rather than a local feature.

Additionally, variability in marine productivity and oceanic ventilation on millennial-timescales during Marine Isotopic Stage 3 (MIS3) within the southern ETNP OMZ is still unknown. Worth noting is that changes in nutrient availability may have influenced past biological communities and productivity as a result of variations in Si(OH)_4 inputs to the studied zone [Brzezinski *et al.*, 2002; Matsumoto *et al.*, 2002a].

Therefore, more records from low latitudes are essential for constraining the various forcing said to drive OMZ variations and the latitudinal extension of the northeastern Pacific OMZ. The central portion of the ETNP OMZ, which is located at the confluence of Northern and Southern Hemisphere influence, is a key area for obtaining a better understanding of past OMZ dynamics.

Here, we present a new geochemical dataset spanning the last 60 kyr, from the center of the modern ETNP OMZ. For the work presented, we studied core MD02-2524 (12° 00.55N; 87° 54.83W; 863m, Figure 1) retrieved from the continental slope off of the Nicaragua margin. High-resolution X-Ray Fluorescence (XRF) scanning was performed in order to monitor changes in the production/preservation of biogenic compounds (opal, Total Organic Carbon (TOC), and carbonates), as well as lithogenic fraction inputs. By measuring trace elements (Ni, U, Mo) that behave differently in regards to organic matter flux and pore water oxygenation, we attempted to identify periods of reduced ventilation at the core location in the ETNP OMZ. A comparison of our results with previously obtained records for oxygenation and productivity in the eastern Pacific Ocean provided information on the complex mechanisms that link high latitude climate and oceanic biogeochemical cycles at low latitudes.

III.2.2 Studied zone

III.2.2.1 Modern surface circulation and productivity

Core MD02-2524 (MD24 hereafter, 12° 00.55N; 87° 54.83W; 863m, Figure 1) was collected by the R.V. *Marion-Dufresne* during coring campaign MD126-MONA (IMAGES VIII) from the Nicaragua Margin, near the Central American volcanic arc. In the coastal area of the northeastern equatorial Pacific Ocean there are two seasons of high marine productivity that are related to different forcing on thermocline depth in association with seasonal latitudinal shifts of the Inter Tropical Convergence Zone (ITCZ). The first season of high marine productivity is associated with strong winds across the Panama Isthmus that drive strong upwelling cells during boreal winter to spring (Figure 1A), leading to high primary

production. The MD24 core site is located close to the wind-driven upwelling zone in the Papagayo Gulf [Pennington *et al.*, 2006] which corresponds to a major gap in the Central American mountain range (Figure 1). The second season of high productivity is boreal summer in the vicinity of the Costa Rica Dome [Fiedler, 2002]. During summer, the North Equatorial Counter Current extends eastward until it reaches the Costa Rican coast and deflects toward the north as the Costa Rica coastal Current (CRC, Figure 1A). Resulting cyclonic drift favors offshore displacement of the Papagayo upwelling cell at the end of spring, sustainment of the shallow thermocline Costa Rica Dome (CRD, Figure 1A) [Fiedler, 2002], and deepening of the thermocline at the MD24 core site.

As a result, marine productivity is high off the coast of the Papagayo Gulf during winter to spring when the ITCZ is located at its southern position. In contrast, productivity is reinforced in the vicinity of the Costa Rica Dome during summer, when the ITCZ is at its northern position. At present, diatom production in this area is low due to limited dissolved Si(OH)_4 availability [Moore *et al.*, 2004]. The modern lysocline at the MD24 core site is located roughly at 700 m in the water column [Feely *et al.*, 2002]. Thus, the carbonate content at the core site is very sensitive to changes in the carbonate system in the water column and the sediment.

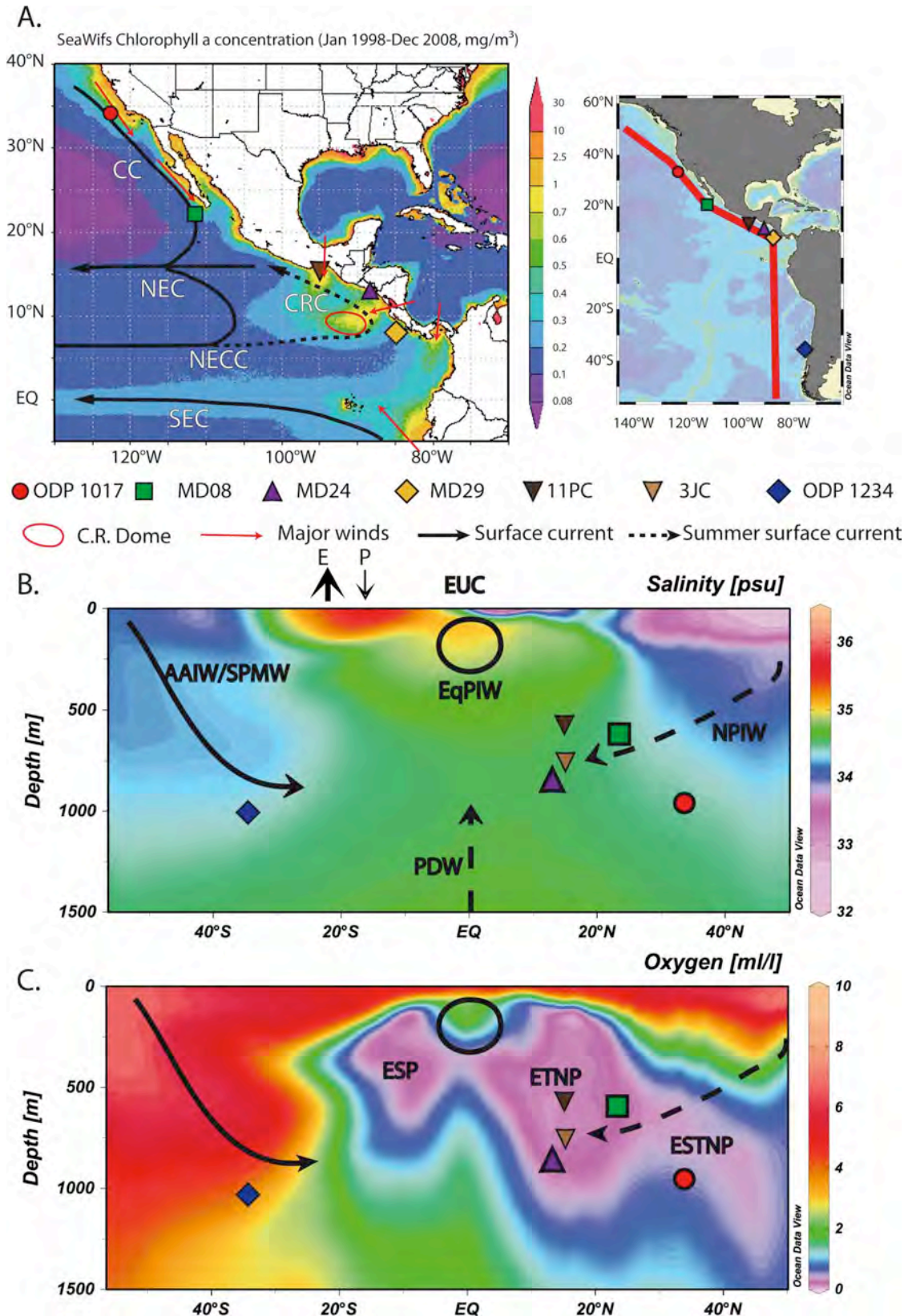


Figure Article 2.1. : A) Mean SeaWiFS Chlorophyll-a content estimations from January 1998 to December 2008, in mg/m². The main surface currents are indicated with black arrows (CC for the California current, NEC for the North Equatorial Current, NECC for the North Equatorial Counter Current, and SEC for the South Equatorial Current). The main winds that drive winter coastal upwelling are shown with red arrows. The position of the cores discussed

in the text and the mean position of the Costa Rica Dome (following Figure 11 in Fiedler [2002]) are also indicated.

B) The salinity transect taken along the eastern Pacific Ocean Margin (500 km wide, right upper panel). The following major water masses are shown: NPIW for North Pacific Intermediate Water, EqPIW for Equatorial Pacific Intermediate Water, SPMW for South Pacific Mode Water, AAIW for AntArctic Intermediate Water, and PDW for Pacific Deep Water.

C) The oxygen content obtained along the eastern Pacific Ocean Margin (right upper panel). The position of the OMZ in the Eastern Tropical North Pacific (ETNP), the Eastern SubTropical North Pacific (ESTNP), and the Eastern South Pacific (ESP) are shown. Core sites quoted in the text are indicated, as follows: ODP1017 (34°32'N, 121°6'W, 955m, [Hendy et al., 2004; Hendy and Pedersen, 2005]); MD08 (MD02-2508; 23°27'N, 111°35'W, 606 m [Cartapanis et al., 2011]; 11PC (15°71'N, 95°29'W, 574 m, [Hendy and Pedersen, 2006]); 3JC (15°65'N, 95°28'W, 740 m, [Hendy and Pedersen, 2006]); MD24 (MD02-2524, 12°00'N, 87°54'W, 863 m, this study); MD29 (MD02-2529, 8°12'N, 84°07'W, 1619 m, [Romero et al., 2011]; and ODP1234 (36°13'S, 73°40'W, 1015 m, [Muratli et al., 2010]).

Data for Figure 1A were obtained from the Giovanni online data system, developed and maintained by the NASA GES DISC [Acker and Leptoukh, 2007]. Figures 1B and 1C were generated using the Ocean Data View software (<http://odv.awi.de>) from the World Ocean Atlas 2005 dataset (http://www.nodc.noaa.gov/OC5/WOA05/pr_woa05.html).

III.2.2.2 Present intermediate depth circulation

Intense primary production along the equatorial Pacific Ocean and Central American Margin (Figure 1A) consumes dissolved oxygen within the water column. Oxygen content at core site is highly depleted (below 1μmol/mol) at 100-800 m (Figure 1C) as a result of high oxidant demand and restrained circulation. Well oxygenated waters reach the eastern Pacific OMZ through eastward currents, especially the Equatorial Under Current (EUC, Figure 1B and C, see details in Stramma et al. [2009]).

Despite the complexity of the surface and subsurface current system in the eastern equatorial Pacific Ocean, from conservative tracers, it appears that subsurface to intermediate water in the modern equatorial Pacific, named Equatorial Pacific Intermediate water (EqPIW, equivalent to EsSW in [Cartapanis et al., 2011]), consists of a homogenous water mass that originates from the Southern Hemisphere (Figure 1B) [Bostock et al., 2010]. The EqPIW that occupies the MD24 core site is most likely composed of a mixture of modified Antarctic Intermediate Water (AAIW) combined with South Pacific Mode Water (SPMW) that are formed at southern high latitudes [Bostock et al., 2010], as well as Pacific Deep Water (PDW) upwelled at the equator. OMZs that develop within the EqPIW are referred to as ETNP OMZ in the north, and Eastern South Pacific (ESP) OMZ in the south (Figure 1C; [Paulmier and

Ruiz-Pino, 2009)). Further north, slow ventilation and high oxygen consumption trigger the development of Eastern SubTropical North Pacific (ESTNP) OMZ at the southeastern end of NPIW (Figure 1).

Therefore, the ESTNP and ETNP OMZs are influenced by oxygen inputs from the north (NPIW), from the south (modified AAIW/SPMW via the Equatorial Undercurrent system), and slightly from below (PDW deep upwelling at the equator, Figure 1, see also Figure 7A). Productivity and associated oxygen consumption over the OMZ and on the pathway of water masses that ventilate the eastern equatorial Pacific Ocean both affect modern oxygen content in the northeastern equatorial Pacific Ocean [*Stramma et al., 2010*].

III.2.3 Materials, analytical strategy, and methods

III.2.3.1 Materials and the age model

The sediment of core MD24 consists of olive to dark gray silty clay and presents laminated intervals (Figure 2). Multiple layers and lenses of volcanic ash occur throughout the core, and can be detected visually or by anomalously high magnetic susceptibility values [*Beaufort and Members of the scientific party, 2002*]. Abundant tephra layers reflect core site proximity, with several major volcanoes over the Central American Arc. The presence of ash layers can influence trace element records as a result of trace element enrichment in lava [*Patino et al., 2000*], and changes in the physical (e.g. porosity) and chemical properties of sediment that influence sedimentary redox sequences.

The age model for core MD24 was published by [*Pichevin et al., 2010*]. Briefly, 19 AMS ^{14}C dates were obtained from organic matter, and two ^{14}C dates were obtained from mixed species of planktonic foraminifera. Both sample types presented contemporaneous ages within the range of error uncertainty, confirming the validity of the age model. The mean sedimentation rate between 45 kyr and 20 kyr was determined to be 42cm/kyr, and 22cm/kyr for the Holocene section (see Figure 3 in *Arellano-Torres et al. [2011]*).

III.2.3.2 Analytical strategy

Our approach for constraining past ocean oxygenation and productivity was based on multiple measurements of major, minor, and trace elements whose behavior in the water column and in the sediment is linked to productivity and water column oxygenation [*Calvert and Pedersen, 1993; Calvert and Pedersen, 1996; Tribovillard et al., 2006; Calvert and*

Pedersen, 2007]. For monitoring the variability in organic matter, we measured Br intensity associated with marine organic matter [*Croudace et al., 2006; Mayer et al., 2007; Ziegler et al., 2008; Cartapanis et al., 2011*]. By considering that Si content in sediment from highly productive marine environments is related to biogenic opal and terrigenous material, while K essentially reflects the terrigenous fraction, we used the Si/K ratio as an indicator of biogenic Si. The Ca content in pelagic marine sediment was often used to trace biogenic carbonate production/preservation in the sediment.

Nickel is involved biogeochemical cycles and presents a nutrient like profile in the water column [*Nameroff et al., 2002; Algeo and Maynard, 2004; Tribovillard et al., 2006*]. This element is incorporated into organic matter during organism growth or scavenged with the organic phase. Uranium and Mo have conservative behavior in the water column and vary in the sediment with pore water oxygenation, which depends on export production to the sediment and bottom water ventilation. In combination the elements listed above can provide information regarding the impact of bottom water ventilation from export production on sediment composition (see more details in [*Cartapanis et al., 2011*]). In order to obtain complementary information for the chemical analyses, we also performed X-ray diffraction measurements (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) images on some samples.

III.2.3.3 Bulk sediment chemistry

All of the analytical procedures used in this work are presented in greater detail in *Cartapanis et al. [2011]*. Briefly, quantitative bulk sediment chemistry was obtained at a 10 cm resolution using ICP-MS (Agilent 7500ce) at CEREGE. Approximately 150 samples of homogenized freeze-dried sediment (30 mg) were dissolved using a Microwave digestion procedure and a mixture of ultrapure acid (0.6 mL of HNO₃ and 0.3 mL of HF). The accuracy of the procedure was monitored using multiple measurements from four certified geostandards (MAG-1, BE-N, GSD12, and MESS-3) that spanned the concentration range of our samples for all measured elements (Ti, Al, Ca, Ni, U, and Mo). The estimated analytical uncertainty was below 5%, and the blank level for the total digestion procedure was below 2% of the mean measured concentration for all measured elements.

For tracing rapid variability in the major sediment components (terrigenous matter, organic carbon, opal, and carbonates), we performed high-resolution measurements (0.5 cm) for Ti, K, Br, Si, and Ca using an XRF core scanner (ITRAX, Cox Analytical Systems) at CEREGE on the archived portion of the split sediment core using a Chromium X-ray source

(35 kV, 35 mA) and a 30 s count time. Discrete low-resolution (5 cm) measurements for TOC and opal were reported in *Pichevin et al.* [2010].

III.2.4. Results

III.2.4.1 High-resolution measurements of major elements

The high resolution XRF intensity for Ti (ranging between 2 and 6×10^4 in peak area) was calibrated using ICP-MS values as an indicator of the terrigenous fraction (Figure 2). The Ti content ranged between 0.35 and 0.55%, and presented higher values during the glacial, likely reflecting a higher contribution for the terrigenous fraction during sea level lowstands. The Si/K ratio displayed marked similarities to opal content [*Pichevin et al.*, 2010], attesting to the reliability of the Si/K ratio as a high-resolution biogenic opal indicator (Figure 2) with the exception of the Holocene when a lower Si/K ratio is likely related to the attenuation of the XRF Si signal due to a higher pore water content [*Tjallingii et al.*, 2007b]. The Br intensity was low during MIS2-3 (~2000 in peak area), and increased from 15 kyr to 4 kyr reaching a peak area of 5000. Bromine displayed some low-amplitude millennial-scale variability that generally led to a negative correlation with Ca during MIS2-3 (Figure 2). The Br intensity correlated with TOC ($R^2 = 0.68$), which varied between 2 and 8% for the entire record. The TOC content displayed a mean base line of ~3% during the glacial and increased in value toward the Holocene, reaching 8% around 4 kyr BP. The amplitude of the millennial-scale variability was below 1% (Figure 2).

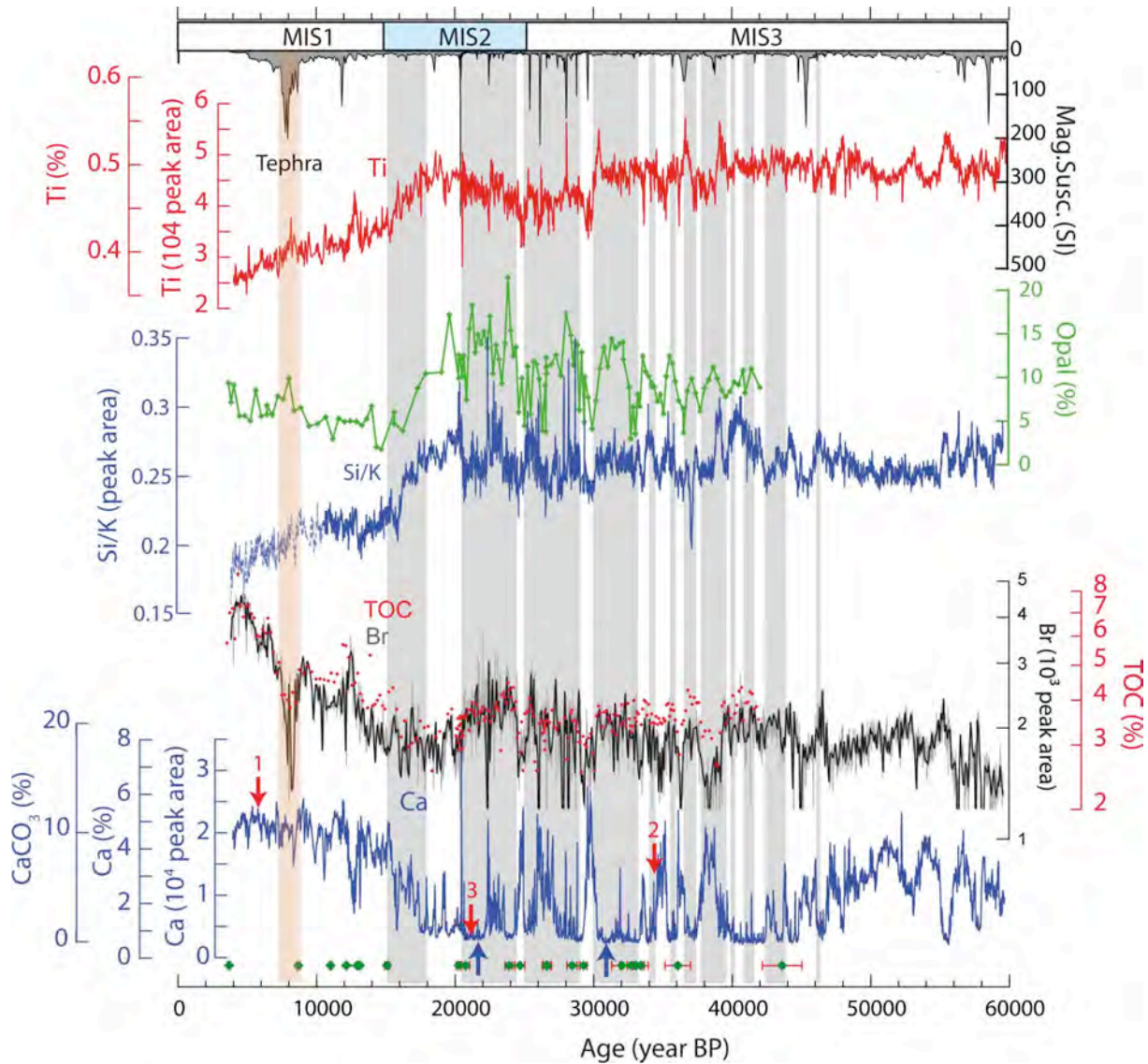


Figure Article 2.2. : A high-resolution elemental analyses obtained from XRF scanning, calibrated using ICP-MS and CNS measurements for Ti, TOC (using Br measurements), and Ca, with a Si/K ratio opal indicator. The TOC and opal contents were obtained from Pichevin et al. [2010]. To highlight glacial variability, we used a log scale for TOC and Br. The upper curve is the reversed magnetic susceptibility (MS) measured onboard during the MD126-MONA coring campaign. Extremely high susceptibility values correspond to tephra layers or lenses. Gray vertical bars indicate laminated intervals. The carbonate content was calculated, provided that all of the Ca above the baseline was in the carbonate phase. Numbered red arrows on the Ca record correspond to the position of the samples analyzed for SEM images (Figure 3). Blue arrows correspond to levels where XRD measurements displayed the absence of calcite. The ^{14}C dates and the associated uncertainties ($\pm 1\sigma$) used for building the MD24 age models are displayed at the bottom of the figure.

XRF intensities for Ca (ranging between 0.2 and 3.5×10^5 in peak area, Figure 2) and Sr (not shown in figure) showed similar variations ($R^2 = 0.86$) that were different from terrigenous elements, indicating that the Ca and Sr content in the MD24 core was more likely

related to the carbonate fraction. Ca XRF counts were linearly correlated with Ca ICP-MS measurements ($R^2 = 0.75$). The smallest Ca/Al ratio in MD24, corresponding to the baseline of the dataset (0.1g/g), was lower than the mean ratio in the Upper Continental Crust (UPC, 0.37 g/g, [McLennan, 2001]) suggesting the absence of carbonates. XRD measurements on two low Ca content samples (the blue arrows on the bottom of Figure 2) indicated nearly undetectable calcite. The SEM images further confirmed the following regarding coccoliths: i) an abundance in high Ca content intervals (Figure 3, sample 1); ii) sparse and badly preserved in low Ca content intervals (Figure 3, sample 2); and iii) absent at the Ca baseline (Figure 3, sample 3). Assuming that the Ca baseline corresponds to the terrigenous Ca content, the CaCO_3 concentration in bulk sediment was estimated to be between 0 and 12% (Figure 2). The carbonate content was higher during the Holocene (around 12%) and lower during the glacial (a value of approximately 0%). High amplitude (up to 10%) millennial-scale CaCO_3 variability was superimposed on the long-term trend.

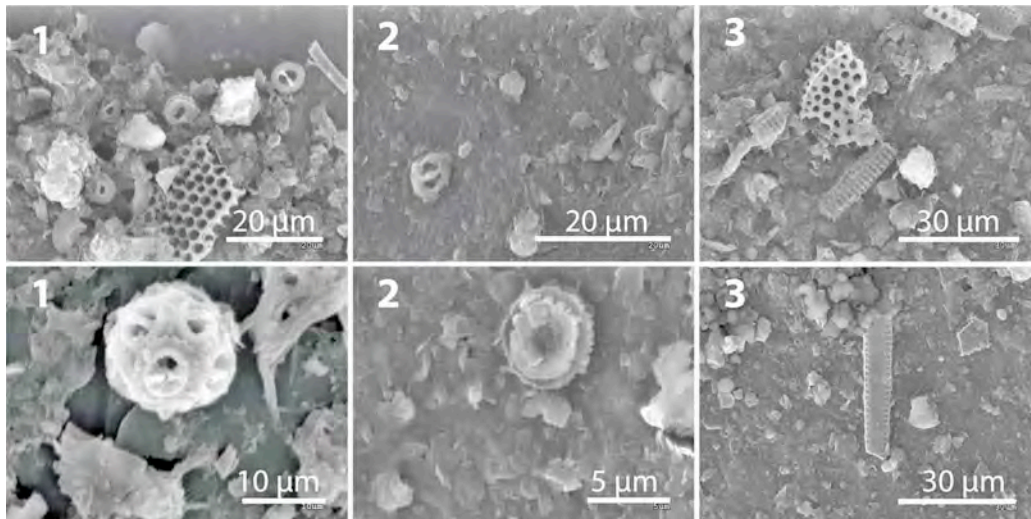


Figure Article 2.3. : Scanning electron microscopy (SEM) images from the following three samples: Sample 1 - from the Holocene (around 12% carbonate); Sample 2 - from a high carbonate layer (around 6% carbonate) during MIS3; and Sample 3 - from MIS2 within one of the lowest Ca intervals corresponding to the base line of the Ca curve. The precise sample intervals are indicated in Figure 2.

III.2.4.2 Trace elements

Considering that a portion of the bulk trace element content can be related to terrigenous material, we estimated the coefficient of determination between the bulk and Al-normalized content of the trace elements studied (Ni, U, and Mo). A close correlation

between the bulk and Al-normalized series indicated that the terrigenous contribution for the studied elements was minor ($R^2 = 0.87, 0.90,$ and 0.97 for Ni, U, and Mo, respectively). Indeed, the trace element contents displayed different variability for Ti (Figures 2 and 4), and element/Al ratios were systematically higher than the corresponding UPC ratios (Figure 4) [McLennan, 2001]. Note that trace element content potentially impacted by the presence of tephra is shown with dotted lines in the figures.

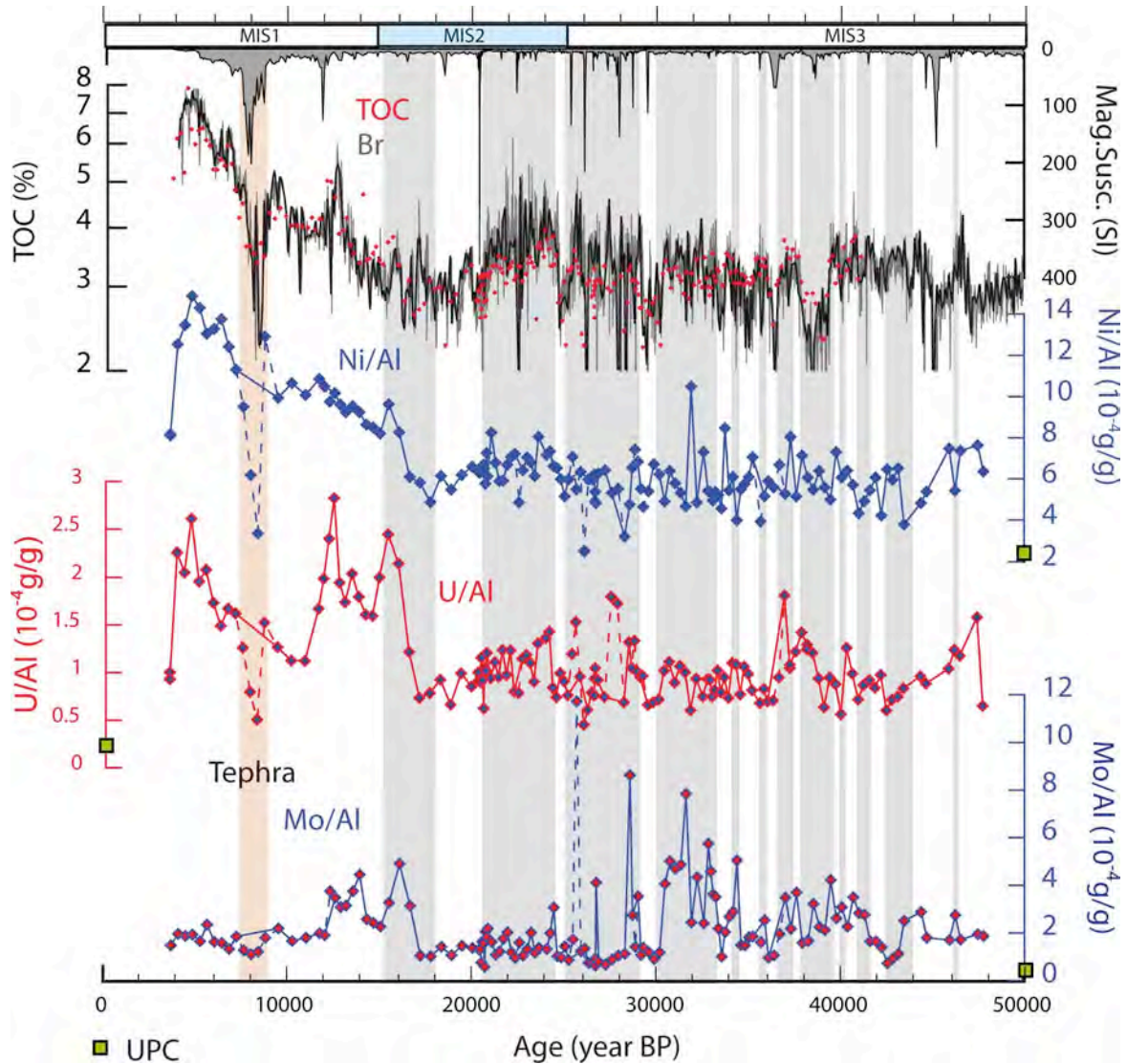


Figure Article 2.4. : The Br-based, high-resolution TOC content, as well as trace element/Al ratios for Ni, U, and Mo over the last 50 kyr in core MD24. The TOC content from discrete samples is also shown [Pichevin et al., 2010]. Ni/Al, U/Al, and Mo/Al ratio values of the Upper Continental Crust (UPC) are presented with green squares [McLennan, 2001]. Dotted lines indicate measurements potentially impacted by volcanic layers.

The Ni/Al ratio displays very similar features to TOC, with low values during the glacial, a rise around 18 kyr, and a maximum around 5 kyr (Figure 4). The U/Al and Mo/Al

ratios displayed additional variability superimposed on the TOC-like shape, with increasing values between 18 and 12 kyr (Figure 4). Uranium and Mo ratios during the last glacial period presented distinct variability (Figure 4). The Mo/Al ratio displayed a broad peak between 35 and 30 kyr, while the U/Al ratio displayed higher values during two intervals centered at 47 and 38 kyr. Molybdenum enrichment is likely related to Mn oxide cycling at the sediment surface [Algeo and Tribovillard, 2009]. All of the trace element ratios displayed lower values within bioturbated intervals. The nearly constant sedimentation rate (42cm/kyr from 45 kyr to 20kyr [Arellano-Torres *et al.*, 2011]) indicates that the millennial-scale variability of the elemental content in core MD24 reflects changes in authigenic elemental flux, assuming density variations are small.

III.2.5 Discussion

In the following discussion, we focus on the variability of major, minor, and trace elements during the last deglaciation; and MIS3 in terms of oceanic ventilation and biological productivity. As stated in Introduction, the oceanic ventilation is determined by 1) variations in oxygen content in source intermediate water masses, 2) changes in intermediate water production, and/or 3) oxygen consumption that occurs during the movement of intermediate-depth water masses toward the OMZ. Local/regional export production contributes to further OMZ variability or attenuation of the variability if ventilation and production had opposite effects. Here local/regional export production is considered to correspond to biological production across the ETNP OMZ (Figures 7A, 7B, and 7C, and Table 1).

III.2.5.1 Latitudinal OMZ variability during the last deglaciation

During the last deglaciation, the enrichment of both U and Mo at the core MD24 site indicates anoxic pore water from 18 to 12 kyr (Figures 4 and 5). The variability is consistent with previous studies that have shown evidence of reduced pore water oxygenation in two sites in the present center of the ETNP OMZ [Hendy and Pedersen, 2006] (the 11PC and 3JC core sites located at approximately 15°N, Figure 1). The results demonstrate that reduced oxygen content during deglaciation was a regional feature, at least between 15°N and 12°N at a water depth of 500-900 m in the coastal eastern Pacific Ocean. However, the precise mechanism responsible for regional pore water oxygen depletion, local/regional biological productivity, and/or oceanic ventilation remains uncertain.

III.2.5.1.1 Local/regional biological productivity effect

Since modern wind-driven coastal upwelling in Papagayo Gulf is active during winter and spring when the ITCZ is at its southern position, and since the ITCZ was shifted southward during H1 and the YD periods [Arz *et al.*, 1998; Peterson and Haug, 2006; Leduc *et al.*, 2007], an increase in upwelling strength and/or duration is expected over the ETNP OMZ during H1 and the YD. Enhanced cross-isthmus wind during H events is supported by modeling studies [Timmermann *et al.*, 2005; Okumura *et al.*, 2009]. However, the proxy records from the coastal eastern equatorial Pacific Ocean show contrasted results during deglaciation. Opal values at the MD24 core site indicate that local productivity from H1 to the YD was similar to modern values (Figures 2, Table 1), whereas a reduced carbonate content could reflect more organic matter remineralization and the dissolution of carbonates in the sediment (Figure 4 and Table 1). On the other hand, TOC content based on Br and Ni/Al ratios at the core MD24 site is intermediate between the LGM and the Holocene (Figure 5). Additionally, cores obtained in the vicinity of MD24 in the eastern tropical Pacific Ocean display a complex productivity change relative to the Holocene. Some sites (15°N in the Gulf of Tehuantepec and 8°N in the Panama Basin) present stable tendencies (TOC and/or opal) [Leduc *et al.*, 2010; Arellano-Torres *et al.*, 2011; Romero *et al.*, 2011] (Table 1), while others along the Panama Isthmus clearly indicate higher productivity [Martinez and Robinson, 2010]. From available datasets it is difficult to evaluate the impact of local/regional biological production on ETNP OMZ variability.

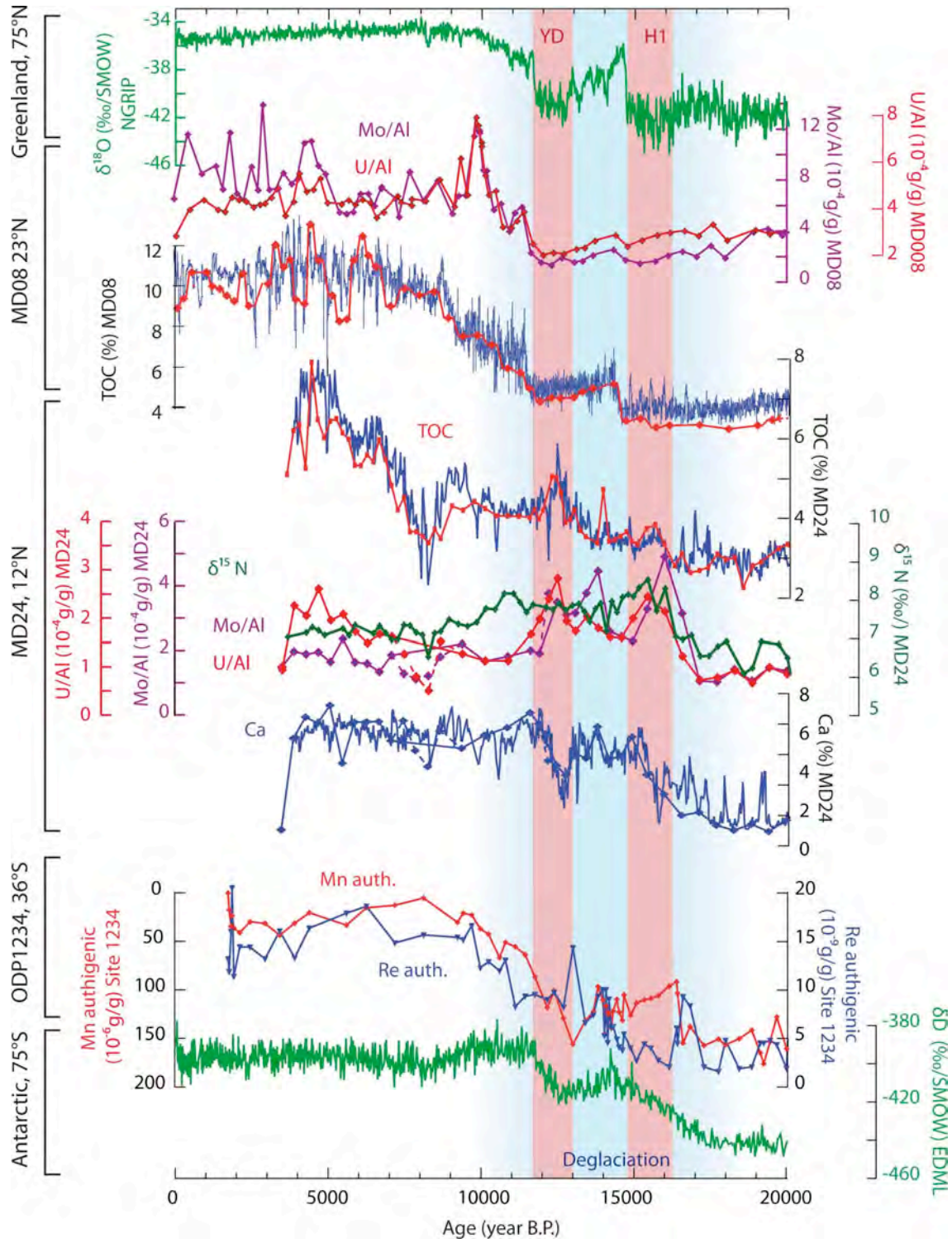


Figure Article 2.5. : The oxygenation state of intermediate water depth along the eastern Pacific Ocean transect during the last deglaciation, compared with high latitude temperature. The isotopic composition of the North GRIP ice core ([Johnsen et al., 2001], $\delta^{18}\text{O}_{\text{‰}}/\text{SMOW}$) on the GICC05 timescale. The U/Al and Mo/Al ratio values, the Br-based TOC content [Cartapanis et al., 2011], and the discrete TOC content [Blanchet et al., 2007] for the MD08 core. The Br-based TOC estimates, the Mo/Al and U/Al ratios, the Ca content (this study), the TOC content, and the $\delta^{15}\text{N}$ [Pichevin et al., 2010] for the MD24 core. The authigenic Mn and Re concentrations for core 1234 [Muratli et al., 2010], and the δD from the EPICA Dome C Ice core [Jouzel et al., 2007].

III.2.5.1.2 Oceanic ventilation effect

The second major factor affecting the OMZ variability is the oceanic ventilation. While deoxygenation occurred between 12 and 15°N, the better oxygenation was observed at core MD02-2508 (MD08 hereafter) site located at 23°N [Cartapanis *et al.*, 2011]. In this area, lower U/Al and Mo/Al ratios and Br-based TOC suggest better oxygenation in the sediment as a result of the combined effects of reduced local productivity relative to present-day, a higher dissolved oxygen content in NPIW, and active NPIW formation [Cartapanis *et al.*, 2011] (Figures 5 and 7B, and Table 1), in agreement with several studies performed north of 23°N [Cannariato and Kennett, 1999; Hendy and Kennett, 2000; Hendy and Kennett, 2003; van Geen *et al.*, 2003; Hendy *et al.*, 2004; Ortiz *et al.*, 2004; Hendy and Pedersen, 2005; Dean *et al.*, 2006; Dean, 2007].

If we assume that the pore water oxygen content of sediments mainly reflects intermediate depth ventilation and that NPIW was dominant north of MD08 (23°N), whereas the MD24 core site was impacted by EqPIW with a southern origin (Figure 1 and Figure 7B), the observed patterns can be interpreted as the distinct oxygenation state of northern and southern water masses at intermediate depths (Figure 7B and Table 1). Opposite tendencies in MD08 and MD24 records indicate that during the last deglaciation the southern limit of NPIW penetration was located between 23°N and 15°N [Hendy and Pedersen, 2006], close to the present location (Figures 7A and 7B).

Since EqPIW is derived from AAIW and SPMW, southern high latitude climate could influence the dissolved oxygen content of EqPIW. Reduced oxygenation between the LGM and H1 has been determined for the entire Pacific Ocean south of 15°N [Jaccard and Galbraith, 2011], while no clear tendency has been determined in the northern Pacific Ocean, confirming the impact of southern processes on the ETNP OMZ. A 4°C increase in sea surface temperature (SST) at southern high latitudes occurred rapidly between 18 and 12 kyr [Mashiotto *et al.*, 1999], and winds were reduced around Antarctica as compared to the full glacial condition [Petit *et al.*, 1999]. Therefore, it is reasonable to assume that reduced gas solubility and mixing induced a lower dissolved oxygen content in the AAIW-SPMW during deglaciation as compared to the Last Glacial Maximum (LGM) [Galbraith *et al.*, 2004], although the oxygen content was higher than for the Holocene (Figure 7B and Table 1). Such a hypothesis is consistent with the authigenic Re and Mn content at site 1234 (36°S) along the path of AAIW toward ETNP [Muratli *et al.*, 2010], indicating a decreasing trend in oxygen

content from the LGM to the Holocene (Figure 5). Upwelling activity between 30°S and 40°S off the coast of Chile was estimated to increase during the last deglaciation as compared to the LGM [Mohtadi *et al.*, 2008], contributing to the reduction of AAIW oxygenation (Figure 7B and Table 1).

In addition to the oxygen content of source water masses, water mass formation rates could influence oxygen supplies through oceanic processes. A reduction in thermohaline circulation during H events in the northern Atlantic Ocean could have favored the active formation of intermediate water masses in high northern and southern latitudes in the Pacific Ocean, due to a substantial redistribution of salinity [Marchal *et al.*, 1998; Saenko *et al.*, 2004; Schmittner *et al.*, 2007]. A mechanism of this type induced more oxic conditions at northern edge of the ETNP OMZ [Cartapanis *et al.*, 2011] (Figures 5 and 7B). In parallel, an increase in intermediate water formation in the Southern Ocean during H events has been suggested [Pahnke and Zahn, 2005]. Intermediate water formation in both northern and southern high latitudes is consistent with the stable NPIW/AAIW influence boundary (Figures 7B).

Remote oxygen consumption over intermediate water masses could be one reason for ETNP OMZ intensification during the deglaciation (Figure 5). Export production indicators from the eastern equatorial cold tongue over the EqPIW consistently show higher productivity during deglaciation than during the Holocene [Kienast *et al.*, 2007; Dubois *et al.*, 2010; Martinez and Robinson, 2010; Dubois *et al.*, 2011], leading to an enhanced OMZ at the core MD24 site (Figure 7B and Table 1). The $\delta^{15}\text{N}$ at the MD24 core site, which partly reflects the leakage of heavy nitrates from the southern Pacific Ocean [Pichevin *et al.*, 2010], is correlated with U/Al and Mo/Al ratios in the same core, indicating that a common mechanism could have triggered both the increase in the trace element content and $\delta^{15}\text{N}$ (Figure 5). During the last deglaciation, the increase in upper water column denitrification was attributed to increased productivity in the eastern equatorial Pacific Ocean [Martinez and Robinson, 2010] (Table 1).

Taken together, the main cause for emphasized intermediate-depth oxygen depletion in the ETNP OMZ during the last deglaciation is the remote productivity effect that is induced by high productivity above the EqPIW and AAIW, combined to reduced AAIW oxygenation at the source (Figure 7B, Table 1).

Tableau Article 2.1. : Qualitative variability of the factors influencing ETNP OMZ strength relative to modern conditions for the periods discussed in the text (also see Figure 7). H1=Heinrich 1 event, YD=Younger Dryas event, H-AWE=Heinrich-Antarctic Warm Events. Plus and minus signs indicate increase and decrease of each factor relative to corresponding modern value, respectively. Bleu zones present variability associated with biological production. Figures between parentheses correspond to “Scenario 2” hypothesis (see text for detail).

		Deglaciation (H1-YD)	H-AWE	Stadials	Interstadials
Northern oceanic ventilation	NPIW [O ₂] at the source	++	++	++	+
	NPIW production	++	++	+	≈
	Productivity along NPIW	-	-	-	≈
Local/Regional Productivity over ETNP	Papagayo Gulf productivity (CaCO ₃)	+	+++ (≈)	++ (+)	++ (++)
	Papagayo Gulf productivity (opal)	≈	+++ (+)	++(+)	++ (++)
	Costa Rica Dome productivity (opal)	≈	+	+	++
Southern oceanic ventilation	AAIW [O ₂] at the source	+	+	++	++
	AAIW production	++	++	+	+
	Productivity along AAIW/EqPIW	+	?	?	?

III.2.5.2 Millennial-scale events during the last glacial period

Pore water oxygenation proxies (Mo/Al and U/Al ratios) at the core MD24 site do not clearly show consistent millennial-scale variability during MIS3, in contrast with MD08 off Baja California, Mexico (Figure 6A). The lack of a systematic tendency could imply that competing factors influenced oxygenation in the center of the ETNP OMZ.

As compared to the Holocene, the dissolved oxygen content in the NPIW and AAIW in the source region, as well as the formation rates of the water masses, are expected to be higher for the last glacial period [Galbraith *et al.*, 2004] (Table 1) as a result of a similar mechanism for the last deglaciation (see section 5.1.1). On the northern side of the studied site (the ESTNP and the northern ETNP), productivity was higher mainly during warm DO events (at the ODP 1017 core site [Hendy *et al.*, 2004] or at the MD08 core site [Cartapanis *et al.*, 2011]) than during cold millennial events, reducing the dissolved oxygen supply in the NPIW

to the ETNP (Figures 7B, 7C, and Table 1). Oxygen depletion was further amplified by reduced NPIW formation and a lower O₂ content in the water mass during warm events [Cartapanis *et al.*, 2011] (Figures 6A, 7A, 7C, and Table 1). However, the effects of oxygen consumption over the AAIW and the EqPIW on millennial-timescales during the last glacial period are still poorly known (Table 1).

III.2.5.2.1 Impact of atmospheric circulation on marine productivity

The production of siliceous phytoplankton in the photic zone in the modern eastern equatorial Pacific Ocean is limited by the silicic acid content [Moore *et al.*, 2004]. However, increased opal production during the last glacial period over the eastern equatorial Pacific Ocean [Arellano-Torres *et al.*, 2011] indicates increased Si(OH)₄ inputs toward the eastern equatorial Pacific Ocean [Pichevin *et al.*, 2009] in relation to changes in nutrient utilization in the Southern Ocean [Brzezinski *et al.*, 2002]. By taking into account that opal preservation was not the main factor affecting opal accumulation in sediments in the coastal northeastern equatorial Pacific Ocean [Arellano-Torres *et al.*, 2011], and that the Si/K ratio record in the MD24 core presents some millennial-scale variations, with higher values corresponding to a higher TOC content within laminated intervals (Figure 2), we assumed that opal variation most likely records changes in biogenic inputs to the sea floor.

The carbonate concentration at the MD24 core site presented some instances of high amplitude millennial-scale variability that was negatively correlated to TOC and to the Si/K ratio (Figures 2 and 6A). Carbonates are expected to be better preserved within low opal and low TOC interval, and dissolved during period of high TOC and opal content since organic matter degradation reduces the pH of pore water [Schulte and Bard, 2003]. In fact, carbonate preservation within eastern equatorial Pacific Ocean sediments partly reflects the intensity of primary production [Mekik *et al.*, 2007]. Another possible process producing the anti-correlation between carbonates and opal is biological competition for nutrient use. Increased diatom production during upwelling events could restrict the production of coccolithophorids [Treguer and Pondaven, 2000], therefore, reducing carbonate flux to the sea floor. Both mechanisms would create equivalent results with low carbonates, high opal, and a high TOC content for enhanced productivity.

The carbonate content shows striking similarities with the isotopic composition of Greenland ice cores, especially between 55 and 30 kyr when high amplitude millennial-scale variations in Greenland temperature occurred (Figure 6A). For example, between 40 and 30

kyr we determined four periods of high carbonate content for which the height and the length decreased with time (Figure 6A). The pattern is very similar to the characteristic evolution of interstadial events as recorded in Greenland ice core $\delta^{18}\text{O}$ records, although uncertainties in the age model exist, especially in sections older than 30 kyr. On the other hand, a recently published paleoproductivity study showed increased diatom productivity off the Panama Isthmus (core MD29, Figure 1) in the Pacific Ocean during warm interstadial events (Figure 6A) in relation to Costa Rica Dome activity [Romero *et al.*, 2011]. Based on modern productivity patterns, an opposite productivity pattern was proposed between the Costa Rica Dome and the Papagayo upwelling cell [Romero *et al.*, 2011]. In fact, the Si/K ratio based opal content at the core MD24 site and the diatom valve content at the MD29 core site displayed opposite trends on multi-millennial timescales (Figure 6A), similar to modern seasonal variations.

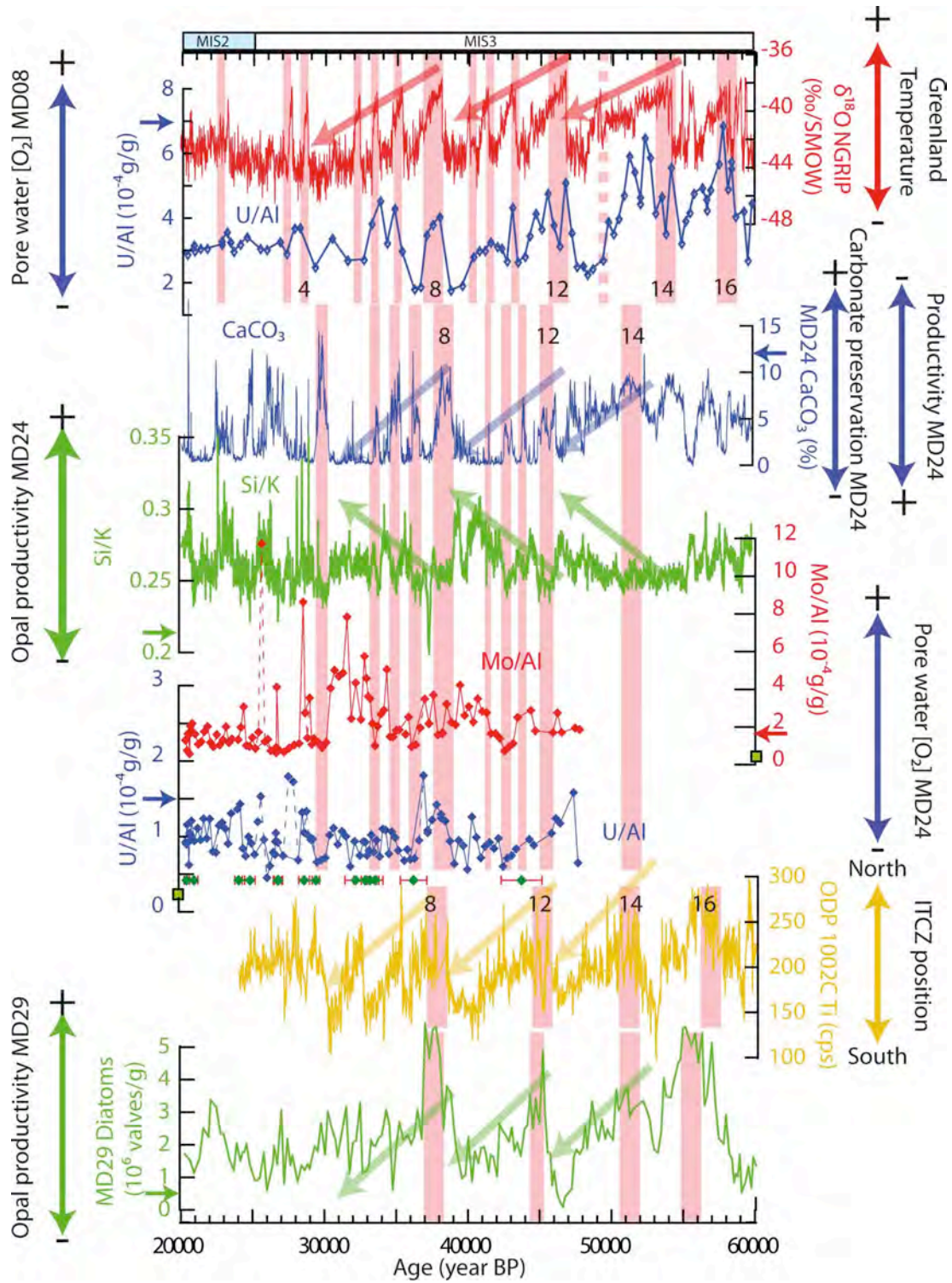


Figure Article 2.6A. : The millennial-scale variability from 60 kyr to 20 kyr (scenario 1). The isotopic composition of the North GRIP ice core ($\delta^{18}\text{O}_{\text{‰/SMOW}}$, GICC05 timescale), the U/Al ratio in the MD08 core [Cartapanis et al., 2011], the Si/K-based opal variability, the carbonate content, the U/Al and Mo/Al ratios in the MD24 core (this study), the total diatom concentration (valves/g) in the MD29 core [Romero et al., 2011], and the Ti signal in ODP 1002C [Peterson and Haug, 2006]. The ^{14}C dates and the associated uncertainties ($\pm 1\sigma$) used for building the MD24 age model are displayed below the U/Al ratio curve. Red vertical bands correspond to interstadials and low local productivity intervals, according to scenario 1. The arrows on each Y-axis indicate typical Holocene values.

During the last glacial period, surrounding the Panama isthmus, atmospheric circulation variations over low latitudes were at least partly driven by high northern latitude DO-H like variability [Arz *et al.*, 1998; Peterson and Haug, 2006; Leduc *et al.*, 2007]. Increased productivity across the ETNP has been inferred from a lower CaCO_3 content and a higher Si/K ratio value during colder periods over coastal upwelling zones (MD24), when the ITCZ was at its southern position [Peterson and Haug, 2006] (Figures 6A and 7B); a hypothesis supported by modeling studies that indicate increased cross isthmus winds during H events [Timmermann *et al.*, 2005; Okumura *et al.*, 2009]. In contrast, productivity was higher during warm interstadials at the MD29 core site as a result of an active Costa Rica Dome, when the ITCZ was in its northern position (Figures 6A and 7C, and Table 1) [Peterson and Haug, 2006; Romero *et al.*, 2011]. Based on this interpretation, we suggest that increased productivity within the Papagayo upwelling cell, triggered by enhanced coastal upwelling, occurred during cold stadials and H events (scenario 1).

However, such an interpretation is challenged by a previous study that assigned the high opal content in the MD24 core to interstadial events [Pichevin *et al.*, 2010] (Figure 6B). In this case, marine productivity was higher during interstadials at both the MD24 and MD29 core sites and lower during H events and stadials (scenario 2) (Figure 6B and Table 1). Therefore, we can hypothesize that both the MD24 and MD29 core sites were affected by Costa Rica Dome activity more than by the coastal upwelling. Increasing Si/K ratios from interstadial 12 to H4, and from interstadial 8 to H3 would be linked to the increased contribution of wind driven coastal upwelling during cold events, in relation to a gradual southward shift of the ITCZ (Figures 6A and 6B).

Changes in nutrient availability, especially Si(OH)_4 , could explain the similar behavior of past productivity at the MD29 and MD24 core sites on millennial-timescales. Furthermore, the timing points out that the entire northeastern coastal productivity, at least between the MD24 (12°N) and the ODP1017 cores (34°N), experienced increased productivity during interstadial events. The mechanism responsible for the similar productivity pattern for the entire eastern north Pacific Ocean margin remains to be determined.

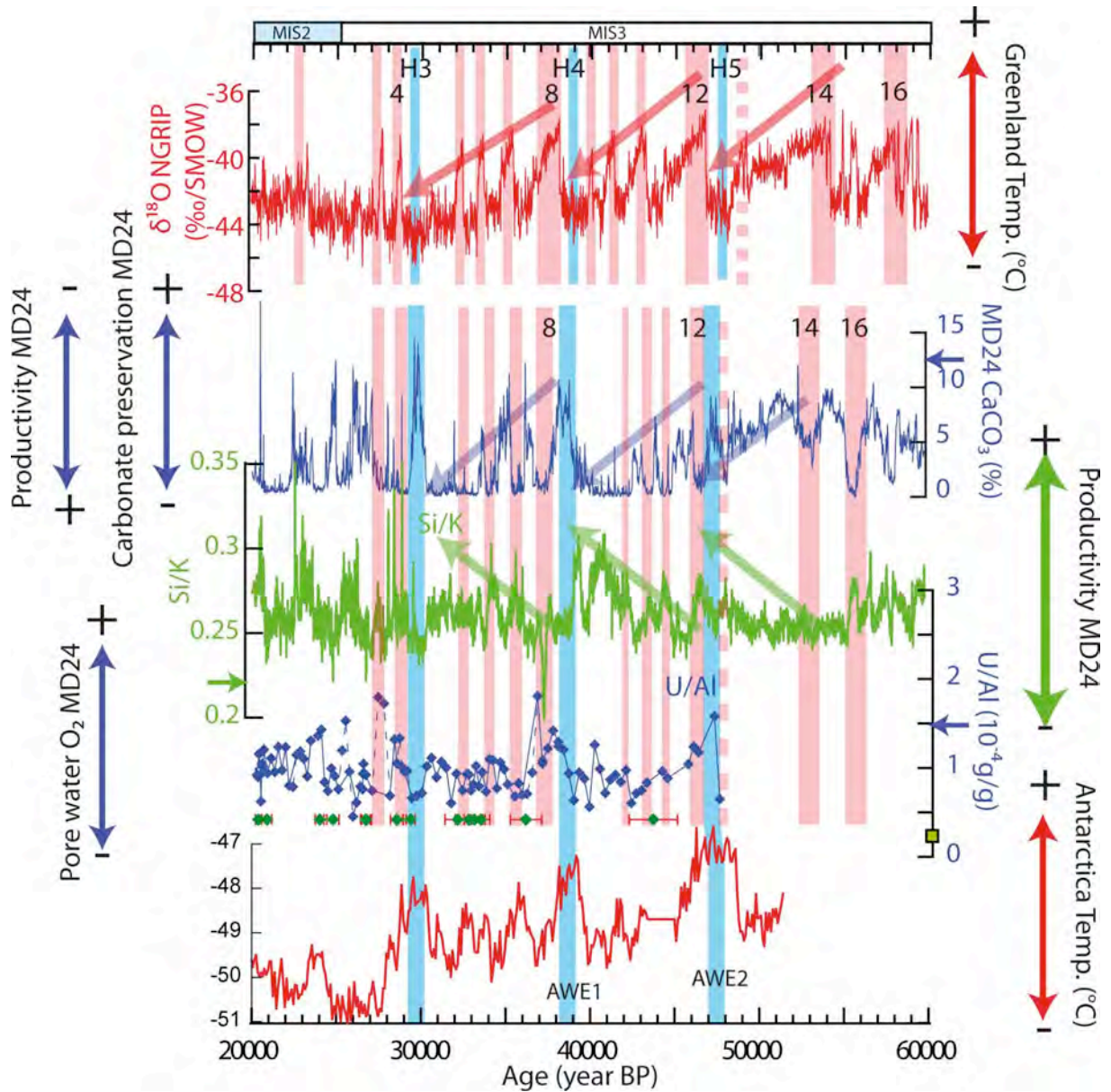


Figure Article 2.6B. : The millennial-scale variability from 60 kyr to 20 kyr (scenario 2). The isotopic composition of the North GRIP ice core ($\delta^{18}\text{O}\text{‰}/\text{SMOW}$, GICC05 timescale), the Si/K-based opal variability, the carbonate content, the U/Al ratio in the MD24 core (this study), and the isotopic composition of the EDML Antarctic ice core ($\delta^{18}\text{O}\text{‰}/\text{SMOW}$) on the GICC05 timescale [Rasmussen et al., 2006]. Red vertical bands correspond to interstadials and high local productivity. Blue bands represent Heinrich/Antarctic Warm Event intervals, according to scenario 2. The arrows on each Y-axis indicate typical Holocene values.

III.2.5.2.2 Implications for the dynamics of the OMZ on millennial-scales

At core MD24 site, U and Mo accumulation tends to be lower within high carbonate content and bioturbated intervals, suggesting that local/regional productivity, at least, partially impacted pore water oxygenation and pH (Figures 4 and 6A). A decoupling between U and

Mo occurred between 35 and 30 kyr when Mo enrichment was clear. We speculate that this time interval was impacted by the intermittent anoxic to oxic condition of pore water [Algeo and Tribovillard, 2009], possibly driven by changes in local/regional productivity. Intermediate water oxygenation was high enough to counteract oxygen consumption during low productivity periods, and led to the oxidation of U bearing phases. However, bottom water oxygenation was also sufficiently low to allow the development of anoxic conditions in pore water during high productivity events. The absence of U enrichment during the 30-17 kyr interval, regardless of high regional biological production (at least for diatoms, [Arellano-Torres *et al.*, 2011]), suggests that EqPIW was better ventilated during late MIS3 and MIS2 than during the Holocene, a result consistent with previous studies [Galbraith *et al.*, 2004; Cartapanis *et al.*, 2011].

On millennial-timescales, we note that U/Al ratios presented high values between 39 and 36 kyr in spite of the low Si/K ratios and high amplitude variations of carbonates (Figures 6A and 6B). High U/Al ratio values during this interval suggest that pore water oxygenation was stable and suboxic, leading to high authigenic U accumulation, while the absence of fully anoxic conditions prevented Mo accumulation. Depending on the timing of low productivity on millennial-scales at the MD24 core site (scenario 1 or 2), decoupling between pore water oxygenation (U/Al ratios) and local productivity between 39 and 36 kyr has different implications for past OMZ dynamics. While clear DO-H like variability was observed for productivity proxies, such a pattern was absent for U/Al and Mo/Al ratios, indicating that changes in intermediate depth ventilation were attenuated by local/regional biological production changes.

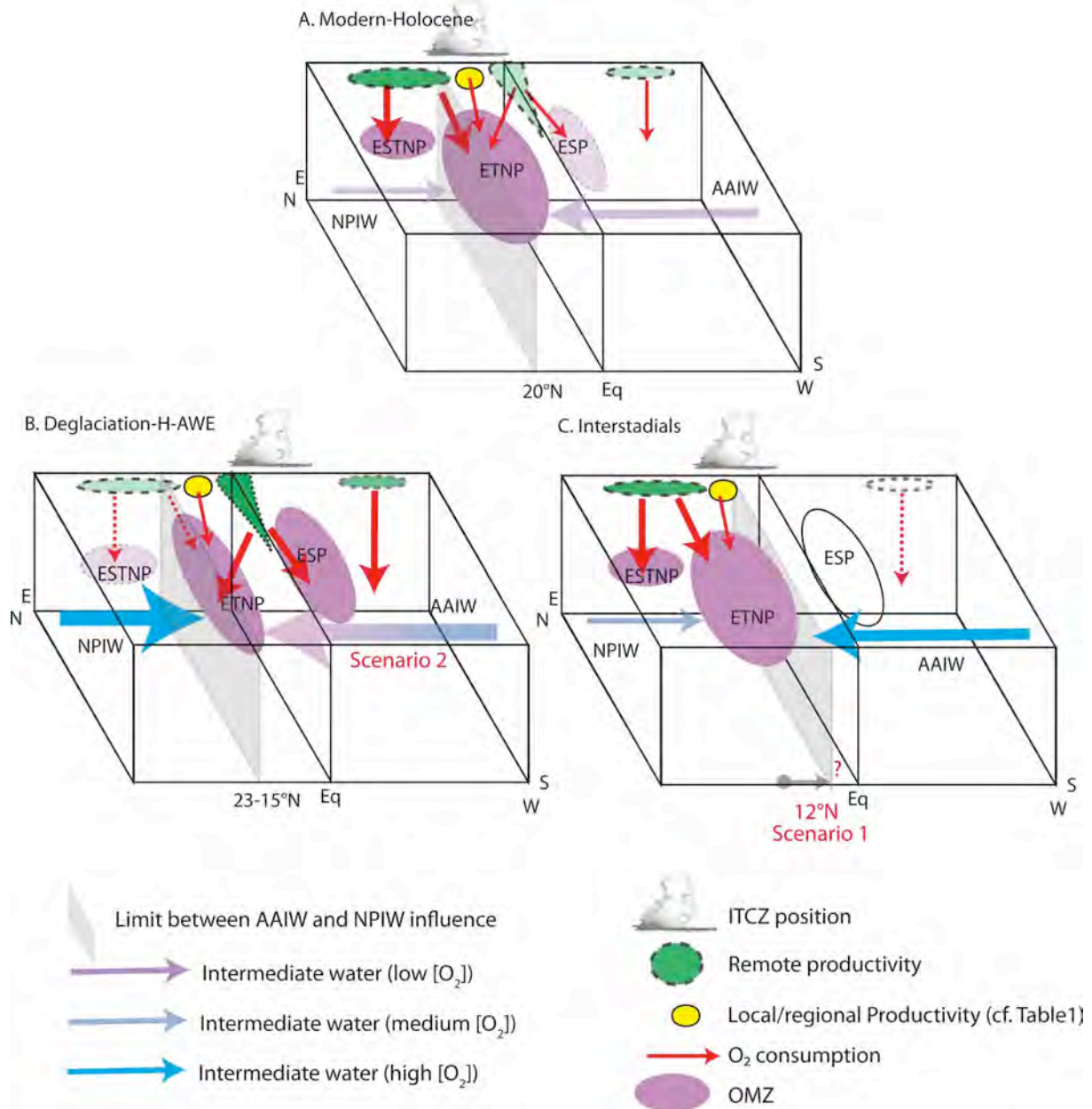


Figure Article 2.7. : A schematic representation of the forcing on OMZ strength in the Pacific Ocean. A) The Modern/Holocene condition. B) Prevalent conditions during deglaciation and Heinrich-Antarctic Warm Events (H-AWE) events according to scenario 2. C) Conditions during interstadial events according to scenario 1. The size and colors of the arrows reflect water flux and dissolved oxygen content. Variability in local and regional productivity for each case is shown in detail in Table 1.

For scenario 1, we assumed that productivity was reduced during interstadials at the Papagayo upwelling cell but increased at Costa Rica Dome (Figure 6A). Uranium enrichment developed during low local productivity interstadial 8, and the following high productivity stadial (Figure 6 A). For such a case, local productivity was not responsible for suboxic conditions during interstadial 8 at the core MD24 site. Rather, it could be related to oxygen

consumption due to high productivity at the Costa Rica dome (Table 1). The U enrichment during interstadial 8 could also be related to a reduction of ventilation. Considering that ventilation by NPIW was reduced during interstadials, as compared to stadials at the northern OMZ [Cartapanis *et al.*, 2011], a similar pattern on the DO-H timescale between ESTNP and ETNP indicates a southward shift of the NPIW southern limit toward the MD24 core site (12°N, Figure 7C), or the increased contribution of NPIW to EqPIW (Figure 7C). In fact, the increased contribution of the northern intermediate water mass was observed in the Panama Basin at greater depths [Leduc *et al.*, 2010] (Core MD29, 8°N, 1600 m, Figure 1) during the glacial.

For scenario 2, low productivity is hypothesized to have occurred at both the Papagayo upwelling cell and the Costa Rica Dome during stadials and H events (Figures 6B and 7B). High U content in the interval corresponding to H4 and interstadial 8 could indicate a reduction in ventilation during the H4 event. As an analogy to the mechanism that led to a reduction in ventilation during the deglaciation (see section 5.1.1), we propose a reduction of oxygenation at the source of AAIW during Antarctic warm events/H events [Robinson *et al.*, 2007] that was transmitted toward the eastern equatorial Pacific Ocean through southern intermediate waters (Figures 6B and 7B, and Table 1). The scenario indicates that the limit between northern and southern intermediate water influence on the ETNP OMZ remained stable across glacial/interglacial cycles.

Finally, despite difficulties in determining the timing that drove past productivity at the Papagayo upwelling cell in the eastern equatorial Pacific Ocean (see another example in [Dubois *et al.*, 2011]), decoupling between pore water oxygenation and inferred local productivity variations during some specific events (deglaciation, H4/interstadial 8/Stadial 8) highlights the influence of intermediate water formed at high latitudes on OMZ strength in the equatorial Pacific Ocean. Latitudinal variations of OMZ dynamics reflected the relative influence of northern and southern intermediate water masses for which oxygenation was regulated by high latitude climate and productivity on the pathway of oceanic circulation at intermediate depths.

III.2.6 Conclusion

We studied core MD02-2524 retrieved off the Nicaragua Margin, at the southern limit of the present Eastern Tropical North Pacific (ETNP) OMZ, using high resolution XRF elemental measurements (Ti, Si, K, Br, and Ca) and redox sensitive trace elements (Ni, U, and

Mo) measured by ICP-MS. The data allowed the identification of forcings affecting the ETNP OMZ in terms of oxygen inputs and consumption. Total organic carbon, opal, and carbonate high-resolution indicators suggested millennial-scale variations of local productivity. Trace element data allowed us to identify a reduction in pore water oxygenation at the core site during the last deglaciation; and during some millennial-scale events of MIS3, which were not accompanied by an increase in biogenic components.

We have shown, here, that local productivity was likely not responsible for anoxia during the deglaciation; but that the remote productivity effect at the equatorial divergence and over the AAIW both contributed to a decrease in oxygenation within the southeastern portion of the ETNP OMZ, in contrast with the northern edge of the OMZ that indicated better oxygenation. Our results suggest that, during the last deglaciation, the influence of oxygen supply by the NPIW to the ETNP OMZ vanished between 23°N and 15°N, and that intermediate depth ventilation south of 15°N in the eastern equatorial Pacific Ocean was at least partly related to Southern Hemisphere climate variability.

Productivity records over the eastern tropical Pacific Ocean during MIS3 indicated a complex relationship to the latitudinal shift of the ITCZ on multi-millennial timescales, which drove the intensity of coastal upwelling and the Costa Rica Dome. Some low productivity periods correspond to low pore water oxygenation during MIS3. This decoupling indicates that remote productivity and/or oceanic ventilation impacted OMZ strength during glacial times, either as a result of reduced ventilation from southern intermediate water during Antarctic warm events or due to the stronger influence of oxygen-depleted northern intermediate water at the core site during warm interglacials.

Acknowledgements

We thank Luc Beaufort (chief scientist), Yvon Balut (IPEV), and the team of the IMAGESVIII-MONA cruise (MD126 North American Margin) on board of *Marion Dufresne*. We thank Marta Garcia for technical assistance with ICP-MS measurements, and Yves Gally for help during SEM imaging. L. Pichevin and L. Beaufort are thanked for helpful discussions. We are grateful to MESR and the Collège de France for providing salary support to O. Cartapanis. Paleoclimate work at CEREGE is supported by grants from the Collège de France, the Comer Science and Education Foundation, the CNRS (LEFE-EVE MISLOLA), and the European Community (Project Past4Future).

***Chapitre 4 : Variabilité dans l'OMZ du Pacifique Nord-Est
au cours des 120.000 dernières années***

Chapitre 4 : Variabilité dans l'OMZ du Pacifique Nord-Est au cours des 120.000 dernières années

La variabilité millénaire dans l'OMZ de l'*Eastern SubTropical North Pacific* (ESTNP) et du nord de l'OMZ de l'*Eastern Tropical North Pacific* (ETNP) durant la dernière période glaciaire a été étudiée dans l'Article 1 (Section III.1). Nous avons pu mettre en évidence une diminution de la productivité biologique et une augmentation de la ventilation durant les événements millénaires froids. Les modifications de la circulation atmosphérique sont suspectées de jouer un rôle majeur dans cette variabilité, mais la circulation océanique est également impliquée (Section III.1). La productivité est plus faible au cours de la dernière période glaciaire que durant l'Holocène, mais une réorganisation de la circulation océanique provoque la diminution des apports en oxygène aux profondeurs intermédiaires au niveau de la carotte MD08 (23°27'91N ; 111°35'74W ; 606 m, Figure I.1). Plus au sud, pour la carotte MD24 (12°00'55N; 87°54'83W; 86 m, Figure I.1), la productivité varie également à l'échelle des événements DO-H, mais la ventilation est au moins partiellement régulée par le climat des hautes latitudes de l'Hémisphère Sud (Section III.2). Des modifications des apports en nutriments favorisent la production siliceuse dans le Pacifique Est équatorial durant la dernière période glaciaire (Section III.2).

Lors de la dernière période interglaciaire (MIS5), des modifications climatiques abruptes de forte amplitude ont affecté le climat au niveau du Groenland [Johnsen *et al.*, 2001]. Cette variabilité millénaire modifie également la mousson Est Asiatique [Wang *et al.*, 2008], mais aussi le climat et la végétation en Amérique du Nord [Heusser, 2000; Denniston *et al.*, 2007]. Cependant, il n'existe pas encore d'enregistrement dans les OMZ du Pacifique Nord-Est qui couvre cette période avec une résolution suffisante pour appréhender la variabilité rapide du climat.

Le climat lors du MIS5 était très différent de celui de la dernière période glaciaire. Les mécanismes mis en œuvre lors des changements abrupts du climat, que nous avons mis en évidence dans les Articles 1 et 2, sont peut-être différents durant le MIS5. Le ou les forçage(s) initiaux qui provoquent la variabilité DO restent inconnus, mais la sensibilité de la circulation thermohaline vis-à-vis de ce forçage a probablement varié [Ganopolski *et Rahmstorf*, 2001]. Les modifications du volume des calottes polaires et du niveau marin ont pu affecter la sensibilité de la zone d'étude vis-à-vis de la variabilité rapide du climat,

notamment en supprimant la connexion entre l'océan Glacial Arctique et le Pacifique Nord au niveau du détroit de Béring [De Boer et Nof, 2004; Okumura et al., 2009; Hu et al., 2010; Hu et al., 2012]. Des variations de la disponibilité en nutriments [Berger et al., 1997] pourraient avoir modifié la réponse de la biosphère marine aux forçages climatiques. Jusqu'à présent, aucune étude n'a permis d'évaluer la variabilité millénaire en termes de productivité et/ou de ventilation, dans l'OMZ du Pacifique Nord-Est lors du MIS5, probablement du fait de l'absence d'archives climatiques qui couvrent cette période avec une résolution temporelle suffisante.

La carotte MD02-2508 (MD08 ; 23°27.91'N, 111°35.74'W) mesure près de 40 m, et les 15 derniers mètres correspondent au stade isotopique marin 5 (MIS5), soit la dernière période interglaciaire (130-80kyr) [Blanchet et al., 2007]. Le taux de sédimentation dans cet intervalle temporel est de l'ordre 20 cm/1000 ans. La carotte MD08 offre donc une occasion unique d'étudier à haute résolution la variabilité rapide du climat durant le dernier interglaciaire dans le Pacifique Nord-Est. De plus, la continuité de l'enregistrement permet d'évaluer d'éventuelles variations à l'échelle des paramètres orbitaux.

Quelques échantillons discrets prélevés dans le MIS5 présentent de fortes concentrations en opale, et les assemblages faunistiques des diatomées suggèrent un environnement très productif [Murdmaa et al., 2010]. L'étude à haute résolution temporelle de la composition chimique de la carotte MD08 nous permettra d'évaluer avec précision cette variabilité. Par ailleurs, les propriétés magnétiques de la carotte MD08 ont permis de mettre en évidence des variations cycliques dans les apports d'origine terrigène au sein de la zone d'étude à l'échelle des variations de la précession des équinoxes [Blanchet et al., 2007]. Il serait intéressant de vérifier si cette variabilité, à priori liée à des variations de minéralogie, est reflétée dans la composition chimique du sédiment.

Dans ce chapitre, je présente un enregistrement géochimique couvrant les 120 derniers milliers d'années par la combinaison de mesure XRF et ICP-MS. Des analyses à très haute résolution des composants majeurs du sédiment (fraction terrigène, carbonates, matière organique et opale biogénique, voir Section II.2) ont été effectuées par scanneur à fluorescence X (Section II.3). Les éléments majeurs, mineurs et traces ont été mesurés par ICP-MS (Section II.4). La mesure d'éléments traces qui se comportent différemment dans la colonne d'eau et dans le sédiment vis-à-vis des conditions d'oxygénation et des apports verticaux de matières organiques nous informent sur les conditions de dépôt, en termes de productivité et de ventilation (Section II.2). Les éléments d'origine terrigènes sont

susceptibles de nous renseigner sur les modes de transport de la matière continentale vers le sédiment.

IV.1. Circulation océanique, disponibilité en nutriments et productivité biologique

La carotte MD08 (Section II.1) a été prélevée au large de la Basse Californie, à 606m de profondeur (Sections II.1 et I.2). Les NPIW, formées en Mer d'Okhotsk dans le Pacifique Nord-Est [Talley, 1991; Takahashi, 1998; Shcherbina *et al.*, 2003], présentent des concentrations en éléments nutritifs relativement élevées (nitrates $>30\mu\text{mols/kg}$, phosphates $>2,5\mu\text{mols/kg}$ et acide silicique $>25\mu\text{mols/kg}$) (Figure IV.1). Les concentrations élevées en nutriments sont dues à deux phénomènes. D'une part, dans le Pacifique Nord-Ouest, un brassage vertical intense lié aux marées favorise la remontée de nutriments depuis les PDW vers les NPIW [Sarmiento *et al.*, 2004]. D'autre part, la reminéralisation de la matière organique produite en surface entraîne le relargage d'éléments nutritifs (nitrates et phosphates) dans la colonne d'eau [Tomczak *et Godfrey*, 2003] (Figure IV.1). Les NPIW se mélangent partiellement aux eaux de subsurface en zone côtière dans le courant de Californie [Auad *et al.*, 2011]. Les apports en nutriment dans la zone photique, au niveau de la zone d'étude, sont donc au moins en partie liés au comportement des NPIW dans le Pacifique Nord.

Il existe cependant des différences de comportement entre les nutriments dans la colonne d'eau. Les nitrates et les phosphates participent principalement à la formation des tissus mous des organismes vivants et sont donc liés à la matière organique [Broecker *et Peng*, 1982]. Cette matière organique est reminéralisée dans la partie supérieure de la colonne d'eau en consommant de l'oxygène, et les nutriments relargués peuvent à nouveau venir soutenir la productivité lors des épisodes d'upwelling (Figure IV.1). Au contraire, la silice participe essentiellement à la fabrication des squelettes des diatomées et radiolaires, sous la forme d'opale, qui se dissout en profondeur [Broecker *et Peng*, 1982], ce qui explique que le maximum de concentration en silicates se situe, dans le Pacifique Nord-Est, à plus de 1500 m de profondeur (Figure IV.1).

Les AAIW combinées aux SAMW sont les principaux vecteurs de nutriments aux profondeurs intermédiaires dans le Pacifique Sud, notamment en ce qui concerne la silice [Sarmiento *et al.*, 2004] (Figure IV.1, voir aussi figure IV.54) car ces masses d'eau sont partiellement issues des PDW, chargées en silice, qui remontent vers la surface au niveau du front polaire Antarctique (Figure I.6). Des modifications de l'utilisation de la silice aux hautes

latitudes de l'Hémisphère Sud sont suspectées d'influencer les apports en Si dans le Pacifique équatorial à l'échelle glaciaire/interglaciaire (Figure IV.5) [Matsumoto *et al.*, 2002; Kienast *et al.*, 2006; Matsumoto et Sarmiento, 2008; Arellano-Torres *et al.*, 2011].

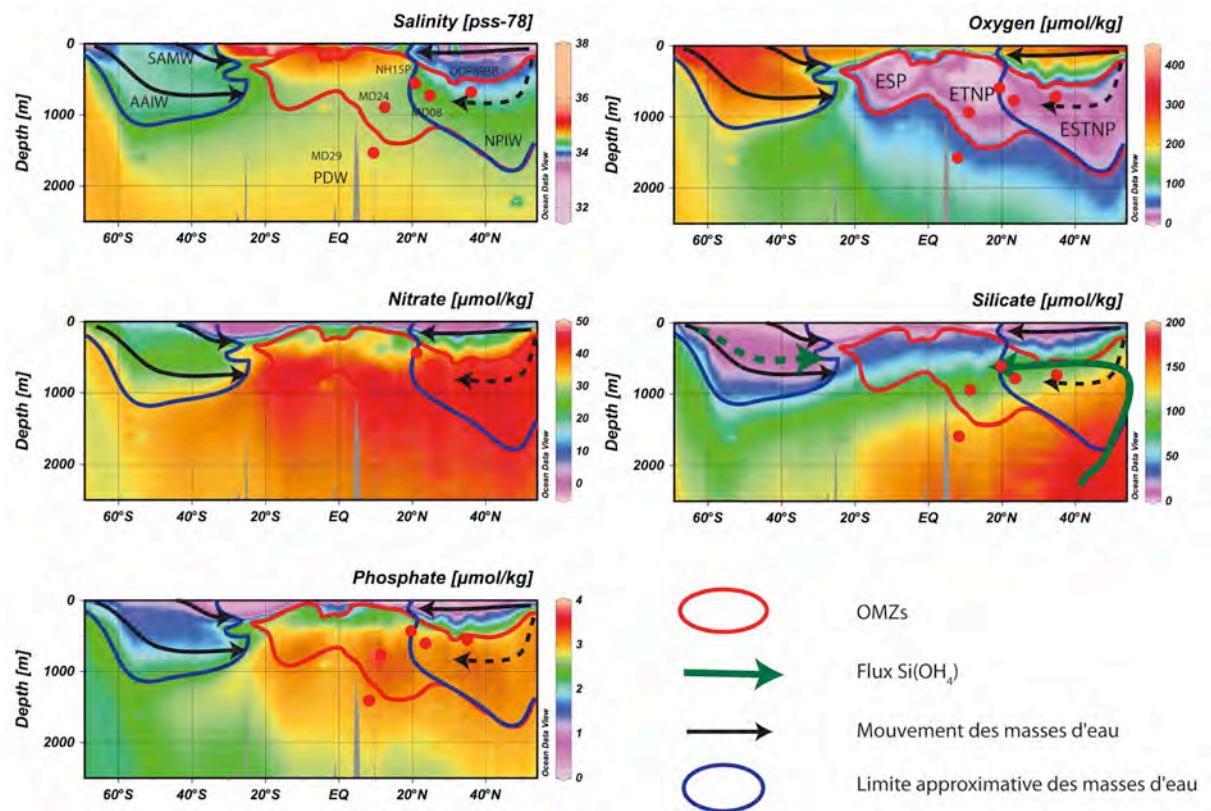


Figure IV.1 : Transects de salinité, de concentration en oxygène, en nitrate, en phosphate et en silicate, le long de la marge ouest de l'Amérique (données WOCE). Les positions des carottes étudiées et discutées dans ce chapitre sont indiquées. Les lignes bleues soulignent les limites approximatives des AAIW et NPIW. Les positions des OMZ sont indiquées sur le transect de concentration en oxygène. Les lignes rouges correspondent à une concentration en oxygène dissous de 50 μmol/kg. Les flèches vertes indiquent le transfert de silicates depuis les PDW vers les NPIW et depuis les AAIW vers le Pacifique équatorial.

IV.2. Matériel et méthodes

Les procédures analytiques utilisées pour l'étude de la carotte MD08 sont décrites dans le chapitre II de cette thèse, et dans le premier article du chapitre III. Le modèle d'âge utilisé correspond au modèle d'âge présenté dans l'article #1, additionné d'un point de calage correspondant à l'excursion magnétique de Blake (115-122kyr, Figure II.1), identifiée lors d'une précédente étude [Blanchet, 2006; Blanchet *et al.*, 2007]. La plupart des lamines claires dans le MIS5 sont constituées de mats de diatomées qui appartiennent à des espèces caractéristiques d'environnements productifs (*Chaetoceros* spp. et *Skeletonema costatum*, [Murdmaa *et al.*, 2010]). Les transitions entre ces lamines de diatomées et les autres types de

sédiment sont franches et abruptes, ce qui suggère un dépôt quasi instantané des mats de diatomées [Murdmaa et al., 2010].

Dans ce chapitre, les concentrations en TOC et en opale sont basées sur les mesures à haute résolution du Br et du rapport Si/Ti (source Mo, voir chapitre II). Le rapport Fe/Ti utilisé est également basé sur les mesures XRF avec la source Mo, car ce rapport est affecté par des interférences avec le Ba dans le cas du tube au Cr (Chapitre II.5).

IV.3. Résultats

IV.3.1. Constituants majeurs du sédiment

La carotte MD08 est constituée principalement de 3 types de sédiments différents (Figure IV.2). Le premier correspond au sédiment foncé, riche en matière organique (jusqu'à 15% de carbone organique), pauvre en carbonates (entre 20 et 30%), relativement pauvre en silice biogène (<10 %) et relativement riche en matériaux détritiques d'origine continentale (< 50 %). On trouve ce type de sédiments dans les intervalles correspondant à l'Holocène, et aux interstades chauds durant les MIS3-4 (Figure IV.2), et dans les lamines foncées à forte teneur en TOC des interstades du MIS5. Il existe deux types de sédiments clairs dans la carotte MD08. L'un est principalement constitué de carbonates (30 à 40%) et de matériel terrigène (40 à 60%) avec relativement peu de carbone organique (6 à 8%) et de silice biogène (proche de 0%). Il domine durant les MIS2 et 4 et les sections non laminées du MIS3 et du MIS5. Enfin, le sédiment clair visible sur une grande partie du MIS5 est essentiellement constitué de silice biogène sous forme d'opale (>10%, Figure IV.2).

Il existe cependant une forte différence entre le MIS 5 et le reste de l'enregistrement (Figure IV.2.). Entre 0 et 80.000 ans, les concentrations en matière organique et en opale augmentent (jusqu'à 30% et 20%, respectivement) dans les intervalles laminés. La partie plus ancienne, avant 80.000 ans, montre des concentrations en opale beaucoup plus élevées pour les intervalles laminés (plus de 50%) (Figure IV.2). Les intervalles à forte concentration en opale, lors du MIS5, sont majoritairement constitués de diatomées [Murdmaa et al., 2010], et le TOC, les carbonates et les éléments terrigènes y sont relativement faibles par effet de dilution. Les intervalles bioturbés du MIS5 correspondent à des concentrations en carbonates élevés (de 35 à 40%) et stables (Figure IV.2).

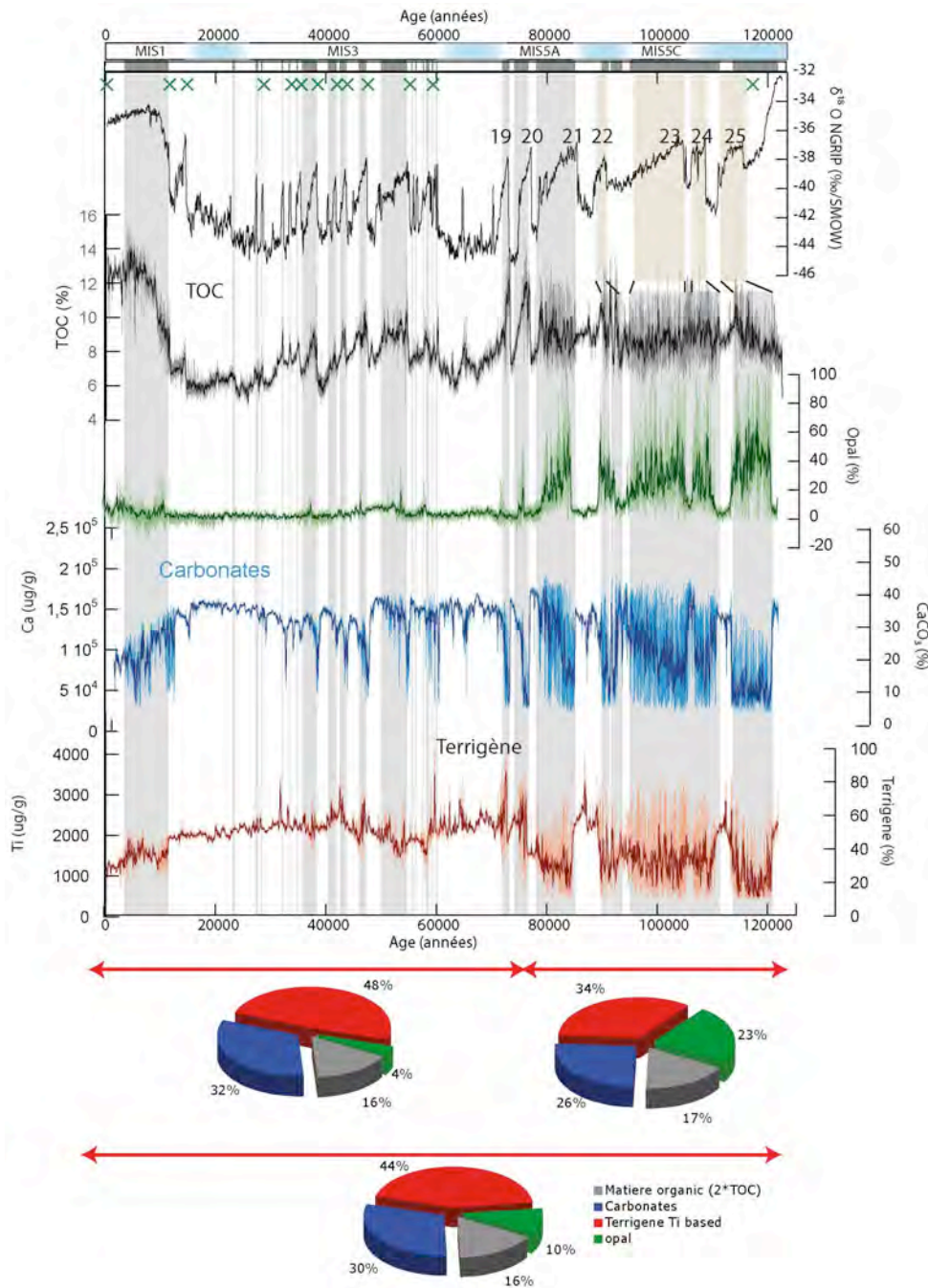


Figure IV.2 : Composants majeurs du sédiment dans la carotte MD02-2508. $\delta^{18}\text{O}$ de la carotte NGRIP [Johnsen et al., 2001] ; Concentrations en TOC estimées par les mesures du Br (II.2.1.2 et III.1) ; Concentrations en opale estimées à l'aide du rapport Si/Ti (II.2.1.2) ; Concentrations en Ca et Ti mesurées par scanneur XRF et calibrées à l'aide des mesures par ICP-MS (II.5). Les concentration en carbonates sont estimées en considérant que le Ca appartient exclusivement à la phase carbonatée. Les concentrations en matériaux terrigènes sont estimées à partir des concentrations en Ti dans la carotte MD08 et dans la croûte continentale (UPC, [McLennan, 2001]). Les compositions moyennes pour les intervalles MIS1-MIS4, pour le MIS5, et l'intégralité de la carotte sont indiquées sur les diagrammes du bas. Les bandes verticales correspondent aux intervalles laminés dans la carotte MD08. Les bandes plus claires dans le MIS5 soulignent les interstades chauds identifiés dans la carotte NGRIP. Les positions des points utilisés pour établir le modèle d'âge (II.1) sont indiquées par des croix au sommet de la figure.

IV.3.2. Variabilité des éléments mineurs et trace

En se focalisant sur les intervalles riches en opale, les éléments traces mesurés par ICP-MS peuvent être rangés en 2 catégories (Figure IV.3). L'U, l'As, le Cr, le Cu et le Ni montrent des concentrations qui diminuent dans les intervalles laminés à forte concentration en opale du MIS5 (Figure IV.3). A l'inverse, le Cd, le Mo et le V montrent des concentrations élevées dans ces intervalles (Figure IV.3). Tous ces éléments présentent des concentrations et des rapports élément/Al moyens supérieurs à leurs valeurs estimées dans la phase terrigène (UPC, [McLennan, 2001]) à l'exception du Mn, du Rb et du Ti (Tableau IV.1). Les concentrations en Ti et Al mesurés par ICP-MS présentent des variations quasiment identiques ($R^2 = 0,99$). Les concentrations en Fe sont corrélées à l'Al ($R^2 = 0,96$). La concentration en Rb varie également avec la phase terrigène (le R^2 entre Al et Rb est égal à 0,99 ; voir aussi Figures II.26). Ces éléments présentent des rapports élément/Al proches des valeurs moyennes dans la croûte continentale, et sont donc liés à la phase terrigène (Section IV.5.1).

Tableau IV.1 : Valeurs moyennes, minimales, maximales et écarts types des rapports éléments/Al (g/g), valeurs moyennes dans la croûte continentale (UPC, [McLennan, 2001]) et facteurs d'enrichissement moyen calculés (selon la relation suivante $E = (M_{MD08}/Al_{MD08}) / (M_{UPC}/Al_{UPC})$) pour l'intégralité du jeu de données.

	Min	Max	Écart type	Moyenne	UPC	Enrichissement moyen
Ca/Al	$2,11 \cdot 10^{-1}$	$1,08 \cdot 10^1$	1,58	4,14	$3,73 \cdot 10^{-1}$	11,10
Ti/Al	$5,03 \cdot 10^{-2}$	$6,02 \cdot 10^{-2}$	$1,94 \cdot 10^{-3}$	$5,58 \cdot 10^{-2}$	$5,10 \cdot 10^{-2}$	1,09
V/Al	$1,56 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-2}$	$2,26 \cdot 10^{-3}$	$3,61 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-3}$	2,72
Cr/Al	$2,20 \cdot 10^{-3}$	$6,80 \cdot 10^{-3}$	$9,67 \cdot 10^{-4}$	$3,81 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$	3,69
Mn/Al	$3,79 \cdot 10^{-3}$	$5,88 \cdot 10^{-3}$	$3,63 \cdot 10^{-4}$	$4,66 \cdot 10^{-3}$	$7,46 \cdot 10^{-3}$	0,63
Fe/Al	$4,42 \cdot 10^{-1}$	$7,58 \cdot 10^{-1}$	$4,34 \cdot 10^{-2}$	$5,67 \cdot 10^{-1}$	$4,35 \cdot 10^{-1}$	1,30
Ni/Al	$1,38 \cdot 10^{-3}$	$8,49 \cdot 10^{-3}$	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$3,41 \cdot 10^{-3}$	$5,47 \cdot 10^{-4}$	6,23
Cu/Al	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$5,66 \cdot 10^{-3}$	$8,67 \cdot 10^{-4}$	$2,20 \cdot 10^{-3}$	$3,11 \cdot 10^{-4}$	7,07
Zn/Al	$1,92 \cdot 10^{-3}$	$1,94 \cdot 10^{-2}$	$1,89 \cdot 10^{-3}$	$4,01 \cdot 10^{-3}$	$8,83 \cdot 10^{-4}$	4,54
As/Al	$2,01 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$1,68 \cdot 10^{-4}$	$4,27 \cdot 10^{-4}$	$1,87 \cdot 10^{-5}$	22,88
Rb/Al	$7,99 \cdot 10^{-4}$	$1,28 \cdot 10^{-3}$	$5,38 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$1,39 \cdot 10^{-3}$	0,83
Sr/Al	$4,42 \cdot 10^{-3}$	$5,10 \cdot 10^{-2}$	$7,90 \cdot 10^{-3}$	$2,14 \cdot 10^{-2}$	$4,35 \cdot 10^{-3}$	4,91
Mo/Al	$1,32 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$	$1,99 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,87 \cdot 10^{-5}$	69,88
Cd/Al	$2,77 \cdot 10^{-5}$	$4,21 \cdot 10^{-3}$	$5,58 \cdot 10^{-4}$	$3,97 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-6}$	326,01
Sb/Al	$2,83 \cdot 10^{-5}$	$2,44 \cdot 10^{-4}$	$2,91 \cdot 10^{-5}$	$6,45 \cdot 10^{-5}$	$2,49 \cdot 10^{-6}$	25,92
Ba/Al	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$7,27 \cdot 10^{-2}$	$1,22 \cdot 10^{-2}$	$2,67 \cdot 10^{-2}$	$6,84 \cdot 10^{-3}$	3,91
U/Al	$1,76 \cdot 10^{-4}$	$4,17 \cdot 10^{-3}$	$3,65 \cdot 10^{-4}$	$5,08 \cdot 10^{-4}$	$3,48 \cdot 10^{-5}$	14,58

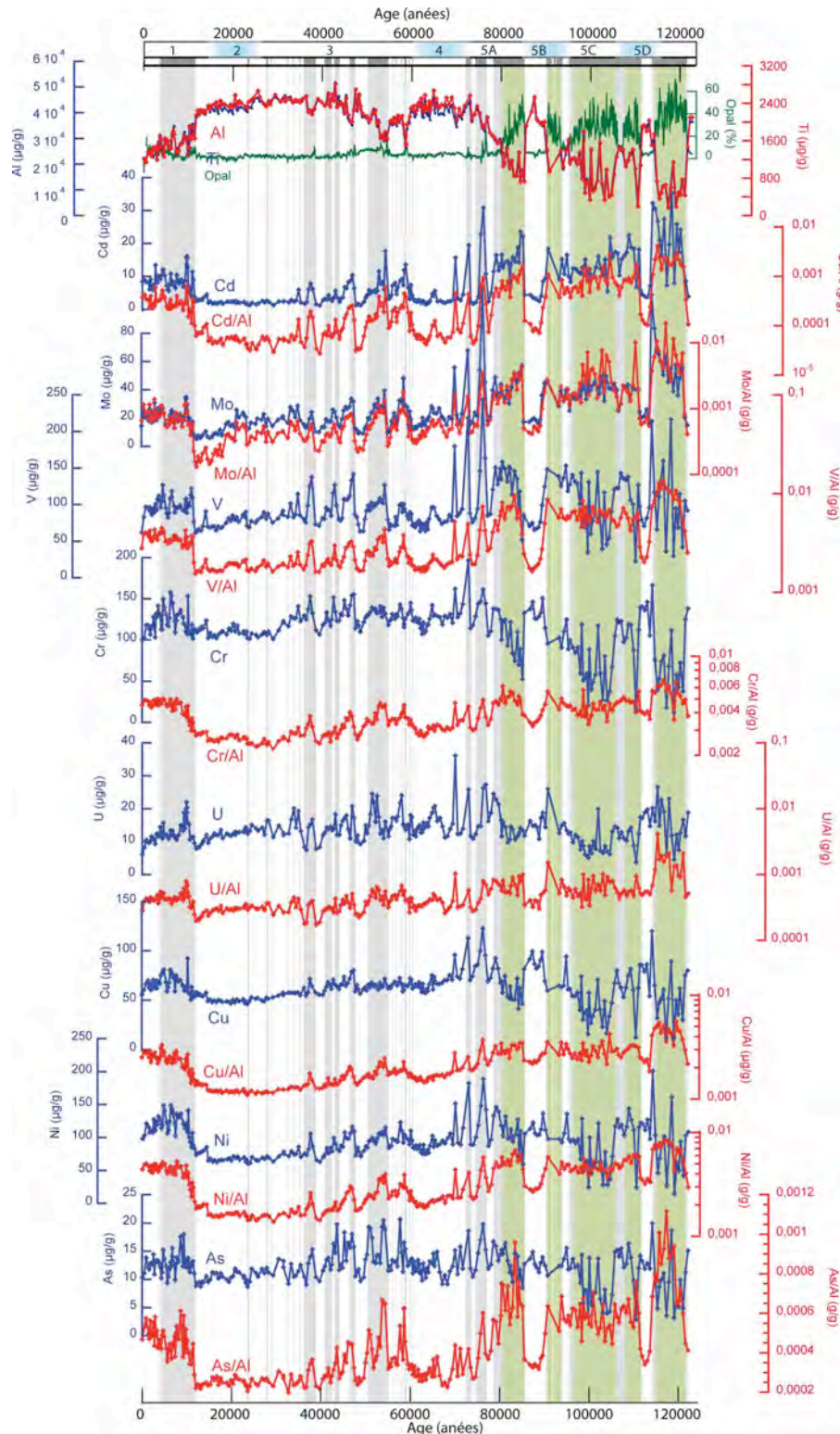


Figure IV.3 : Concentrations en Ti, et Al (mesurées par ICP-MS), en opale (Si/Ti mesuré par scanneur XRF), et concentrations et rapports élément/Al pour le Cd, le Mo, le V, le Cr, l'U, le Cu, le Ni, et l'As dans la carotte MD08 (mesurées par ICP-MS). Les barres verticales grises correspondent aux intervalles laminés, les barres vertes aux intervalles contenant une forte proportion d'opale (>20%). La plupart des rapports éléments/Al sont présentés avec une échelle logarithmique.

IV.4. Discussion

IV.4.1. Variabilité de la composante terrigène

Actuellement, les précipitations au sud de la basse Californie sont faibles (>200 mm/an), et ont lieu essentiellement en été lorsque l'ITCZ est situé dans sa position Nord. La basse Californie correspond à une chaîne montagneuse pouvant atteindre près de 2.000 m d'altitude. Les sédiments détritiques issus de l'érosion-altération des roches sont transportés par les rivières jusqu'à l'océan. Du fait de l'aridité de la Basse Californie, et de la présence de déserts au nord-est, une partie potentiellement importante des sédiments d'origine continentale est mobilisée par les vents [Blanchet, 2006].

L'étude des propriétés magnétiques du sédiment de la carotte MD08 a permis de mettre en évidence l'existence de deux composantes, de nature différente, au sein de la fraction terrigène [Blanchet et al., 2007]. La première composante (d'origine fluviatile) est représentée par la susceptibilité magnétique qui répond principalement à la concentration en titanomagnétite [Blanchet et al., 2007] (Figure IV.4). La susceptibilité magnétique dans la carotte MD08 présente des variations à l'échelle glaciaire interglaciaire, ainsi qu'à l'échelle millénaire (Figure IV.4), et augmente durant les périodes froides à ces deux échelles de temps [Blanchet et al., 2007].

La deuxième composante, d'origine éolienne, est représentée par l'aimantation rémanente isotherme dure (*Hard Isotherm Remanent Magnetism*, HIRM) (Figure IV.4). L'HIRM permet de détecter la présence de minéraux antiferromagnétiques comme l'hématite et la goethite, issus de l'altération des roches continentales, et transportés vers les océans par voie éolienne [Blanchet, 2006]. L'HIRM présente une variabilité différente, et est dominée par une cyclicité de 23.000 ans (Figure IV.4) [Blanchet et al., 2007].

Il est donc intéressant d'examiner si ces comportements différents, au sein de la fraction terrigène, sont reflétés dans la composition chimique du sédiment. Les éléments dont les rapports éléments/Al sont proches de leur valeur dans la croûte continentale et, qui présentent une variabilité similaire à l'Al, sont liés en premier ordre à la fraction terrigène.

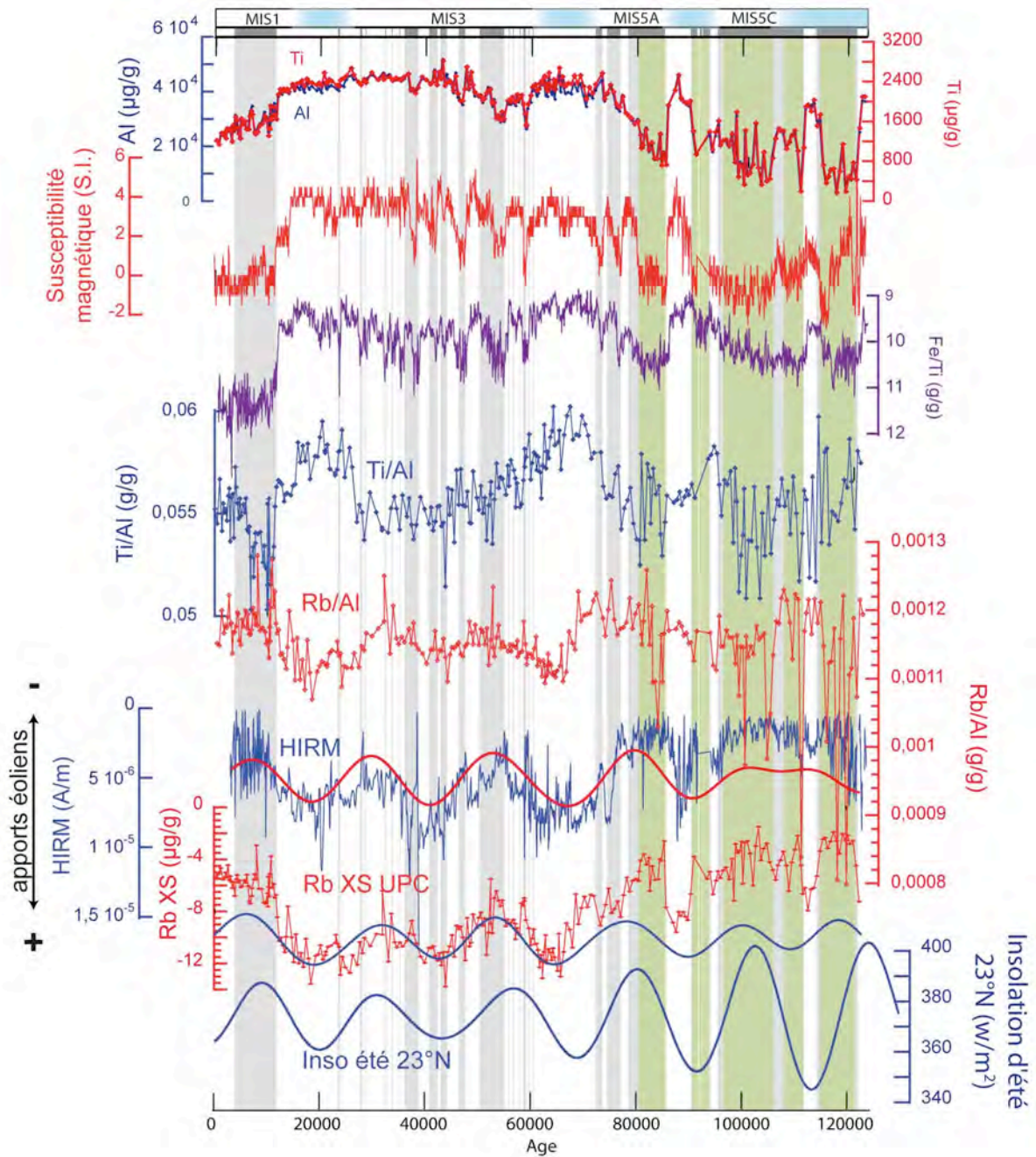


Figure IV.4 : Variabilité de la phase terrigène dans la carotte MD08.

Concentrations en Al et Ti mesurées par ICP MS (cette étude) ; susceptibilité magnétique [Blanchet et al., 2007], Fe/Ti mesuré par scanneur XRF (cette étude), les rapports Ti/Al et Rb/Al mesurés par ICP MS (cette étude), aimantation rémanente isotherme dure (HIRM, [Blanchet et al., 2007]) et Rb_{xs} (concentration en Rb en excès par rapport à la valeur UPC: $Rb_{xs} = Rb_{MD08} - Al_{MD08} \times (Rb/Al)_{UPC}$; cette étude); valeurs brutes et filtrées (fréquence de $3,4 \cdot 10^{-4}$ et une bande passante de $2 \cdot 10^{-5}$) et insolation d'été à $23^\circ N$.

IV.4.1.1. Phase terrigène, processus diagénétiques, et susceptibilité magnétique

L'ensemble des éléments d'origine terrigène (voir Figure II.26) est fortement corrélé aux variations de la susceptibilité magnétique (Figure IV.4). On note cependant quelques

différences, notamment durant la transition entre MIS5 et MIS4, où l'on distingue deux événements millénaires de forte amplitude uniquement dans l'enregistrement magnétique (Figure IV.4).

Une des explications possibles de cet écart est que la susceptibilité magnétique a été affectée par la diagenèse. Les oxydes de Fe peuvent être dissous en milieu anoxique, et le Fe peut migrer, et précipiter sous la forme de sulfure de Fe (pyrite, pyrrhotite ou greigite). Le R^2 plus faible entre le Fe et l'Al ($R^2 = 0,96$) qu'entre le Ti et l'Al ($R^2 = 0,99$) est cohérent avec la migration du Fe. La présence de pyrrhotite et de greigite a tendance à faire diminuer la susceptibilité magnétique et pourrait correspondre à un enrichissement en Fe [Blanchet *et al.*, 2007].

J'ai donc comparé le rapport Fe/Ti obtenu à très haute résolution (par scanneur XRF, source Mo, voir section II.5.) avec la susceptibilité magnétique. On note que Fe/Ti augmente dans les intervalles laminés, alors que la susceptibilité diminue, y compris dans l'intervalle où l'on observe un découplage entre Al, Ti, et la susceptibilité magnétique (Figure IV.4). Dans les intervalles laminés, la susceptibilité magnétique a donc pu être affectée par la diagenèse et pourrait refléter la présence accrue de pyrrhotite et de greigite. La formation de sulfure de Fe a lieu en présence de S libre, issu de la réduction des sulfates. La présence de sulfure de Fe dans les intervalles laminés est cohérente avec l'augmentation de la concentration en Mo et Cd dans ces intervalles qui traduisent la présence d'H₂S.

La susceptibilité a également pu être affectée par la dilution par la phase biogène, notamment durant le MIS5. Cependant, les variations du rapport Fe/Ti pourraient également refléter des variations du type de sédiment terrigène qui atteint le site d'étude, en relation avec des modifications de la source, des processus d'érosion/altération ou de transport.

IV.4.1.2. Variabilité de la composition de la phase terrigène, et HIRM

Afin de vérifier si les processus de transport, ou d'érosion/altération, ont pu influencer la composition de la phase terrigène, et connaissant l'affinité du Ti pour les minéraux lourds et grossiers (voir article annexe), j'ai calculé le rapport Ti/Al. Si l'on considère que nos mesures par ICP-MS ont une incertitude relative de l'ordre de 5% pour Al, Ti et Rb (Section II.4), alors la précision relative des ratios Ti/Al et Rb/Al correspond à 7% de leurs valeurs moyennes respectives en utilisant l'équation, $\Delta_{A/B} = \sqrt{\Delta_A^2 + \Delta_B^2}$.

Le rapport Ti/Al ne montre pas de variations systématiques et significatives dans les intervalles laminés du MIS3, ni à l'échelle des paramètres de précession (Figure IV.4). Par

contre, on distingue deux périodes durant lesquelles le rapport augmente de manière durable et significative, durant le MIS2 et le MIS4 (Figure IV.4). Cette observation pourrait indiquer une augmentation des apports en minéraux lourds et grossiers [Zabel *et al.*, 2001] durant les périodes froides, et traduire l'augmentation des flux d'origine fluviatile. Les faibles valeurs de Ti/Al durant le MIS5 pourraient indiquer une diminution des apports de minéraux terrigènes grossiers durant cet intervalle, ou un changement des processus d'érosion/altération lors des périodes froides.

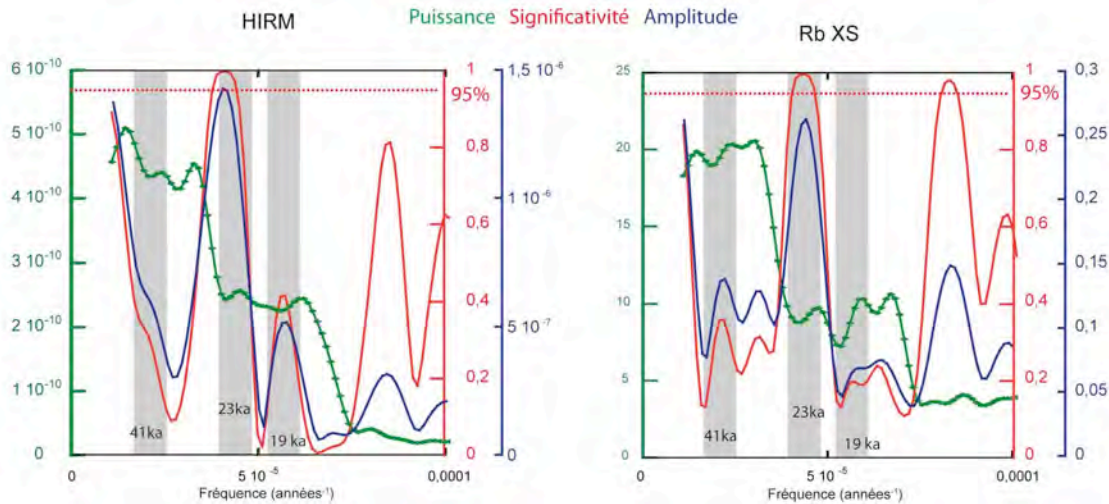


Figure IV.5 : Analyse spectrale de Rb_{xs} et HIRM. Les deux graphiques représentent les résultats de l'analyse spectrale (MultiTaper method), menée à l'aide du logiciel AnalySeries [Paillard *et al.*, 1996] pour HIRM et Rb_{xs} . Ces deux séries présentent une cyclicité à 23.000 ans robuste, significative (significativité supérieur à 95%) et de forte amplitude.

Le rapport Rb/Al présente des variations cycliques très similaires à l'évolution de la HIRM durant l'intervalle 0-80.000 ans (Figure IV.4). Ces variations cycliques sont du même ordre de grandeur que les incertitudes de mesures. Pourtant, la régularité des variations de Rb/Al, le faible niveau de bruit et les similitudes avec HIRM suggèrent que la variabilité en Rb/Al pourrait être réelle. Rb/Al et HIRM divergent durant le MIS5.

La concordance entre le Rb et l'HIRM s'améliore quand on considère la concentration en Rb en excès par rapport à la valeur UPC (Rb_{xs} , Figure IV.4). Le Rb_{xs} et l'HIRM présentent une cyclicité proche de 23.000 ans de forte amplitude en phase avec les variations de l'insolation locale (Figure IV.5). La cyclicité semble être moins marquée durant le MIS5 pour les deux enregistrements (Figure IV.4). La corrélation négative entre le Rb_{xs} et l'HIRM pourrait indiquer que le Rb est appauvri dans les minéraux porteurs de valeurs élevées en HIRM. Si on considère que HIRM varie avec l'abondance de l'hématite et/ou de la goéthite transportés par les vents vers le site d'étude [Blanchet *et al.*, 2007], le Rb_{xs} pourrait être un

indicateur de transport éolien. Le Rb peut être concentré dans l'illite (un produit de l'altération de la muscovite et des feldspaths), et être utilisé pour discerner les apports en poussières depuis le bouclier canadien, vers l'Atlantique Nord [Grousset *et al.*, 1983]. Je n'ai malheureusement pas pu trouver de données dans la littérature concernant la composition chimique des poussières susceptibles de contribuer à la sédimentation au niveau de la carotte MD08, ce qui pourrait confirmer le lien entre Rb_{xs} et apports éoliens.

Durant le MIS2 et le MIS4, au premier abord, l'augmentation des apports en matériaux fluviaux grossiers (Ti/Al élevé) et, donc, un climat potentiellement plus humide, n'est pas cohérente avec l'augmentation des apports éoliens (HIRM élevé et Rb_{xs} faible), qui peut indiquer un climat plus sec. Les incertitudes sur les phases porteuses des signaux terrigènes Ti/Al et Rb_{xs} et donc, sur leur signification, ne nous permettent pas d'interpréter leurs variations avec une confiance suffisante. Des analyses supplémentaires pourraient permettre de préciser le mode de transport des différentes phases terrigènes et donc leur signification en termes de paléoclimat :

- La mesure de la composition chimique et des traceurs de sources ($^{143}Nd/^{144}Nd$; $^{86}Sr/^{87}Sr$) dans la carotte MD08, ainsi que dans des échantillons de matériaux fluviaux provenant de la même région, ou encore des échantillons poussières et de sols provenant des zones potentiellement à l'origine des apports éoliens, pourrait nous permettre de contraindre le mode de transport et la provenance des matériaux terrigènes.
- La mesure de la composition minéralogique par diffraction X pourrait permettre d'identifier les phases minérales porteuses des signaux mis en évidence par le Ti/Al et Rb_{xs} .
- Une étude de la taille par granulométrie laser, de la forme et d'éventuelles traces de transport sur les minéraux terrigènes, par microscopie optique ou électronique, pourrait indiquer le mode de transport.

IV.4.2. Variabilité de la productivité primaire durant le dernier interglaciaire

La composition chimique de la carotte MD08 montre une variabilité étonnamment similaire aux variations de la composition isotopique de l'oxygène dans les carottes de glaces groenlandaises, durant l'intervalle 70-120kyr (Figure IV.2). L'intégralité des événements millénaires chauds enregistrés au Groenland est identifiable dans la variabilité des phases majeures durant le MIS5 et correspond aux intervalles laminés (Figure IV.2) : on observe la

présence de lamines à forte concentration en opale et d'autres à forte concentration en TOC pendant des périodes qui peuvent correspondre aux événements DO19-25. La dilution par l'opale biogénique domine probablement toutes les composantes du sédiment. Cet effet explique la diminution de la concentration de la plupart des éléments traces dans le MIS5, et notamment pour les éléments qui présentent un facteur d'enrichissement faible (Tableau IV.2). Les éléments dont l'enrichissement est très élevé (Cd et Mo) ne sont pas visiblement affectés par la dilution par l'opale (Figure IV.3).

Les différences de concentration en opale entre le MIS5 et le reste de l'enregistrement pourraient refléter des modifications du mode de transport vertical de l'opale vers le sédiment. Les lamines de diatomées du MIS5 correspondent probablement au dépôt brutal de mats algaires formé en surfaces lors d'épisodes d'upwelling, et qui chute sous la forme de films jusqu'au sédiment [Murdmaa et al., 2010]. Bien que certaines lamines montrent des concentrations en opale élevées durant l'Holocène et les interstades de la dernière période glaciaire (Figure IV.2), leurs concentrations en opale sont largement inférieures aux concentrations dans les mats algaires du MIS5. La différence de concentration en opale entre MIS5 et MIS1 pourrait donc être liée à un changement des processus de transport.

Une hypothèse pour expliquer la présence de ces mats a été formulée par Kemp et al. [1996]. Ces dépôts brutaux pourraient se produire dans une zone de forte productivité, au niveau du front entre 2 masses d'eau de densité différente [Kemp et al., 1996; Shimada et al., 2008]. La concentration des diatomées sous la forme de films et la chute rapide de ces films seraient liées aux conditions hydrodynamiques au niveau de ces fronts. Dans notre cas, ce front pourrait correspondre à la limite sud du courant de Californie, actuellement situé au niveau du site étudié. D'éventuelles fluctuations de la position de ce front à l'échelle des événements DO pourraient être responsables des concentrations en opale très élevées observées dans la carotte MD08 durant le MIS5, notamment en modifiant le mécanisme de transport des diatomées vers le sédiment.

On observe également une différence entre MIS1 et MIS5 pour le $\delta^{15}\text{N}$ du sédiment de la carotte MD08 (José Carriquiry, Université de Mexico, données non publiées), qui présente des valeurs extrêmement élevées durant les périodes correspondant aux événements DO du MIS5 (entre 12 et 19‰/air alors que les valeurs holocènes et des DO du MIS3 sont comprises entre 9 et 12 ‰/air). Lors des événements DO du MIS5, les concentrations élevées en opale, sont associées à des valeurs très élevées du $\delta^{15}\text{N}$. Ces caractéristiques, combinées aux rapports élément/Al élevés pour Ni, Cu, Cd et Cr (Figure IV.3), et aux assemblages de diatomées [Murdmaa et al., 2010], suggèrent une productivité siliceuse élevée. Une

augmentation de la disponibilité en silice dans la zone photique pourrait être responsable des concentrations élevées en opale. La circulation atmosphérique a pu modifier la fréquence ou l'intensité des upwellings et donc la disponibilité en silice dans la zone photique (section IV.4.3). Enfin, des modifications de la circulation océanique pourraient avoir influencé les apports en nutriment (section IV.4.5).

IV.4.3. Impact de la circulation atmosphérique sur la productivité biologique

La productivité primaire au niveau du site de la carotte MD08 a donc augmenté durant les événements DO du MIS5, comme du MIS3, (Figure IV.2) malgré les différences de climat entre les périodes glaciaires et interglaciaires. On peut donc raisonnablement considérer que le ou les mécanismes qui relient la variabilité climatique aux hautes latitudes de l'hémisphère nord et la productivité primaire au niveau de la carotte MD08 sont restés actifs durant l'intégralité des 120.000 dernières années.

Dans l'article 1, nous avons évoqué une série de processus qui pourrait influencer la productivité locale, par le biais des upwellings. La diminution des températures de surface de l'Atlantique nord durant les événements millénaires froids s'est propagée vers les hautes et moyennes latitudes du Pacifique via une augmentation des vents d'ouest sur le continent eurasiatique [Clement et Peterson, 2008]. Les températures des eaux de surfaces plus basses, combinées avec une augmentation des vents dans le Pacifique nord entraînent le renforcement de la dépression des îles Aléoutiennes, ce qui provoque un affaiblissement des vents de nord à l'origine des upwellings côtiers au large de la Basse Californie. L'augmentation des surfaces englacées et/ou enneigées durant les stades favorise le développement d'un anticyclone continental [Kutzbach et Wright Jr, 1985; Chiang et Bitz, 2005; Romanova et al., 2006], ce qui tend à diminuer les vents responsables des upwellings au niveau de notre carotte. À l'inverse, lors des phases chaudes, les vents responsables des upwellings sont renforcés.

Une étude multiproxie dans un lac du Sud Est de la Californie (*Owens Lake*, [Li et al., 2004]) indique une diminution des précipitations durant les événements DO du MIS5 comparativement aux phases froides, ce qui peut être cohérent avec le $\delta^{18}\text{O}$ d'un spéléothème provenant de la même région (*Goshute Cave*, [Denniston et al., 2007]) qui varie en phase avec le $\delta^{18}\text{O}$ de NGRIP. Le $\delta^{18}\text{O}$ des spéléothèmes peut varier avec la température locale, l'intensité des précipitations, ou bien encore en fonction de la source de la vapeur d'eau à l'origine des précipitations. Deux études sur des spéléothèmes provenant de la même région suggèrent un déplacement de la position de la zone dépressionnaire du Pacifique Nord, et du

jet-stream polaire vers le nord durant les interstades de la dernière période glaciaire. Le même mécanisme pourrait être responsable des variations des précipitations au sud de la Californie [Li *et al.*, 2004], du $\delta^{18}\text{O}$ de Goshute Cave [Denniston *et al.*, 2007] et de l'upwelling au niveau de la carotte MD08 durant le MIS5 à l'échelle des événements DO (voir aussi chapitre V).

Cependant, si on considère que l'intensité de la productivité au niveau de notre carotte varie avec la position du *jet stream*, et que le $\delta^{18}\text{O}$ de Goshute Cave est proportionnel aux variations de cette position, alors les valeurs plus faibles du $\delta^{18}\text{O}$ de Goshute Cave dans le MIS5 par rapport au MIS1 ne permettent pas d'expliquer les concentrations en opale plus élevées durant le MIS5. Il n'existe, à ce jour, aucun indice qui pourrait indiquer que l'augmentation de l'opale dans le MIS5 par rapport au MIS1 était liée à des changements de circulation atmosphérique. Il est donc possible que des modifications de la circulation océanique aient joué un rôle dans la disponibilité en silice (section IV.4.5), et donc dans la présence de concentrations très élevées en opale dans le MIS5.

IV.4.4. Conditions d'oxygénation et circulation océanique durant le MIS5

L'augmentation de la productivité primaire durant les événements DO du MIS5 a probablement entraîné une consommation accrue d'oxygène dissous dans la colonne d'eau et dans les sédiments. Le Mn est appauvri dans l'intervalle correspondant au MIS5 dans la carotte MD08, ce qui indique que les eaux porales de la carotte MD08 n'ont jamais été oxiques durant cette période (Tableaux IV.1). De plus, le Mo est enrichi dans les intervalles avec une concentration en opale élevée (Figure IV.3). La corrélation entre la présence de lamines (un indicateur de forte productivité, voir article 1) et les concentrations en Cd et Mo dans la carotte MD08 (Figure IV.3.) suggèrent que les eaux porales étaient anoxiques durant ces intervalles et que la productivité exportée vers le sédiment a joué un rôle majeur dans cette variabilité.

Dans l'article 1, nous avons pu effectuer une analyse en composantes principales sur les rapports éléments/Al car les variations des apports terrigènes pour ces éléments (V, Cr, Ni, Cu, As, Mo, Cd, U) étaient négligeables (pas de différences majeures entre les concentrations des éléments et les rapports éléments/Al). Ce n'est plus le cas dans la partie correspondant au MIS5 où les concentrations des éléments traces, dont l'enrichissement est relativement faible, diminuent fortement dans les interstades. Il devient alors difficile de séparer la part des

variations liées aux apports de matériaux biogènes, et/ou aux conditions d'oxygénation, de celle liée aux apports terrigènes.

Cependant, l'augmentation simultanée de la concentration en Cd, en Mo, en opale biogénique, et du $\delta^{15}\text{N}$ durant les événements DO du MIS5, peut être interprétée comme reflétant une anoxie à la fois dans le sédiment, et dans la colonne d'eau, en lien avec la productivité primaire.

On ne peut cependant pas exclure que des variations de ventilation aient pu influencer l'OMZ du Pacifique Nord-Est durant le MIS5. Dans l'article 1, nous avons pu mettre en évidence une augmentation de la ventilation par les NPIW durant les événements H de la dernière période glaciaire. Durant le dernier interglaciaire, et malgré la diminution du volume des calottes polaires par rapport à la dernière période glaciaire, différentes études ont mis en évidence une série d'événements millénaires abrupts dans l'Atlantique Nord qui pourraient être similaires aux événements H [McManus *et al.*, 1994; Eynaud *et al.*, 2000; Oppo *et al.*, 2006]. Certains enregistrements montrent une augmentation de la concentration en IRD et une diminution du $\delta^{13}\text{C}$ des foraminifères benthiques durant les événements froids du MIS5 enregistrés dans les carottes de glace du Groenland [Oppo *et al.*, 2006].

Pourtant, les changements de la ventilation par les NPIW, suite à l'injection d'eau douce dans l'Atlantique Nord pourraient être atténués durant les interglaciaires. Plusieurs études de modélisation indiquent que le niveau marin global a pu modifier la sensibilité de la circulation dans le Pacifique Nord, vis-à-vis des événements millénaires de type H [De Boer *et Nof*, 2004; Okumura *et al.*, 2009; Hu *et al.*, 2010; Hu *et al.*, 2012]. Lorsque le niveau marin est bas, comme durant les périodes glaciaires, les apports massifs d'eau douce dans l'Atlantique Nord modifient fortement et durablement la salinité de surface et entraînent une diminution de la circulation thermohaline. Cependant, lors des phases de haut niveau marin, le détroit de Béring est ouvert. Les apports massifs d'eau douce dans l'Atlantique Nord sont en partie redirigés vers le Pacifique Nord par le détroit de Béring [De Boer *et Nof*, 2004; Hu *et al.*, 2012]. Cela diminue l'impact des événements H sur la formation d'eau profonde dans l'Atlantique Nord (NADW) durant les interglaciaires car l'anomalie de salinité est évacuée plus rapidement. On peut donc supposer que la redistribution de la salinité dans l'océan global, liée aux changements de circulation océanique dans l'Atlantique Nord [Saenko *et al.*, 2004; Timmermann *et al.*, 2005], a impacté plus faiblement la salinité dans le Pacifique Nord.

De plus, en période interglaciaire, le flux d'eau douce depuis l'Atlantique Nord vers le Pacifique Nord va s'opposer à l'augmentation de salinité dans le Pacifique Nord en surface, et donc limiter la formation des NPIW durant les événements H [De Boer *et Nof*, 2004; Hu *et*

al., 2012]. Malgré cela, les rapports élément/Al des éléments traces sensibles aux conditions d'oxygénation (Figure IV.3), présentent une variabilité similaire au $\delta^{18}\text{O}$ de NGRIP durant la dernière période glaciaire, comme durant le MIS5. Les changements de ventilation ne sont donc probablement pas responsables des modifications de la composition chimique de la carotte.

IV.4.5. Climat des hautes latitudes, disponibilité en nutriments et variations latitudinales de la productivité siliceuse à l'échelle glaciaire/interglaciaire

Les concentrations en opale biogénique montrent des valeurs plus élevées en périodes interglaciaires (Figures IV.2 et IV.6) : entre 0 et 5% durant les MIS2 et MIS4, 10% à l'Holocène, et plus de 20% au MIS5. Cette tendance de la productivité siliceuse dans notre zone d'étude, à l'échelle glaciaire interglaciaire, est confirmée par un enregistrement de la concentration en opale (Figure IV.6) au site NH15P [*Ganeshram et Pedersen*, 1998] (Figure IV.1 et IV.7) situé au sud de la carotte MD08, mais également dans le bassin de *Santa Barbara* [*Berger et al.*, 1997] situé plus au nord. A l'inverse, la productivité siliceuse augmente aux basses latitudes de l'océan Pacifique, durant la dernière période glaciaire (Figure IV.6, Section III.2, [*Arellano-Torres et al.*, 2011]).

La disponibilité en silice dans le Pacifique Nord dépend en partie d'un transfert entre les eaux profondes du Pacifique Nord (PDW) vers les eaux intermédiaires (NPIW, Voir IV.1, [*Sarmiento et al.*, 2004]), du mélange entre NPIW et les eaux de subsurface du courant de Californie [*Auad et al.*, 2011] (voir Chapitre I), puis de la remontée de ces eaux de subsurface vers la zone photique lors des épisodes d'upwellings [*Zaytsev et al.*, 2003]. Une étude précédente suggère une diminution de la disponibilité en silice dans le Pacifique Nord durant la dernière période glaciaire [*Berger et al.*, 1997]. La quasi-disparition de l'opale au cours de la dernière période glaciaire dans la carotte MD08 pourrait donc être liée à une modification de ce transfert entre les PDW et les NPIW.

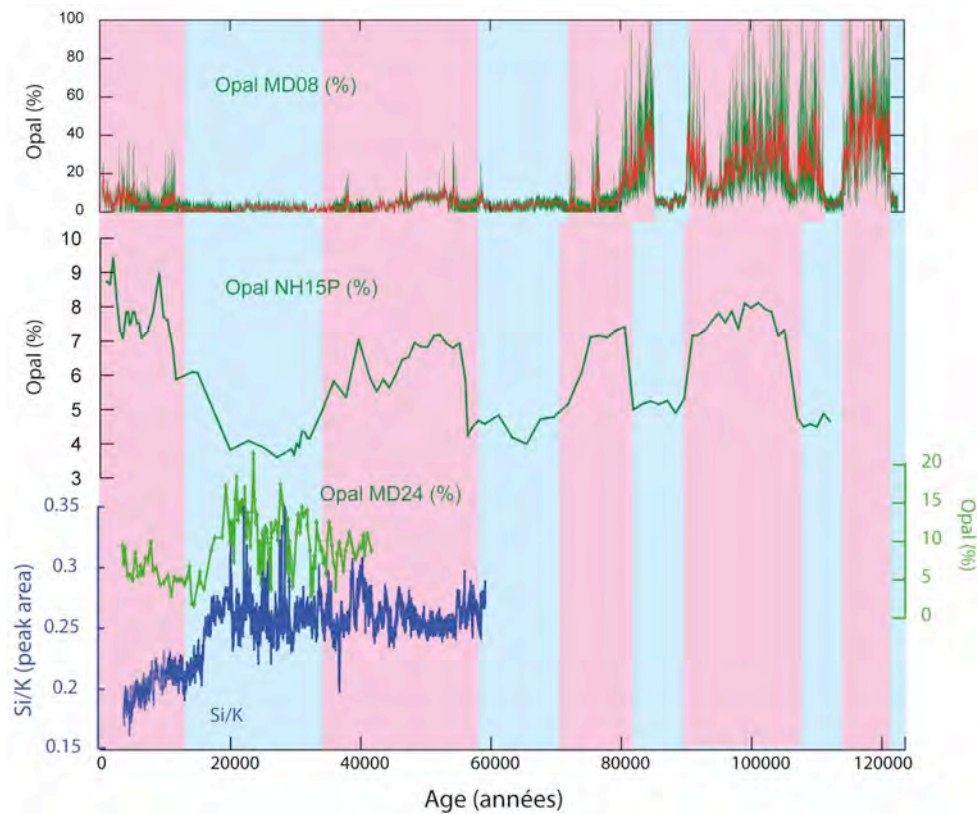


Figure IV.6 : Concentration en opale dans les carottes MD02-2508, NH15P, et MD02-2524 (les barres verticales roses/bleues correspondent aux périodes interglaciaires/glaciaires).

Si l'on considère que la recharge en silice des eaux de subsurface est liée à une forme d'upwelling profond et diffus dans le Pacifique Nord Ouest [Berger *et al.*, 1997; Berger *et Lange*, 1998; Sarmiento *et al.*, 2004], la formation active d'eau intermédiaire (1000-2000m, GNPIW, article 1) a pu limiter les apports en nutriments vers les profondeurs intermédiaires et vers notre site d'étude durant les périodes glaciaires. Ce flux d'eau a pu s'opposer à la remontée de nutriments depuis les PDW vers les eaux de subsurface, ou limiter l'accumulation de Si dissoute par une circulation plus active sous une profondeur de 1500 m (Figure IV.7). Ce mécanisme pourrait être responsable des différences de productivité siliceuse entre périodes interglaciaires (MIS1 et MIS5) et périodes glaciaires (MIS2 et MIS4).

La présence d'opale durant certains interstades du MIS3 pourrait être liée à une augmentation de la disponibilité en silice, du fait de la diminution de la formation de GNPIW dans le Pacifique Nord durant le MIS3, ce qui est cohérent avec la diminution de la contribution des GNPIW dans le Pacifique Est tropical entre 30.000 et 50.000 ans [Leduc *et al.*, 2010]. Il est également possible qu'un renforcement du sous-courant de Californie [Hendy *et Kennett*, 2003] ait contribué à apporter des nutriments vers le site de la carotte MD08 durant les interstades du MIS3, depuis le Pacifique équatorial (Figure IV.7). Ce mécanisme

expliquerait la présence d'espèces subtropicales dans les assemblages de diatomées dans certaines lamines du MIS3 [Murdmaa *et al.*, 2010], et pourrait être rendu possible par un accroissement des apports en silice par les AAIW/SAMW au niveau du Pacifique équatorial durant la dernière période glaciaire (cf. article 2), à cause d'une modification de l'utilisation de la silice aux hautes latitudes de l'Hémisphère Sud (Figure IV.7) [Brzezinski *et al.*, 2002; Matsumoto *et al.*, 2002].

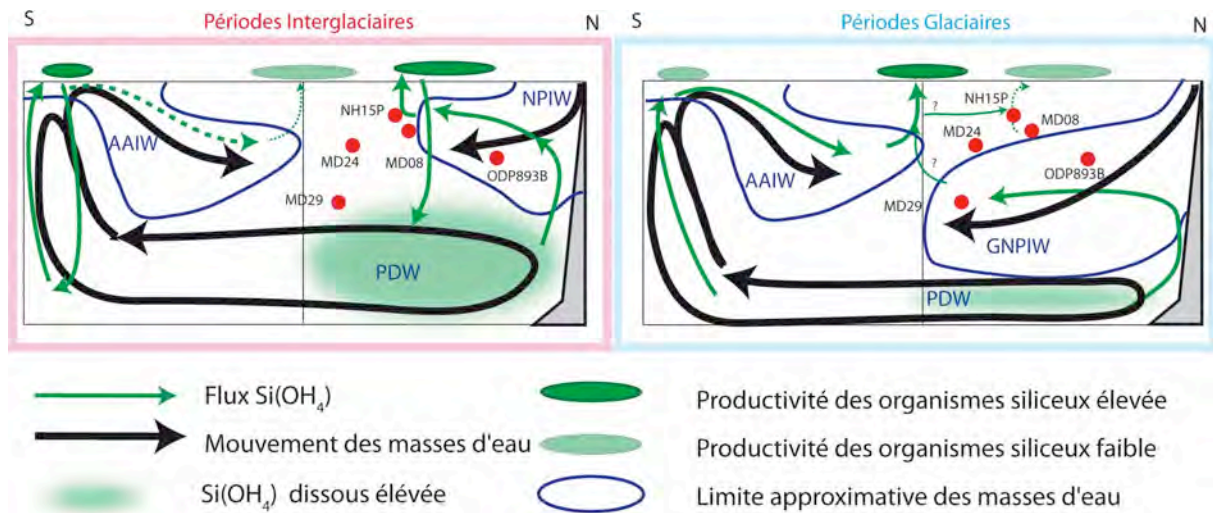


Figure IV.7 : Mécanismes régulateurs des apports en silice dissoute par la circulation océanique au niveau du Pacifique équatorial et du Pacifique Nord-Est à l'échelle glaciaire/interglaciaire.

Cependant, la formation d'eau profonde dans le Pacifique Nord n'explique pas les différences de concentration en opales entre le MIS1 et le MIS5, car il n'existe pas, à ce jour, d'indices qui suggèrent une modification de la circulation océanique dans le Pacifique Nord entre ces deux périodes. On pourrait imaginer que le transfert de nutriments entre le Pacifique équatorial et notre site d'étude, qui a peut-être joué un rôle dans l'augmentation de la productivité siliceuse durant le MIS3, ait pu influencer la productivité durant le MIS5. Cependant, l'absence de différences entre MIS5 et MIS1 au niveau de la carotte NH15P (Figure V.6, [Ganeshram *et Pedersen*, 1998]), qui est pourtant située entre le Pacifique équatorial et la carotte MD08, ne va pas dans le sens d'un transfert de nutriment en subsurface entre le Pacifique équatorial et le site de la carotte MD08.

A ce jour, il n'existe pas d'autre enregistrement d'opale dans le Pacifique Nord Est qui montre une telle différence de concentration en opale entre MIS5 et MIS1, que ce soit en mer d'Okhotsk [Narita *et al.*, 2002; Gorbarenko *et al.*, 2012], dans le Pacifique Nord [Gebhardt *et*

al., 2008], ou à proximité du site de la carotte MD08 (carotte NH15P, Figure V.5, [Ganeshram et Pedersen, 1998].

Il est donc peu probable que les concentrations très élevées en opale durant le MIS5 dans la carotte MD08 soient liées à une augmentation généralisée de la silice dissoute dans les eaux de subsurface du Pacifique Nord.

IV.5. Conclusion

La composition chimique de la carotte MD08 reflète par certains aspects ses propriétés magnétiques. La susceptibilité magnétique est associée à la proportion et à la nature des matériaux terrigènes, et/ou aux processus diagénétiques susceptibles d'altérer les propriétés magnétiques du sédiment. La dissolution des oxy-hydroxydes de Fe et la précipitation du Fe relargué sous la forme de sulfure de Fe ont pu jouer un rôle dans la préservation du signal magnétique. Nous avons également mis en évidence des variations de composition chimique au sein de la composante terrigène par le calcul du rapport Ti/Al et de l'excès en Rb. Il est probable que ces variations reflètent des modifications de la composition minéralogique et/ou du mode de transport des sédiments d'origine terrigène. Des mesures et des études supplémentaires sont nécessaires avant de pouvoir interpréter ces paramètres de manière robuste.

Les variations de concentration en TOC, en opale, et en éléments traces sensibles aux apports en composés biogéniques, ainsi que les assemblages de diatomées, indiquent une augmentation de la productivité primaire au niveau de la carotte MD08 durant les événements DO du MIS5 identifiables dans la carotte de glace NGRIP. Les forçages atmosphériques sur la productivité primaire locale sont probablement responsables de cette variabilité millénaire. Les variations de la concentration en Mo suggèrent un couplage entre productivité primaire et anoxie dans les eaux porales et confirment le rôle prépondérant de la productivité primaire sur l'intensité de l'OMZ. La composition chimique de la carotte MD08 est fortement influencée par la présence de mats algaires durant le MIS5, ce qui indique probablement une modification des mécanismes de transport depuis la surface jusqu'au sédiment.

À l'échelle glaciaire/interglaciaire, et au-delà des processus identifiés dans l'article 1, des variations de la concentration en nutriments aux profondeurs intermédiaires pourraient provoquer une diminution de la productivité durant les périodes glaciaires. La diminution des concentrations en opale durant les MIS2 et MIS4 pourrait refléter une modification de la

circulation océanique dans le Pacifique Nord. La formation d'une masse d'eau profonde (GNPIW) durant les périodes glaciaires a pu limiter les apports en silice dans les eaux de subsurface du Pacifique Nord, et ainsi contribuer à la diminution de la productivité primaire, notamment pour les organismes à test siliceux.

***Chapitre 5 : Comparaison du fonctionnement des OMZ du
Pacifique et de la mer d'Arabie***

Chapitre 5 : Comparaison du fonctionnement des OMZ du Pacifique et de la mer d'Arabie

Il existe trois OMZ majeures dans l'océan actuel : les OMZ du Pacifique Nord et Sud, et l'OMZ en mer d'Arabie [Paulmier et Ruiz-Pino, 2009] (Figure I.1). Cependant, le nombre d'enregistrements à haute résolution temporelle de la variabilité dans les OMZ est parfois limité, et les incertitudes de datation rendent difficile la comparaison du comportement des OMZ des différentes régions océaniques. De plus, les indicateurs utilisés pour étudier les OMZ sont souvent influencés par des processus atmosphériques et océaniques (voir chapitres précédents).

Malgré ces difficultés, la comparaison de la variabilité temporelle et spatiale des différentes OMZ pourrait permettre d'obtenir une vision globale et de mieux appréhender les processus responsables de la variabilité des OMZ. Dans ce chapitre, je vais donc comparer une série d'enregistrements clés, sélectionnés dans chacune des trois OMZ.

Dans les chapitres précédents, nous avons vu que les deux facteurs qui semblent impliqués dans la variabilité des OMZ sont la circulation océanique et la circulation atmosphérique. Dans un premier temps, nous allons confronter les scénarios de ventilation pour le Pacifique, évoqués dans l'article 2, aux indicateurs de ventilation dans la mer d'Arabie. Dans un deuxième temps, nous verrons si les changements de la circulation atmosphérique à l'échelle de l'Hémisphère Nord peuvent expliquer la variabilité des OMZ par son influence sur la productivité. Ces deux mécanismes seront ensuite confrontés aux résultats de différentes études de modélisation. Finalement, nous examinerons le lien entre la variabilité des trois OMZ majeures avec la composition en N_2O atmosphérique mesurée dans les carottes de glace.

V.1 Variabilité des OMZ du Pacifique et de la mer d'Arabie à l'échelle millénaire et circulation océanique

J'ai étudié deux carottes prélevées dans le Pacifique Nord Est. L'étude de la première (MD08) est détaillée dans les sections III.1 (article 1) et IV. Une part de la variabilité au nord de l'OMZ du Pacifique Nord-Est est liée aux changements de ventilation par les NPIW qui

augmente durant les événements H, en relation avec la diminution de la formation de NADW dans l'Atlantique Nord (Section III.1, Figures V.1 et V.2). Dans le même temps, la productivité est plus faible durant les événements H et les stades, comparativement aux interstades, et elle amplifie les variations de l'oxygénation liées à la ventilation.

Ventilation aux profondeurs intermédiaires

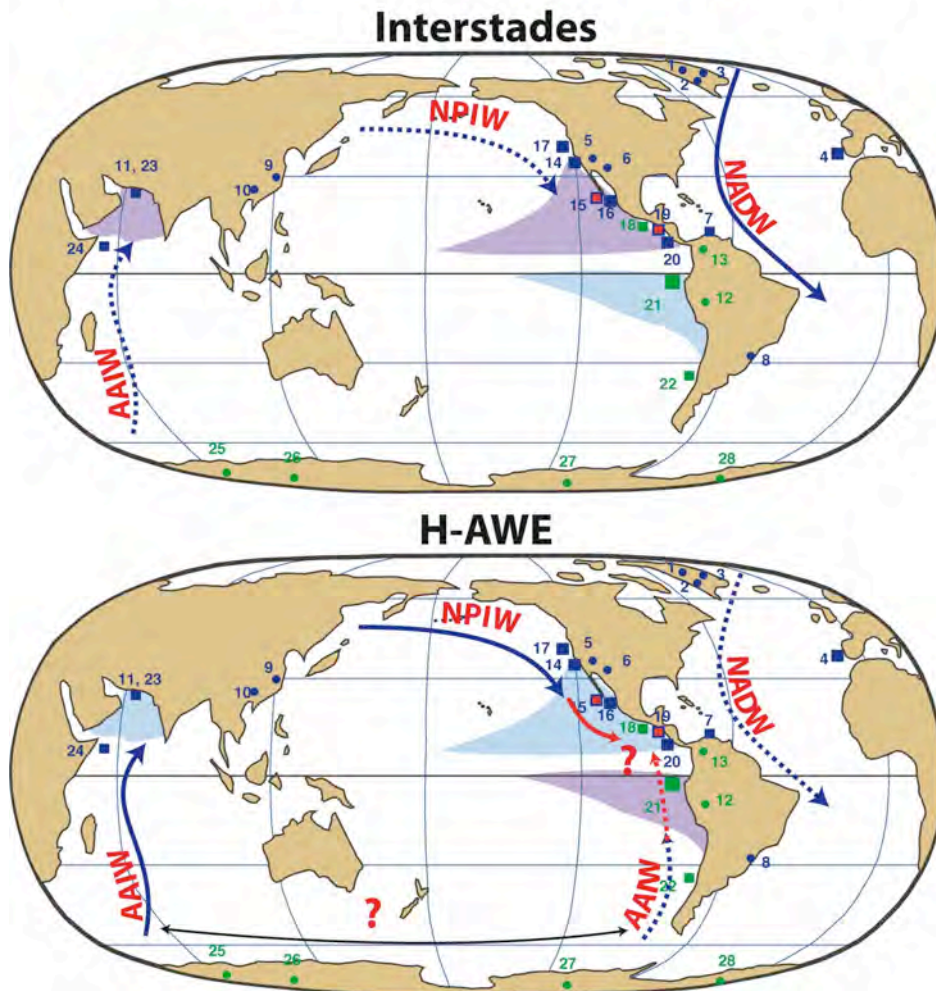


Figure V.1 : Représentation qualitative simplifiée de la ventilation des eaux intermédiaires durant les interstades, et les événements H et AWE, et de l'intensité de la formation des NADW dans l'Atlantique Nord.

Plus au sud, au niveau de la carotte MD24, et malgré les incertitudes du modèle d'âge (Section III.2, article 2), la productivité et la ventilation sont découplées. Soit la productivité locale augmente durant les stades, ce qui s'oppose à l'augmentation de la ventilation (article 2, scénario 1), et la ventilation au cœur de l'OMZ du Pacifique Nord-Est varie en phase avec sa limite nord ; soit la productivité locale augmente durant les interstades, et la ventilation diminue durant les événements chauds en Antarctique (AWE et déglaciation, article 2, scénario 2). Dans le scénario 2, la diminution de la ventilation durant les AWE au niveau de la

carotte MD24 pourrait être liée à la fois à des modifications de l'oxygénation ou de la formation des AAIW, ou à des modifications de productivité le long du parcours de cette masse d'eau, comme c'est le cas durant la déglaciation (Section III.2, Figures V.1 et V.2). En effet, dans le Pacifique Sud, le $\delta^{15}\text{N}$ de la carotte ODP1234 varie en phase avec la variabilité rapide en Antarctique [Robinson *et al.*, 2007] et indique une intensification de l'OMZ ESP durant les AWE (Figure V.2). La limite d'influence des NPIW sur l'OMZ du Pacifique Nord durant la dernière période glaciaire dépend du scénario choisi, et elle est située au sud de la carotte MD24 dans le scénario 1, mais elle se trouve entre les carottes MD08 (23°N) et MD24 (12°N) dans le scénario 2 (Section III.2, Figure V.1).

En ce qui concerne la mer d'Arabie, une partie de la ventilation des eaux intermédiaires durant la dernière période glaciaire pourrait être liée à la présence des AAIW/SAMW [Boning *et Bard*, 2009; Jung *et al.*, 2009]. Nous avons vu que le $\delta^{15}\text{N}$ dans le Pacifique Sud varie en phase avec les événements AWE, peut-être sous l'effet de variations de la ventilation par les AAIW (III.2). On pourrait donc s'attendre à une dynamique similaire pour les OMZ du Pacifique Sud et de la mer d'Arabie. Les variations de la préservation de l'aragonite au niveau de la carotte MD04-2876 prélevée en Mer d'Arabie [Boning *et Bard*, 2009] (Figure I.10) et de la composition isotopique des foraminifères benthiques [Jung *et al.*, 2009] suggèrent une augmentation de la ventilation durant les événements H et une intensification de l'OMZ durant les interstades, ce qui est cohérent avec la variabilité du $\delta^{15}\text{N}$ de cette zone [Pichevin *et al.*, 2007] (Figures V.1 et V.2). De plus, il semble que l'aragonite soit également mieux préservée durant les stades. Le comportement de l'OMZ de la mer d'Arabie est donc plutôt similaire au comportement de l'OMZ du Pacifique Nord.

Bien que la ventilation aux profondeurs intermédiaires du Pacifique Sud et de l'océan Indien ait eu un facteur commun (contribution des SAMW/AAIW), la variabilité de l'oxygénation semble être différente dans ces deux zones durant la dernière période glaciaire (Figure V.2). Cela pourrait refléter une influence importante des *Indonesian Intermediate Water*, ou des masses d'eau formées en mer Rouge et dans le golfe Persique, sur la variabilité de la ventilation en mer d'Arabie. Enfin, la sensibilité de l'OMZ de la mer d'Arabie est peut-être différente de celle du Pacifique Sud quant aux variations de ventilation. Le fait que l'océan Indien soit un bassin semi fermé au nord, et soit affecté par des modifications très importantes des conditions hydrologiques de surface (mousson), pourrait rendre cette zone plus sensible aux forçages locaux comme la productivité, qui varie à l'échelle DO [Schulz *et al.*, 1998].

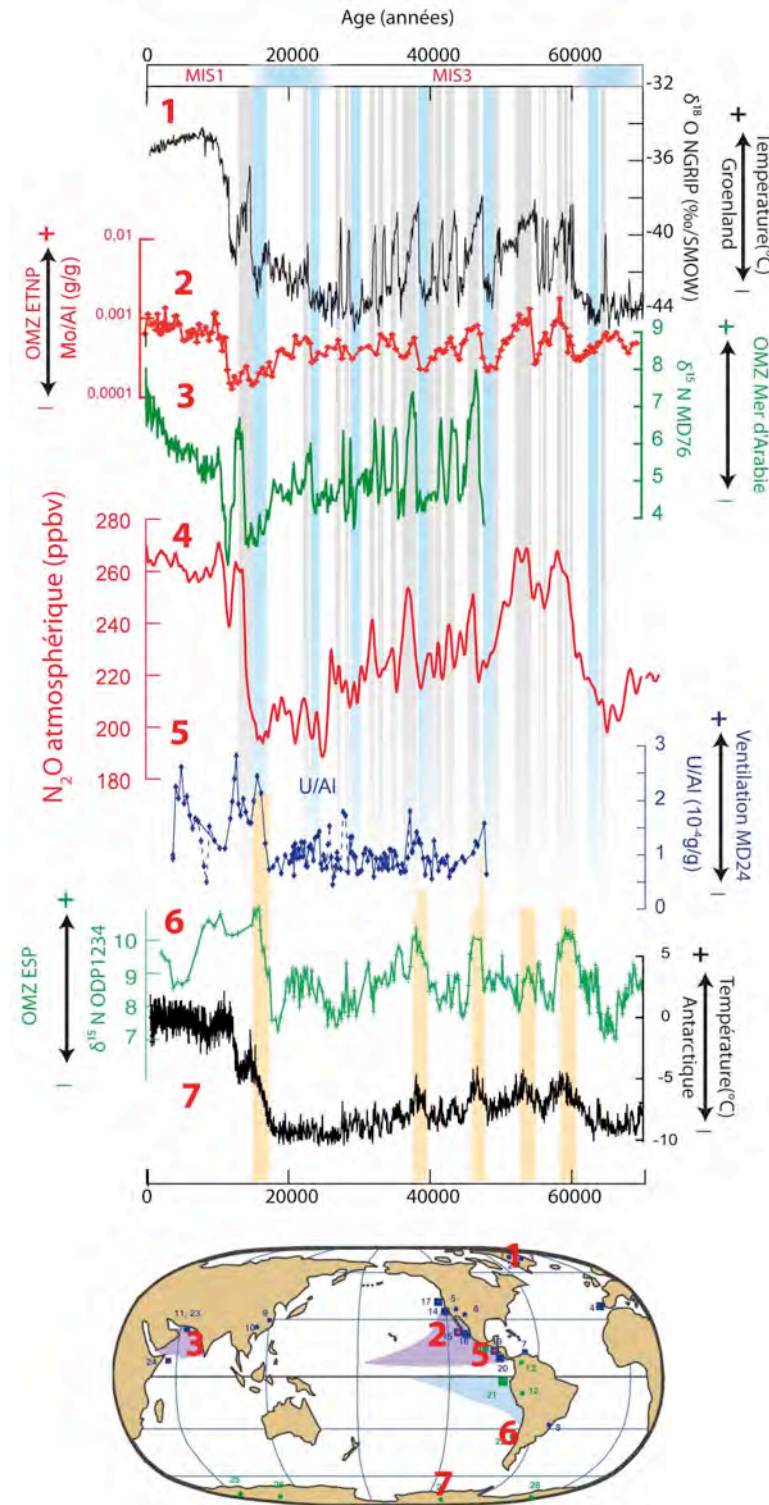


Figure V.2 : 1. $\delta^{18}\text{O}$ de la carotte NGRIP [Johnsen et al., 2001]; 2. Rapport Mo/Al dans la carotte MD08 (cette étude) ; 3. $\delta^{15}\text{N}$ de la carotte MD04-2876 [Pichevin et al., 2007]; 4. Concentrations en N_2O atmosphérique [Schilt et al., 2010] ; 5. Rapport U/Al de la carotte MD24 (cette étude) ; 6. $\delta^{15}\text{N}$ de la carotte ODP1234 [Robinson et al., 2007] ; Températures au niveau de la carotte EDC [Jouzel et al., 2007]. La position des enregistrements est indiquée sur la carte au bas de la Figure.

V.2. Variabilité de la productivité primaire dans les OMZ et circulation atmosphérique globale

Quelles que soient les causes des variations de la ventilation en mer d'Arabie, différentes études suggèrent des modifications de l'intensité de la mousson [Schulz *et al.*, 1998; Ivanochko *et al.*, 2005]. La diminution des températures au niveau du plateau tibétain durant les stades a pu affaiblir la dépression estivale, ce qui diminue l'intensité ou la durée des vents de la mousson d'été par rapport aux interstades tout en affectant la productivité (Figure V.3) [Schulte *et Muller*, 2001]. De plus, les variations de la mousson en mer d'Arabie pourraient être liées à un décalage latitudinal des vents d'ouest dominants et du *jet stream* polaire dans l'Atlantique Nord en phase avec la variabilité DO [Schulte *et Muller*, 2001]. La mousson Est Asiatique est également moins intense durant les stades [Y. J. Wang *et al.*, 2001; Y. Wang *et al.*, 2008].

La productivité augmente également durant les interstades pour l'ensemble des enregistrements entre 34°N (ODP1017) et 23°N (MD08) dans le Pacifique Est. Cette zone de forte productivité durant les interstades peut éventuellement être étendue jusqu'à 8°N (MD29) si le scénario 2 (Section III.2) est valide. Malgré des types de climat très différents, la réponse de la productivité dans les zones côtières du Pacifique Nord-Est à la variabilité millénaire enregistrée au Groenland est qualitativement similaire. Deux études portant sur la composition isotopique de spéléothèmes provenant d'Amérique du Nord suggèrent un déplacement vers le sud du jet polaire qui se situe à la limite entre la cellule de Ferrel et la cellule polaire (Figure I.2) durant les stades [Asmerom *et al.*, 2010]. Les vents d'ouest dominant au nord de la cellule de Ferrel se déplacent vers le sud, en relation avec un renforcement de la dépression des Aléoutiennes [Wagner *et al.*], ce qui est cohérent avec l'établissement d'un anticyclone continental au niveau des zones enneigées et englacées sur le plateau himalayen, et au nord de l'Amérique du Nord (Figure V.2) [Kutzbach *et Wright Jr*, 1985; Chiang *et Bitz*, 2005; Romanova *et al.*, 2006].

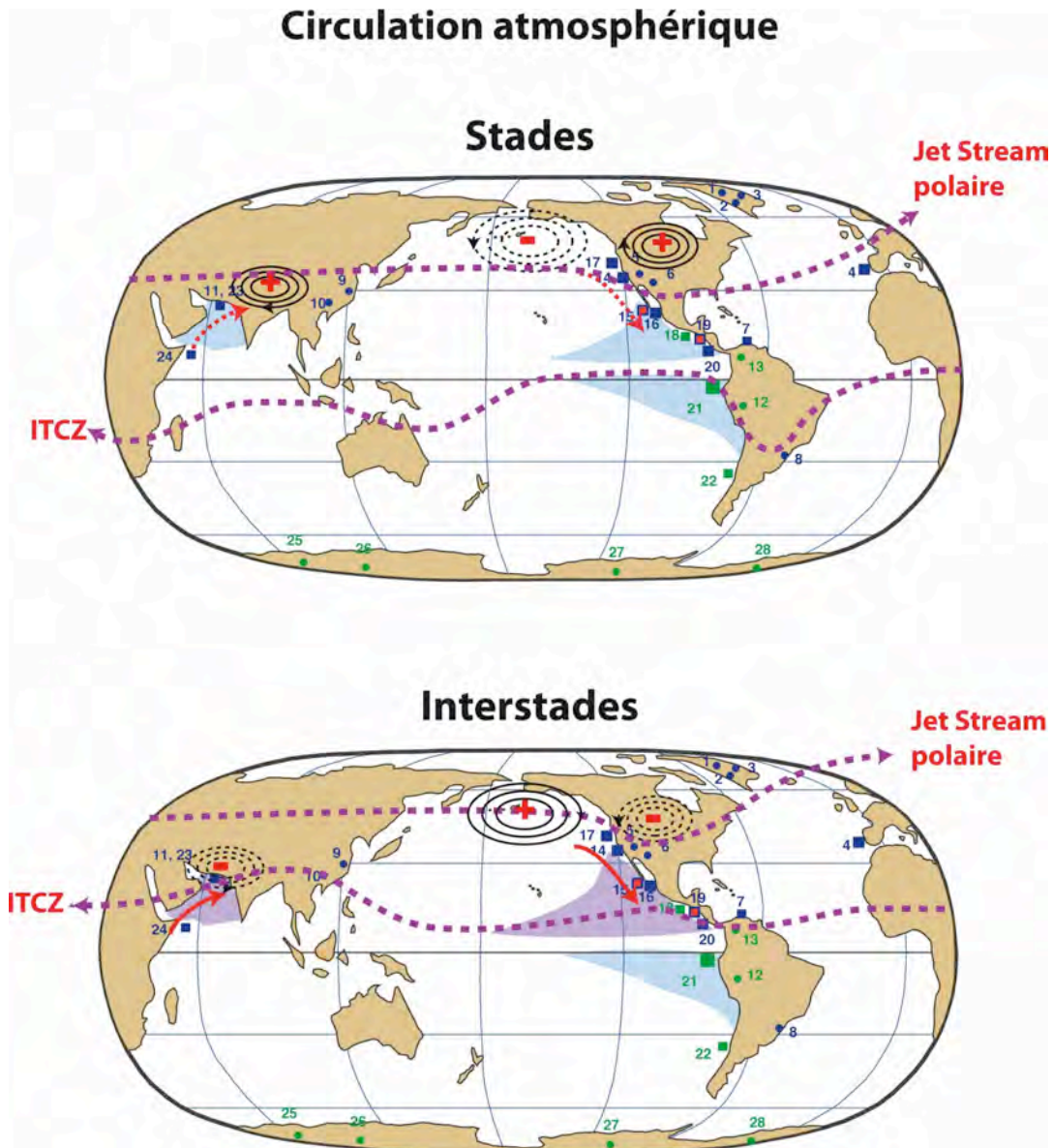


Figure V.3 : Représentation qualitative simplifiée des mécanismes qui affectent les OMZ, durant les stades et les interstades en ce qui concerne la circulation atmosphérique. Les cercles en trait plein (tiret) indiquent une augmentation (diminution) de la pression atmosphérique ; les flèches rouges pleines (tiret) indiquent des vents forts (faibles) dans les diagrammes du bas. La position relative des courants jets polaires et de l'ITCZ est indiquée.

Ce mécanisme a été évoqué pour expliquer les variations de la productivité primaire à l'échelle glaciaire/interglaciaire au niveau de la carotte NH15P [Ganeshram et Pedersen, 1998], située juste au sud de la carotte MD08, mais il est sans doute également pertinent pour expliquer les variations à l'échelle DO (Section III.1) [Li et al., 2004]. Dans le même temps, la position de l'ITCZ varie à l'échelle DO, et celle-ci est située plus au sud durant les stades [Peterson et Haug, 2006; X. Wang et al., 2006; Leduc et al., 2007; Leduc et al., 2009]. Ainsi, que se soit en mer d'Arabie, ou dans le Pacifique Nord-Est, les modifications de la

productivité primaire pourraient être liées au déplacement latitudinal des zones climatiques à l'échelle DO. L'ensemble des zones climatiques de l'Hémisphère Nord ont donc probablement été repoussées vers le sud durant les stades.

Lorsque l'on observe la figure I.3, on remarque que les variations saisonnières de la circulation atmosphérique sont similaires, par certains aspects, aux modifications qui viennent d'être décrites en ce qui concerne la variabilité de type DO. Durant l'hiver, la dépression des Aléoutiennes est renforcée par rapport à l'été, alors qu'un anticyclone est positionné sur l'Amérique du Nord et sur le plateau tibétain. En hiver, les vents de surface sont défavorables aux upwellings et à la productivité, que se soit en mer d'Arabie [Schulte *et al.*, 1999] ou au niveau de la marge Nord Est du Pacifique [Thomas *et al.*, 2001]. Cette situation est proche de celle décrite pour les stades (Figure V.3). A l'inverse, durant l'été, deux dépressions sont situées au niveau du sud de l'Amérique du Nord et du nord de la mer d'Arabie. La rotation des masses d'airs autour de ces dépressions favorise les upwellings et la productivité primaire dans ces deux zones (Figure V.3).

Il semble donc qu'un seul mécanisme puisse expliquer les variations de productivité en mer d'Arabie et le long de la côte Nord Est du Pacifique : le déplacement des zones climatiques décrites dans la Figure I.2 vers le sud durant les stades, au moins pour l'hémisphère Nord. En ce qui concerne la variabilité de la productivité dans le Pacifique Sud, les données sont insuffisantes pour se prononcer. Mais la présence d'enregistrements continentaux liés à la circulation atmosphérique, indique une variabilité de type AWE (voir Chapitre I), et suggère que la variabilité de la circulation atmosphérique a pu influencer l'OMZ du Pacifique Sud par le biais de la productivité, à l'échelle des événements AWE.

V.3. Comparaison données-modèles

Les modèles numériques peuvent fournir des informations utiles sur les mécanismes susceptibles d'influencer les OMZ. Différentes études de modélisation ont montré que la productivité comme la ventilation peuvent influencer l'intensité des OMZ [van Geen *et al.*, 2006; Schmittner *et al.*, 2007]. Les modèles couplés océan-atmosphère permettent d'appréhender les modifications de la circulation atmosphérique et océanique liées aux événements d'Heinrich (voir par exemple [Saenko *et al.*, 2004; Timmermann *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2005; Menviel *et al.*, 2008; Okumura *et al.*, 2009; Menviel *et al.*, 2011; Chikamoto *et al.*, 2012]). Cependant, la résolution de ces modèles globaux ne permet pas

toujours de reproduire des phénomènes à petite échelle, comme les upwellings côtiers, ou bien encore le système des courants équatoriaux dans le Pacifique [Schmittner *et al.*, 2007].

De plus, alors que de très nombreuses études simulant un événement d'Heinrich ont été menées par l'adjonction d'eau douce dans l'Atlantique (voir par exemple [Marchal *et al.*, 1998; Ganopolski *et Rahmstorf*, 2001; Claussen *et al.*, 2003; Stocker *et Johnsen*, 2003; De Boer *et Nof*, 2004; Saenko *et al.*, 2004; Timmermann *et al.*, 2005; Zhang *et Delworth*, 2005; Schmittner *et al.*, 2007; Menviel *et al.*, 2008; Okumura *et al.*, 2009; Menviel *et al.*, 2011; Chikamoto *et al.*, 2012; Hu *et al.*, 2012; Mariotti *et al.*, 2012]), les études visant à modéliser la variabilité DO, sont beaucoup plus rares.

Dans cette section, je vais comparer les résultats obtenus durant ma thèse avec les travaux publiés par Menviel *et al.* [2011]. Dans cette étude, les auteurs utilisent un modèle du système terrestre de complexité intermédiaire (LOVECLIM), dont l'un des modules est dédié au cycle du carbone organique en milieu marin (LOCH). Ils appliquent un forçage transitoire aux hautes latitudes, en y injectant de l'eau douce. Cette simulation a pour but de reproduire la séquence d'événements millénaires qui a eu lieu lors de la dernière déglaciation, en comprenant le LGM, le H1, le *Bolling-Allerod*, et le *Younger Dryas*. Durant le Bolling, la température en Antarctique a diminué. Cet événement, appelé *Antarctic Cold Reversal*, est similaire aux AWE de la dernière période glaciaire, et il est partie intégrante de la variabilité DO [Barker *et al.*, 2011]. Les mécanismes qui se déroulent durant le Bolling sont donc probablement similaires à ceux qui se déroulent durant les interstades.

V.3.1. Variations de la circulation océanique

Globalement, les résultats de Menviel *et al.* [2011] sont cohérents avec les différents proxis de ventilation. On observe dans les sorties du modèle, comme dans les données, une diminution de la formation de NADW dans l'Atlantique Nord (Figure V.4 A), et une augmentation de la ventilation dans le Pacifique Nord (Figure V.4 B et C), en réponse aux injections d'eau douce dans l'Atlantique Nord durant le H1 et le *Younger Dryas* (Figure V.4 D). De plus, la ventilation diminue durant la période Bolling dans le Pacifique, alors que la formation de NADW reprend dans l'Atlantique Nord. Cela est cohérent avec les résultats obtenus pour la carotte MD08 (Figure V.4B, voir aussi section III.1) et pour des carottes prélevées plus au nord (ODP 1017, et ODP893, voir chapitre 1), même si l'amplitude des variations durant la période Bolling est faible pour MD08. La redistribution de la salinité à l'échelle globale lors des événements d'Heinrich, liée au fort ralentissement de la formation

des NADW, enclenche la formation d'eaux intermédiaires dans le Pacifique Nord comme cela est indiqué par différentes études [Marchal *et al.*, 1998; Saenko *et al.*, 2004; Timmermann *et al.*, 2005; Chikamoto *et al.*, 2012].

L'extension de la zone affectée par l'augmentation de la ventilation dans le Pacifique Nord en relation avec les NPIW n'est pas clairement explicitée dans cet article. Cependant, dans une autre simulation d'un événement d'Heinrich avec le modèle LOVECLIM, Chikamoto *et al.* [2012] montrent que les NPIW ont pu atteindre la zone équatoriale, ce qui serait cohérent avec le scénario 1 du chapitre III.2 (Figure V.5). Il apparaît que l'intensité et les modalités spatiales de la réponse du Pacifique Nord aux changements de circulation dans l'Atlantique Nord varient selon les modèles (Figure V.5, [Chikamoto *et al.*, 2012]). Il n'est donc pas possible de privilégier l'un ou l'autre des scénarios évoqués dans l'article 2, à partir de ces expériences.

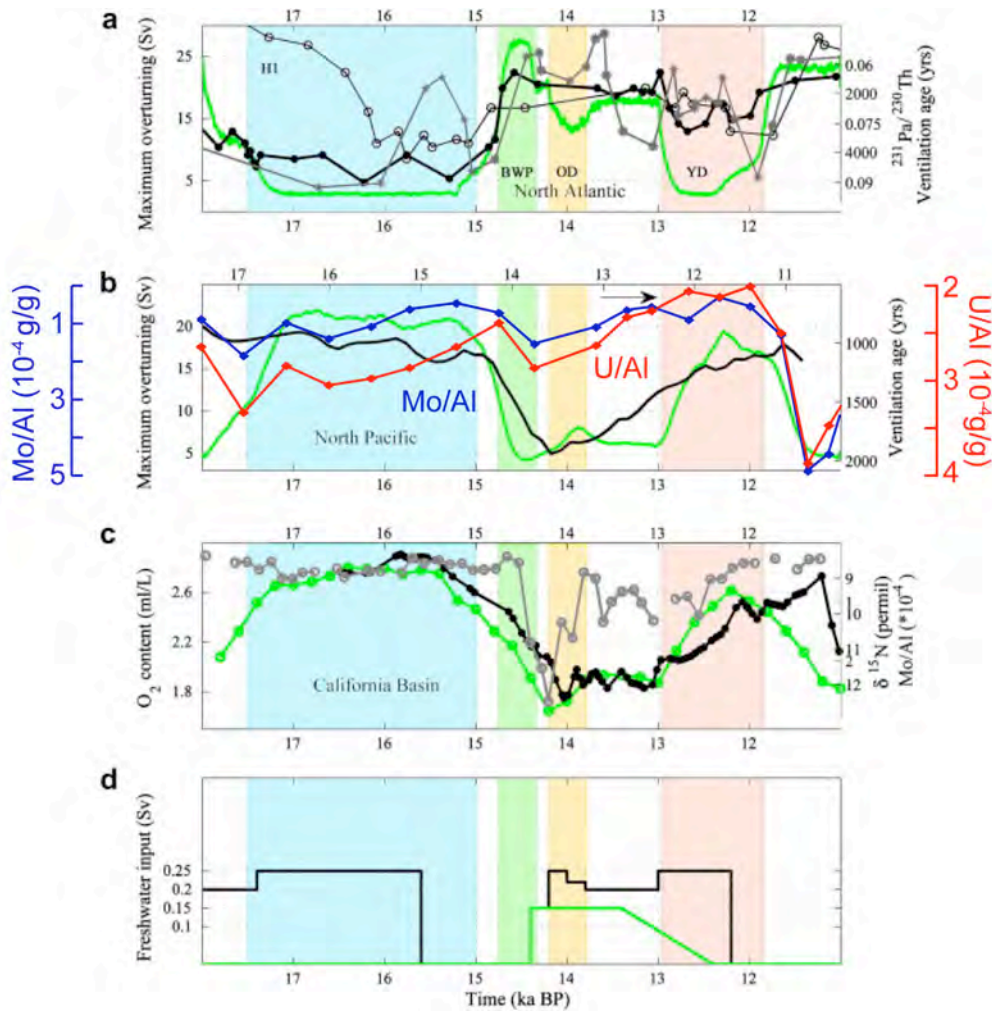


Figure V.4 : Résultats d'une simulation numérique au cours de la dernière déglaciation [Menviel et al., 2011]. A. Variations de la circulation thermohaline dans l'Atlantique Nord; B dans le Pacifique Nord (Sv) et rapport U/Al et Mo/Al dans la carotte MD08 (cette étude); C variations de la circulation océanique dans le Bassin de Santa Barbara. Les résultats de la simulation sont en vert, et sont comparés à plusieurs indicateurs de la ventilation dans ces différentes zones. Voir détails dans [Menviel et al., 2011]. Le diagramme D présente les forçages appliqués au modèle en termes de volume d'apport d'eau douce aux hautes latitudes de l'Hémisphère Nord (courbe noire) et Sud (courbe verte).

De plus, ces deux modèles indiquent un comportement opposé pour les AAIW. Alors que la ventilation diminue dans l'Atlantique Sud avec le modèle MIROC, ce qui est cohérent avec une diminution de la ventilation dans le Pacifique Sud lors de la déglaciation (Article 2 scénario 2), le modèle LOVECLIM suggère une augmentation de la ventilation dans le Pacifique Sud.

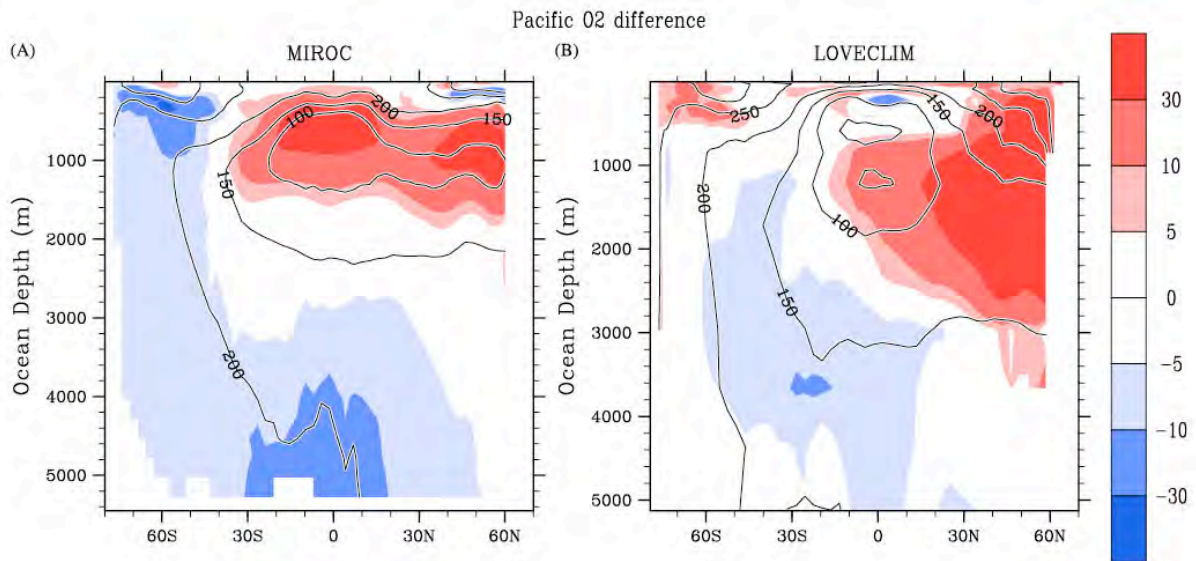


Figure V.5 : Anomalies de concentration en oxygène dans le Pacifique dans deux simulations d'événements d'Heinrich dans un contexte glaciaire, menées avec les modèles MIROC et LOVECLIM [Chikamoto et al., 2012].

Dans leurs grandes lignes, les modèles sont donc en accord avec les données en ce qui concerne la ventilation aux profondeurs intermédiaires dans l'Atlantique et le Pacifique Nord. Mais des incertitudes subsistent, notamment en ce qui concerne la ventilation dans le Pacifique Sud et autour du continent Antarctique.

V.3.2. Circulation atmosphérique et productivité

En ce qui concerne la productivité, Menviel et al. [2011] suggèrent un renforcement des vents qui forcent les upwellings côtiers, que ce soit en mer d'Arabie, comme le long de la côte Nord-Est du Pacifique durant l'événement du Bolling, comparativement à l'événement H1 (Figure V.6), et une augmentation de la production exportée, probablement à cause de l'augmentation de la productivité mais également en réponse à la diminution de la ventilation (Figure V.4) dans cette zone. Au contraire, malgré une augmentation des vents de sud ouest qui forcent les upwellings en mer d'Arabie, la productivité exportée diminue. Les raisons de cette différence entre la mer d'Arabie et le Pacifique Nord ne sont pas explicitées dans cet article, mais il serait intéressant d'étudier cette caractéristique plus en détails. Il est par exemple possible que la résolution du modèle ne permette pas de simuler les upwellings en mer d'Arabie. La représentation approximative de la ligne de côte pourrait jouer un rôle dans l'évaluation de la productivité [Giraud et Paul, 2010].

Si l'on considère que l'événement du Bolling est représentatif des conditions climatiques durant un événement DO, alors l'augmentation de la productivité primaire mise en évidence dans l'article 1, lors des interstades dans le Pacifique Nord Est, comme en mer d'Arabie, peut être expliquée par des modifications de la circulation atmosphérique.

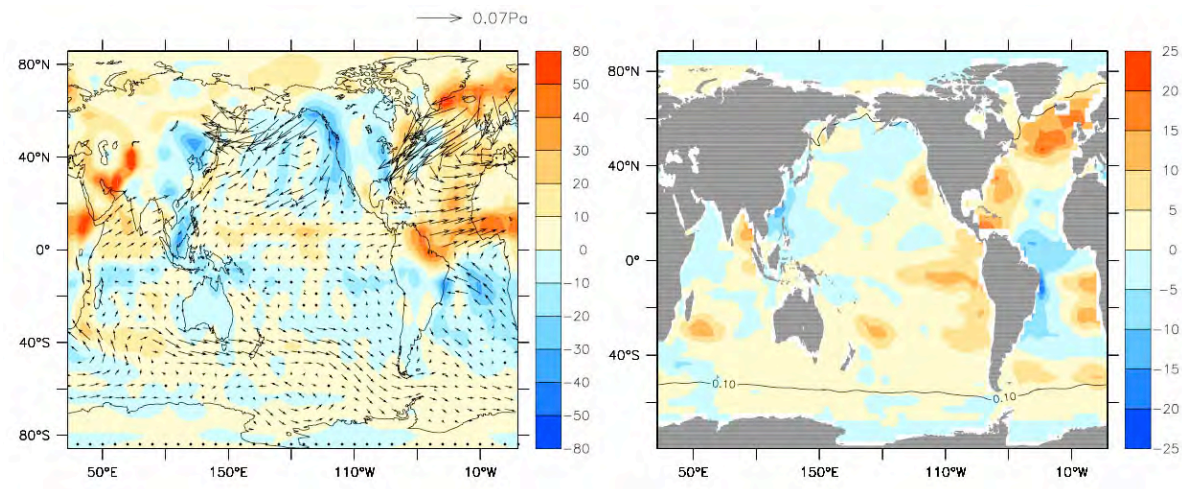


Figure V.6 : Différences entre le H1 et le LGM pour les précipitations (cm/ans) et les vents (Pa, gauche), et pour la productivité exportée (gC/cm2/ans, droite).

Pourtant, la réponse des écosystèmes aux changements de circulation atmosphérique varie d'une modélisation à l'autre. On peut, par exemple, citer l'étude de Mariotti et al. [2012], qui tentent d'évaluer l'impact des événements d'Heinrich sur la productivité océanique. Pour cela, les auteurs utilisent un modèle de circulation générale (IPSL-CL4) couplé au module biogéochimique PISCES. Suite à l'injection de l'eau douce dans

l'Atlantique Nord, la productivité exportée augmente fortement durant les événements H au niveau du Pacifique équatorial, alors que la productivité exportée diminue dans cette même zone dans l'étude de Menviel et al. [2011]. La différence entre ces deux simulations réside peut-être dans le module biogéochimique qui est beaucoup plus complet dans l'étude de Mariotti et al. [2012]. Le modèle PISCES intègre notamment le cycle du Fe, lié aux poussières, et son influence sur la productivité siliceuse. On observe dans ce modèle, un découplage entre l'export des organismes siliceux, qui diminue dans le Pacifique Est équatorial durant les événements H, alors que l'export de carbone augmente. Cela souligne la complexité des mécanismes à l'œuvre lors des événements H en ce qui concerne les processus biogéochimiques et les incertitudes qui persistent quant à la signification des proxies utilisées pour évaluer les variations de productivité.

V.4. Intensité des OMZ et concentration en N₂O atmosphérique

Le N₂O atmosphérique est issu des processus de dénitrification et de nitrification dans les sols humides et dans les océans [Sowers et al., 2003; Schilt et al., 2010]. Près de la moitié de la concentration en N₂O atmosphérique est liée à des sources océaniques ([Sowers et al., 2003; Schilt et al., 2010] et références incluses) et cette proportion n'a pas varié au moins au cours des 33 derniers milliers d'années [Sowers et al., 2003]. La concentration en N₂O atmosphérique enregistrée dans les carottes de glace révèle des variations à l'échelle D-O, avec des concentrations plus élevées durant les interstades (Figure V.1).

Les zones de dénitrification qui coïncident avec des zones d'upwellings sont susceptibles de contribuer de manière significative aux émissions globales de N₂O [Paulmier et al., 2008]. Les OMZ du Pacifique et de l'océan Indien affectées par des upwellings et par la dénitrification sont donc des sources potentielles de N₂O atmosphérique. L'augmentation de la dénitrification et de l'activité des upwellings en mer d'Arabie et dans le Pacifique Nord-Est durant les interstades a probablement joué un rôle important dans les émissions de N₂O. Cependant, le forçage radiatif associé à ces variations de concentration en N₂O atmosphérique à l'échelle DO est faible ($\approx 0,2 \text{ W/m}^2$), comparé aux variations du forçage radiatif total liées aux gaz à effet de serre ($\approx 0,6 \text{ W/m}^2$) à l'échelle DO, ou relativement aux variations du forçage radiatif à l'échelle glaciaire interglaciaire ($\approx 2,5 \text{ W/m}^2$) qui sont dominées par les variations de concentration en CO₂ [Schilt et al., 2010].

Il est intéressant de noter que les concentrations en N₂O atmosphérique commencent à augmenter avant la hausse des températures dans la carotte de glace NGRIP durant certains

interstades [Fluckiger et al., 2004; Schilt et al., 2010]. Malgré une amplitude faible en termes de forçage radiatif, on ne peut exclure un impact significatif sur le climat global. En effet, il semble que la variabilité de type DO puisse être expliquée par des modifications de la circulation océanique dans l'Atlantique Nord, liées à la combinaison de processus stochastiques et d'un forçage initial de faible amplitude [Ganopolski et Rahmstorf, 2001; Claussen et al., 2003]. Si cette légère augmentation de la concentration en N_2O avant le début des interstades est liée à l'activité des OMZ, il n'est pas exclu que les OMZ aient pu jouer un rôle significatif en contribuant au forçage initial qui enclenche les mécanismes responsables de la variabilité DO.

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives

Dans cette thèse, j'ai principalement étudié deux carottes (MD02-2508 et MD02-2524) prélevées dans les OMZ du Pacifique Nord-Est dans le cadre du programme IMAGES. Les deux sites étudiés sont situés au cœur et en limite nord de l'OMZ du Pacifique Nord-Est, ce qui nous a permis d'évaluer les variations latitudinales de cette OMZ. Sur le plan analytique, j'ai adapté une méthode de minéralisation qui donne des résultats très satisfaisant en terme de justesse et de reproductibilité (Section II.3). J'ai également pu montrer qu'il est possible de mesurer certains éléments traces à très haute résolution par scanneur XRF (Section II.5).

La détermination de la composition chimique de ces carottes, et notamment la mesure d'éléments traces sensibles aux conditions redox et aux apports de fractions biogéniques, a permis de caractériser les variations des OMZ du Pacifique Nord-Est. L'intensité de l'OMZ du Pacifique Nord-Est au niveau de sa limite nord varie en phase avec les modifications climatiques aux hautes latitudes de l'Hémisphère Nord à l'échelle millénaire au cours des 70 derniers milliers d'années (Section III.1). L'OMZ est plus intense, et/ou plus étendue, durant les interstades. Ces variations de l'intensité de l'OMZ sont probablement liées aux modifications de la productivité biologique qui augmente durant les interstades, et contribue à la consommation d'oxygène dans le Pacifique Nord-Est. Des modifications de la circulation atmosphérique sont suspectées d'être responsables de cette variabilité en affectant les upwellings côtiers qui régulent la productivité. Pour la première fois, nous avons pu séparer l'effet de la productivité exportée et celui de la ventilation océanique sur la variabilité en OMZ. Il semble donc que la ventilation augmente durant les événements H à cause de la réorganisation de la circulation océanique globale lors de la décharge massive d'eau douce dans l'Atlantique Nord. De plus, durant la fin du MIS3 et durant le MIS2, la ventilation au niveau de la carotte MD08 diminue, du fait d'un approfondissement des *North Pacific Intermediate Water* (NPIW) qui ventilent le Pacifique Nord-Est. La réorganisation de la circulation océanique dans le Pacifique Nord durant la dernière période glaciaire a pu influencer les apports en nutriment dans le Pacifique Nord (Section IV.5.5). J'ai également pu montrer que la productivité au niveau de la carotte MD08 a varié avec la variabilité rapide enregistrée dans la carotte de glace NGRIP au cours du dernier interglaciaire (Section IV.5.2). La productivité était probablement plus élevée durant les événements DO par rapport aux stades durant le MIS5.

Le comportement de l'OMZ ETNP dans sa partie centrale, au niveau de la carotte MD24, est plus complexe et reflète probablement l'influence des variations climatiques aux hautes latitudes des deux hémisphères (Section III.2). En ce qui concerne la dernière déglaciation, la composition chimique du sédiment suggère une intensification de l'OMZ par une diminution de la ventilation océanique liée à une augmentation de la productivité au niveau de l'équateur, et à une diminution de la ventilation par les AAIW formées aux hautes latitudes de l'Hémisphère Sud. La limite d'influence des NPIW qui ventilent les hautes latitudes du Pacifique Nord est située entre les deux carottes étudiées, au cours de la déglaciation. Durant la dernière période glaciaire, et du fait des incertitudes du modèle d'âge, deux scénarios peuvent être cohérents avec les résultats obtenus. Soit la productivité augmente durant les stades, et la ventilation diminue durant les interstades (scénario 1), soit la productivité augmente durant les interstades, et la ventilation diminue durant les événements chauds en Antarctique (AWE) à cause de modifications de la ventilation des AAIW (scénario 2). Le premier scénario implique une augmentation de l'influence des NPIW dans le Pacifique central, comparativement à la déglaciation.

En termes de perspectives de recherche, différentes analyses pourraient permettre de développer l'interprétation des données générées durant cette thèse.

- Les modifications de la ventilation sont susceptibles d'affecter l'âge des masses d'eau intermédiaires. Une étude qui porte sur une carotte prélevée à proximité immédiate de la carotte MD08 a mis en évidence une modification de l'âge des masses d'eau intermédiaires lors de la dernière déglaciation [Marchitto *et al.*, 2007]. Paradoxalement, il semble que l'âge des NPIW augmente lors des événements d'Heinrich 1 et du *Younger Dryas* alors que la ventilation augmente. Il serait intéressant de vérifier si cette anomalie de l'âge des masses d'eau intermédiaires est également enregistrée dans la carotte MD08, en mesurant le ^{14}C sur des foraminifères benthiques et planctoniques. Du fait des mauvaises conditions de préservation des carbonates dans cette carotte, les foraminifères y sont relativement rares. De telles mesures nécessiteront de s'appuyer sur un accélérateur qui permet d'obtenir des mesures suffisamment fiables sur des échantillons très petits. Il serait intéressant de comprendre ce paradoxe, qui pourrait être lié à l'augmentation de la concentration atmosphérique en CO_2 durant la dernière déglaciation [Marchitto *et al.*, 2007].

- Il serait également opportun de confronter les résultats obtenus dans cette thèse, avec des proxies de ventilation innovants. La composition isotopique du Mo pourrait être utilisée pour tracer la ventilation des eaux de fonds [Siebert *et al.*, 2003; Rostek *et Bard*, 2009;

Scheiderich et al., 2010]. De même, la composition isotopique de l'U pourrait être utilisée pour évaluer les modifications de l'oxygénation des sédiments [*Weyer et al.*, 2008]. Il serait utile de mener une étude préliminaire sur la faisabilité et l'intérêt de ce type de mesures, notamment en travaillant sur la carotte MD08, dont les variations de concentration en éléments majeurs, mineurs, et traces, sont désormais bien connues.

- De plus, certaines zones, comme le Pacifique Est équatorial et le Pacifique Sud Est, sont relativement peu documentées, comparativement à la marge Nord-Est du Pacifique. Il serait important de multiplier les études portant sur la ventilation des eaux intermédiaires et la productivité dans le Pacifique Central et le Pacifique Sud pour plusieurs raisons. D'une part, il conviendrait de déterminer lequel des deux scénarios évoqués dans l'article 2 s'est effectivement produit au niveau des basses latitudes du Pacifique Nord. Il serait souhaitable de travailler sur d'autres carottes provenant du Pacifique Est équatorial, afin de mieux appréhender les variations latitudinales de l'OMZ du Pacifique Nord-Est. Le faible nombre d'études portant sur l'OMZ du Pacifique Sud ne permet pas d'avoir une vision claire des processus qui s'y déroulent. En particulier, il n'existe pas à ma connaissance d'enregistrement d'éléments traces sensibles aux conditions d'oxygénation provenant du cœur de l'OMZ du Pacifique Sud, et qui couvre la dernière période glaciaire. De telles données sont nécessaires pour obtenir un transect complet de la dynamique des OMZ du Pacifique, du Nord au Sud.

- Enfin, la comparaison des résultats de cette thèse avec des études de modélisation pourrait permettre de comprendre avec précision les mécanismes qui se développent dans les zones étudiées. Il serait intéressant de collaborer avec des modélisateurs, afin d'extraire des simulations les paramètres qui nous intéressent, comme l'oxygénation et la productivité au niveau des sites étudiés. Cependant, la résolution des modèles globaux n'est pas suffisante pour reproduire fidèlement les variations des upwellings, en lien avec les modifications de la circulation atmosphérique. Nous pourrions peut-être obtenir des informations plus précises sur la dynamique des upwellings et celle de la productivité biologique en utilisant un modèle régional de circulation couplé à un modèle biogéochimique, avec des conditions aux limites forcées par des modèles globaux [*Giraud et Paul*, 2010]. Ce type d'étude est en cours en ce qui concerne la mer d'Arabie au CEREGE, et la comparaison avec une étude similaire dans le Pacifique Nord-Est pourrait permettre de mieux appréhender l'influence des mécanismes locaux sur le comportement des OMZ.

Références

Références

- Acker, J. G. et G. Leptoukh (2007), Online Analysis Enhances Use of NASA Earth Science Data, *EOS, TRANSACTIONS AMERICAN GEOPHYSICAL UNION*, 88(2), 14.
- Algeo, T. J. et J. B. Maynard (2004), Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems, *Chemical Geology*, 206(3-4), 289-318.
- Algeo, T. J. et N. Tribovillard (2009), Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation, *Chemical Geology*, 268(3-4), 211-225.
- Altabet, M. A., M. J. Higginson et D. W. Murray (2002), The effect of millennial-scale changes in Arabian Sea denitrification on atmospheric CO₂, *Nature*, 415(6868), 159-162.
- Arellano-Torres, E., L. E. Pichevin et R. S. Ganeshram (2011), High-resolution opal records from the eastern tropical Pacific provide evidence for silicic acid leakage from HNLC regions during glacial periods, *Quaternary Science Reviews*, 30(9-10), 1112-1121.
- Arz, H. W., J. Patzold et G. Wefer (1998), Correlated millennial-scale changes in surface hydrography and terrigenous sediment yield inferred from last-glacial marine deposits off northeastern Brazil, *Quaternary Research*, 50(2), 157-166.
- Asmerom, Y., V. J. Polyak et S. J. Burns (2010), Variable winter moisture in the southwestern United States linked to rapid glacial climate shifts, *Nature Geosci*, 3(2), 114-117.
- Auad, G., D. Roemmich et J. Gilson (2011), The California Current System in relation to the Northeast Pacific Ocean circulation, *Progress in Oceanography*, 91(4), 576-592.
- Bard, E. (2002), Climate Shock: Abrupt Changes over Millennial Time Scales, *Physics Today*, 55(12), 32-38.
- Barker, S., G. Knorr, R. L. Edwards, F. Parrenin, A. E. Putnam, L. C. Skinner, E. Wolff et M. Ziegler (2011), 800,000 Years of Abrupt Climate Variability, *Science*, 334(6054), 347-351.
- Beaufort, L., Y. Lancelot, P. Camberlin, O. Cayre, E. Vincent, F. Bassinot et L. Labeyrie (1997), Insolation Cycles as a Major Control of Equatorial Indian Ocean Primary Production, *Science*, 278(5342), 1451-1454.
- Beaufort, L. et Members of the scientific party (2002), MD126-IMAGES VIII Marges Ouest Nord Américaines MONA Cruise Report, *Institut Paul Emile Victor, Plouzané, France*.
- Beaufort, L., et al. (2011), Sensitivity of coccolithophores to carbonate chemistry and ocean acidification, *Nature*, 476(7358), 80-83.
- Beckhoff, B., B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell et H. Wolff (2006), *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, Springer.
- Behl, R. J. et J. P. Kennett (1996), Brief interstadial events in the Santa Barbara basin, NE Pacific, during the past 60 kyr, *Nature*, 379(6562), 243-246.

- Benson, L., S. Lund, R. Negrini, B. Linsley et M. Zic (2003), Response of North American Great Basin Lakes to Dansgaard-Oeschger oscillations, *Quaternary Science Reviews*, 22(21-22), 2239-2251.
- Berger, A. et M. F. Loutre (1991), Insolation values for the climate of the last 10 million years, *Quaternary Science Reviews*, 10(4), 297-317.
- Berger, W. H., C. B. Lange et A. Weinheimer (1997), Silica depletion of the thermocline in the eastern North Pacific during glacial conditions: Clues from Ocean Drilling Program Site 893, Santa Barbara basin, California, *Geology*, 25(7), 619-622.
- Berger, W. H. et C. B. Lange (1998), Silica depletion in the thermocline of the glacial North Pacific: corollaries and implications, *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography*, 45(8-9), 1885-1904.
- Bertrand, S., K. A. Hughen, J. Sepulveda et S. Pantoja (2012), Geochemistry of surface sediments from the fjords of Northern Chilean Patagonia (44°S): Spatial variability and implications for paleoclimate reconstructions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 76(0), 125-146.
- Bishop, J. K. B. (1988), The barite-opal-organic carbon association in oceanic particulate matter, *Nature*, 332(6162), 341-343.
- Blanchet, C. L. (2006), Variabilités climatique et océanique du dernier cycle glaciaire-interglaciaire, propriétés magnétiques et géochimiques des sédiments de la marge Nord-Ouest Américaine subtropicale, Aix-Marseille III, Aix en Provence.
- Blanchet, C. L., N. Thouveny et T. de Garidel-Thoron (2006), Evidence for multiple paleomagnetic intensity lows between 30 and 50 ka BP from a western Equatorial Pacific sedimentary sequence, *Quaternary Science Reviews*, 25(9-10), 1039-1052.
- Blanchet, C. L., N. Thouveny, L. Vidal, G. Leduc, K. Tachikawa, E. Bard et L. Beaufort (2007), Terrestrial input response to glacial/interglacial climatic variations over southern Baja California: a rock magnetic approach, *Quaternary Science Reviews*, 26(25-28), 3118-3133.
- Blunier, T. et E. J. Brook (2001), Timing of millennial-scale climate change in Antarctica and Greenland during the last glacial period, *Science*, 291(5501), 109-112.
- Boning, P., H.-J. r. Brumsack, M. E. Böttcher, B. Schnetger, C. Kriete, J. Kallmeyer et S. L. Borchers (2004), Geochemistry of Peruvian near-surface sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(21), 4429-4451.
- Boning, P., E. Bard et J. Rose (2007), Toward direct, micron-scale XRF elemental maps and quantitative profiles of wet marine sediments, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 8(5), Q05004.
- Boning, P. et E. Bard (2009), Millennial/centennial-scale thermocline ventilation changes in the Indian Ocean as reflected by aragonite preservation and geochemical variations in Arabian Sea sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(22), 6771-6788.

- Bostock, H. C., B. N. Opdyke et M. J. M. Williams (2010), Characterising the intermediate depth waters of the Pacific Ocean using $\delta^{13}\text{C}$ and other geochemical tracers, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 57(7), 847-859.
- Boyle, E. A., F. R. Sclater et J. M. Edmond (1977), The distribution of dissolved copper in the Pacific, *Earth and Planetary Science Letters*, 37(1), 38-54.
- Brassell, S. C., G. Eglinton, I. T. Marlowe, U. Pflaumann et M. Sarnthein (1986), Molecular stratigraphy: a new tool for climatic assessment., *Nature*, 320, 129-133.
- Brewer, P. G. et E. T. Peltzer (2009), Limits to Marine Life, *Science*, 324(5925), 347-348.
- Broecker, W., G. Bond, M. Klas, E. Clark et J. McManus (1992), Origin of the northern Atlantic's Heinrich events, *Climate Dynamics*, 6(3-4), 265-273.
- Broecker, W. S. et T. H. Peng (1982), *Tracers in the Sea*, 690 pp., Lamont-Doherty Geological Observatory, Columbia University.
- Brzezinski, M. A., C. J. Pride, V. M. Franck, D. M. Sigman, J. L. Sarmiento, K. Matsumoto, N. Gruber, G. H. Rau et K. H. Coale (2002), A switch from Si(OH)_4 to NO_3^- depletion in the glacial Southern Ocean, *Geophysical Research Letters*, 29(12), 1564.
- Caley, T., B. Malaizé, S. Zaragosi, L. Rossignol, J. Bourget, F. Eynaud, P. Martinez, J. Giraudeau, K. Charlier et N. Ellouz-Zimmermann (2011), New Arabian Sea records help decipher orbital timing of Indo-Asian monsoon, *Earth and Planetary Science Letters*, 308(3-4), 433-444.
- Calvert, S. E. et T. F. Pedersen (1993), Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments-Implications for the geological record, *Marine Geology*, 113(1-2), 67-88.
- Calvert, S. E. et T. F. Pedersen (1996), Sedimentary geochemistry of manganese: Implications for the environment of formation of mangiferous black shales, *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 91(1), 36-47.
- Calvert, S. E. et T. F. Pedersen (2007), Chapter Fourteen Elemental Proxies for Palaeoclimatic and Palaeoceanographic Variability in Marine Sediments: Interpretation and Application, in *Developments in Marine Geology*, edited by C. Hillaire-Marcel et A. De Vernal, pp. 567-644, Elsevier.
- Cane, M. A. (2005), The evolution of El Nino, past and future, *Earth and Planetary Science Letters*, 230(3-4), 227-240.
- Cannariato, K. G. et J. P. Kennett (1999), Climatically related millennial-scale fluctuations in strength of California margin oxygen-minimum zone during the past 60 k.y, *Geology*, 27(11), 975-978.
- Cannariato, K. G., J. P. Kennett et R. J. Behl (1999), Biotic response to late Quaternary rapid climate switches in Santa Barbara Basin: Ecological and evolutionary implications, *Geology*, 27(1), 63-66.

- Cartapanis, O., K. Tachikawa et E. Bard (2011), Northeastern Pacific oxygen minimum zone variability over the past 70 kyr: Impact of biological production and oceanic ventilation, *Paleoceanography*, 26(4), PA4208.
- Cayre, O., L. Beaufort et E. Vincent (1999), Paleoproductivity in the Equatorial Indian Ocean for the last 260,000yr: A transfer function based on planktonic foraminifera, *Quaternary Science Reviews*, 18(6), 839-857.
- Chiang, J. C. H. et C. M. Bitz (2005), Influence of high latitude ice cover on the marine Intertropical Convergence Zone, *Climate Dynamics*, 25(5), 477-496.
- Chikamoto, M. O., L. Menviel, A. Abe-Ouchi, R. Ohgaito, A. Timmermann, Y. Okazaki, N. Harada, A. Oka et A. Mouchet (2012), Variability in North Pacific intermediate and deep water ventilation during Heinrich events in two coupled climate models, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 61-64(0), 114-126.
- Claussen, M., A. Ganopolski, V. Brovkin, F. W. Gerstengarbe et P. Werner (2003), Simulated global-scale response of the climate system to Dansgaard/Oeschger and Heinrich events, *Climate Dynamics*, 21(5-6), 361-370.
- Clemens, S. C. et W. L. Prell (2003), A 350,000 year summer-monsoon multi-proxy stack from the Owen Ridge, Northern Arabian Sea, *Marine Geology*, 201(1-3), 35-51.
- Clement, A. C. et L. C. Peterson (2008), Mechanisms of abrupt climate change of the last glacial period, *Reviews of Geophysics*, 46(4), 39.
- Croudace, I. W., A. Rindby et R. G. Rothwell (2006), ITRAX: description and evaluation of a new multi-function X-ray core scanner, *New Techniques in Sediment Core Analysis. Geological Society, London, Special Publications*, 267, 51-63.
- Curry, W. B. et D. W. Oppo (2005), Glacial water mass geometry and the distribution of delta C-13 of Sigma CO2 in the western Atlantic Ocean, *Paleoceanography*, 20(1).
- Daniel, J., A. Brahic, M. Hoffert, A. Schaaf et M. Tardy (2000), Troisième partie: La terre et ses climats, dynamique des enveloppes fluides, in *SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS*, edited by J. Daniel, VUIBERT.
- Dansgaard, W., et al. (1993), Evidence for general instability of past climate from 250-kyr ice-core record, *Nature*, 364(6434), 218-220.
- De Boer, A. M. et D. Nof (2004), The Bering Strait's grip on the northern hemisphere climate, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 51(10), 1347-1366.
- Dean, W. E., J. V. Gardner et D. Z. Piper (1997), Inorganic geochemical indicators of glacial-interglacial changes in productivity and anoxia on the California continental margin, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(21), 4507-4518.
- Dean, W. E., Y. Zheng, J. D. Ortiz et A. van Geen (2006), Sediment Cd and Mo accumulation in the oxygen-minimum zone off western Baja California linked to global climate over the past 52 kyr, *Paleoceanography*, 21(4).

- Dean, W. E. (2007), Sediment geochemical records of productivity and oxygen depletion along the margin of western North America during the past 60,000 years: teleconnections with Greenland Ice and the Cariaco Basin, *Quaternary Science Reviews*, 26(1-2), 98-114.
- Denniston, R. F., Y. Asmerom, V. Polyak, J. A. Dorale, S. J. Carpenter, C. Trodick, B. Hoyer et L. A. Gonzalez (2007), Synchronous millennial-scale climatic changes in the Great Basin and the North Atlantic during the last interglacial, *Geology*, 35(7), 619-622.
- Dittert, N. et R. Henrich (2000), Carbonate dissolution in the South Atlantic Ocean: evidence from ultrastructure breakdown in *Globigerina bulloides*, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 47(4), 603-620.
- Dubois, N., M. Kienast, S. Kienast, S. E. Calvert, R. Francois et R. F. Anderson (2010), Sedimentary opal records in the eastern equatorial Pacific: It is not all about leakage, *Global Biogeochemical Cycles*, 24.
- Dubois, N. et M. Kienast (2011), Spatial reorganization in the equatorial divergence in the Eastern Tropical Pacific during the last 150 kyr, *Geophysical Research Letters*, 38, 16606-16606.
- Dubois, N., M. Kienast, M. Kienast, C. Normandeau, S. E. Calvert, T. D. Herbert et A. C. Mix (2011), Millennial-scale variations in hydrography and biogeochemistry in the Eastern Equatorial Pacific over the last 100 kyr, *Quaternary Science Reviews*, 30(1-2), 210-223.
- Duplessy, J. C., E. Bard, L. Labeyrie, J. Duprat et J. Moyes (1993), Oxygen-isotope records and salinity changes in the northeastern Atlantic ocean during the last 18,000 years *Paleoceanography*, 8(3), 341-350.
- Durazo, R. et T. R. Baumgartner (2002), Evolution of oceanographic conditions off Baja California: 1997-1999, *Progress in Oceanography*, 54(1-4), 7-31.
- Durazo, R. (2009), Climate and upper ocean variability off Baja California, Mexico: 1997-2008, *Progress in Oceanography*, 83(1-14), 361-368.
- Dykoski, C. A., R. L. Edwards, H. Cheng, D. Yuan, Y. Cai, M. Zhang, Y. Lin, J. Qing, Z. An et J. Revenaugh (2005), A high-resolution, absolute-dated Holocene and deglacial Asian monsoon record from Dongge Cave, China, *Earth and Planetary Science Letters*, 233(1-2), 71-86.
- Eynaud, F., J. L. Turon, M. F. Sanchez-Goni et S. Gendreau (2000), Dinoflagellate cyst evidence of Heinrich-like events off Portugal during the Marine Isotopic Stage 5, *Marine Micropaleontology*, 40(1-2), 9-21.
- Fasullo, J. T. et K. E. Trenberth (2008), The Annual Cycle of the Energy Budget. Part I: Global Mean and Land-Ocean Exchanges, *Journal of Climate*, 21(10), 2297-2312.
- Feely, R. A., et al. (2002), In situ calcium carbonate dissolution in the Pacific Ocean, *Global Biogeochemical Cycles*, 16(4), 1144.
- Fiedler, P. C. (2002), The annual cycle and biological effects of the Costa Rica Dome, *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers*, 49(2), 321-338.

- Fluckiger, J., T. Blunier, B. Stauffer, J. Chappellaz, R. Spahni, K. Kawamura, J. Schwander, T. F. Stocker et D. Dahl-Jensen (2004), N₂O and CH₄ variations during the last glacial epoch: Insight into global processes, *Global Biogeochemical Cycles*, 18(1), GB1020.
- Froelich, P. N., G. P. Klinkhammer, M. L. Bender, N. A. Luedtke, G. R. Heath, D. Cullen, P. Dauphin, D. Hammond, B. Hartman et V. Maynard (1979), Early oxidation of organic-matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic-Suboxic diagenesis *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(7), 1075-1090.
- Galbraith, E. D., M. Kienast, T. F. Pedersen et S. E. Calvert (2004), Glacial-interglacial modulation of the marine nitrogen cycle by high-latitude O₂ supply to the global thermocline, *Paleoceanography*, 19(4).
- Ganeshram, R. S. et T. F. Pedersen (1998), Glacial-interglacial variability in upwelling and bioproductivity off NW Mexico: Implications for quaternary paleoclimate, *Paleoceanography*, 13(6), 634-645.
- Ganeshram, R. S., T. F. Pedersen, S. E. Calvert, G. W. McNeill et M. R. Fontugne (2000), Glacial-interglacial variability in denitrification in the world's oceans: Causes and consequences, *Paleoceanography*, 15(4), 361-376.
- Ganopolski, A. et S. Rahmstorf (2001), Rapid changes of glacial climate simulated in a coupled climate model, *Nature*, 409(6817), 153-158.
- Gay, P. S. et T. K. Chereskin (2009), Mean structure and seasonal variability of the poleward undercurrent off southern California, *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 114, 17.
- Gebhardt, H., M. Sarnthein, P. M. Grootes, T. Kiefer, H. Kuehn, F. Schmieder et U. Rohl (2008), Paleonutrient and productivity records from the subarctic North Pacific for Pleistocene glacial terminations I to V, *Paleoceanography*, 23(4), PA4212.
- Giraud, X. et A. Paul (2010), Interpretation of the paleo-primary production record in the NW African coastal upwelling system as potentially biased by sea level change, *Paleoceanography*, 25.
- Gorbarenko, S. A., N. Harada, M. I. Malakhov, T. A. Velivetskaya, Y. P. Vasilenko, A. A. Bosin, A. N. Derkachev, E. L. Goldberg et A. V. Ignatiev (2012), Responses of the Okhotsk Sea environment and sedimentology to global climate changes at the orbital and millennial scale during the last 350 kyr, *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography*, 61-64, 73-84.
- Groot, M. H. M., et al. (2011), Ultra-high resolution pollen record from the northern Andes reveals rapid shifts in montane climates within the last two glacial cycles, *Climate of the Past*, 7(1), 299-316.
- Grootes, P. M. et M. Stuiver (1999), GISP2 Oxygen Isotope Data.
- Grousset, F., C. Latouche et N. Maillet (1983), Clay-minerals as indicators of wind and current contribution to post-glacial sedimentation on the Azores iceland ridge, *Clay Minerals*, 18(1), 65-75.

- Guidi, L., G. Gorsky, H. Claustre, M. Picheral et L. Stemann (2008), Contrasting distribution of aggregates >100µm in the upper kilometre of the South-Eastern Pacific, *Biogeosciences Discuss.*, 5(1), 871-901.
- Guyard, H., E. Chapron, G. St-Onge, F. S. Anselmetti, F. Arnaud, O. Magand, P. Francus et M.-A. Melieres (2007), High-altitude varve records of abrupt environmental changes and mining activity over the last 4000 years in the Western French Alps (Lake Bramant, Grandes Rousses Massif), *Quaternary Science Reviews*, 26(19-21), 2644-2660.
- Harada, N., N. Ahagon, T. Sakamoto, M. Uchida, M. Ikehara et Y. Shibata (2006), Rapid fluctuation of alkenone temperature in the southwestern Okhotsk Sea during the past 120 ky, *Global and Planetary Change*, 53(1-2), 29-46.
- Heinrich, H. (1988), Origin and consequences of cyclic ice rafting in the Northeast Atlantic Ocean during the past 130,000 years, *Quaternary Research*, 29(2), 142-152.
- Hendy, I. L. et J. P. Kennett (2000), Dansgaard-Oeschger cycles and the California Current System: Planktonic foraminiferal response to rapid climate change in Santa Barbara Basin, Ocean Drilling Program hole 893A, *Paleoceanography*, 15(1), 30-42.
- Hendy, I. L., J. P. Kennett, E. B. Roark et B. L. Ingram (2002), Apparent synchronicity of submillennial scale climate events between Greenland and Santa Barbara Basin, California from 30-10 ka, *Quaternary Science Reviews*, 21(10), 1167-1184.
- Hendy, I. L. et J. P. Kennett (2003), Tropical forcing of North Pacific intermediate water distribution during Late Quaternary rapid climate change?, *Quaternary Science Reviews*, 22(5-7), 673-689.
- Hendy, I. L., T. F. Pedersen, J. P. Kennett et R. Tada (2004), Intermittent existence of a southern Californian upwelling cell during submillennial climate change of the last 60 kyr, *Paleoceanography*, 19(3).
- Hendy, I. L. et T. F. Pedersen (2005), Is pore water oxygen content decoupled from productivity on the California Margin? Trace element results from Ocean Drilling Program Hole 1017E, San Lucia slope, California, *Paleoceanography*, 20(4).
- Hendy, I. L. et T. F. Pedersen (2006), Oxygen minimum zone expansion in the eastern tropical North Pacific during deglaciation, *Geophysical Research Letters*, 33(20), 5 pp.
- Hendy, I. L. (2010), Diagenetic behavior of barite in a coastal upwelling setting, *Paleoceanography*, 25.
- Herguera, J. C., T. Herbert, M. Kashgarian et C. Charles (2010), Intermediate and deep water mass distribution in the Pacific during the Last Glacial Maximum inferred from oxygen and carbon stable isotopes, *Quaternary Science Reviews*, *In Press, Corrected Proof*.
- Heusser, L. E. (2000), Rapid oscillations in western North America vegetation and climate during oxygen isotope stage 5 inferred from pollen data from Santa Barbara Basin (Hole 893A), *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 161(3-4), 407-421.
- Hickey, B. M. (1998), Coastal oceanography of western north america from the tip of baja california to vancouver island, *The Sea, Volume 11*, 345-393.

- Hu, A., G. A. Meehl, B. L. Otto-Bliesner, C. Waelbroeck, W. Han, M.-F. Loutre, K. Lambeck, J. X. Mitrovica et N. Rosenbloom (2010), Influence of Bering Strait flow and North Atlantic circulation on glacial sea-level changes, *Nature Geosci*, 3(2), 118-121.
- Hu, A., G. A. Meehl, W. Han, A. Abe-Ouchi, C. Morrill, Y. Okazaki et M. O. Chikamoto (2012), The Pacific-Atlantic seesaw and the Bering Strait, *Geophysical Research Letters*, 39(3), L03702.
- Ivanochko, T. S. et T. F. Pedersen (2004), Determining the influences of Late Quaternary ventilation and productivity variations on Santa Barbara Basin sedimentary oxygenation: a multi-proxy approach, *Quaternary Science Reviews*, 23(3-4), 467-480.
- Ivanochko, T. S., R. S. Ganeshram, G.-J. A. Brummer, G. Ganssen, S. J. A. Jung, S. G. Moreton et D. Kroon (2005), Variations in tropical convection as an amplifier of global climate change at the millennial scale, *Earth and Planetary Science Letters*, 235(1-2), 302-314.
- Jaccard, S. L. et E. D. Galbraith (2011), Large climate-driven changes of oceanic oxygen concentrations during the last deglaciation, *Nature Geosci*, advance online publication.
- Johnsen, S. J., D. Dahl-Jensen, N. Gundestrup, J. P. Steffensen, H. B. Clausen, H. Miller, V. Masson-Delmotte, A. E. Sveinbjörnsdóttir et J. White (2001), Oxygen isotope and palaeotemperature records from six Greenland ice-core stations: Camp Century, Dye-3, GRIP, GISP2, Renland and NorthGRIP, *Journal of Quaternary Science*, 16(4), 299-307.
- Jouzel, J., et al. (2007), Orbital and millennial Antarctic climate variability over the past 800,000 years, *Science*, 317(5839), 793-796.
- Joyce, T. M., B. A. Warren et L. D. Talley (1986), The geothermal heating of the abyssal subarctic Pacific Ocean, *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 33(8), 1003-1015.
- Jung, S. J. A., D. Kroon, G. Ganssen, F. Peeters et R. Ganeshram (2009), Enhanced Arabian Sea intermediate water flow during glacial North Atlantic cold phases, *Earth and Planetary Science Letters*, 280(1-4), 220-228.
- Kanner, L. C., S. J. Burns, H. Cheng et R. L. Edwards (2012), High-Latitude Forcing of the South American Summer Monsoon During the Last Glacial, *Science*, 335(6068), 570-573.
- Keigwin, L. D. et S. J. Lehman (1994), Deep Circulation Change Linked to Heinrich Event 1 and Younger Dryas in a Middepth North Atlantic Core, *Paleoceanography*, 9(2), 185-194.
- Keigwin, L. D. (1998), Glacial-age hydrography of the far northwest Pacific Ocean, *Paleoceanography*, 13(4), 323-339.
- Kemp, A. E. S., J. G. Baldauf et R. B. Pearce (1996), Origins and palaeoceanographic significance of laminated diatom ooze from the Eastern Equatorial Pacific Ocean, *Geological Society, London, Special Publications*, 116(1), 243-252.
- Kienast, S. S., S. E. Calvert et T. F. Pedersen (2002), Nitrogen isotope and productivity variations along the northeast Pacific margin over the last 120 kyr: Surface and subsurface paleoceanography, *Paleoceanography*, 17(4).

- Kienast, S. S., M. Kienast, S. Jaccard, S. E. Calvert et R. Francois (2006), Testing the silica leakage hypothesis with sedimentary opal records from the eastern equatorial Pacific over the last 150 kyrs, *Geophysical Research Letters*, 33(15).
- Kienast, S. S., M. Kienast, A. C. Mix, S. E. Calvert et R. Francois (2007), Thorium-230 normalized particle flux and sediment focusing in the Panama Basin region during the last 30,000 years, *Paleoceanography*, 22(2).
- Klinkhammer, G. P. et M. R. Palmer (1991), Uranium in the oceans: Where it goes and why, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(7), 1799-1806.
- Kutzbach, J. E. et H. E. Wright Jr (1985), Simulation of the climate of 18,000 years BP: Results for the North American/North Atlantic/European sector and comparison with the geologic record of North America, *Quaternary Science Reviews*, 4(3), 147-187.
- Ladah, L. B. (2003), The shoaling of nutrient-enriched subsurface waters as a mechanism to sustain primary productivity off Central Baja California during El Nino winters, *Journal of Marine Systems*, 42(3-4), 145-152.
- Leduc, G., L. Vidal, K. Tachikawa, F. Rostek, C. Sonzogni, L. Beaufort et E. Bard (2007), Moisture transport across Central America as a positive feedback on abrupt climatic changes, *Nature*, 445(7130), 908-911.
- Leduc, G., L. Vidal, O. Cartapanis et E. Bard (2009a), Modes of eastern equatorial Pacific thermocline variability: Implications for ENSO dynamics over the last glacial period, *Paleoceanography*, 24(3), PA3202.
- Leduc, G., L. Vidal, K. Tachikawa et E. Bard (2009b), ITCZ rather than ENSO signature for abrupt climate changes across the tropical Pacific?, *Quaternary Research*, 72(1), 123-131.
- Leduc, G., L. Vidal, K. Tachikawa et E. Bard (2010), Changes in Eastern Pacific ocean ventilation at intermediate depth over the last 150 kyr BP, *Earth and Planetary Science Letters*, Volume 298(1-2), 217-228.
- Li, H.-C., J. L. Bischoff, T.-L. Ku et Z.-Y. Zhu (2004), Climate and hydrology of the Last Interglaciation (MIS 5) in Owens Basin, California: isotopic and geochemical evidence from core OL-92, *Quaternary Science Reviews*, 23(1, 2), 49-63.
- Lisiecki, L. E. et M. E. Raymo (2005), A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic delta O-18 records (vol 20, art no PA1003, 2005), *Paleoceanography*, 20(2).
- Marchal, O., T. F. Stocker et F. Joos (1998), Impact of oceanic reorganizations on the ocean carbon cycle and atmospheric carbon dioxide content, *Paleoceanography*, 13(3), 225-244.
- Marchitto, T. M., S. J. Lehman, J. D. Ortiz, J. Fluckiger et A. van Geen (2007), Marine radiocarbon evidence for the mechanism of deglacial atmospheric CO₂ rise, *Science*, 316(5830), 1456-1459.
- Mariotti, V., L. Bopp, A. Tagliabue, M. Kageyama et D. Swingedouw (2012), Marine productivity response to Heinrich events: a model-data comparison, *Climate of the Past Discussion*, 8(1), 557-594.

- Martinez, P. et R. S. Robinson (2010), Increase in water column denitrification during the last deglaciation: the influence of oxygen demand in the eastern equatorial Pacific, *Biogeosciences*, 7(1), 1-9.
- Mashiotto, T. A., D. W. Lea et H. J. Spero (1999), Glacial-interglacial changes in Subantarctic sea surface temperature and $\delta^{18}\text{O}$ -water using foraminiferal Mg, *Earth and Planetary Science Letters*, 170(4), 417-432.
- Matsumoto, K., T. Oba, J. Lynch-Stieglitz et H. Yamamoto (2002a), Interior hydrography and circulation of the glacial Pacific Ocean, *Quaternary Science Reviews*, 21(14-15), 1693-1704.
- Matsumoto, K., J. L. Sarmiento et M. A. Brzezinski (2002b), Silicic acid leakage from the Southern Ocean: A possible explanation for glacial atmospheric pCO_2 , *Global Biogeochemical Cycles*, 16(3).
- Matsumoto, K. et J. L. Sarmiento (2008), A corollary to the silicic acid leakage hypothesis, *Paleoceanography*, 23(2), PA2203.
- Mayer, L. M., L. L. Schick, M. A. Allison, K. C. Ruttenberg et S. J. Bentley (2007), Marine vs. terrigenous organic matter in Louisiana coastal sediments: The uses of bromine:organic carbon ratios, *Marine Chemistry*, 107(2), 244-254.
- McCartney, M. S. (1977), Water mass renewal in sub-Antarctic zone, *Antarctic Journal of the United States*, 12(4), 54-56.
- McLennan, S. M. (2001), Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2(4).
- McManus, J. F., G. C. Bond, W. S. Broecker, S. Johnsen, L. Labeyrie et S. Higgins (1994), High-resolution climate records from the North Atlantic during the last interglacial, *Nature*, 371(6495), 326-329.
- McManus, J. F., R. Francois, J. M. Gherardi, L. D. Keigwin et S. Brown-Leger (2004), Collapse and rapid resumption of Atlantic meridional circulation linked to deglacial climate changes, *Nature*, 428, 834-837.
- Mekik, F., P. Loubere et M. Richaud (2007), Rain ratio variation in the Tropical Ocean: Tests with surface sediments in the eastern equatorial Pacific, *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography*, 54(5-7), 706-721.
- Menviel, L., A. Timmermann, A. Mouchet et O. Timm (2008), Meridional reorganizations of marine and terrestrial productivity during Heinrich events, *Paleoceanography*, 23(1).
- Menviel, L., A. Timmermann, O. E. Timm et A. Mouchet (2011), Deconstructing the Last Glacial termination: the role of millennial and orbital-scale forcings, *Quaternary Science Reviews*, 30(9-10), 1155-1172.
- Mikolajewicz, U., T. J. Crowley, A. Schiller et R. Voss (1997), Modelling teleconnections between the North Atlantic and North Pacific during the Younger Dryas, *Nature*, 387(6631), 384-387.

- Mohtadi, M., P. Rossel, C. B. Lange, S. Pantoja, P. B[^]ning, D. J. Repeta, M. Grunwald, F. Lamy, D. Hebbeln et H.-J. r. Brumsack (2008), Deglacial pattern of circulation and marine productivity in the upwelling region off central-south Chile, *Earth and Planetary Science Letters*, 272(1-2), 221-230.
- Moore, J. K., S. C. Doney et K. Lindsay (2004), Upper ocean ecosystem dynamics and iron cycling in a global three-dimensional model, *Global Biogeochemical Cycles*, 18(4), GB4028.
- Muratli, J. M., Z. Chase, A. C. Mix et J. McManus (2010), Increased glacial-age ventilation of the Chilean margin by Antarctic Intermediate Water, *Nature Geoscience*, 3(1), 23-26.
- Murdmaa, I. O., G. H. Kazarina, L. Beaufort, E. V. Ivanova, E. M. Emelyanov, V. A. Kravtsov, G. N. Alekhina et V. E. Vasileva (2010), Upper Quaternary Laminated Sapropelic Sediments from the Continental Slope of Baja California, *Lithology and Mineral Resources*, Vol. 45,(No. 2,), 154–171.
- Nameroff, T. J., L. S. Balistrieri et J. W. Murray (2002), Suboxic trace metal geochemistry in the eastern tropical North Pacific, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(7), 1139-1158.
- Nameroff, T. J., S. E. Calvert et J. W. Murray (2004), Glacial-interglacial variability in the eastern tropical North Pacific oxygen minimum zone recorded by redox-sensitive trace metals, *Paleoceanography*, 19(1).
- Narita, H., M. Sato, S. Tsunogai, M. Murayama, M. Ikehara, T. Nakatsuka, M. Wakatsuchi, N. Harada et Y. Ujii^Ê (2002), Biogenic opal indicating less productive northwestern North Pacific during the glacial ages, *Geophysical Research Letters*, 29(15), 1732.
- Nederbragt, A. J., J. W. Thurow et P. R. Bown (2008), Paleoproductivity, ventilation, and organic carbon burial in the Santa Barbara Basin (ODP Site 893, off California) since the last glacial, *Paleoceanography*, 23(1), 15.
- Okazaki, Y., A. Timmermann, L. Menviel, N. Harada, A. Abe-Ouchi, M. O. Chikamoto, A. Mouchet et H. Asahi (2010), Deepwater Formation in the North Pacific During the Last Glacial Termination, *Science*, 329(5988), 200-204.
- Okumura, Y. M., C. Deser, A. Hu, A. Timmermann et S. P. Xie (2009), North Pacific Climate Response to Freshwater Forcing in the Subarctic North Atlantic: Oceanic and Atmospheric Pathways, *Journal of Climate*, 22(6), 1424-1445.
- Oppo, D. W., J. F. McManus et J. L. Cullen (2006), Evolution and demise of the Last Interglacial warmth in the subpolar North Atlantic, *Quaternary Science Reviews*, 25(23-24), 3268-3277.
- Ortiz, J. D., S. B. O'Connell, J. DelViscio, W. Dean, J. D. Carriquiry, T. Marchitto, Y. Zheng et A. van Geen (2004), Enhanced marine productivity off western North America during warm climate intervals of the past 52 ky, *Geology*, 32(6), 521-524.
- Pahnke, K. et R. Zahn (2005), Southern hemisphere water mass conversion linked with North Atlantic climate variability, *Science*, 307(5716), 1741-1746.
- Paillard, D., L. Labeyrie et P. Yiou (1996), Macintosh program performs time-series analysis, *Eos Trans. AGU*, 77(39), 379.

- Pailler, D. et E. Bard (2002a), High frequency palaeoceanographic changes during the past 140 000 yr recorded by the organic matter in sediments of the Iberian Margin, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 181(4), 431-452.
- Pailler, D. et E. Bard (2002b), High frequency palaeoceanographic changes during the past 140 000 yr recorded by the organic matter in sediments of the Iberian Margin, *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 181(4), 431-452.
- Pailler, D., E. Bard, F. Rostek, Y. Zheng, R. Mortlock et A. van Geen (2002), Burial of redox-sensitive metals and organic matter in the equatorial Indian Ocean linked to precession, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(5), 849-865.
- Patino, L. C., M. J. Carr et M. D. Feigenson (2000), Local and regional variations in Central American arc lavas controlled by variations in subducted sediment input, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 138(3), 265-283.
- Paulmier, A., D. Ruiz-Pino et V. Garçon (2008), The oxygen minimum zone (OMZ) off Chile as intense source of CO₂ and N₂O, *Continental Shelf Research*, 28(20), 2746-2756.
- Paulmier, A. et D. Ruiz-Pino (2009), Oxygen minimum zones (OMZs) in the modern ocean, *Progress in Oceanography*, 80(3-4), 113-128.
- Paulmier, A., D. Ruiz-Pino et V. Garçon (2011), CO₂ maximum in the oxygen minimum zone (OMZ), *Biogeosciences Discuss.*, 7(4).
- Pennington, J. T., K. L. Mahoney, V. S. Kuwahara, D. D. Kolber, R. Calienes et F. P. Chavez (2006), Primary production in the eastern tropical Pacific: A review, *Progress in Oceanography*, 69(2-4), 285-317.
- Pérez-Brunius, P., M. López et J. Pineda (2006), Hydrographic conditions near the coast of northwestern Baja California: 1997-2004, *Continental Shelf Research*, 26(8), 885-901.
- Peterson, L. C. et G. H. Haug (2006), Variability in the mean latitude of the Atlantic Intertropical Convergence Zone as recorded by riverine input of sediments to the Cariaco Basin (Venezuela), *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 234(1), 97-113.
- Petit, J. R., et al. (1999), Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica, *Nature*, 399(6735), 429-436.
- Pichevin, R. Ganeshram, S. Francavilla, E. Arellano-Torres, T. Pedersen et L. Beaufort (2010), Interhemispheric leakage of isotopically heavy nitrate in the eastern tropical Pacific during the last glacial period, *Paleoceanography*, 25(1), 1204.
- Pichevin, L., E. Bard, P. Martinez et I. Billy (2007), Evidence of ventilation changes in the Arabian Sea during the late Quaternary: Implication for denitrification and nitrous oxide emission, *Global Biogeochemical Cycles*, 21.
- Pichevin, L., B. Reynolds, R. Ganeshram, I. Cacho, L. Pena, K. Keefe et R. Ellam (2009), Enhanced carbon pump inferred from relaxation of nutrient limitation in the glacial ocean, *Nature*, 459(7250), 1114-1117.

- Pierce, S. D., R. L. Smith, P. M. Kosro, J. A. Barth et C. D. Wilson (2000), Continuity of the poleward undercurrent along the eastern boundary of the mid-latitude north Pacific, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 47(5-6), 811-829.
- Rasmussen, S. O., et al. (2006), A new Greenland ice core chronology for the last glacial termination, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 111(D6).
- Robinson, R. S., A. Mix et P. Martinez (2007), Southern Ocean control on the extent of denitrification in the southeast Pacific over the last 70 ka, *Quaternary Science Reviews*, 26(1-2), 201-212.
- Romanova, V., G. Lohmann, K. Grosfeld et M. Butzin (2006), The relative role of oceanic heat transport and orography on glacial climate, *Quaternary Science Reviews*, 25(7-8), 832-845.
- Romero, O. E., G. Leduc, L. Vidal et G. Fischer (2011), Millennial variability and long-term changes of the diatom production in the eastern equatorial Pacific during the last glacial cycle, *Paleoceanography*, 26.
- Rostek, F. et E. Bard (2009), Molybdenum isotopes record past instabilities of the Arabian Sea oxygen minimum zone (OMZ), *Goldschmidt Conference Abstracts 2009*.
- Saenko, O. A., A. Schmittner et A. J. Weaver (2004), The Atlantic-Pacific seesaw, *Journal of Climate*, 17(11), 2033-2038.
- Sarmiento, J. L., N. Gruber, M. A. Brzezinski et J. P. Dunne (2004), High-latitude controls of thermocline nutrients and low latitude biological productivity *Nature*, 479(7374), 56-60.
- Scheiderich, K., A. L. Zerkle, G. R. Helz, J. Farquhar et R. J. Walker (2010), Molybdenum isotope, multiple sulfur isotope, and redox-sensitive element behavior in early Pleistocene Mediterranean sapropels, *Chemical Geology*, 279(3-4), 134-144.
- Schenau, S. J., M. A. Prins, G. J. De Lange et C. Monnin (2001), Barium accumulation in the Arabian Sea: controls on barite preservation in marine sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(10), 1545-1556.
- Schilt, A., et al. (2010), Atmospheric nitrous oxide during the last 140,000 years, *Earth and Planetary Science Letters*, 300(1-2), 33-43.
- Schmittner, A., E. D. Galbraith, S. W. Hostetler, T. F. Pedersen et R. Zhang (2007), Large fluctuations of dissolved oxygen in the Indian and Pacific oceans during Dansgaard-Oeschger oscillations caused by variations of North Atlantic Deep Water subduction, *Paleoceanography*, 22(3), 17.
- Schulte, S., F. Rostek, E. Bard, J. Rullkotter et O. Marchal (1999), Variations of oxygen-minimum and primary productivity recorded in sediments of the Arabian Sea, *Earth and Planetary Science Letters*, 173(3), 205-221.
- Schulte, S. et P. J. Muller (2001), Variations of sea surface temperature and primary productivity during Heinrich and Dansgaard-Oeschger events in the northeastern Arabian Sea, *Geo-Marine Letters*, 21(3), 168-175.

- Schulte, S. et E. Bard (2003), Past changes in biologically mediated dissolution of calcite above the chemical lysocline recorded in Indian Ocean sediments, *Quaternary Science Reviews*, 22(15-17), 1757-1770.
- Schulz, H., U. von Rad et H. Erlenkeuser (1998), Correlation between Arabian Sea and Greenland climate oscillations of the past 110,000 years, *Nature*, 393(6680), 54-57.
- Shackleton, N. J., M. A. Hall et E. Vincent (2000), Phase relationships between millennial-scale events 64,000-24,000 years ago, *Paleoceanography*, 15(6), 565-569.
- Shcherbina, A. Y., L. D. Talley et D. L. Rudnick (2003), Direct observations of North Pacific ventilation: Brine rejection in the Okhotsk Sea, *Science*, 302(5652), 1952-1955.
- Shimada, C., T. Sato, S. Toyoshima, M. Yamasaki et Y. Tanimura (2008), Paleocological significance of laminated diatomaceous oozes during the middle-to-late Pleistocene, North Atlantic Ocean (IODP Site U1304), *Marine Micropaleontology*, 69(2), 139-150.
- Shimmield, G. B. et N. B. Price (1986), The behaviour of molybdenum and manganese during early sediment diagenesis offshore Baja California, Mexico, *Marine Chemistry*, 19(3), 261-280.
- Siddall, M., T. F. Stocker, T. Blunier, R. Spahni, J. F. McManus et E. Bard (2006), Using a maximum simplicity paleoclimate model to simulate millennial variability during the last four glacial periods, *Quaternary Science Reviews*, 25(23-24), 3185-3197.
- Siebert, C., T. F. Nürnberg, F. von Blanckenburg et J. D. Kramers (2003), Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography, *Earth and Planetary Science Letters*, 211(1-2), 159-171.
- Siebert, L. et G. Carrasco-Núñez (2002), Late-Pleistocene to precolumbian behind-the-arc mafic volcanism in the eastern Mexican Volcanic Belt; implications for future hazards, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 115(1-2), 179-205.
- Smith, F. E. et E. A. Arsenault (1996), Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry, *Talanta*, 43(8), 1207-1268.
- Sowers, T., R. B. Alley et J. Jubenville (2003), Ice Core Records of Atmospheric N₂O Covering the Last 106,000 Years, *Science*, 301(5635), 945-948.
- Stocker, T. F. et S. J. Johnsen (2003), A minimum thermodynamic model for the bipolar seesaw, *Paleoceanography*, 18(4), 1087.
- Stramma, L., G. C. Johnson, J. Sprintall et V. Mohrholz (2008), Expanding oxygen-minimum zones in the tropical oceans, *Science*, 320(5876), 655-658.
- Stramma, L., M. Visbeck, P. Brandt, T. Tanhua et D. Wallace (2009), Deoxygenation in the oxygen minimum zone of the eastern tropical North Atlantic, *Geophysical Research Letters*, 36.
- Stramma, L., G. C. Johnson, E. Firing et S. Schmidt (2010a), Eastern Pacific oxygen minimum zones: Supply paths and multidecadal changes, *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 115.

- Stramma, L., S. Schmidt, L. A. Levin et G. C. Johnson (2010b), Ocean oxygen minima expansions and their biological impacts, *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers*, 57(4), 587-595.
- Stuiver, M. et P. M. Grootes (2000), GISP2 Oxygen Isotope Ratios, *Quaternary Research*, 53(3), 277-284.
- Tachikawa, K., O. Cartapanis, L. Vidal, L. Beaufort, T. Barlyaeva et E. Bard (2011), The precession phase of hydrological variability in the Western Pacific Warm Pool during the past 400 ka, *Quaternary Science Reviews*, 30(25-26), 3716-3727.
- Tada, R., S. Sato, T. Irino, H. Matsui et J. P. Kennett (2000), Millennial scale compositional variations in late quaternary sediments at site 1017, southern California, *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 167.
- Takahashi, K. (1998), The Bering and Okhotsk Seas: modern and past paleoceanographic changes and gateway impact, *Journal of Asian Earth Sciences*, 16(1), 49-58.
- Takahashi, T., J. Goddard, S. Sutherland, G. Mathieu et D. Chipman (1988), Assessment of carbon dioxide sink/source in the north Pacific Ocean: seasonal and geographic variability, 1986-1987, 1-65.
- Talley, L. D. (1991), An Okhotsk sea-water anomaly-Implication for ventilation in the north Pacific, *Deep-Sea Research Part a-Oceanographic Research Papers*, 38, S171-S190.
- Talley, L. D., J. L. Reid et P. E. Robbins (2003), Data-based meridional overturning streamfunctions for the global ocean, *Journal of Climate*, 16(19), 3213-3226.
- Talley, L. D., G. L. Pickard, W. J. Emery et J. H. Swift (2011), Chapter 10 - Pacific Ocean, in *Descriptive Physical Oceanography (Sixth Edition)*, edited, pp. 303-362, Academic Press, Boston.
- Thomas, A. C., M. E. Carr et P. T. Strub (2001), Chlorophyll variability in eastern boundary currents, *Geophysical Research Letters*, 28(18), 3421-3424.
- Thouveny, N., E. Moreno, D. Delanghe, L. Candon, Y. Lancelot et N. J. Shackleton (2000), Rock magnetic detection of distal ice-rafted debris: clue for the identification of Heinrich layers on the Portuguese margin, *Earth and Planetary Science Letters*, 180(1-2), 61-75.
- Timmermann, A., U. Krebs, F. Justino, H. Goosse et T. Ivanochko (2005), Mechanisms for millennial-scale global synchronization during the last glacial period, *Paleoceanography*, 20.
- Tjallingii, R., U. Rohl, M. Kolling et T. Bickert (2007a), Influence of the water content on X-ray fluorescence core-scanning measurements in soft marine sediments, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 8(2), 2004.
- Tjallingii, R., U. Rohl, M. Kolling et T. Bickert (2007b), Influence of the water content on X-ray fluorescence core-scanning measurements in soft marine sediments, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 8(2), 2004.

- Tomczak, M. et J. S. Godfrey (2003), *Regional oceanography : an introduction / Matthias Tomczak and J. Stuart Godfrey*, Pergamon, Oxford, England ; New York, United States of America.
- Totland, M., I. Jarvis et K. E. Jarvis (1992), An assesment of dissolution techniques for the analysis of geological samples by plasma spectrometry, *Chemical Geology*, 95(1-2), 35-62.
- Treguer, P. et P. Pondaven (2000), Global change: Silica control of carbon dioxide, *Nature*, 406(6794), 358-359.
- Trenberth, K. E., J. M. Caron et D. P. Stepaniak (2001), The atmospheric energy budget and implications for surface fluxes and ocean heat transports, *Climate Dynamics*, 17(4), 259-276.
- Tribovillard, N., T. J. Algeo, T. Lyons et A. Riboulleau (2006), Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update, *Chemical Geology*, 232(1-2), 12-32.
- van Geen, A., R. G. Fairbanks, P. Dartnell, M. McGann, J. V. Gardner et M. Kashgarian (1996), Ventilation changes in the northeast Pacific during the last deglaciation, *Paleoceanography*, 11(5), 519-528.
- van Geen, A. et D. M. Husby (1996), Cadmium in the California current system: Tracer of past and present upwelling, *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 101(C2), 3489-3507.
- van Geen, A., Y. Zheng, J. M. Bernhard, K. G. Cannariato, J. Carriquiry, W. E. Dean, B. W. Eakins, J. D. Ortiz et J. Pike (2003), On the preservation of laminated sediments along the western margin of North America, *Paleoceanography*, 18(4), 1098.
- van Geen, A., W. M. Smethie, A. Horneman et H. Lee (2006), Sensitivity of the North Pacific oxygen minimum zone to changes in ocean circulation: A simple model calibrated by chlorofluorocarbons, *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 111(C10).
- Vidal, L., L. Labeyrie, E. Cortijo, M. Arnold, J. C. Duplessy, E. Michel, S. Becqu  et T. C. E. van Weering (1997), Evidence for changes in the North Atlantic Deep Water linked to meltwater surges during the Heinrich events, *Earth and Planetary Science Letters*, 146(1-2), 13-27.
- Voss, M., J. W. Dippner et J. P. Montoya (2001), Nitrogen isotope patterns in the oxygen-deficient waters of the Eastern Tropical North Pacific Ocean, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 48(8), 1905-1921.
- Waelbroeck, C., L. Labeyrie, E. Michel, J. C. Duplessy, J. F. McManus, K. Lambeck, E. Balbon et M. Labracherie (2002), Sea-level and deep water temperature changes derived from benthic foraminifera isotopic records, *Quaternary Science Reviews*, 21(1-3), 295-305.
- Wagner, J. D. M., J. E. Cole, J. W. Beck, P. J. Patchett, G. M. Henderson et H. R. Barnett (2010), Moisture variability in the southwestern United States linked to abrupt glacial climate change, *Nature Geosci*, 3(2), 110-113.
- Wagner, J. D. M., J. E. Cole, J. W. Beck, P. J. Patchett, G. M. Henderson et H. R. Barnett (2010), Moisture variability in the southwestern United States linked to abrupt glacial climate change, *Nature Geosci*, 3(2), 110-113.

- Wang, X., A. S. Auler, R. L. Edwards, H. Cheng, E. Ito et M. Solheid (2006), Interhemispheric anti-phasing of rainfall during the last glacial period, *Quaternary Science Reviews*, 25(23-24), 3391-3403.
- Wang, Y., H. Cheng, R. L. Edwards, X. Kong, X. Shao, S. Chen, J. Wu, X. Jiang, X. Wang et Z. An (2008), Millennial- and orbital-scale changes in the East Asian monsoon over the past 224,000 years, *Nature*, 451(7182), 1090-1093.
- Wang, Y. J., H. Cheng, R. L. Edwards, Z. S. An, J. Y. Wu, C. C. Shen et J. A. Dorale (2001), A high-resolution absolute-dated Late Pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China, *Science*, 294(5550), 2345-2348.
- Weltje, G. J. et R. Tjallingii (2008), Calibration of XRF core scanners for quantitative geochemical logging of sediment cores: Theory and application, *Earth and Planetary Science Letters*, 274(3-4), 423-438.
- Weyer, S., A. D. Anbar, A. Gerdes, G. W. Gordon, T. J. Algeo et E. A. Boyle (2008), Natural fractionation of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2), 345-359.
- Yu, Z. S., P. Robinson et P. McGoldrick (2001), An evaluation of methods for the chemical decomposition of geological materials for trace element determination using ICP-MS, *Geostandards Newsletter-the Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 25(2-3), 199-217.
- Zabel, M., R. R. Schneider, T. Wagner, A. T. Adegbe, U. de Vries et S. Kolonic (2001), Late Quaternary Climate Changes in Central Africa as Inferred from Terrigenous Input to the Niger Fan, *Quaternary Research*, 56(2), 207-217.
- Zaytsev, O., R. Cervantes-Duarte, O. Montante et A. Gallegos-Garcia (2003), Coastal upwelling activity on the pacific shelf of the Baja California Peninsula, *Journal of Oceanography*, 59(4), 489-502.
- Zhang, R. et T. L. Delworth (2005), Simulated tropical response to a substantial weakening of the Atlantic thermohaline circulation, *Journal of Climate*, 18(12), 1853-1860.
- Zheng, Y., A. van Geen, R. F. Anderson, J. V. Gardner et W. E. Dean (2000), Intensification of the northeast Pacific oxygen minimum zone during the Bolling-Allerod warm period, *Paleoceanography*, 15(5), 528-536.
- Zheng, Y., R. F. Anderson, A. van Geen et M. Q. Fleisher (2002), Preservation of particulate non-lithogenic uranium in marine sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(17), 3085-3092.
- Ziegler, M., T. Jilbert, G. J. de Lange, L. J. Lourens et G. J. Reichert (2008), Bromine counts from XRF scanning as an estimate of the marine organic carbon content of sediment cores, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 9(5), 5009.
- Ziegler, M., L. J. Lourens, E. Tuenter, F. Hilgen, G. J. Reichert et N. Weber (2010), Precession phasing offset between Indian summer monsoon and Arabian Sea productivity linked to changes in Atlantic overturning circulation, *Paleoceanography*, 25, 16.

Acronymes

<i>Oxygen Minimum Zone</i>	OMZ
<i>Dissolved Inorganic Carbon</i>	DIC
<i>Inter-Tropical Convergence Zone</i>	ITCZ
<i>El Niño Southern Oscillation</i>	ENSO
<i>North Atlantic Deep Water</i>	NADW
<i>courant CirCumpolaire Antarctic</i>	CCP
<i>AntArctic Bottom Water</i>	AABW
<i>AntArctic Intermediate Water</i>	AAIW
<i>Pacific Deep Water</i>	PDW
<i>North Pacific Intermediate Water</i>	NPIW
MD02-2508	MD08
MD02-2524	MD24
<i>California Current</i>	CC
<i>North/South Equatorial Current</i>	N/SEC
<i>Eastern SubTropical North Pacific</i>	ESTNP
<i>Equatorial Subsurface Water</i>	ESsW
<i>Equatorial Pacific Intermediate Water</i>	EqPIW
<i>Equatorial Under Current</i>	EUC
<i>North/South Subsurface CounterCurrent</i>	N/SSCC
<i>North/South Equatorial CounterCurrent</i>	N/SECC
<i>Eastern Tropical North Pacific</i>	ETNP
<i>Eastern South Pacific</i>	ESP
<i>SubAntarctic Mode Water</i>	SAMW
<i>South Pacific Mode Water</i>	SPMW
<i>North Equatorial Counter Current</i>	NECC
<i>Costa Rica coastal Current</i>	CRC
<i>Costa Rica Dome</i>	CRD
<i>Dansgaard-Oeschger events</i>	DO
<i>Heinrich events</i>	H
<i>Ice Rafted Debris</i>	IRD
<i>Antarctic Warm Events</i>	AWE
<i>Bolling-Allerod</i>	BA
<i>Younger Dryas</i>	YD
<i>New Guinea Coastal UnderCurrent</i>	NGCUC
<i>X Ray Fluorescence</i>	XRF
<i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i>	ICP-MS
<i>Total Organic Carbon</i>	TOC
<i>Incoherent Scattering</i>	Inc
<i>Coherent Scattering</i>	Coh
<i>Last Glacial Maximum</i>	LGM
<i>Marine Isotopique Stage X</i>	MISX
<i>Hard Isotherm Remanent Magnetism</i>	HIRM

Annexes

Liste des annexes

Annexe I: Supplementary information (Cartapanis et al., 2011)

Annexe II: Tachikawa, K., O. Cartapanis, L. Vidal, L. Beaufort, T. Barlyaeva et E. Bard (2011), The precession phase of hydrological variability in the Western Pacific Warm Pool during the past 400 ka, *Quaternary Science Reviews*, 30(25-26), 3716-3727.

Annexe III: Leduc, G., L. Vidal, O. Cartapanis et E. Bard (2009), Modes of eastern equatorial Pacific thermocline variability: Implications for ENSO dynamics over the last glacial period, *Paleoceanography*, 24(3), PA3202.

Annexe IV: Modes of eastern equatorial Pacific thermocline variability: Implication for ENSO variability over the last glacial period. G. Leduc, L. Vidal, O. Cartapanis, and E. Bard, *PAGES news*, Vol 18, No 1, April 2010.

Annexe V: Protocole de digestion micro-onde

Annexe VI: Vallet-Coulomb, C., O. Cartapanis, O. Radakovitch, C. Sonzogni et M. Pichaud (2010), Pan-derived isotopic composition of atmospheric vapour in a Mediterranean wetland (Rhône River Delta, France), *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 46(1), 37-48.

Annexe VII: Rapport de mission effectuée sur l'atoll de Clipperton (Polynésie Française) aux fins de prélèvements de sédiments lagunaires.

Annexes I : Supplementary information (Cartapanis et al., 2011)

S1. Age model and sedimentation rate

Figure S1 A displays the age model for core MD08 (used in this study), as well as the associated sedimentation rate. The sedimentation rate was higher during the Holocene (40cm/kyr) and MIS3 (~30cm/kyr), as compared to MIS2 (22cm/kyr).

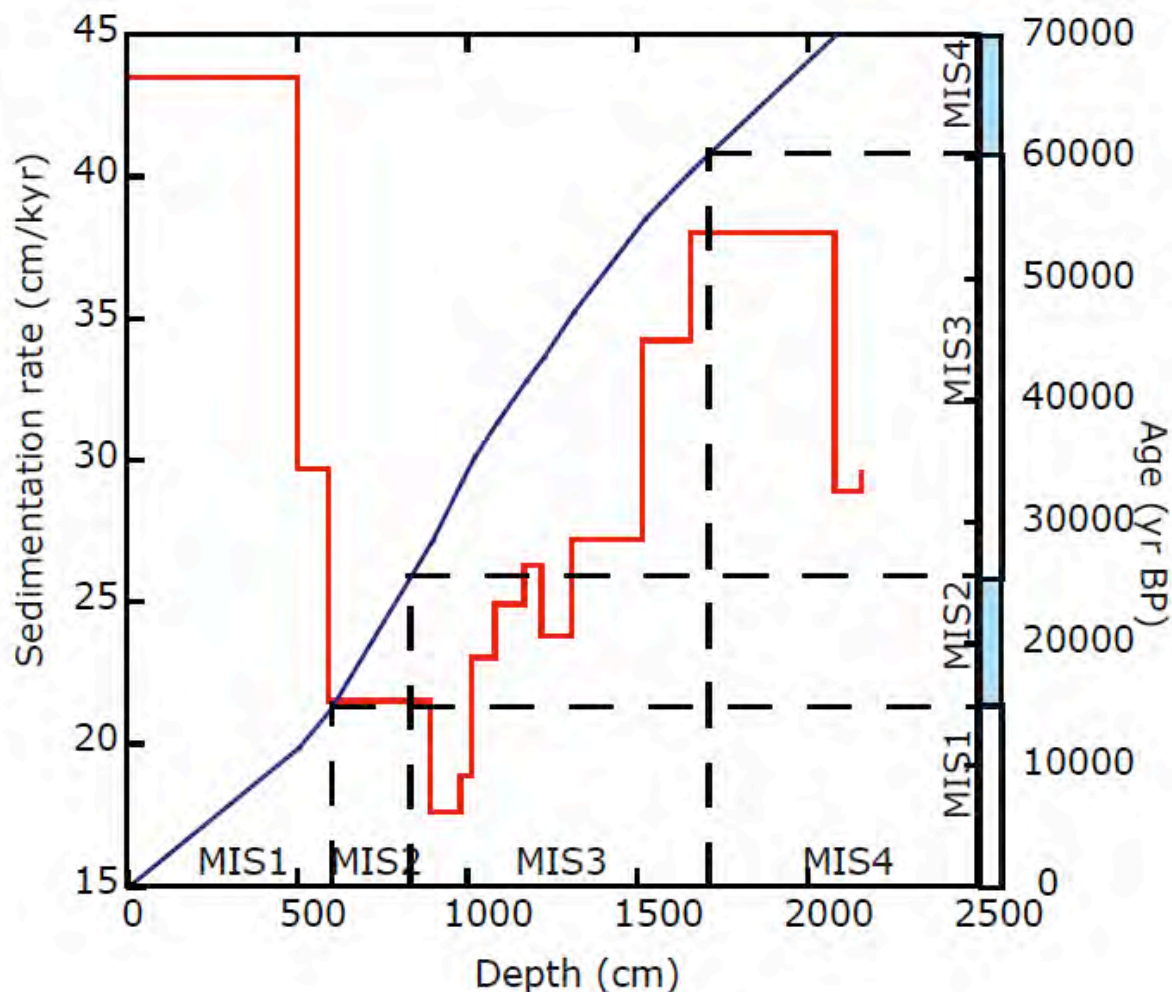


Figure S1 A: The age model used in this study provided in blue, as well as the associated sedimentation rate provided in red.

The sedimentation rate for core MD08 (23°27.91'N, 111°35.74'W, 606 m water depth) is much more variable than for a core collected from a site that is very close (PC08 core site: 23°28'N, 111°36'W, 700 m water depth, [Marchitto et al., 2007]) (around 30 cm/kyr). On the other hand, the sediments obtained from cores MD08 and PC08 presented very similar absolute contents and temporal variability for major trace elements, and sediment physical properties (see TOC for example in Figure S1 B) [Ortiz et al., 2004; Dean et al., 2006; Dean, 2007; Marchitto et al., 2007]. As a result of the close core locations and the similarity of the chemical compositions,

a comparable sedimentation condition is expected for the two core sites. Therefore, the highly variable sedimentation rate of core MD08 could be, at least partly, caused by sediment oversampling during the coring procedure, which utilized a giant piston corer. Oversampling while utilizing a giant piston corer has been previously reported, in particular for cores from deep water columns [Thouveny et al., 2000; Skinner and McCave, 2003]. Core MD08 was obtained from a water column of 606 m. However, the organic-rich soft sediment likely facilitated seawater penetration. Oversampling in core MD08, as compared to the PC08 and the GC31 (location) cores, is evident in Figure S1 B for the core top of MD08, affecting the Holocene and MIS2 intervals (note that the TOC content perfectly matches during the deglaciation when it is transferred to the age scale). Worth noting is that sediment oversampling strongly influences the estimation of mass accumulation rates because the penetration of seawater modifies sediment density. In general, it is very difficult to correctly estimate initial sediment density from stretched sediment. Therefore, we decided not to use the elemental flux for our interpretation and, instead, focused on the elemental content.

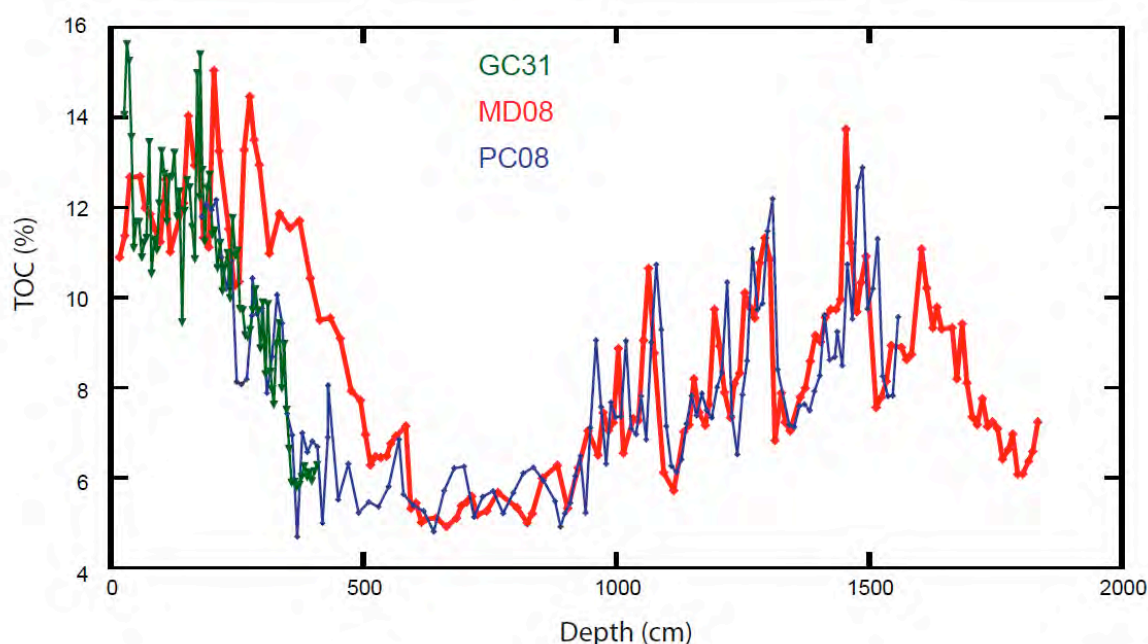


Figure S1 B: The TOC content for the MD08 core (this study), PC08, and GC31 (705m, 23°28N, 111°36W; [Dean et al., 2006]) on a depth scale. The depth scale for PC08 and GC31 is in cm below 1950, as described in van Geen et al. [2003].

S2. A comparison of trace element content

Since our interpretation is based on the elemental content and the element/Al ratio, we made a comparison of some of the key trace element concentrations (Cd, U, and Mo) from the northeastern Pacific Ocean [Ivanochko and Pedersen, 2004; Hendy and Pedersen, 2005; Dean *et al.*, 2006; Hendy and Pedersen, 2006] (Figure S3). The studies compared successfully used the trace element content to study past OMZ variability. Cd, U, and Mo in core MD08 were elements with the highest concentrations in these studies (Figure S3). An important note is that the terrigenous proportion of core MD08 ranged between 30 and 60%, a value that was smaller than for the cores indicated in Figure S3 (roughly estimated from the Al or TOC, and the carbonate content, with the exception of the 3JC core for which no Al and carbonate data was available). The results support our interpretation that the accumulation of trace elements at the core MD08 location were related to the vertical organic flux and to the oxygen content in pore water.

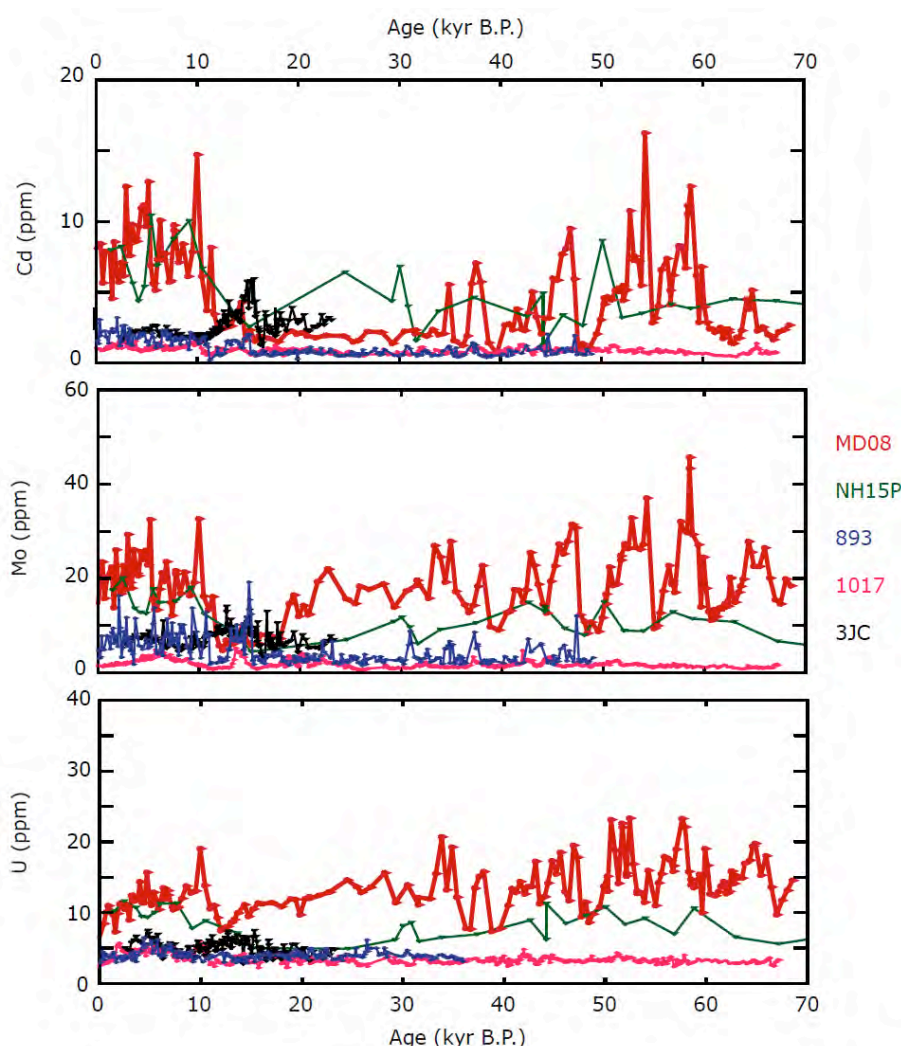


Figure S2: The Cd, Mo, and U content of five cores obtained from the northeastern Pacific Ocean margin as a function of age: MD08 (this study); NH15P (425m, 22°41N, 106°28W, [Nameroff *et al.*, 2004]); 3JC (740m, 15°65N, 95°28W; [Hendy and Pedersen, 2006]); ODP

893A (576m, 34°17N, 120°02W; [Ivanochko and Pedersen, 2004]); ODP 1017E (955m, 34°32N, 121°6W; [Hendy and Pedersen, 2005]). The original age scale of each study is provided.

S3. Barium in the MD08 core

Barium is commonly used as an export production proxy. However, the Ba content and the Ba/Al ratio within the MD08 core displayed very different variability from other analyzed elements, with a broad peak centered at 7.5 kyr without any clear millennial-scale change (Figure S3). Ba was entirely decoupled from TOC (and other trace elements). Since we suspected barite dissolution and barium remobilization under reducing conditions [Schenau *et al.*, 2001], especially in the northeastern Pacific OMZ [Nameroff *et al.*, 2002; Nameroff *et al.*, 2004], we choose not to use include the Ba results in this study.

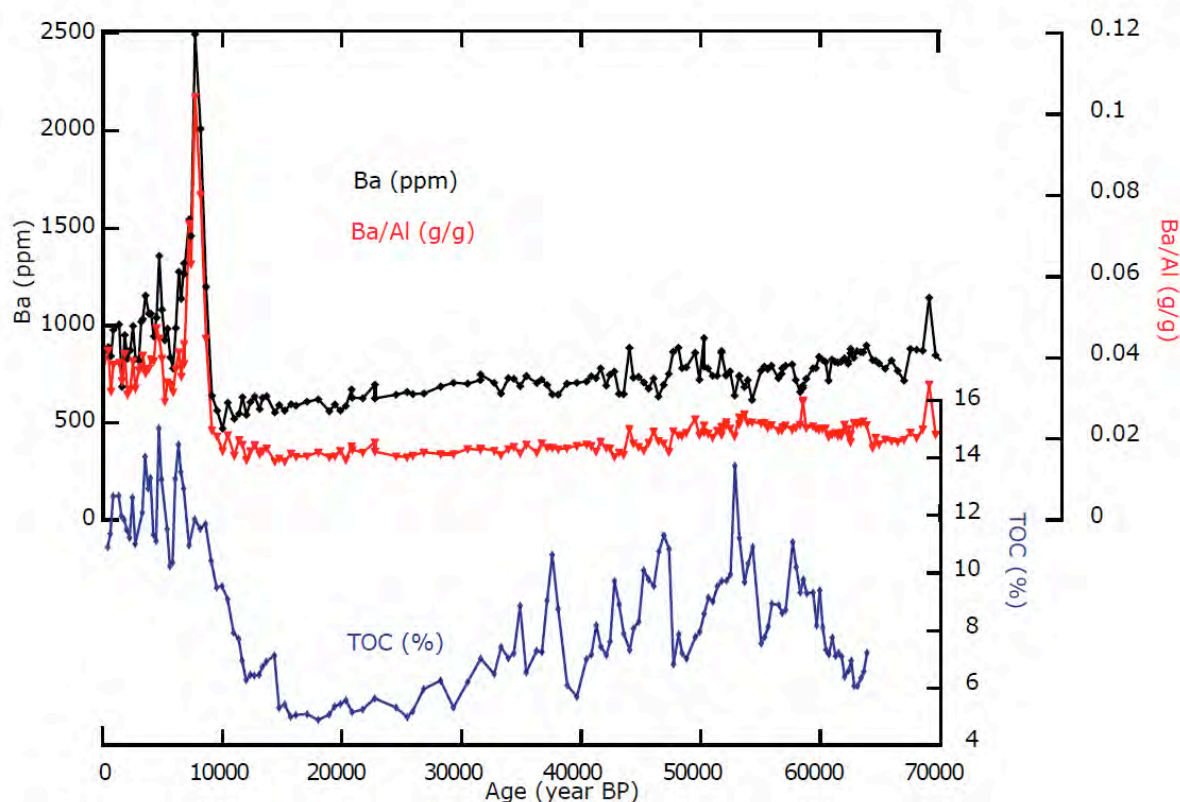


Figure S3: The Ba content, the Ba/Al ratio, and TOC in core MD08.

References

Dean, W. E. (2007), Sediment geochemical records of productivity and oxygen depletion along the margin of western North America during the past 60,000 years: teleconnections with Greenland Ice and the Cariaco Basin, *Quat. Sci. Rev.*, 26(1-2), 98-114.

Dean, W. E., Y. Zheng, J. D. Ortiz, and A. van Geen (2006), Sediment Cd and Mo accumulation in the oxygen-minimum zone off western Baja California linked to global climate over the past 52 kyr, *Paleoceanography*, 21(4).

Hendy, I. L., and T. F. Pedersen (2005), Is pore water oxygen content decoupled from productivity on the California Margin? Trace element results from Ocean Drilling Program Hole 1017E, San Lucia slope, California, *Paleoceanography*, 20(4).

Hendy, I. L., and T. F. Pedersen (2006), Oxygen minimum zone expansion in the eastern tropical North Pacific during deglaciation, *Geophys. Res. Lett.*, 33(20), 5 pp.

Ivanochko, T. S., and T. F. Pedersen (2004), Determining the influences of Late Quaternary ventilation and productivity variations on Santa Barbara Basin sedimentary oxygenation: a multi-proxy approach, *Quat. Sci. Rev.*, 23(3-4), 467-480.

Marchitto, T. M., S. J. Lehman, J. D. Ortiz, J. Fluckiger, and A. van Geen (2007), Marine radiocarbon evidence for the mechanism of deglacial atmospheric CO₂ rise, *Science*, 316(5830), 1456-1459.

Nameroff, T. J., L. S. Balistrieri, and J. W. Murray (2002), Suboxic trace metal geochemistry in the eastern tropical North Pacific, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66(7), 1139-1158.

Nameroff, T. J., S. E. Calvert, and J. W. Murray (2004), Glacial-interglacial variability in the eastern tropical North Pacific oxygen minimum zone recorded by redox-sensitive trace metals, *Paleoceanography*, 19(1).

Ortiz, J. D., S. B. O'Connell, J. DelViscio, W. Dean, J. D. Carriquiry, T. Marchitto, Y. Zheng, and A. van Geen (2004), Enhanced marine productivity off western North America during warm climate intervals of the past 52 ky, *Geology*, 32(6), 521-524.

Schenau, S. J., M. A. Prins, G. J. De Lange, and C. Monnin (2001), Barium accumulation in the Arabian Sea: controls on barite preservation in marine sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65(10), 1545-1556.

Annexe II



The precession phase of hydrological variability in the Western Pacific Warm Pool during the past 400 ka

Kazuyo Tachikawa*, Olivier Cartapanis, Laurence Vidal, Luc Beaufort, Tatiana Barlyaeva, Edouard Bard

CEREGE, Aix-Marseille Univ, CNRS, IRD, Collège de France, Technopole de l'Arbois, BP 80, 13545 Aix en Provence, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 May 2011

Received in revised form

18 September 2011

Accepted 19 September 2011

Available online 21 October 2011

Keywords:

Western Pacific Warm Pool

Precipitation

Orbital timescales

ABSTRACT

The low-latitude hydrological cycle is a key climate parameter on different timescales, as it contributes to various feedback processes. Modelling studies suggest that the interhemispheric insolation contrast is the major factor controlling the cycle, although the influence of glacial conditions and the phase relationships relative to insolation forcing remain undetermined. In this work, we studied precipitation variability over Papua New Guinea (PNG, 3°S) for the past 400 ka using terrigenous fractions transported by the Sepik River to the Western Pacific Warm Pool (WPWP). A multi-decadal to centennial resolution of the elemental content was obtained using X-ray fluorescence scanning of a marine sediment core using an age model based on ^{14}C dates and benthic foraminiferal $\delta^{18}\text{O}$. Indicators of the coarse river particulate fraction (bulk and CaCO_3 -free basis Ti concentrations, the log intensity ratios of Ti/K and Ti/Ca) displayed a dominant 23 ka periodicity without a clear glacial–interglacial trend. Our precipitation records showed a tight relationship with local summer insolation (3°S, January) with time-dependent lag of 0 to 4 ka. They were generally in anti-phase for U–Th dated Chinese speleothem $\delta^{18}\text{O}$ records. Based on an analogy to modern climate, we propose that precipitation over PNG was primarily determined by interhemispheric insolation contrast, and the contribution of austral fall/winter precipitation added second-order variability that formed the lags. For the last four climate cycles, the WPWP hydrological cycle was closely associated with the eastern Asian monsoon, and the influence of glacial conditions on the low-latitude hydrological cycle was estimated to be limited.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The hydrological cycle over the tropics is a fundamental climate parameter that links low and high latitudes (Webster et al., 1998; Pierrehumbert, 2000), and that modulates heat and moisture transport to extra-tropical regions, amplifying and/or triggering climate variability (Fedorov and Philander, 2000; Pierrehumbert, 2000; Cane, 2005). Factors influencing the tropical hydrological cycle are of great interest for understanding past, present, and future climate conditions (Webster et al., 1998; Wang et al., 2005).

On orbital timescales, the global tropical precipitation pattern can be explained by an interhemispheric anti-phasing pattern in a precession cycle (Wang et al., 2001, 2007, 2008; Cruz et al., 2005; Thompson et al., 2005). It is formed by contrasting solar insolation between the northern and southern hemispheres that modulates monsoon intensity and, therefore, the latitudinal position of the Intertropical Convergence Zone (ITCZ) in Hadley cells (Berger, 1978;

Kutzbach et al., 2008). However, such a simplified pattern does not correctly represent the regional-scale precipitation distribution, since differences in heat capacities between oceans and continents can produce zonal asymmetry (Clement et al., 2004; Braconnot et al., 2007; Cruz et al., 2009). Additionally, the local hydrological response to insolation forcing under glacial conditions, as well as its phase relationship to forcing, remains elusive (Clement et al., 2004; Kutzbach et al., 2008; Weber and Tuenter, 2011). Recently, distinct mechanisms controlling Indian summer monsoon have been proposed under glacial and interglacial climate conditions based on paleolake sediment records from China, which revealed the importance of both northern and southern hemisphere processes as modulator of the monsoon strength (Zhisheng et al., 2011). Therefore, it is essential to establish high-resolution precipitation records from key climate regions in order to constrain how the regional-scale hydrological cycle varied in relation to external forcing and internal feedback processes.

Due to strong ocean–atmosphere coupling and the potential influence of global-scale climate variability via teleconnections, the Western Pacific Warm Pool (WPWP) is a key study area (Pierrehumbert, 2000). At present, precipitation over the WPWP is

* Corresponding author. Tel.: +33 4 42 97 15 38; fax: +33 4 42 97 15 95.
E-mail address: kazuyo@cerege.fr (K. Tachikawa).

determined by the latitudinal position of the ITCZ in relation to the Asian–Australian monsoon on seasonal timescales. The Australian monsoon system is part of the Asian monsoon, and a tight linkage between the two monsoons is apparent for modern climates: the wet Australian summer monsoon is synchronous with a dry east Asian winter and vice versa (Trenberth et al., 2000). On inter-annual timescales, the El Niño Southern Oscillation (ENSO) phenomenon controls the precipitation over the WPWP by the longitudinal shift of the deep convective zone. Monsoon and ENSO variability interact dynamically with one another, influencing the global scale hydrological cycle (Webster et al., 1998; Quartly et al., 1999; Dai and Wigley, 2000; Wang et al., 2003b).

Evidence for past precipitation based on proxy records indicates complex regional-scale variability over the western Pacific sector (Fig. 1). U–Th dated southeast China speleothem $\delta^{18}\text{O}$ records from Sanbao, Hulu, and Linzhu (32°N, Fig. 1) are generally interpreted in terms of the intensities of East Asian Summer Monsoon precipitation relative to precipitation during the winter monsoon (Wang et al., 2001, 2008; Cheng et al., 2009). The records present a very clear precession cycle with an enhanced precipitation during higher northern hemispheric insolation. The observed trend is consistent with an interpretation for the charcoal accumulation rate estimated from the marine sediment core MD97-2140 (2°N, Fig. 1) in the Northwest Equatorial Pacific (Thevenon et al., 2004). Based on terrigenous elemental ratios (Si/Al and Ti/Al), river runoff towards the southwest sector of the tropical Indo-Pacific Warm

Pool (site SO139-74KL, 4°S, Fig. 1) was evaluated to have varied with austral summer monsoon precipitation over the past 300 ka (Luckge et al., 2009). The records are consistent with general hydrological patterns for interhemispheric anti-phasing on an orbital timescale.

In contrast, indicators of chemical weathering such as Rb/Al, K/Al, and Mg/Al from the South China Sea (site ODP1145, 19°N, Fig. 1) did not show any clear variability with monsoon-related precipitation changes on a precession scale for the last climate cycle (Sun et al., 2008). At Lynch's crater in northeastern Australia (Fig. 1), precipitation variability inferred from the degree of peat humification is characterized by a semi-precessional cycle spanning the past 45 ka, possibly due to ENSO type phenomena, although the issue is still debatable (Turney et al., 2004; Leduc et al., 2009). Additionally, pollen and charcoal records derived from marine cores from the northern perimeter of Australia (cores SH1-9014, G6-4, GC-17, ODP820, and MD01-2378) indicate a glacial–interglacial precipitation change for the last 100–450 ka rather than alterations in precession periodicity (Kershaw et al., 2003; Kawamura et al., 2006) (Fig. 1). To date, the reason for the departure of the precipitation pattern from interhemispheric anti-phasing with a precession cycle has not been entirely clarified for the western sector of the Pacific Ocean.

Here, we present a reconstruction of terrigenous inputs to the ocean with a high temporal resolution (50–100 years), in order to constrain the hydrological cycle's variability over the WPWP on

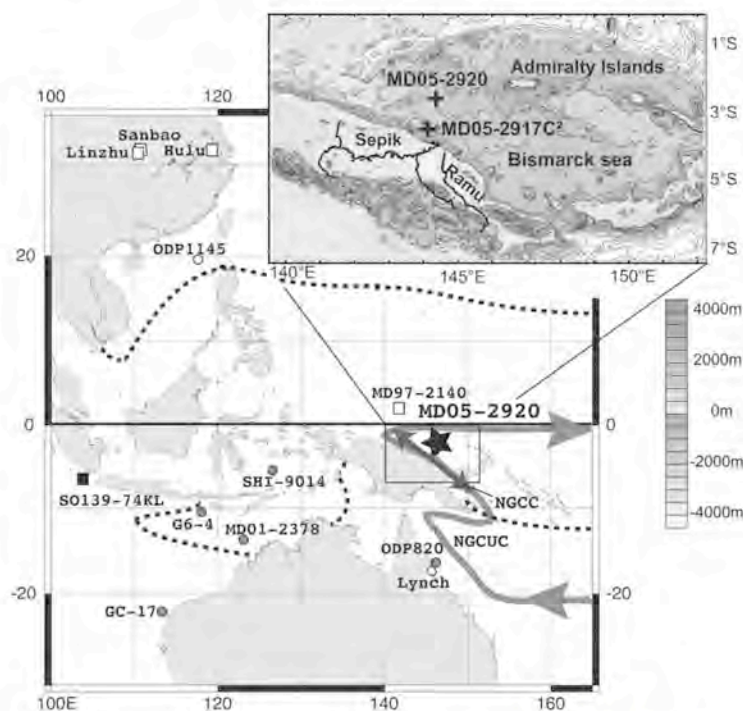


Fig. 1. Map of the studied area. (a) A general view of the western Pacific sector together with a surface (NGCC = New Guinea Coastal Current, dark grey arrow), and a subsurface current (NGCUC = New Guinea Coastal Undercurrent, light grey arrow) flowing nearby the location of core MD05-2920 (star, 2°51'48S, 144°32'04E, water depth 1843 m). The dotted line indicates the isothermal line of the mean annual sea surface temperature corresponding to 28 °C (Locarnini et al., 2010). The interior of the domain marked by the dotted line corresponds to the present WPWP. The sampling sites of previously reported precipitation records are indicated (Wang et al., 2001; Kershaw et al., 2003; Thevenon et al., 2004; Turney et al., 2004; Kawamura et al., 2006; Sun et al., 2008; Wang et al., 2008). White and black squares show the locations where past precipitation varied in a precession cycle with Northern and Southern Hemisphere insolation maxima, respectively. Black and grey circles indicate the locations where precipitation varied with the glacial–interglacial cycle or the semi-precessional cycle, respectively. (b) A zoom-in of the bathymetry map indicating the positions of the Sepik and Ramu Rivers, as well as the locations of the giant piston core MD05-2920 and the box core MD05-2917C2 (3°37.01'S, 144°15.22'E, water depth 387 m).

orbital timescales for the past 400 ka. The terrigenous fraction that was transported by the Sepik and Ramu River system to the Bismarck Sea varied with the continental rainfall. By studying sediments obtained from core MD05-2920 that were collected in the north of Papua New Guinea (PNG), we could monitor the dynamics of the past hydrological cycle over the WPWP (Fig. 1). The open ocean condition for the studied core allowed the minimization of local effects on the sedimentation observed for marginal seas. A comparison with well-dated climate archives provided further insights regarding the spatiotemporal pattern of the hydrological cycle at low latitudes on orbital timescales.

2. Modern climate, oceanography and depositional setting of core MD05-2920

The hydrological cycle in the studied area is influenced both by the Asian–Australian monsoon and ENSO (Webster et al.,

1998; Wang et al., 2003a). Northwest winds are dominant from November to April (NW monsoon), and the ITCZ takes a southern position over PNG (Fig. 2a). As a result, precipitation over the drainage basin in PNG is high from November to April, reaching levels of more than 300 mm/month (Fig. 2c). From June to October, the wind direction is reversed and the southeast trade winds are dominant (SE monsoon, Fig. 2b). During the June to October period, the ITCZ shifts northward reducing the precipitation rate over the drainage basin to 60 mm/month (Fig. 2b and c). Since the drainage basin is located under the northern side of the ITCZ during austral summer (Fig. 2b) and on the southern limit of the ITCZ during austral winter (Fig. 2c), it remains humid throughout the year. On inter-annual timescales, precipitation is tightly linked to ENSO events (Fig. 2d). During El Niño events, the centre of deep convection shifts eastward, reducing rainfall over PNG, whereas rainfall is enhanced during La Niña events (Fig. 2d).

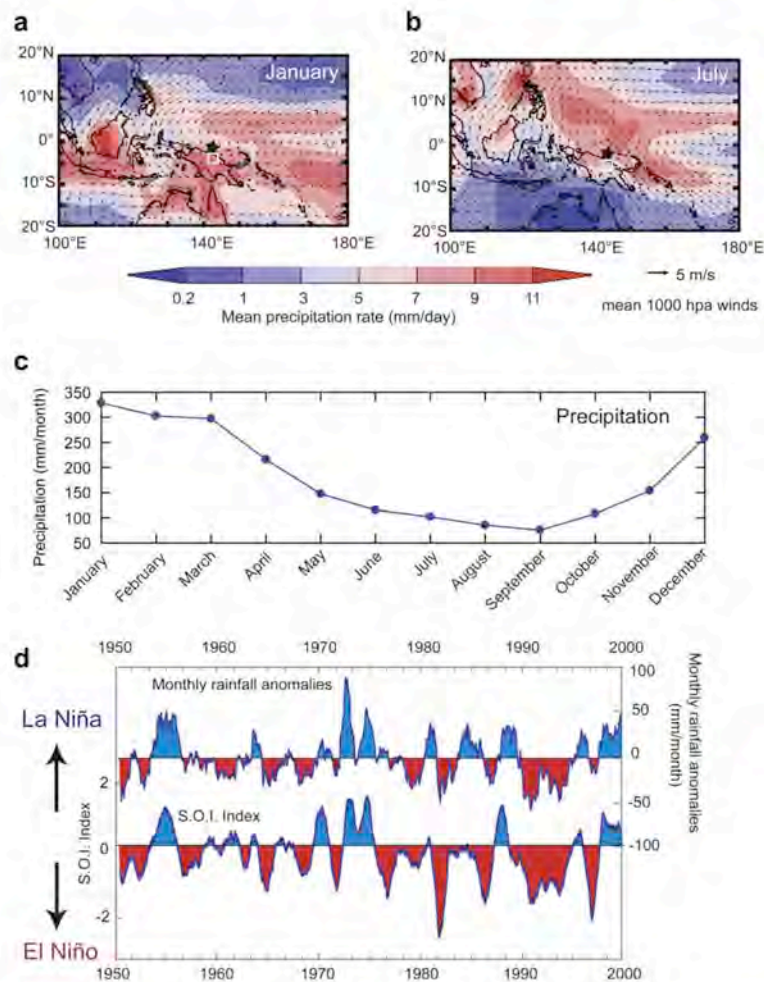


Fig. 2. The modern climatology of the studied area. (a) The mean rainfall rate and the 1000 hPa wind field in January. (b) The mean rainfall rate and the 1000 hPa wind field in July. The rainfall data were obtained from <http://icis.umd.edu/~yin/GPCP/main.html> and wind data were obtained from <http://iridl.ldeo.columbia.edu/expert/ds/SOURCES/NOAA/NCEP-NCAR/CDAS-I>. Stars indicate the core location, whereas the white squares indicate the Sepik and Ramu River catchment area (1° spatial resolution centred on 4°S, 144°E). (c) The seasonal precipitation rate over the Sepik and Ramu River catchment area (1° spatial resolution centred on 4°S, 144°E). Reanalyzed data from [http://iridl.ldeo.columbia.edu/\(plotaxislength\)540+def/SOURCES/DEKLIM/VASCLIM/O/PrpClim](http://iridl.ldeo.columbia.edu/(plotaxislength)540+def/SOURCES/DEKLIM/VASCLIM/O/PrpClim). (d) The Southern Oscillation Index (SOI) between 1950 and 2000 (<http://iridl.ldeo.columbia.edu/SOURCES/Indices/soi/>) together with the monthly rainfall anomaly over the catchment area (11 points running average). The data for precipitation are the same as for Fig. 2c.

The surface current in the Bismarck Sea is driven by the trade winds (Figs. 1 and 2a, and 2b) (Kuroda, 2000). Following local wind directions, the surface current, the New Guinea Coastal Current (NGCC), flows southeastward during the NW monsoon and northwestward during the SE monsoon (Fig. 1). Below the NGCC down to 200 m, the New Guinea Coastal Undercurrent (NGCUC) flows westward throughout the year (Kuroda, 2000) (Fig. 1). Both the NGCC and the NGCUC originate in the South Equatorial Current. The NW monsoon wind leads to subtle coastal upwelling along the New Guinea margin during boreal winter (Kuroda, 2000), even though it is not accompanied by a clear increase in nutrient concentrations in surface water (not shown in the figure). Also, nutrients brought by river runoff have little impact on local productivity within the Bismarck Sea (Higgins et al., 2006).

The coring site for MD05-2920 was located approximately 100 km off the Sepik River mouth, north of New Guinea Island that has a steep topography with mountains as high as 4000 m (Fig. 1). The Sepik and Ramu Rivers drain through easily erodible young volcanic and igneous terrain in the northern section of PNG (Brunskill, 2004) (Fig. 1). These conditions combined with the year-round humid climate result in one of the world highest sediment discharge (Milliman et al., 1999). Fluvial sediments discharged in the Bismarck Sea are transported seaward by a thin surface turbid/nepheloid layer extending approximately 80 km offshore, as well as a submarine fluid mud stream flowing downward (Cresswell, 2000; Kineke et al., 2000). River particles descending with fluid mud streams are sorted by density and exported offshore on top of the isopycnal layers of the NGCC (Kineke et al., 2000). Since there is a deep trench between PNG and the core location on the slopes of the Admiralty Islands (Fig. 1), the contribution of turbidites was expected to be negligible. Due to the wet condition of the zone throughout the year aeolian input to the studied zone was low (Kawahata et al., 2000).

3. Materials and analytical procedures

Core MD05-2920 (2°51'48S, 144°32'04E, water depth 1843 m, total core length of 36 m) was retrieved with a giant piston corer during the MD148 IMAGES XIII PECTEN cruise in 2005 (Fig. 1) (Beaufort et al., 2005). The elemental composition of a twin box core MD05-2919C2 (2°51'64S, 144°32.83E, core length 4.24 m) was compared to monitor the influence of the stretching effects and recovery rate of core MD05-2920. Core-top material of box core MD05-2917C2 (3°37.01'S, 144°15.22'E, water depth 387 m, Fig. 1) was used as a chemical reference of the fluvial sediment fraction. Core MD05-2920 sediments consist of non-laminated grayish olive clay with dispersed bioclasts and foraminiferal tests, and core MD05-2917C2 contained non-laminated grayish olive clay with a much smaller amount of foraminiferal tests (Beaufort et al., 2005).

Benthic foraminifera, *Cibicides wuellerstorfi* and *Uvigerina peregrina*, were picked at every 10 or 20 cm interval from the 250–355 μ m size-fraction. Benthic foraminiferal $\delta^{18}\text{O}$ measurements were carried out at CEREGE using a mass spectrometer (Finnigan Delta Advantage) equipped with a carbonate device. The measured isotopic values were normalized against NBS19. Mean external reproducibility was better than 0.05‰.

High-resolution, non-destructive elemental analyses were performed at CEREGE for cores MD05-2920 and MD05-2919C2 with an X-ray fluorescence (XRF) core scanner (ITRAX, Cox Analytical Systems). The relative abundance of the Fe, Ti, K, Si, and Ca was measured at a 5 mm resolution using a Cr tube as the X-ray source at 30 kV and 30 mA, with 15 s of counting time. The intensity of the light elements such as Si and K can be attenuated by the presence of pore water (Tjallingii et al., 2007). In order to monitor this effect, we also analyzed the Cl intensity and the Compton scattering signal.

Compton scattering increases with a higher abundance of light elements, including water (Croudace et al., 2006). Initially, Fe and Ca were measured in core MD05-2920 with another type of XRF core scanner (Cortex) at Bremen University using a Rh tube at 20 kV and 0.087 mA, and a 30 s counting time at a 2 cm interval, which offered an opportunity to compare the results obtained from the two instruments.

The quantitative chemical composition was determined at CEREGE for selected intervals of the bulk sediment using ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, Agilent 7500 ce). Prior to the instrumental analysis, sediments were totally dissolved by acid digestion using a 2:1 mixture of ultrapure acids (15 M HNO_3 and 22 M HF with HClO_4). Nineteen sediment samples spanning the XRF intensity range were analyzed for core MD05-2920, together with the core-top sediments obtained from core MD05-2917C2. In order to determine the accuracy of the analyses, two geostandards (MAG-1 and BE-N) were digested and measured using the same procedure as that employed for the sediment samples. Chemical blanks for the procedure were less than 2% of the sample signal and the estimated analytical precision was better than 5%.

The bulk sediment carbonate content, obtained from the total and the organic carbon content, was determined at CEREGE with a FISON NA 1500 elemental analyzer. After an analysis of total carbon, the inorganic carbon was removed with HCl (0.01 M). Based on repeated measurements of a well-characterized marine sediment (in-house standard), the uncertainty in the carbonate content measurement was 3% (1σ).

4. Results

4.1. Chronostratigraphy and benthic foraminiferal stable isotopes

The age model was based on ten AMS ^{14}C dates obtained from the surface-dwelling planktonic foraminifera *Globigerinoides ruber* (white) (ARTEMIS, Gif-sur-Yvette, France), and the correlation between the benthic foraminiferal $\delta^{18}\text{O}$ record and the reference benthic stack LR04 (Lisiecki and Raymo, 2005) using the AnalySeries software (Paillard et al., 1996) (Supplementary information). The obtained ^{14}C ages were converted into calendar ages using a regional reservoir age of $\Delta R = 70 \pm 60$ (McGregor et al., 2008), and the MARINE04 calibration curve (Hughen et al., 2004) from the CALIB 5 radiocarbon calibration program (Stuiver and Reimer, 1986–2006) (Supplementary table). The obtained chronostratigraphy is consistent with an observation for the last occurrence of *G. ruber* (pink) in a core dated at 120 ka (Thompson et al., 1979).

U. peregrina $\delta^{18}\text{O}$ values present very clear glacial–interglacial cycles that range between 3.0 and 4.9‰ for the past 400 ka (Fig. 3a). The *C. wuellerstorfi* $\delta^{18}\text{O}$ curve perfectly overlapped the *U. peregrina* $\delta^{18}\text{O}$ record once the empirically determined bias of 0.64‰ was corrected (Shackleton, 1974) (not shown in the figure). The glacial–interglacial amplitude of benthic foraminiferal $\delta^{18}\text{O}$ in core MD05-2920 was very close to benthic stack LR04 (Fig. 3a). According to the age model, the sedimentation rate is estimated to have varied from 6 cm/ka to 13 cm/ka, with a mean value of 10 cm/ka (Fig. 3b).

4.2. Elemental composition of core-top materials from MD05-2917C2 and MD05-2920

In order to characterize the nature and the provenance of bulk sediments, core-top material from MD05-2920 was compared with that of MD05-2917C2, which was more directly influenced by river sediment (Fig. 1). We combined major, minor, and trace elements such as Al, Ti, Fe, K, and Ca, as well as Rare Earth Element (REE)

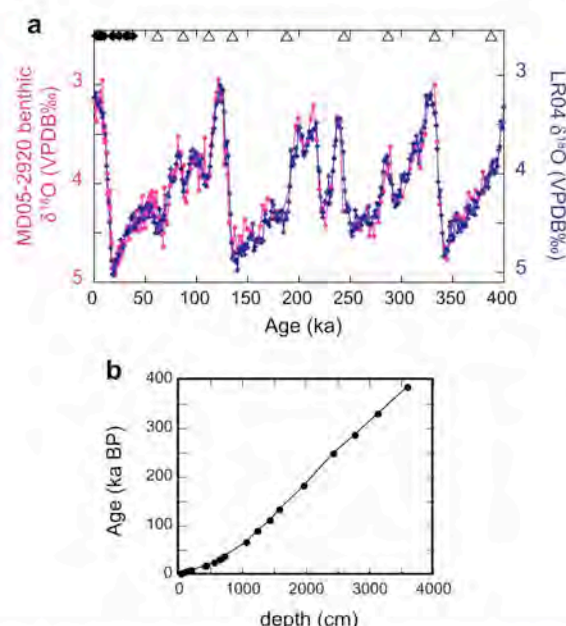


Fig. 3. The age model of core MD05-2920. (a) The benthic foraminiferal $\delta^{18}\text{O}$ record (*U. peregrina*) of core MD05-2920 as compared to the benthic stack LR04 (Lisiecki and Raymo, 2005). ^{14}C dating levels (black diamonds) and benthic foraminiferal tie points (white triangles) are indicated at the top of the figure (see Supplementary information for details). (b) The relationship between age and depth in the sediment.

concentrations obtained by ICP-MS analysis, with the CaCO_3 content acquired using a CNS elemental analyzer (Table 1). Since the shape of the shale-normalized REE pattern characterized the provenance of the lithogenic fraction (Henderson, 1984), we compared the obtained REE patterns with the pattern of the Sepik River sediments (Sholkovitz et al., 1999).

The CaCO_3 content of the core-tops were 2.53% and 24.8% for cores MD05-2917C2 and MD05-2920, respectively (Table 1). The present lysocline in the western equatorial Pacific Ocean is approximately 3400 m water depth (Groetsch et al., 1991), which is much deeper than the water depth for both core locations. Considering depositional setting at core locations, the higher CaCO_3

Table 1
Chemical composition of core-top materials.

Chemical composition	MD05-2917C2	MD05-2920
Al (%)	9.89	6.78
Ti (%)	0.54	0.34
K (%)	1.76	1.24
Fe (%)	6.28	5.51
CaCO_3 (%)	2.53	24.8
Ti_{carb} (%) ^a	0.55	0.45
Ti/K (g/g)	0.31	0.27
Ti/Ca (g/g)	0.53	0.034
La ($\mu\text{g/g}$)	21.32	12.81
Ce ($\mu\text{g/g}$)	46.53	26.08
Pr ($\mu\text{g/g}$)	5.76	3.58
Nd ($\mu\text{g/g}$)	22.13	14.38
Sm ($\mu\text{g/g}$)	4.86	3.49
Eu ($\mu\text{g/g}$)	1.09	0.85
Gd ($\mu\text{g/g}$)	4.66	3.70
Dy ($\mu\text{g/g}$)	3.64	3.06
Er ($\mu\text{g/g}$)	2.28	2.11
Yb ($\mu\text{g/g}$)	2.27	2.03

^a $\text{Ti}_{\text{carb}} = [\text{Ti}]_{\text{bulk}} / (1 - [\text{CaCO}_3] / 100)$.

content for core MD05-2920 could be explained by smaller terrigenous inputs as compared to core MD05-2917C2. Microscopic observations revealed that the CaCO_3 fraction of core MD05-2920 contained not only *in situ* pelagic calcareous organisms such as coccolithophorids and foraminifera but also other carbonate debris transported to the core location by oceanic currents.

The Al concentrations of the core-top materials were 9.89% and 6.78% for cores MD05-2917C2 and MD05-2920, respectively (Table 1). By assuming that the bulk Al concentration in core MD05-2917C2 corresponded to the Al concentration in the terrigenous endmember, the terrigenous fraction proportion for core MD05-2920 was calculated to be approximately 70%. The result, combined with the CaCO_3 content (24.8%, Table 1), indicated that the major components of core MD05-2920 were terrigenous and CaCO_3 fractions.

In general, Ti is used as an indicator of coarse, refractory, and heavy minerals, including rutile and anatase (both in forms of TiO_2) which are expected to be associated with coarse river sediments (Zabel et al., 2001). The Ti concentration in the bulk sediments (Ti_{bulk}) was higher for MD05-2917C2 (0.54%) than for core MD05-2920 (0.34%, Table 1). The difference was maintained for the carbonate-free basis Ti concentration (Ti_{carb}) that corrects the dilution effect for the carbonate fraction (Table 1). The K content is mainly linked to the clay mineral (illite), feldspar (orthoclase), and muscovite (Futterer, 2006). The illite content in Oceanian Rivers, including the Sepik River, is estimated to be 40–60% of the total clay minerals in the $<2 \mu\text{m}$ fraction (Irino, 1991). As a result, the Ti_{bulk} and Ti_{carb} concentrations, as well as the Ti/K and Ti/Ca ratios, were all higher for MD05-2917C2 than for MD05-2920, being consistent with a larger proportion of the coarse terrigenous fraction (Table 1).

The shale-normalized REE patterns of the core-top materials mimicked the pattern of the Sepik River sediments, with an enrichment in the middle REE relative to the light and heavy REE, without a clear anomaly for Ce and Eu (Table 1, not shown in the figure). The REE pattern for MD05-2917C2 was very close to those for Sepik River sediments (Sholkovitz et al., 1999). The pattern for MD05-2920 was slightly more enriched in light REE than for Sepik River sediments, possibly related to a different grain-size for the terrigenous fraction. The result further confirmed that the terrigenous fraction of core MD05-2920 was chiefly river particles.

4.3. Analytical aspect of XRF measurements

A comparison of the elemental XRF intensity between cores MD05-2920 and MD05-2919C2 indicated the most recent part of core MD05-2920 was well preserved and the influence of stretching effect was negligible on the elemental composition in spite of seawater inclusion during coring (not shown in figure). The relative abundance of Ti and Fe in core MD05-2920, as obtained with an XRF scan, showed a very similar cyclic variability for the entire studied core, which, in turn, was a mirror image of the Ca abundance (Fig. 4a). The calibrated CaCO_3 content ranged between 20% and 50% in the bulk sediments for the entire studied period, whereas the Ti and the Fe concentrations varied between 0.2 and 0.4%, and between 2 and 6%, respectively (Fig. 4a).

Other terrigenous indicators, Si and K, presented a similar variability to Ti and Fe, but a closer comparison between these lighter elements and Ti–Fe revealed significant differences in long-term trends (Fig. 4a). Titanium and Fe displayed a general decreasing trend from 500 to 3000 cm, while such a trend was absent for Si. Potassium presented intermediate features between Si and Ti–Fe. Since Si was the lightest element analyzed for this study and the XRF intensity of light elements is highly influenced by the pore water content (Tjallingii et al., 2007), we examined Cl

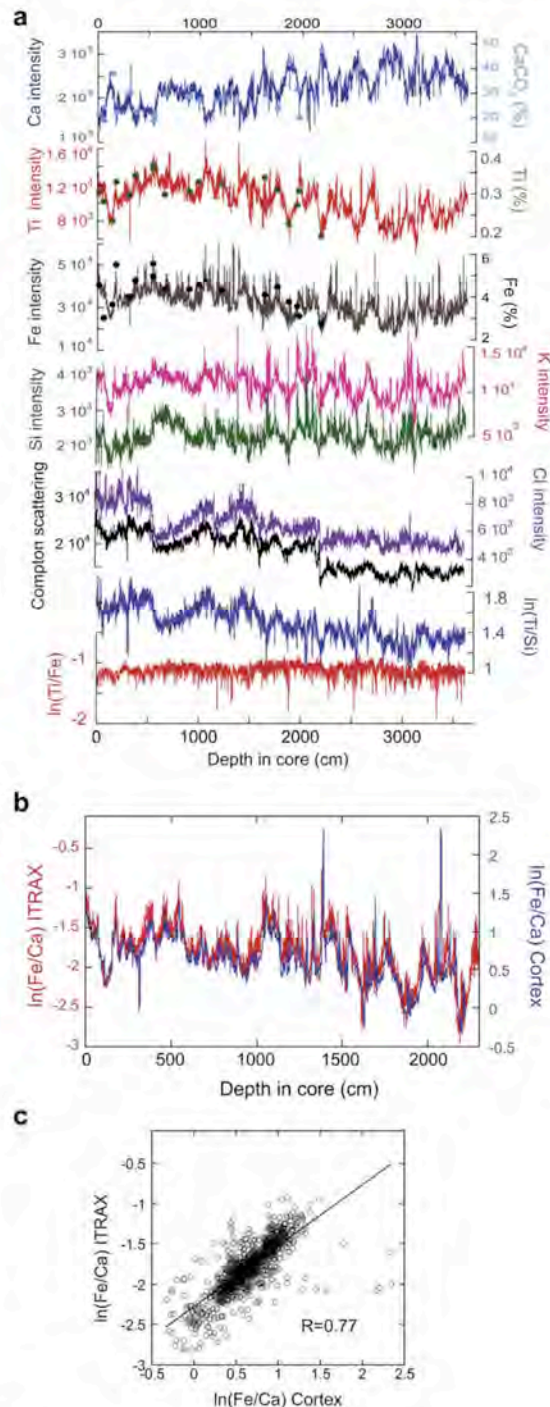


Fig. 4. Chemical composition of core MD05-2920 obtained by XRF measurements. (a) The relative abundance of Ca, Ti, Fe, K, and Si for core MD05-2920 obtained by the ITRAX XRF scan as a function of depth in the core, together with the CI intensity and the Compton scattering as an indicator of the water content. Elemental ratios Ti/Si and Ti/Fe are also shown. The concentrations of CaCO_3 , Ti, and Fe as determined in discrete samples are also shown. A good correlation was observed between the XRF elemental

intensity and Compton scattering as indicators of the pore water content (Fig. 4a). Both indicators presented very similar decreasing trends from the core top to the bottom, consistent with the fact that recent sediments are more porous. Further, log-ratio of the XRF intensity (Weltje and Tjallingii, 2008) for Ti/Si shows a very close variability to the Compton scatter signal whereas the heavier elemental ratio $\ln(\text{Ti}/\text{Fe})$ has no such correlation (Fig. 4a). This suggests that part of $\ln(\text{Ti}/\text{Si})$ variability was produced by Si signal attenuation by pore water, which is linked to mineralogy and grain-size of sediments. The significant effect of the water content is limited to Si, and to K to lesser extent.

On the other hand, the Fe and Ca intensities obtained by ITRAX were in excellent agreement with the results previously obtained with the Cortex core scanner at Bremen University (Fig. 4b and c). This concordance is remarkable, considering different configuration of the XRF detector of the two scanners and different condition of surface sediment that was subjected to transport between France and Germany. The quality of the measurements obtained using the two instruments is highly satisfactory.

4.4. Variability in the elemental composition over the past 400 ka

In order to characterize the variability of the coarse terrigenous fraction, we examined the Ti_{bulk} and Ti_{cfb} content, as well as the log-ratio of Ti/K and Ti/Ca for the past 400 ka (Fig. 5). The Ti_{bulk} and Ti_{cfb} concentrations indicated a similar cyclic pattern, although the long-term trend and the fine structures were slightly different (Fig. 5). For example, an increasing trend from 330 ka to 10 ka was more pronounced for Ti_{bulk} than for Ti_{cfb} , reflecting a decreasing proportion of CaCO_3 (Figs. 4a and 5). The variability of Ti_{cfb} and $\ln(\text{Ti}/\text{K})$ was generally close, even though the long-term increasing trend was more pronounced for the latter (Fig. 5) as a result of K attenuation by pore water for the recent part of the sediments (Fig. 4a). The $\ln(\text{Ti}/\text{Ca})$ record was characterized by a well-marked cyclic change and the long-term trend as observed for the Ti_{bulk} concentration (Fig. 5). Glacial–interglacial changes were not clearly marked in all of the records. The finding contrasts with the palynological and organic geochemical records that were based on a marine sediment core obtained from the Timor Sea in the Indo-Pacific Warm Pool (Kawamura et al., 2006), and the pollen and charcoal records obtained from the northern perimeter of Australia (Kershaw et al., 2003). Although our high-resolution records allowed us to evaluate millennial-scale variability (Vidal et al., 2009), millennial-scale hydrological variability for the last glacial period will be reported elsewhere.

4.5. Frequency analysis on orbital timescales

Using frequency analysis, we characterized the cyclic change observed for the time-series of the elemental records. The spectral analyses (multitaper method (MTM), and Blackmann–Tuckey) revealed that the Ti_{bulk} , Ti_{cfb} , $\ln(\text{Ti}/\text{K})$, and $\ln(\text{Ti}/\text{Ca})$ had different frequencies that were recognized to be statistically significant (MTM F -test > 0.95 , Fig. 6). The Ti_{bulk} concentration displayed high amplitudes for the 41 ka and 23 ka components, corresponding to the obliquity and precession cycles, respectively. A 11 ka band that coincided with a semi-precession was also seen. The Ti_{cfb} record

intensity and the quantitative analysis ($R^2 = 0.84, 0.92, 0.63$ for Ca, Ti, and Fe, respectively). (b) Comparison of $\ln(\text{Fe}/\text{Ca})$ of core MD05-2920 (the first 22.5 m) by ITRAX and Cortex as a function of the depth in core. (c) Scatter plot between ITRAX $\ln(\text{Fe}/\text{Ca})$ and Cortex $\ln(\text{Fe}/\text{Ca})$. Since spatial resolution of the two measurements are different, data obtained by ITRAX with finer resolution are re-sampled to obtain the data corresponding at the depths.

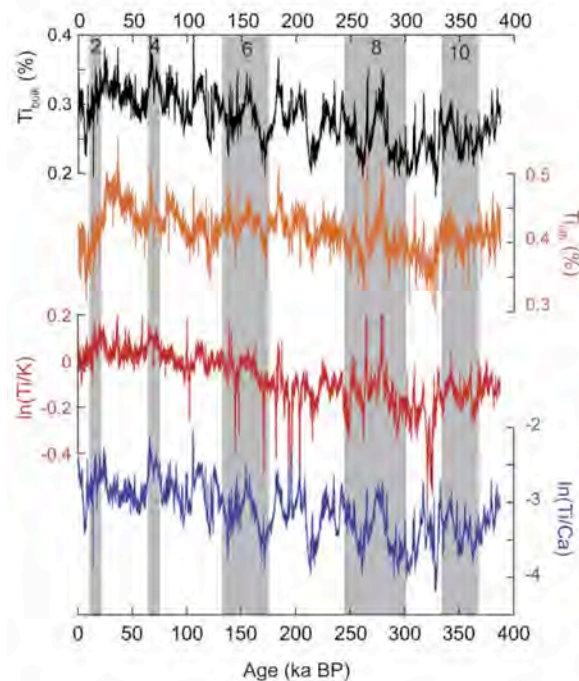


Fig. 5. A comparison between the bulk Ti concentration (Ti_{bulk}), the $CaCO_3$ -free basis (Ti_{cfb}) concentration, the log-scale XRF intensity ratio, the $\ln(Ti/K)$, and the $\ln(Ti/Ca)$ of core MD05-2920 over the past 400 ka. Vertical bars indicate glacial marine isotope stages 2, 4, 6, 8, and 10.

clearly displayed the 23 ka component as well as a weak 11 ka band (Fig. 6). The $\ln(Ti/K)$ record displayed the 23 ka component for which the significance was slightly low (F -test = 0.92, Fig. 6), and a frequency corresponding to 12 ka, close to the semi-precessional periodicity. Similar to the Ti_{bulk} concentration, the $\ln(Ti/Ca)$ has the 41 ka and 23 ka components as well as 11 ka band (Fig. 6). Since the Ti_{bulk} concentration is strongly influenced by $CaCO_3$ dilution, the appearance of the 41 ka cycle in the Ti_{bulk} concentration and the $\ln(Ti/Ca)$ was mainly caused by carbonate contribution. In contrast, the Ti content in the non-carbonate fraction seemed to be tightly linked to the precession cycle.

We examined the potential link between the elemental records and local summer insolation ($3^\circ S$, January) (Laskar et al., 2004) on an orbital timescale using cross Blackmann–Tuckey spectral analyses (Table 2). Mean January insolation was selected for this test since this period corresponds to the highest precipitation month over PNG under modern conditions, (Fig. 2c), and it corresponds the mid-month for the conventional three-month summer average for climate modelling studies (Kutzbach et al., 2008). At precession periodicity, all of the records presented significant coherencies with insolation that ranged between 0.68 for $\ln(Ti/K)$, and 0.95 for Ti_{bulk} and $\ln(Ti/Ca)$ for the past 400 ka (Table 2). All of the elemental records showed small lags relative to insolation from -3.9 ± 4.2 ka for $\ln(Ti/Ca)$ to -2.1 ± 3.1 ka for $\ln(Ti/K)$ (Table 2).

We carried out cross wavelet analysis for the elemental records and the insolation in order to clarify how the lags varied with time (Fig. 7). The wavelet cross coherence and phase spectra clearly indicated that strong coherence existed for the period centred between 22 and 23 ka, with time-dependent lags for all of the elemental records (Fig. 7). In fact, the large uncertainties of the mean lags (Table 2) are not real uncertainties, they rather reflect

variable lags with time. The lag pattern is common for all the elemental records with an emphasized lag of roughly 4–6 ka at approximately 100–150 ka (Marine Isotope Stage (MIS) 5 and 6), and at approximately 300–350 ka (MIS 9 and 10) (Fig. 7 and Fig. S1a).

To test whether the time-dependent lag pattern could be an artefact induced by the chronology of the studied core, a cross wavelet analysis was performed between the elemental records and the benthic foraminiferal $\delta^{18}O$ of core MD05-2920 (Fig. S1b). If the lags were an artefact, they would disappear or be attenuated when the benthic foraminiferal $\delta^{18}O$ of core MD05-2920 is used instead of the insolation. The results indicated that the time-dependent lags persisted, and the lag pattern was very similar to that determined for insolation (Figs. S1a and S1b). Cross wavelet and cross Blackmann–Tuckey spectral analyses indicated that the mean lag was close to zero for the studied period (Fig. S1b and Table 2), reflecting a delayed change of continental ice volume (benthic foraminiferal $\delta^{18}O$) relative to insolation at $3^\circ S$. Taken together, the time-dependent lag was not caused by the core-specific chronology problem.

5. Discussion

Core MD05-2920 is mainly composed of $CaCO_3$ and a terrigenous fraction derived from the Sepik and Ramu River system. The coarse terrigenous fraction represented by Ti varied with the precession cycle, whereas $CaCO_3$ displayed a strong obliquity band. Even though this obliquity periodicity could be partly explained by a change in calcareous production associated with a general rise of nutrient in the equatorial upper photic zone (Beaufort et al., 2001), our interpretation is restricted by the fact that the carbonate fraction is not composed only with *in situ* calcareous organisms but contains transported $CaCO_3$ (section 4.2). The Ti_{bulk} and Ti_{cfb} concentrations, $\ln(Ti/K)$, and $\ln(Ti/Ca)$ all indicated significant coherencies with local summer insolation ($3^\circ S$, January) that were characterized by a precession cycle.

In the following discussion, we focus on common features supported by the majority of the elemental records of core MD05-2920 to trace the past continental rainfall pattern for the western sector of the WPWP. In particular, Ti is enriched in the coarse fraction that is expected to be preferentially transported when river discharge was higher. Although Fe and Si were also analyzed by XRF scanning, these elements may be affected by factors other than the river particle contribution (e.g. the redox condition for Fe and the pore water content for Si. See Section 4.3). Before interpreting the elemental records as indicators of past rainfall, we summarize potential factors influencing the terrigenous sediment content other than precipitation.

First, sea level low stands could enhance the river sediment load to the ocean by increasing the area of the shelf and the continental slope (Chappell, 1993). However, the effect could be negligible for this particular case due to the very narrow continental shelf near the mouth of the Sepik River. Second, glacier growth on the highest mounts in the central PNG cordillera promoted glacial erosion of terrigenous matter (Prentice et al., 2005). The effect could, indeed, create glacial and interglacial contrasts. However, no elemental record presents a clear 100 ka-cycle that characterizes glacial–interglacial variability (Fig. 6). Third, volcanic and seismic activity may increase terrigenous inputs to the ocean (Chappell, 1993) but there is no relationship to orbital parameters. Fourth, we do not expect any significant change in physical erosion efficiency in relation to vegetation coverage (Zabel et al., 2001) since precipitation change over the Sepik River catchment, close to the equator, may not be enough to produce such a variability.

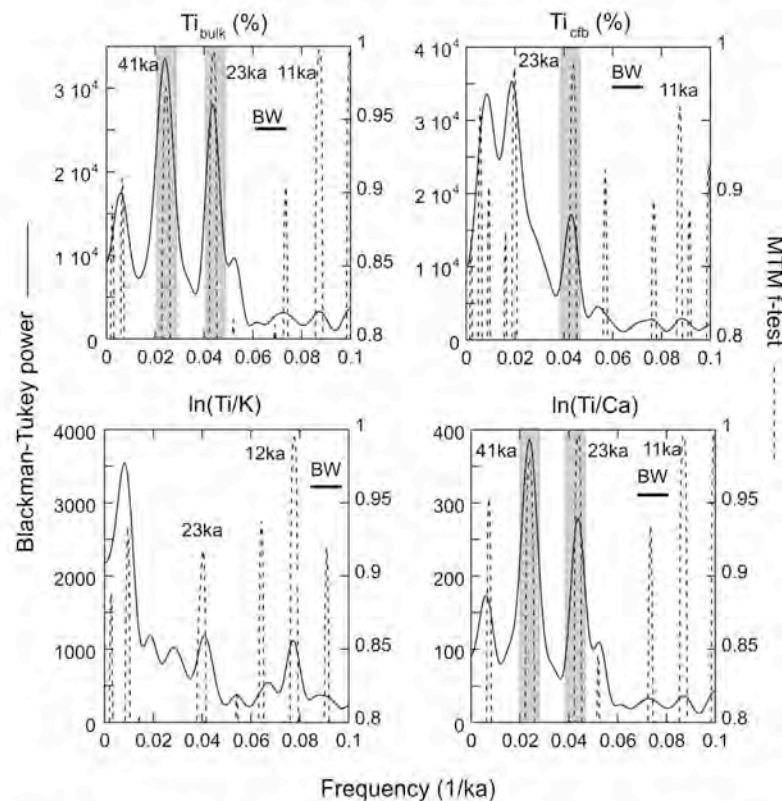


Fig. 6. The spectral analysis (multitaper method, MTM and Blackmann–Tukey) of bulk Ti concentrations (Ti_{bulk}), the $CaCO_3$ -free basis Ti concentrations (Ti_{cfb}) and the XRF intensity ratio, and the $\ln(Ti/K)$ and the $\ln(Ti/Ca)$ of core MD05-2920 performed with the AnalySeries 2.0 software (Paillard et al., 1996). The power spectra (solid lines, Blackmann–Tukey) and the significance value of the peaks (dashed lines, MTM F-Test) are shown. Vertical bands correspond to statistically significant cycles that correspond to the obliquity (41 ka), and the precession (23 ka).

Table 2

Cross-spectral analyses of precipitation proxies obtained for core MD05-2920 relative to local summer insolation, benthic foraminiferal $\delta^{18}O$ of core MD05-2920 and U–Th dated Chinese speleothem $\delta^{18}O$ records (23 ka periodicity).

Parameter	Coherency (lower/higher)	Phase (°)	Phase (ka)
<i>Insolation (3°S, January)^a</i>			
Ti_{bulk} (%)	0.95 (0.82/0.99)	-57.2 ± 61.8	-3.7 ± 3.9
Ti_{cfb} (%)	0.93 (0.74/0.98)	-50.3 ± 56.2	-3.2 ± 3.6
$\ln(Ti/K)$	0.68 (0.14/0.91)	-33.3 ± 49.1	-2.1 ± 3.1
$\ln(Ti/Ca)$	0.95 (0.80/0.99)	-60.4 ± 65.4	-3.9 ± 4.2
<i>Benthic foraminiferal $\delta^{18}O$ of core MD05-2920</i>			
Ti_{bulk} (%)	0.91 (0.67/0.98)	-5.0 ± 11.8	-0.3 ± 0.8
Ti_{cfb} (%)	0.86 (0.54/0.96)	-0.4 ± 9.0	0.0 ± 0.6
$\ln(Ti/K)$	0.59 (0.00/0.88)	12.5 ± 7.9	0.8 ± 0.5
$\ln(Ti/Ca)$	0.90 (0.64/0.97)	-9.5 ± 16.7	-0.6 ± 1.1
<i>Chinese speleothem $\delta^{18}O$^b</i>			
Ti_{bulk} (%)	0.95 (0.80/0.99)	-37.2 ± 42.2	-2.4 ± 2.7
Ti_{cfb} (%)	0.96 (0.86/0.99)	-29.9 ± 34.0	-1.9 ± 2.2
$\ln(Ti/K)$	0.69 (0.15/0.91)	-15.3 ± 30.7	-1.0 ± 2.0
$\ln(Ti/Ca)$	0.94 (0.77/0.98)	-40.4 ± 45.8	-2.6 ± 2.9

Analyses were carried out using the Blackman–Tukey method in AnalySeries package (Paillard et al., 1996) with a bandwidth of 0.010 ka^{-1} and a confidence interval of 95%. No-zero coherence > 0.603 . Negative values for phase indicate lag.

^a Paillard et al., 1996; Laskar et al., 2004.

^b The speleothem $\delta^{18}O$ record from Sanbao, Hulu and Linzhu Caves (110°26'E, 31°40'N, 119°10'E, 32°30'N and 110°19'E, 31°31'N, respectively) from China (Wang et al., 2001; Wang et al., 2008; Cheng et al., 2009).

One of the possible second-factors that may influence elemental records is oceanic currents, through the modification of fine clay mineral transport. On the other hand, Ti_{bulk} and Ti_{cfb} concentrations can be impacted by components other than the terrigenous and carbonate fractions, such as organic matter and opal. Nonetheless, we believe that both the organic and the opal content in core MD05-2920 are small since the site is oligotrophic and Si displays similar variability to other terrigenous indicators (Fig. 4a). As each elemental record could be influenced by different factors, we can reasonably assume that the variability supported by the majority of the records represents a common feature – past hydrological change.

5.1. Precession phase of past precipitation over PNG and glacial conditions

All of the paleoprecipitation indicators present precession band-pass filtered (18–24 ka) patterns generally in phase with some exceptions as follows: the Ti_{cfb} change preceded changes of the three records from 50 to 20 ka, $\ln(Ti/K)$ led other records from 280 to 250 ka, and $\ln(Ti/Ca)$ was delayed relative to the other records from 390 to 310 ka (Fig. 8c). Although a combination of the processes mentioned in the previous section could explain the observed offsets, it was difficult to precisely determine the reasons for each period in the current data set. Since the results of a cross wavelet analysis indicated that the coherency of Ti_{cfb} and $\ln(Ti/K)$

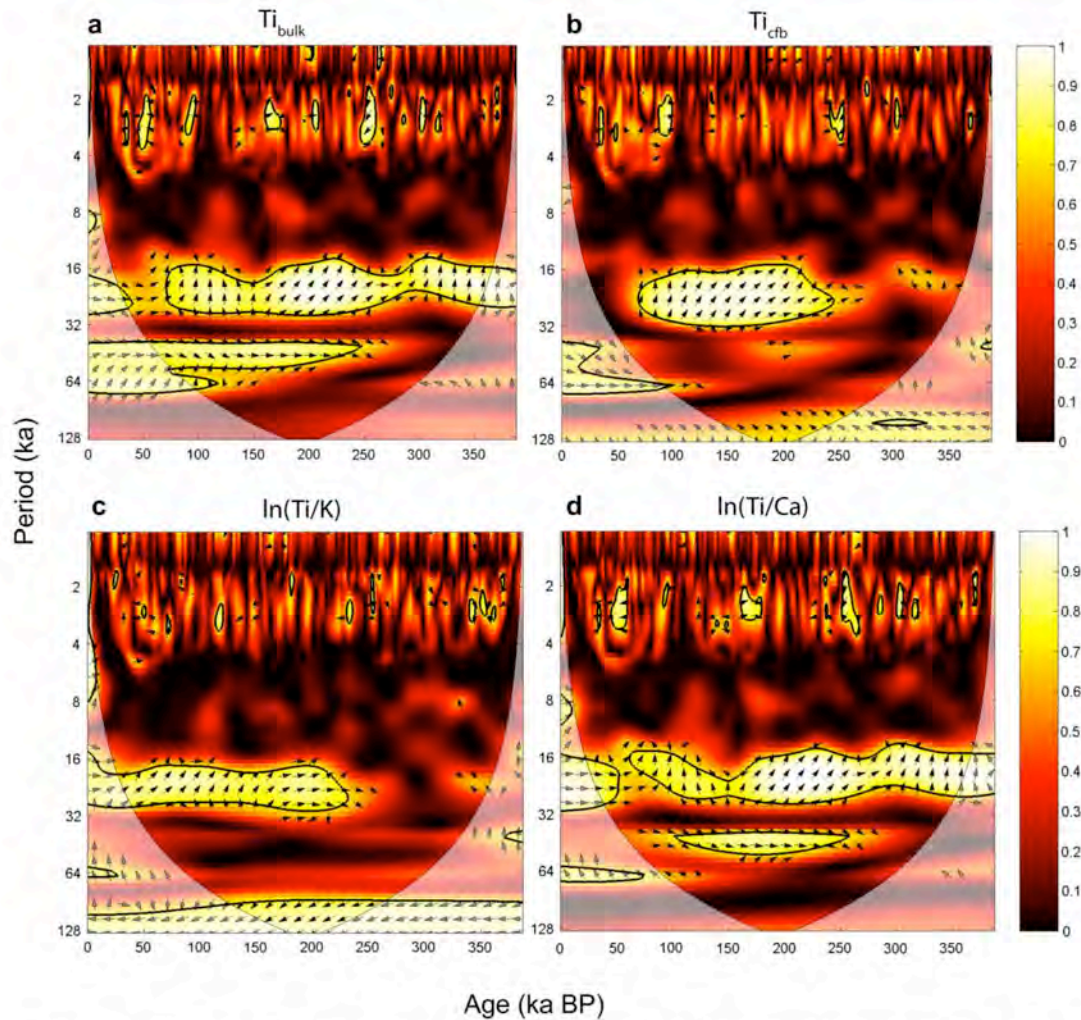


Fig. 7. The wavelet cross coherence and the phase spectra between local summer insolation (3°S , January) and the elemental records obtained from this study. The x-axis is the age (ka) and the y-axis is the period (ka). The right bars indicate the colour code of the coherence, whereas the vectors in the plots indicate phase lags. (a) The Ti_{bulk} concentration, (b) the Ti_{cfb} concentration, (c) the $\ln(\text{Ti}/\text{K})$, and (d) the $\ln(\text{Ti}/\text{Ca})$. The confidential part of the spectrum is included in the cone of influence and marked as statistically significant. The black thick line of statistical significance denotes the 5% significance level against the red noise background. In general, statistically significant patches in the spectrum plots are presented in the form of small or large “islands” or “bands”. Only when the entire “island” is located outside of the cone, should it be considered a result of a boundary effect. Vectors surrounding and inside the islands/bands indicate the phase relationship between the elemental records and insolation: rightward horizontal vectors present in-phase relationships and anti-clockwise rotations of vectors present larger lags.

with insolation was low for the above-mentioned periods (Fig. 7b and c), we did not further consider the Ti_{cfb} and $\ln(\text{Ti}/\text{K})$ records for these periods.

The strong relationship observed between the precipitation records and local summer insolation (Fig. 8b and c) was consistent with modelled precipitation in the North Australia monsoon region, including PNG, over the past 280 ka (Kutzbach et al., 2008). However, the modelled precipitation did not display the time-dependent lags observed in this study. By taking into account that the studied region is very close to the equator, we propose a variable contribution for precipitation during seasons other than austral summer, in order to explain the occurrence of the time lags. For modern climates, the drainage basin in PNG receives rainfall related to both the Australian and East Asian Summer Monsoons

(see Section 2, Fig. 2a and b). In addition, the precipitation indicators we used in this study integrated rainfall throughout the year, without distinguishing the contribution from different seasons. As a result, an increase in the proportion of precipitation during austral fall/winter could have produced the lagged response to January insolation. It is however not clear yet which mechanisms affected the proportion of seasonal precipitation. Since the lag pattern does not show clear glacial–interglacial trend (Fig. 7 and Fig. S1a), the glacial–interglacial climate background alone could not account for the change in seasonal precipitation.

Analogous to modern climate, one may expect that ENSO-like phenomena contributed to the variability of past precipitation in the studied region (Fig. 2d). Indeed, a simplified ocean–atmosphere coupled model indicated that past orbital-scale ENSO-like

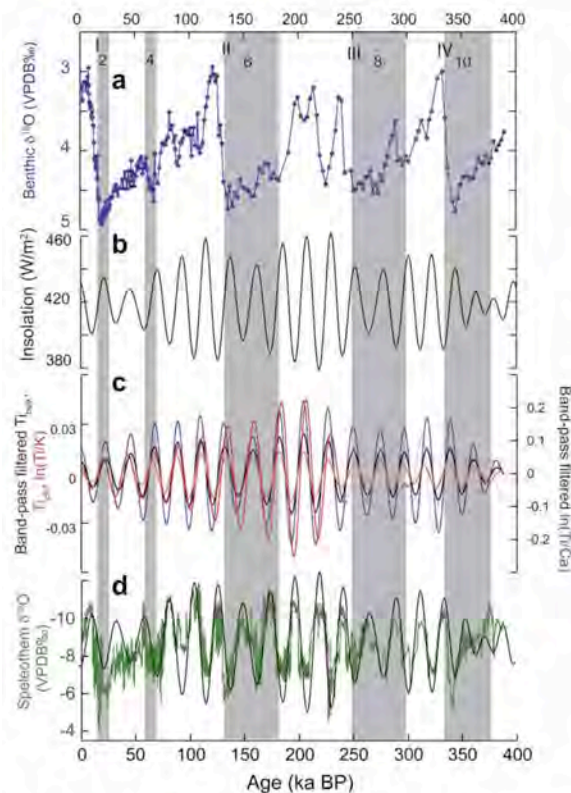


Fig. 8. The orbital-scale precipitation pattern over the past 400 ka. (a) The benthic foraminiferal $\delta^{18}\text{O}$ record (*U. peregrina*) of core MD05-2920. (b) Local summer insolation (3°S , January) (Paillard et al., 1996; Laskar et al., 2004). (c) The precession band-pass filtered elemental records of core MD05-2920. The Ti_{bulk} (black), Ti_{orb} (orange), $\ln(Ti/K)$ (red), and $\ln(Ti/Ca)$ (blue). Thin curves indicate areas corresponding to a very low coherency with local insolation. (d) The speleothem $\delta^{18}\text{O}$ record from the Sanbao, the Hulu, and the Linzhu Caves ($110^{\circ}26'\text{E}$, $31^{\circ}40'\text{N}$, $119^{\circ}10'\text{E}$, $32^{\circ}30'\text{N}$ and $110^{\circ}19'\text{E}$, $31^{\circ}31'\text{N}$, respectively) from China (Wang et al., 2001; Wang et al., 2008; Cheng et al., 2009). The black curve indicates the precession band-pass filtered record. Vertical bars indicate glacial marine isotope stages 2, 4, 6, 8, and 10. Terminations I, II, III, and IV are also indicated. Band-pass filter with central frequency of 0.0454 ka^{-1} and bandwidth of 0.01 ka^{-1} . (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

variability was characterized by the precession cycle (Clement et al., 1999). However, we consider that such variability would not be a major process for determining the reconstructed rainfall pattern in core MD05-2920, as high precipitation over PNG occurred when El Niño events were indicated by the modelled NINO3 index, opposite to the expected relationship (not shown in the figure). The possible contribution of ENSO-like variability remains as an additional factor producing the lags and/or a semi-precession cycle.

One of the interesting points presented in this study is that the elemental variability did not reveal a clear tendency to glacial–interglacial timescales (Fig. 5). The influence of glacial conditions on the low-latitude hydrological cycle appears to be small, consistent with a recent modelling study using time-dependent ice volume, greenhouse gas and orbital forcing (Weber and Tuenter, 2011). At first glance, our results are contradictory to climate modelling studies which propose that increased ice cover at the northern high latitudes pushed the mean position of the marine ITCZ southward as compared to its present location (Chiang and Bitz, 2005). However, our studied sector is close to the Indonesian

Archipelago, which is often referred to as the “Maritime Continent”. Therefore, the ITCZ variability of this region is not expected to represent the typical marine ITCZ position.

5.2. Regional-scale hydrological change in the western sector of the WPWP

Here, we compare the precipitation records of core MD05-2920 with records of eastern Asian monsoon strength in order to investigate the past relationship between the Australian–Asian monsoon system for the last four climate cycles. U–Th dated speleothem $\delta^{18}\text{O}$ records are considered to be reliable indicators for the intensities of east Asian summer monsoon precipitation relative to winter monsoon precipitation due to the precise chronology (Wang et al., 2001, 2008; Cheng et al., 2009), even though the influence of the boreal winter temperature effect has also been suggested (Clemens et al., 2010). The reconstructed precipitation record of MD05-2920 was generally in anti-phase with cave records, with an average lag of 2 ka (Table 2, Supplementary information Fig. S1c), suggesting that the linkage between the Australian–Asian monsoon system was maintained for the entire period studied (Fig. 8c and d). The occurrence of a lag could be explained by the distinct hydrological condition of the PNG and southeast China since the drainage basin of the PNG receives rainfall from different seasons, whereas the wet season in southeast China is more concentrated during boreal summer (Wang et al., 2008).

Some previous precipitation records for the western Pacific Ocean sector have indicated a glacial–interglacial trend rather than a precession cycle (Fig. 1). We propose the importance of sea-level change for explaining this trend: during the last glacial maximum a decrease in sea level transformed the shallow continental shelf between northern Australia and New Guinea into an exposed landmass, which led to a reduction in the ocean's surface, a moisture supply to land, and a decreased level of rainfall over the northern perimeter of Australia (De Deckker et al., 2002; Griffiths et al., 2009). The same process likely functioned for other glacial periods, contributing to the occurrence of glacial–interglacial variability. The influence of such a mechanism is expected to be smaller for the studied region since the steep slope of the northern side of New Guinea Island minimized a change in the exposed landmass surface, and a high topography on New Guinea Island could have acted as an orogenic barrier separating hydrological conditions on the northern side of New Guinea Island from the southern side. Last, it has been suggested that the pollen assemblage from the Indonesian and Papuan New Guinean region provides limited information regarding changes in the hydrological cycle for the past 35 ka, because the region likely remained hyper-humid, receiving more rainfall than required for vegetation (Williams et al., 2009). This type of proxy-specific sensitivity bias is not expected for the terrigenous inputs applied for this study. These processes, as well as the proxy sensitivity, could have contributed to the formation of the heterogeneous spatial trend for the past precipitation pattern (Fig. 1).

5.3. Global implication of the observed hydrological cycle over the WPWP

In this study, there were two fundamental findings. First, the paleoprecipitation records were tightly related to the local summer insolation. This is consistent with previous proxy studies such as those for speleothem $\delta^{18}\text{O}$ from the Sanbao and Hulu caves located in the northern hemisphere (Wang et al., 2008) and the Botuvera cave in subtropical Brazil in the southern hemisphere (Cruz et al., 2005), as well as for a length of dry months estimated from palynology that was recorded in a marine sediment core from the

Banda Sea (Beaufort et al., 2010). The results agreed well with recent modelling studies (Kutzbach et al., 2008; Weber and Tüenter, 2011) indicating an approximate in-phase relationship between precipitation and local summer insolation on a global scale. Our results support an idea that both boreal and austral summer monsoons responded to orbital forcing at the precession band, and are in agreement with the concept of a “global monsoon”, which proposes common low-latitude insolation forcing to explain the past variability of tropical climates on an orbital timescale (Ruddiman, 2006; Beaufort et al., 2010).

The second important finding was that part of the WPWP could offer water vapour to the atmosphere during periods of low insolation in the northern hemisphere, including at the onset of glacial terminations (Fig. 8c). Increased water vapour in the atmosphere could influence global temperature via the greenhouse effect, as well as latent heat transport from low to high latitudes (Pierrehumbert, 2000). Latent heat released inside the ITCZ is a major source of the energy required for Hadley and Walker circulations, which are the main atmospheric circulation systems in the troposphere.

Recently, a key role for the ITCZ position was proposed for achieving the last glacial termination, Termination I (Denton et al., 2010): At the beginning of the last deglaciation during stadials, the Atlantic meridional overturning circulation was estimated to be reduced and winter sea ice was extended, leading to long and severe Northern Hemisphere winters, weaker Asian monsoon, and a southern shift of the ITCZ. A southern position for the ITCZ would push the Southern Hemisphere westerlies southward, favouring deep upwelling surrounding Antarctica that could promote the emission of CO₂ from the Southern Ocean to the atmosphere, thereby maintaining a higher global temperature during Termination I (Denton et al., 2010). Provided that our precipitation record over the WPWP represents the ITCZ position which is related to the “global monsoon” for the past 400 ka, and that the mechanisms/processes proposed by Denton et al. (2010) for Termination I is similar to other terminations, we propose a new role for the tropics during terminations. The dominant precessional variability of the record suggests that the ITCZ position could vary from low-latitude insolation contrasts and that northern high latitude forcing may not be a compulsory condition for creating such variability. If so, the monsoon variability and the associated tropical hydrological cycle may not simply rely on northern high latitude forcing, rather, they could work as an amplifier for archiving terminations.

6. Conclusions

In order to investigate the regional-scale hydrological cycle over the western sector of the Western Pacific Warm Pool (WPWP), we determined the chemical composition of a marine sediment core, MD05-2920, for the past 400 ka. The core was taken from the north of Papua New Guinea (PNG), off the mouth of the Sepik River, where the high terrigenous sedimentation rate is related to precipitation over the drainage basin on the northern side of PNG.

A comparison of the chemical composition between the core-top materials in core MD05-2920 and in core MD05-2917C2, collected at a site closer to the mouth of the Sepik River, and previously reported for Sepik River sediments, confirmed that the origin of the terrigenous fraction of core MD05-2920 was essentially river particles brought from PNG.

The high-resolution coarse terrigenous fraction represented by bulk and carbonate-free Ti concentrations, as well as the log-ratio of Ti/K and Ti/Ca, revealed that precipitation in the western sector of the WPWP was characterized by a dominant precessional cycle. The close relationship between precipitation indicators and local summer insolation (3°S, January) indicated that the primary

factor influencing paleoprecipitation was the Austral Summer Monsoon. The time-dependent lagged response to the insolation was explained by the variable contribution of rainfall during austral fall/winter to annual precipitation. Our new precipitation records are in general anti-phasing with U–Th dated Chinese speleothem $\delta^{18}\text{O}$ records that represent Eastern Asian Summer monsoon strength, indicating a tight relationship between the Australian monsoon and the east Asian monsoon for the last four climate cycles. The absence of a glacial–interglacial trend in the paleoprecipitation records indicates that interhemispheric precession-cycled orbital forcing was the major factor that determined the hydrological cycle in the western sector of the WPWP, and that it was somehow decoupled from northern high latitude climate.

Acknowledgements

We are thankful to Corinne Sonzogni for conducting stable isotope analyses. Magali Ermini and Sophie Bieda helped with foraminifera picking. Ursula Röhl is acknowledged for help accessing the Cortex core scanner in Bremen. Andreas Lückge and Youbin Sun kindly provided data on SO139-74KL and ODP1145. Constructive comments by two anonymous reviewers and Henning Bauch (editor) improved the manuscript. We acknowledge support from INSU and from the French Polar Institute IPEV who provided the RV *Marion Dufresne* and the CALYPSO coring system utilized during the MD148 IMAGES XIII PECTEN cruise. We thank Yvon Balut and the crew of the PECTEN cruise. This research was funded by ANR MAGORB (ANR-09-BLAN-0053-01), the Gary Comer Science and Education Foundation, and the European Community (Project Past4Future).

Appendix. Supplementary information

Supplementary information associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.quascirev.2011.09.016.

References

- Beaufort, L., de Garidel-Thoron, T., Mix, A.C., Pisias, N.G., 2001. ENSO-like forcing on oceanic primary production during the Late Pleistocene. *Science* 293, 2440–2444.
- Beaufort, L., Droxler, A.W., Chen, M.-T. and party, 2005. MD148/IMAGES XIII, PECTEN 2005 Cruise Report.
- Beaufort, L., van der Kaars, S., Bassinot, F., Moron, V., 2010. Past dynamics of the Australian monsoon: precession, phase and links to the global monsoon concept. *Clim. Past* 6, 695–706.
- Berger, A.L., 1978. Long-term variations of daily insolation and Quaternary climate changes. *J. Atmos. Sci.* 35, 2362–2367.
- Braconnot, P., Hourdin, F., Bony, S., Dufresne, J.-L., Grandpeix, J.Y., Marti, O., 2007. Impact of different convective cloud schemes on the simulation of the tropical seasonal cycle in a coupled ocean atmosphere model. *Clim. Dyn.* 29, 501–520.
- Brunskill, G.J., 2004. New Guinea and its coastal seas, a testable model of wet tropical coastal processes: an introduction to Project TROPICS. *Cont. Shelf Res.* 24, 2273–2295.
- Cane, M.A., 2005. The evolution of El Niño, past and future. *Earth Planet. Sci. Lett.* 230, 227–240.
- Chappell, J., 1993. Contrasting Holocene sedimentary geologies of lower Daly River, northern Australia, and lower Sepik-Ramu, Papua New Guinea. *Sediment. Geol.* 83, 339–358.
- Cheng, H., Edwards, R.L., Broecker, W.S., Denton, G.H., Kong, X., Wang, Y., Zhang, R., Wang, X., 2009. Ice Age Terminations. *Science* 326 (5950), 248–252.
- Chiang, J.C.H., Bitz, C.M., 2005. Influence of high latitude ice cover on the marine Intertropical Convergence Zone. *Clim. Dyn.* 25, 477–496. doi:10.1007/s00382-005-0040-5.
- Clemens, S.C., Prell, W.L., Sun, Y., 2010. Orbital-scale timing and mechanisms driving Late Pleistocene Indo-Asian summer monsoons: reinterpreting cave speleothem $\delta^{18}\text{O}$. *Paleoceanography* 25 (4), PA4207.
- Clement, A.C., Hall, A., Broccoli, A.J., 2004. The importance of precessional signals in the tropical climate. *Clim. Dyn.* 22, 327–341. doi:10.1007/s00382-003-0375-8.
- Clement, A.C., Seager, R., Cane, M.A., 1999. Orbital controls on the El Niño/Southern Oscillation and the tropical climate. *Paleoceanography* 14 (4), 441–456.
- Cresswell, G.R., 2000. Coastal currents of northern Papua New Guinea, and the Sepik River outflow. *Mar. Freshw. Res.* 51, 553–564.

- Croudace, I.W., Rindby, A., Rothwell, R.G., 2006. ITRAX: description and evaluation of a new multi-function X-ray core scanner. In: Rothwell, R.G. (Ed.), *New Techniques in Sediment Core Analysis*. Geol. Soc. Spec. Publ., London, pp. 51–63.
- Cruz, F.W., Vuille, M., Burns, S.J., Wang, X., Cheng, H., Werner, M., Edwards, R.L., Karmann, I., Auler, A.S., Nguyen, H., 2009. Orbitally driven east–west anti-phasing of South American precipitation. *Nat. Geosci.* 2, 210–214.
- Cruz Jr., F.W., Burns, S.J., Karmann, I., Sharp, W.D., Vuille, M., Cardoso, A.O., Ferrari, J.A., Silva Dias, P.L., Viana Jr., O., 2005. Insolation-driven changes in atmospheric circulation over the past 116,000 years in subtropical Brazil. *Nature* 434, 63–65.
- Dai, A., Wigley, T.M.L., 2000. Global Patterns of ENSO-induced Precipitation. *Geophys. Res. Lett.* 27 (9), 1283–1286.
- De Deckker, P., Tapper, N.J., van der Kaars, S., 2002. The status of the Indo-Pacific Warm Pool and adjacent land at the Last Glacial Maximum. *Glob. Planetary Change* 25, 25–35.
- Denton, G.H., Anderson, R.F., Toggweiler, J.R., Edwards, R.L., Schaefer, J.M., Putnam, A.E., 2010. The Last Glacial Termination. *Science* 328, 1652–1656.
- Fedorov, A.V., Philander, S.G., 2000. Is El Niño Changing? *Science* 288, 1997–2002.
- Futterer, D.K., 2006. The solid phase of marine sediments. In: Shulz, H.D., Zabel, M. (Eds.), *Marine Geochemistry*. Springer, Berlin, pp. 1–25.
- Griffiths, M.L., Drysdale, R.N., Gagan, M.K., Zhao, J.-X., Ayliffe, L.K., Hellstrom, J.C., Hantoro, W.S., Frisla, S., Feng, Y.-X., Cartwright, I., St. Pierre, E., Fischer, M.J., Suwargadi, B.W., 2009. Increasing Australian–Indonesian monsoon rainfall linked to early Holocene sea-level rise. *Nat. Geoscience* 2, 636–639.
- Groetsch, J., Wu, G., Berger, W.H., 1991. Carbonate saturation cycles in the western equatorial Pacific. In: Einsele, G., Ricken, W., Seilacher, A. (Eds.), *Cycles and Events in Stratigraphy*. Springer, Heidelberg, pp. 110–125.
- Henderson, P., 1984. *Rare Earth Element Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam.
- Higgins, H.W., Mackey, D.J., Clements, L., 2006. Phytoplankton distribution in the Bismarck Sea north of Papua New Guinea: the effect of the Sepik River outflow. *Deep-Sea Res.* 53, 1845–1863.
- Hughes, K.A., Ballie, M.G.L., Bard, E., Beck, J.W., Bertrand, C.J.H., Blackwell, P.C., Buck, C.E., Burr, G.S., Cutler, K.B., Damon, P.E., Edwards, R.L., Fairbanks, R.G., Friedrich, M., Guilderson, T.P., Kromer, B., McCormac, G., Manning, S., Ramsey, C.B., Reimer, P.J., Reimer, R.W., Remmele, S., Southon, J., Stuiver, M., Talamo, S., Taylor, F.W., van der Plicht, J., Weyhenmeyer, C.E., 2004. Marine04 Marine radiocarbon age calibration, 0–26 cal kyr BP. *Radiocarbon* 46, 1059–1086.
- Irino, G., 1991. Minerals in Rivers. In: Degens, E.T., Kempe, S., Richey, J.E. (Eds.), *SCOPE 42-Biogeochemistry of Major World Rivers Scientific Committee On Problems of the Environment (SCOPE)*. India, Chennai.
- Kawahata, H., Suzuki, A., Ohta, H., 2000. Export fluxes in the Western Pacific Warm Pool. *Deep-Sea Res.* 47, 2061–2091.
- Kawamura, H., Holbourn, A., Kuhnt, W., 2006. Climate variability and land–ocean interactions in the Indo Pacific Warm Pool: A 460-ka palynological and organic geochemical record from the Timor Sea. *Mar. Micropaleontol.* 59, 1–14.
- Kershaw, A.P., van der Kaars, S., Moss, P.T., 2003. Late Quaternary Milankovitch-scale climatic change and variability and its impact on monsoonal Australasia. *Mar. Geol.* 201, 81–95.
- Kineke, G.C., Woolfe, K.J., Kuehl, S.A., Milliman, J.D., Dellapenna, T.M., Purdon, R.G., 2000. Sediment export from the Sepik River, Papua New Guinea: evidence for a divergent sediment plume. *Cont. Shelf Res.* 20, 2239–2266.
- Kuroda, Y., 2000. Variability of Currents off the Northern Coast of New Guinea. *J. Oceanogr.* 56, 103–116.
- Kutzbach, J.E., Liu, X., Liu, Z., Chen, G., 2008. Simulation of the evolutionary response of global summer monsoons to orbital forcing over the past 280,000 years. *Clim. Dyn.* 30, 567–579.
- Laskar, J., Robutel, P., Joutel, F., Gastineau, M., Correia, A.C.M., Levrard, B., 2004. A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth. *Astron. Astrophys.* 428, 261–285.
- Leduc, G., Vidal, L., Tachikawa, K., Bard, E., 2009. ITCZ rather than ENSO signature for abrupt climatic changes across the tropical Pacific. *Quat. Res.* 72, 123–131.
- Lisiecki, L.E., Raymo, M.F., 2005. A Pliocene–Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $\delta^{18}\text{O}$ records. *Paleoceanography* 20, 1–17. doi:10.1029/2004PA001071.
- Locarnini, R.A., Mishonov, A.V., Antonov, J.I., Boyer, T.P., Garcia, H.E., Baranova, O.K., Zweng, M.M., Johnson, D.R., 2010. *World Ocean Atlas 2009*. In: Levitus, S. (Ed.), *Temperature*. NOAA Atlas NESDIS 68, vol. 1. U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. p. 184.
- Luckge, A., Mohtadi, M., Ruhlemann, C., Scheeder, G., Vink, A., Reinhardt, L., Wiedicke, M., 2009. Monsoon versus ocean circulation controls on paleo-environmental conditions off southern Sumatra during the past 300,000 years. *Paleoceanography* 24, PA1208. doi:10.1029/2008PA001627.
- McGregor, H.V., Gagan, M.K., McCulloch, M.T., Hodge, E., Mortimer, G., 2008. Mid-Holocene variability in the marine ^{14}C reservoir age for northern coastal Papua New Guinea. *Quat. Geochronol.* 3, 213–225.
- Milliman, J.D., Farnsworth, K.L., Albertin, C.S., 1999. Flux and fate of fluvial sediments leaving large islands in the East Indies. *J. Sea Res.* 41, 97–107.
- Paillard, D., Labeyrie, L., Yiou, P., 1996. Macintosh program performs time-series analysis. *EOS Trans. AGU*, 77.
- Pierrehumbert, R.T., 2000. Climate change and the tropical Pacific: the sleeping dragon wakes. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 97 (4), 1355–1358.
- Prentice, M.L., Hope, G.S., Maryunani, K., Peterson, J.A., 2005. An evaluation of snowline data across New Guinea during the last major glaciation, and area-based glacier snowlines in the Mt. Jaya region of Papua, Indonesia, during the Last Glacial Maximum. *Quatern. Int.* 138–139, 93–117.
- Quarty, G.D., Srokosz, M.A., Guymer, T.H., 1999. Global precipitation statistics from dual-frequency TOPEX altimeter. *J. Geophys. Res.* 104 (D24), 31489–31516.
- Ruddiman, W.F., 2006. Orbital changes and climate. *Quat. Sci. Rev.* 25, 3092–3112.
- Shackleton, N.J., 1974. Attainment of isotopic equilibrium between ocean water and the benthonic foraminiferal genus *Uvigerina*: isotopic changes in the ocean during the last glacial. *Cent. Natl. Rech. Sci. Colloq. Int.* 219, 203–209.
- Sholkovitz, E.R., Elderfield, H., Szymczak, R., Casey, K., 1999. Island weathering: river sources of rare earth elements to the western Pacific Ocean Margin. *Mar. Chem.* 68, 39–57.
- Stuiver, M., Reimer, P.J., 1986–2006. CALIB Radiocarbon Calibration Program: available online at: <http://calib.qub.ac.uk/calib/>.
- Sun, Y., Wu, F., Clemens, S.C., Oppo, D.W., 2008. Processes controlling the geochemical composition of the South China Sea sediments during the last climatic cycle. *Chem. Geol.* 257, 243–249.
- Thevenon, F., Bard, E., Williamson, D., Beaufort, L., 2004. A biomass burning record from the West Equatorial Pacific over the last 360 kyr: methodological, climatic and anthropic implications. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 213, 83–99.
- Thompson, L.G., Davis, M.E., Mosley-Thompson, E., Lin, P.-N., Henderson, K.A., Mashiotta, T.A., 2005. Tropical ice core records: evidence for asynchronous glaciation on Milankovitch timescales. *J. Quat. Sci.* 20, 723–733.
- Thompson, P.R., Bé, A.W.H., Duplessy, J.-C., Shackleton, N.J., 1979. Disappearance of pink-pigmented Globigerinoides ruber at 120,000 yr BP in the Indian and Pacific Oceans. *Nature* 280, 554–558.
- Tjallingii, R., Rohl, U., Kolling, M., Bickert, T., 2007. Influence of the water content on X-ray fluorescence core-scanning measurements in soft marine sediments. *Geochim. Geophys. Geosyst.* 8 (2), Q02004.
- Trenberth, K.E., Stepaniak, D.P., Caron, J.M., 2000. The global monsoon as seen through the divergent atmospheric circulation. *J. Clin.* 13, 3969–3993.
- Turney, C.S.M., Kershaw, A.P., Clements, S.C., Branch, N., Moss, P.T., Fifield, L.K., 2004. Millennial and orbital variations of El Niño/Southern Oscillation and high-latitude climate in the last glacial period. *Nature* 428, 306–310.
- Vidal, L., Tachikawa, K., Sonzogni, C., 2009. Western Pacific Warm Pool hydrologic changes during the last glacial period. *Eos Trans. AGU*, 90 (52) Fall Meet. Suppl.: Abstract PP11G-06.
- Wang, B., Clemens, S.C., Liu, P., 2003a. Contrasting the Indian and East Asian monsoons: implications on geologic timescales. *Mar. Geol.* 201, 5–21.
- Wang, B., Wu, R., Li, T., 2003b. Atmosphere–Warm Ocean Interaction and Its Impacts on Asian–Australian Monsoon Variation. *J. Clim.* 16, 1195–1211.
- Wang, P., Clemens, S., Beaufort, L., Braconnot, P., Ganssen, G., Jian, Z., Kershaw, P., Sarnthein, M., 2005. Evolution and variability of the Asian monsoon system: state of the art and outstanding issues. *Quat. Sci. Rev.* 24, 595–629.
- Wang, X., Auler, A.S., Edwards, R.L., Cheng, H., Ito, E., Wang, Y., Kong, X., Solheid, M., 2007. Millennial-scale precipitation changes in southern Brazil over the past 90,000 years. *Geophys. Res. Lett.* 34, L23701. doi:10.1029/2007GL031149.
- Wang, Y., Cheng, H., Edwards, R.L., Kong, X., Shao, X., Chen, S., Wu, J., Jiang, X., Wang, X., An, Z., 2008. Millennial- and orbital-scale changes in the East Asian monsoon over the past 224,000 years. *Nature* 451, 1090–1093.
- Wang, Y.J., Cheng, H., Edwards, R.L., An, Z.S., Wu, J.Y., Shen, C.C., Dorale, J.A., 2001. A high-resolution absolute-dated Late Pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China. *Science* 294 (5550), 2345–2348.
- Weber, S.L., Tüentner, E., 2011. The impact of varying ice sheets and greenhouse gases on the intensity and timing of boreal summer monsoons. *Quat. Sci. Rev.* 30 (3–4), 469–479.
- Webster, P.J., Magana, V.O., Palmer, T.N., Shukla, J., Tomas, R.A., Yanai, M., Yasunari, T., 1998. Monsoon: processes, predictability, and prospects for prediction. *J. Geophys. Res.* 103 (C7), 14,451–14,510.
- Welfje, G.J., Tjallingii, R., 2008. Calibration of XRF core scanners for quantitative geochemical logging of sediment cores: theory and application. *Earth Planet. Sci. Lett.* 274, 423–438.
- Williams, M., Cook, E., van der Kaars, S., Barrows, T., Shulmeister, J., Kershaw, P., 2009. Glacial and deglacial climatic patterns in Australia and surrounding regions from 35[punctuation space]000 to 10[punctuation space]000 years ago reconstructed from terrestrial and near-shore proxy data. *Quat. Sci. Rev.* 28 (23–24), 2398–2419.
- Zabel, M., Schneider, R.R., Wagner, T., Adegbe, A.T., de Vries, U., Kolonic, S., 2001. Late Quaternary climate changes in Central Africa as inferred from terrigenous input to the niger fan. *Quat. Res.* 56, 207–217.
- Zhisheng, A., Clemens, S.C., Shen, J., Qiang, X., Jin, Z., Sun, Y., Prell, W.L., Luo, J., Wang, S., Xu, H., Cai, Y., Zhou, W., Liu, X., Liu, W., Shi, Z., Yan, L., Xiao, X., Chang, H., Wu, F., Ai, L., Lu, F., 2011. Glacial–interglacial Indian summer monsoon dynamics. *Science* 333 (6043), 719–723.

Supplementary information

1. Age model for core MD05-2920

Table S1. Age model for core MD05-2920.

Depth in core (cm)	AMS sample n°	¹⁴ C age (yr BP)	± (yr BP)	Cal. age (yr BP)	Note
40	8872	2610	35	2207	<i>G. ruber</i> ¹⁴ C AMS ages, MARINE04*
80	8873	4445	35	4528	<i>G. ruber</i> ¹⁴ C AMS ages, MARINE04*
119	8874	6040	40	6386	<i>G. ruber</i> ¹⁴ C AMS ages, MARINE04*
198	8875	8965	45	9565	<i>G. ruber</i> ¹⁴ C AMS ages, MARINE04*
417	8878	15130	60	17727	<i>G. ruber</i> ¹⁴ C AMS ages, MARINE04*
437	8879	15710	60	18644	<i>G. ruber</i> ¹⁴ C AMS ages, MARINE04*
557	8880	21030	90	24617	<i>G. ruber</i> ¹⁴ C AMS ages, MARINE04*
637	8881	26430	130	30975	(Bard, 1998)
677	8882	28560	160	33369	(Bard, 1998)
718	8883	32520	240	37747	(Bard, 1998)
1063				66783	tuned to benthic $\delta^{18}\text{O}$ **
1237				89674	tuned to benthic $\delta^{18}\text{O}$ **
1432				111450	tuned to benthic $\delta^{18}\text{O}$ **
1583				133521	tuned to benthic $\delta^{18}\text{O}$ **
1967				182062	tuned to benthic $\delta^{18}\text{O}$ **
2430				248620	tuned to benthic $\delta^{18}\text{O}$ **
2768				286665	tuned to benthic $\delta^{18}\text{O}$ **
3128				329867	tuned to benthic $\delta^{18}\text{O}$ **
3594				384889	tuned to benthic $\delta^{18}\text{O}$ **

*: (Stuiver and Reimer, 1986-2006; Hughen et al., 2004)

** : (Lisiecki and Raymo, 2005)

Regional ¹⁴C reservoir age of $\Delta R=70\pm60$ based on (McGregor et al., 2008) is used for MARINE04 calculations.

2. Estimation of time-dependent phase lag by cross wavelet analysis

Cross wavelet analysis allows identifying periodicities existing in two considered data sets and investigating the evolution of the periodicities and of the phase lag between them. The evolution of the phase lag between January 3°S insolation (Paillard et al., 1996; Laskar et al., 2004) and the elemental records is shown in Fig. S1a. Note that relative variation of the lags with time is similar when benthic foraminiferal $\delta^{18}\text{O}$ of core MD05-2920 (Fig. S1b) or Chinese speleothem $\delta^{18}\text{O}$ (Wang et al., 2001; Wang et al., 2008; Cheng et al., 2009) records (Fig. S1c) are used instead the insolation. See text for the detail.

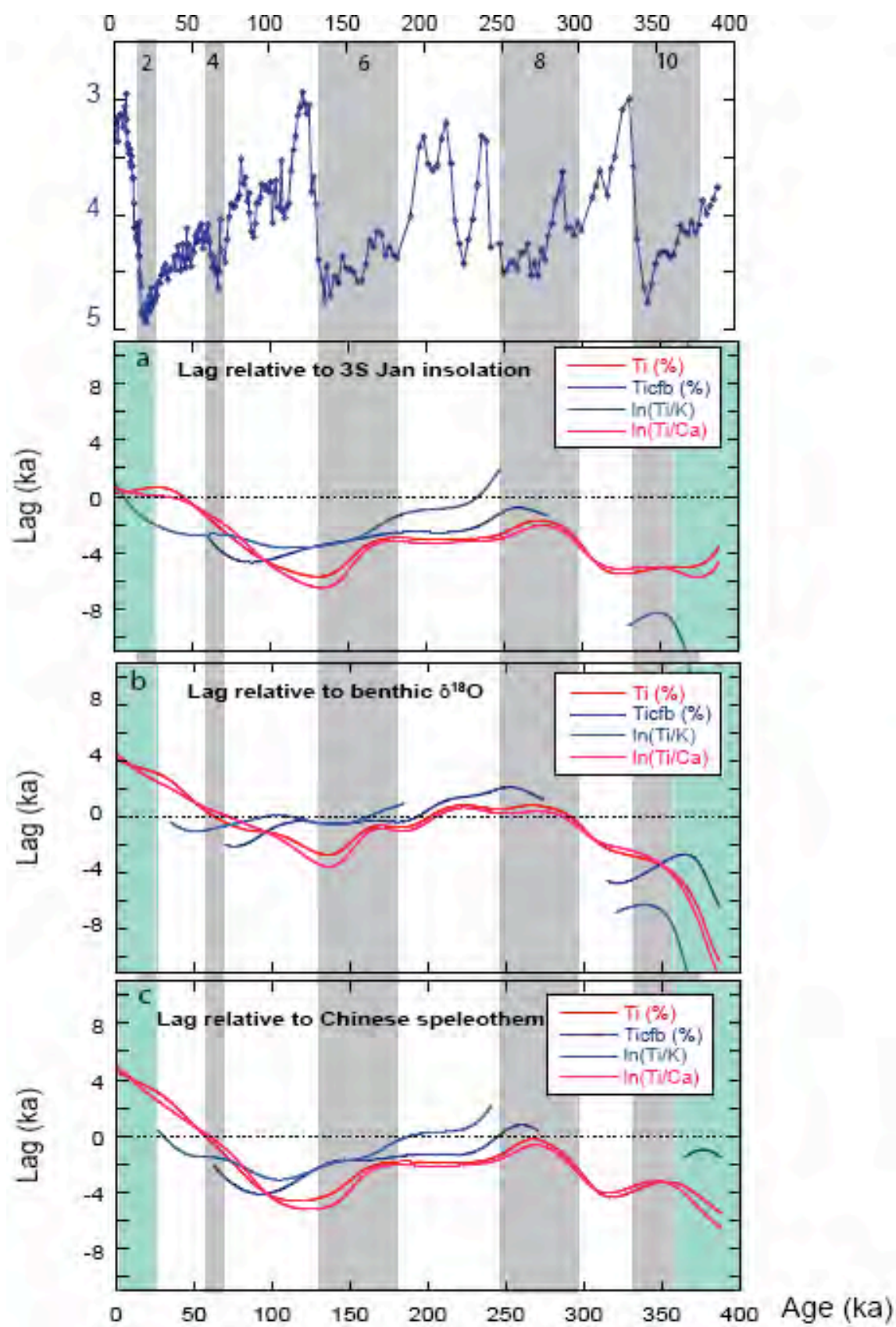


Fig. S1.
Time-

dependent lag of the elemental records of core MD05-2920 for the past 400 ka. (a) Lag relative to local summer

insolation (3°S, January). (b) Lag relative to benthic foraminiferal $\delta^{18}\text{O}$ of core MD05-2920. (c) Lag relative to U-Th dated Chinese speleothem $\delta^{18}\text{O}$ (Wang et al., 2001; Wang et al., 2008; Cheng et al., 2009). Green zones indicate outside of the cone of Figure 7. Grey bars indicate glacial periods identified by benthic foraminiferal $\delta^{18}\text{O}$ of core MD05-2920 (upper panel). Selected band is 22.06 ka.

References

- Bard, E., 1998. Geochemical and geophysical implications of the radiocarbon calibration. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62: 2025-2038.
- Cheng, H., Edwards, R.L., Broecker, W.S., Denton, G.H., Kong, X., Wang, Y., Zhang, R. and Wang, X., 2009. Ice Age Terminations. *Science*, 326(5950): 248-252.
- Hughen, K.A., Baillie, M.G.L., Bard, E., Beck, J.W., Bertrand, C.J.H., Blackwell, P.G., Buck, C.E., Burr, G.S., Cutler, K.B., Damon, P.E., Edwards, R.L., Fairbanks, R.G., Friedrich, M., T.P., G., Kromer, B., McCormac, G., Manning, S., Ramsey, C.B., Reimer, P.J., Reimer, R.W., Remmele, S., Southon, J., Stuiver, M., Talamo, S., Taylor, F.W., van der Plicht, J. and Weyhenmeyer, C.E., 2004. Marine04 Marine radiocarbon age calibration, 0-26 cal kyr BP. *Radiocarbon*, 46: 1059-1086.
- Laskar, J., Robutel, P., Joutel, F., Gastineau, M., Correia, A.C.M. and Levrard, B., 2004. A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth. *Astron. Astrophys*, 428: 261-285.
- Lisiecki, L.E. and Raymo, M.E., 2005. A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $\delta^{18}\text{O}$ records. *Paleoceanography*, 20(doi:10.1029/2004PA001071): 1-17.
- McGregor, H.V., Gagan, M.K., McCulloch, M.T., Hodge, E. and Mortimer, G., 2008. Mid-Holocene variability in the marine ^{14}C reservoir age for northern coastal Papua New Guinea. *Quat. Geochronol.*, 3: 213-225.
- Paillard, D., Labeyrie, L. and Yiou, P., 1996. Macintosh program performs time-series analysis. *EOS Trans. AGU*, 77.
- Stuiver, M. and Reimer, P.J., 1986-2006. CALIB Radiocarbon Calibration program, available online at <http://calib.qub.ac.uk/calib/>.
- Tjallingii, R., Rohl, U., Kolling, M. and Bickert, T., 2007. Influence of the water content on X-ray fluorescence core-scanning measurements in soft marine sediments. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 8(2): Q02004.
- Wang, Y., Cheng, H., Edwards, R.L., Kong, X., Shao, X., Chen, S., Wu, J., Jiang, X., Wang, X. and An, Z., 2008. Millennial- and orbital-scale changes in the East Asian monsoon over the past 224,000 years. *Nature*, 451: 1090-1093.
- Wang, Y.J., Cheng, H., Edwards, R.L., An, Z.S., Wu, J.Y., Shen, C.C. and Dorale, J.A., 2001. A high-resolution absolute-dated Late Pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China. *Science*, 294(5550): 2345-2348.

Annexe III



Modes of eastern equatorial Pacific thermocline variability: Implications for ENSO dynamics over the last glacial period

Guillaume Leduc,^{1,2} Laurence Vidal,¹ Olivier Cartapanis,¹ and Edouard Bard¹

Received 15 October 2008; revised 11 May 2009; accepted 4 June 2009; published 23 July 2009.

[1] Changes in El Niño–Southern Oscillation (ENSO) variability are difficult to extract from paleoceanographic reconstructions because they are superimposed on changes in seasonal variability that modulate the first-order climate signal. Here we address this problem by reconstructing thermocline structure from a marine sediment core retrieved from the eastern equatorial Pacific. At the core location, changes in hydrologic parameters within the thermocline are linked to ENSO activity, with a reduced influence of seasonal variability compared to surface waters. We performed repeated isotopic analyses ($\delta^{18}\text{O}$) on single specimens of the thermocline-dwelling planktonic foraminifera *Neogloboquadrina dutertrei* at several targeted time periods over the last 50 ka to extract the total thermocline variance, a parameter supposed to reveal changes in ENSO. No fundamental changes in amplitude and frequency of the events were detected despite differences in climatic background. However, our data suggest that long-term variations in the thermocline variability occurred over the last 50 ka, with the highest and lowest ENSO activities occurring during the last glacial period and the Last Glacial Maximum, respectively.

Citation: Leduc, G., L. Vidal, O. Cartapanis, and E. Bard (2009), Modes of eastern equatorial Pacific thermocline variability: Implications for ENSO dynamics over the last glacial period, *Paleoceanography*, 24, PA3202, doi:10.1029/2008PA001701.

1. Introduction

[2] El Niño–Southern Oscillation (ENSO) is an interannual climatic phenomenon originating in the tropical Pacific Ocean and is due to disturbances in the Walker atmospheric circulation [Rasmusson and Carpenter, 1982]. At the onset of El Niño events, trade winds weaken and induce the eastward migration of deep atmospheric convection sites normally localized above the Western tropical Pacific warm pool. In the eastern equatorial Pacific (EEP) the thermocline deepens and Sea Surface Temperatures (SST) show positive anomalies of several degrees [Rasmusson and Carpenter, 1982]. ENSO has worldwide repercussions through ocean-atmosphere interactions and climatic teleconnections [Cane, 1998; Liu and Alexander, 2007; Emile-Geay et al., 2007].

[3] Paleoreconstructions [McCulloch et al., 1996; Corrège et al., 2000; Tudhope et al., 2001; Koutavas et al., 2002; Moy et al., 2002; Stott et al., 2002; Koutavas and Lynch-Stieglitz, 2003; Cobb et al., 2003; Martínez et al., 2003; Turney et al., 2004; Cane, 2005; Rein et al., 2005; Koutavas et al., 2006; Conroy et al., 2008; Pena et al., 2008; Grelaud et al., 2009] and modeling experiments [Clement et al., 1999, 2001; Otto-Bliesner et al., 2003; Timmermann et al., 2005; Otto-Bliesner et al., 2006; Timmermann et al., 2007; Brown et al., 2008; Zheng et al., 2008] attempting to reconstruct past changes in ENSO have indicated a wide range of potential mechanisms hypothesized to have influenced the ENSO variability. However, most of these mechanisms

and their impacts on ENSO remain controversial (see, e.g., Corrège et al. [2000] versus Moy et al. [2002] for the mid-Holocene, Koutavas et al. [2002] versus Martínez et al. [2003] for the Last Glacial Maximum (LGM), Stott et al. [2002] versus Turney et al. [2004] for the Heinrich/Dansgaard-Oeschger (H/DO) millennial-scale climate variability, etc.)

[4] One cause for conflicting results is that extracting an unequivocal ENSO variability spectrum in ENSO-sensitive regions remains difficult since changes in seasonal variability generate first-order climatic signals [Denton et al., 2005; Braconnot et al., 2007b; Flückiger et al., 2008; Timm et al., 2008]. To date, fossil corals remain the best archive for reconstructing past ENSO variability since they contain both seasonal and interannual variability [Fairbanks et al., 1997; Tudhope et al., 2001; Cobb et al., 2003]. The drawback is that they are restricted in time to several centuries. Theoretically, marine sediment archives can provide valuable information on ENSO variability in the past. However, efforts to identify and separate the effects of seasonal variability from ENSO are necessary.

[5] In this study, we explored a way of reducing seasonal overprints inherent in paleo-ENSO reconstructions by extracting the EEP thermocline variability spectrum in a marine sediment core. At core site, thermocline variability is significantly influenced by ENSO (Figures 1 and 2), but with a secondary role of seasonal variability compared with surface hydrologic conditions (Figure 2). The planktonic foraminifera *Neogloboquadrina dutertrei* lives in the thermocline, making it a suitable species to detect past changes in the thermocline structure due to ENSO. We performed repeated isotopic analysis ($\delta^{18}\text{O}$) on single specimen of *N. dutertrei* to extract snapshots of the thermocline variability spectrum, a parameter assumed to reveal changes in ENSO. The variances of individual *N. dutertrei* $\delta^{18}\text{O}$ measurements

¹CEREGE, Aix-Marseille Université, Collège de France, IRD, CNRS, Aix-en-Provence, France.

²Now at Institut für Geowissenschaften, Christian Albrecht Universität, Kiel, Germany.

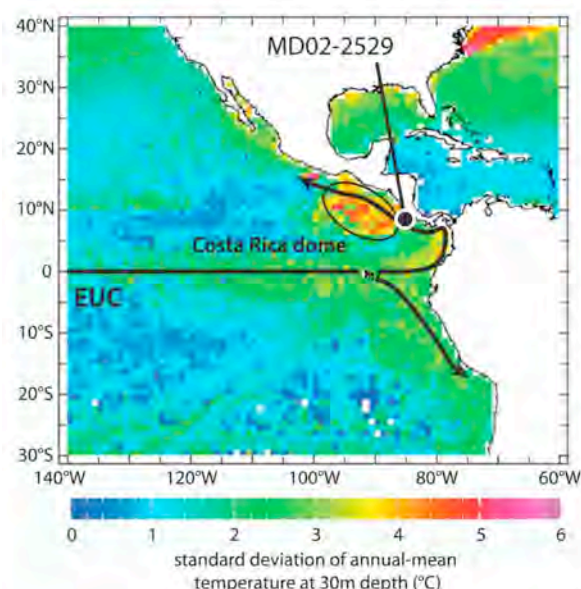


Figure 1. Map of the standard deviation for the annual mean temperature at 30 m depth (i.e., a record of interannual temperature variability at this depth). Data are from the WOA01 database [Conkright et al., 2002]. Also shown is the MD02-2529 core location, the mean Costa Rica Dome location [Fiedler, 2002], and the main undercurrent paths derived from the Equatorial Undercurrent (EUC).

give new insights regarding past changes in the mean state of ENSO activity (i.e., a mixture of both the amplitude and frequency of ENSO events).

2. Oceanographic Background

2.1. EEP Hydrology

[6] Surface hydrologic variability at the MD02-2529 core location is primarily influenced by seasonal variations in precipitation rates and wind-driven surface currents that are set up by latitudinal movements of the Intertropical Convergence Zone (ITCZ), while ENSO exerts a limited effect on surface hydrologic parameters [Linsley et al., 1994; Leduc et al., 2007]. A sharp thermocline occurs between 30 and 70 m, with a temperature difference larger than 10°C (Figure 2a). The halocline separates surface waters with salinities lower than 33 psu from subsurface waters with salinities higher than 35 psu (Figure 2a). The combined temperature and salinity effects make the EEP the region with the strongest pycnocline in the world ocean, thus providing efficient stratification between surface and subsurface waters [Fiedler and Talley, 2006]. At the site studied, the pycnocline has remained stable for the last 90 ka, despite abrupt variations in the Central American monsoon that affected surface hydrologic changes (see supplementary information in the work by Leduc et al. [2007]).

[7] EEP subsurface waters are bathed by the eastern end path of the Equatorial Undercurrent (Figure 1), with full seasonal amplitudes in temperature and salinity variations up

to ~4°C and ~2 psu, respectively (Figure 2a) [Fiedler and Talley, 2006]. The interannual temperature variability of the thermocline is larger than 4°C at the core location (Figure 1), with +2 to +3°C temperature anomalies averaged over El Niño years (−0.5 to −2°C over La Niña years) (Figure 2c), indicating that foraminifera living within the thermocline are impacted by ENSO variability. Thermocline variability is slightly amplified at the MD02-2529 core location because it is located at the edge of the Costa Rica Dome (CRD), known to expand and contract in size with ENSO activity (Figure 1) [Fiedler, 2002].

2.2. *N. dutertrei* as a Recorder of Thermocline Variability

[8] In the EEP region, a series of field studies have provided insight regarding the vertical distribution of planktonic foraminifera and their corresponding stable isotopic ratios [Fairbanks et al., 1982] (Figure 2d), as well as the seasonal variability of planktonic foraminifera fluxes [Thunell et al., 1983] and their stable isotopic signatures [Curry et al., 1983]. The entire *N. dutertrei* inventory indicates a living depth range from the surface to waters deeper than 200 m, with an associated increase in $\delta^{18}\text{O}$ signatures. For this reason, a large scattering in individual *N. dutertrei* $\delta^{18}\text{O}$ signature is awaited because of habitat depth. However, maximum *N. dutertrei* abundance is found within the thermocline (Figure 2d; note the logarithmic scale [Fairbanks et al., 1982]), i.e., where maximum interannual temperature anomalies are found (Figures 1 and 2c). This ecological preference is supported by Mg/Ca measurements performed on *N. dutertrei* from marine sediments retrieved in the Galapagos region, where core top temperatures are consistent with the present-day thermocline temperature [Pena et al., 2008].

[9] The reason for *N. dutertrei* subsurface ecological preference is linked to the subsurface chlorophyll maximum [Fairbanks et al., 1982], which is set up by the pycnocline where a close association between phytoplanktonic and zooplanktonic communities develops [Fairbanks and Wiebe, 1980]. Strong thermocline structure changes linked to ENSO variability do not alter the depth of the pycnocline since the halocline is poorly altered by ENSO variability [Fiedler and Talley, 2006], suggesting that the depth of the chlorophyll maximum and hence *N. dutertrei* habitat is not strongly altered by ENSO variability.

2.3. Link Between Hydrologic Conditions Recorded by *N. dutertrei* $\delta^{18}\text{O}$ and Thermocline Variability

[10] The $\delta^{18}\text{O}$ measured on foraminifera tests is a function of both temperature and the $\delta^{18}\text{O}$ of seawater ($\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$), the latter being linearly related to salinity (see Fairbanks et al. [1982] and Benway and Mix [2004] for the regional salinity/ $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ relationship). In Figure 3a, the $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ and water temperature evolution at a water depth of 50 m at the MD02-2529 core location are compared for the period from 1980 to 2000 A.D. in order to evaluate the effect of ENSO variability on subsurface hydrology. During the peak of El Niño warm events, the temperature effect (~8°C) on the $\delta^{18}\text{O}$ of calcium carbonate at equilibrium is larger in magnitude in a fourfold range than the $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (~0.25‰) (Figure 3a). Both parameters act together to enhance the

PA3202

LEDUC ET AL.: ENSO DYNAMICS OVER THE LAST 50 KA

PA3202

response of the expected $\delta^{18}\text{O}$ of the *N. dutertrei* signal, avoiding the need to disentangle the temperature and salinity effects on calcium carbonate $\delta^{18}\text{O}$ (Figure 3a). When the expected $\delta^{18}\text{O}$ of calcite at 50 m depth is computed for this time interval with the data set shown in Figure 3a, its temporal variability for the 1980–2000 A.D. period is

significantly correlated to the Southern Oscillation Index (SOI), with a level of significance higher than 99% ($r^2 = 0.27$, $n = 252$) (Figure 3b). When the 3-month lag in thermocline variability with respect to the SOI is corrected, the correlation is even enhanced ($r^2 = 0.35$, $n = 249$). The lag reflects the “delayed oscillator” conceptual model that

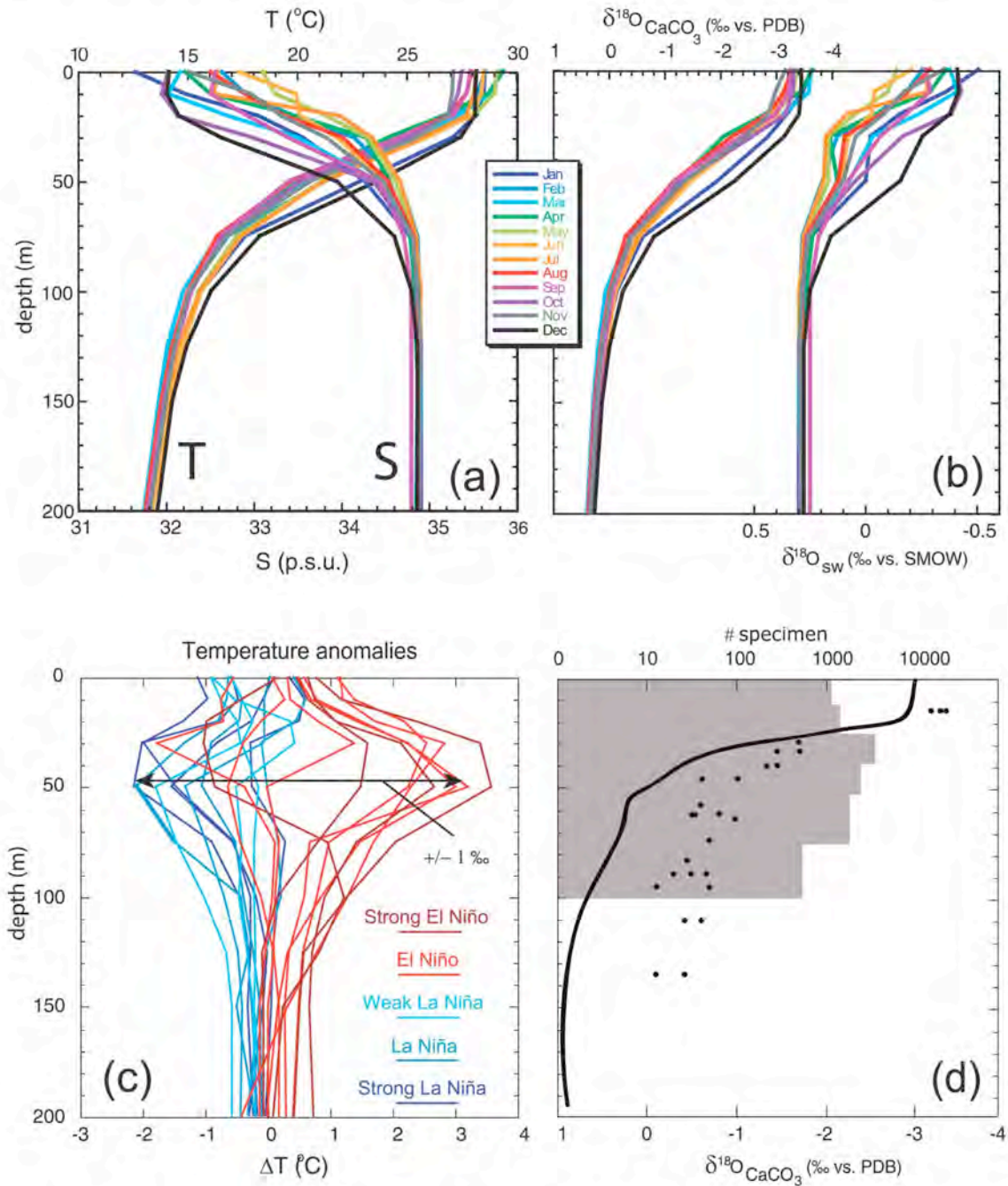


Figure 2

3 of 14

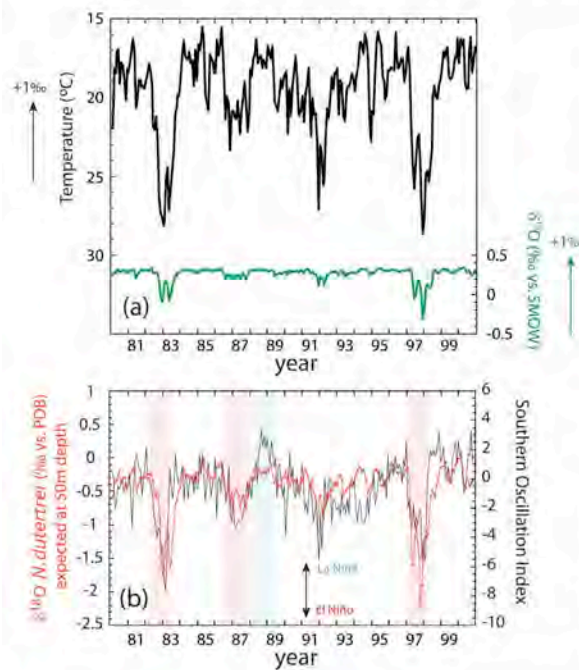


Figure 3. (a) Temporal variations of hydrologic parameters at 50 m water depth at the core location compared to (b) the Southern Oscillation Index (SOI) for the 1980–2000 A.D. period. Figure 3a shows temperature (black curve) and calculated $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ values from salinities with the $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ /salinity relationship described in Figure 2 (green curve). The arrow gives an approximation of the temperature and the $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ impact on $\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3}$. Figure 3b shows expected $\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3}$ at equilibrium calculated using the data set shown in Figure 3a (red curve) and compared to the SOI (black curve). Hydrologic data are from NCEP/NCAR reanalysis (<http://iridl.ldeo.columbia.edu/>). Major El Niño and La Niña events for this time period are indicated by red and blue, respectively.

explains the oscillatory nature of ENSO, and is illustrated by the thermocline response lag with respect to the atmospheric signal in Figure 3b (e.g., see the review of Wang [2001] for a detailed description of this process).

Figure 2. (a and b) Monthly hydrologic records of the upper 200 m depth at core location compared to (c) the annual temperature anomalies associated with ENSO dynamics at the MD02-2529 core location and (d) the ecological characteristics of *N. dutertrei*. Temperature and salinity were extracted from the WOA01 database [Conkright et al., 2002] (Figure 2a). The values of $\delta^{18}\text{O}$ calculated for the seawater and for the CaCO_3 at equilibrium are based on the same data set (Figure 2b). To convert the salinity to $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$, we used the $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ -salinity relationship ($\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}} (\text{‰}) = 0.253\text{S} (\text{psu}) - 8.52$ for the upper 40 m water depth and $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}} (\text{‰}) = 0.471\text{S} (\text{psu}) - 16.15$ for the 40–200 m water depth interval [Benway and Mix, 2004]). The $\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3}$ was calculated using the paleotemperature equation of O'Neil et al. [1969] ($T (^\circ\text{C}) = 16.9 - 4.38 (\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3} - \delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}) + 0.1 (\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3} - \delta^{18}\text{O}_{\text{sw}})^2$). Figure 2c shows annual temperature anomalies for the years of El Niño or La Niña during the 1950–2004 period according to the census list of El Niño and La Niña years (<http://ggweather.com/enso/years.htm>). The arrow indicates by how much the $\delta^{18}\text{O}$ of calcite will be impacted by temperature anomalies at the depth of the thermocline. Figure 2d shows expected $\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3}$ at equilibrium (black curve) compared to the $\delta^{18}\text{O}$ measured for *N. dutertrei* (dots) and to vertical distribution of living *N. dutertrei* in the Panama Basin (in specimens per 1000 m^3 (gray shaded histograms); note the logarithmic scale) [Fairbanks et al., 1982].

[11] *N. dutertrei* has already been successfully used to reconstruct past EEP upper water column thermal structure [Patrick and Thunell, 1997; Faul et al., 2000; Spero et al., 2003; Pena et al., 2008]. In order to extract the entire hydrologic variability range for several targeted time slices, we performed repeated analyses of $\delta^{18}\text{O}$ on single planktonic foraminifera specimens, as it has been done by Billups and Spero [1996] and Koutavas et al. [2006]. Our expectation was that individual $\delta^{18}\text{O}$ measurements of *N. dutertrei* would provide an efficient strategy for extracting the full thermocline variability range, that ultimately represents a snapshot of ENSO activity for various time slices. Sedimentation rates ranging from 13 to more than 20 cm ka^{-1} in core MD02-2529 reduced the bioturbation effect [Bard, 2001].

3. Analytical Procedure

[12] The MD02-2529 sediment core ($08^\circ 12.33'\text{N}$, $84^\circ 07.32'\text{W}$, 1619 m water depth) was collected using the Calypso corer aboard the French R.V. *Marion Dufresne* in June 2002 during the IMAGES VIII/MONA campaign (the campaign was dedicated to the study of the Northwestern America Margin). We performed repeated analyses on single specimens of *N. dutertrei* from the MD02-2529 core which has a well-established stratigraphy [Leduc et al., 2007]. Approximately 80 single *N. dutertrei* specimens were analyzed for several targeted time slices spanning the last 50 ka (i.e., during the Holocene, the Last Glacial Maximum, Dansgaard-Oeschger interstadials 8 and 14, and Heinrich events 1 and 4). For stable isotopic measurements, *N. dutertrei* were selected from the $> 250 \mu\text{m}$ size fraction with tests weights ranging from ~ 40 and $60 \mu\text{g}$. Samples were subjected to a reaction with H_3PO_4 at 70°C and the evolved CO_2 was analyzed using a Finnigan Delta Advantage mass spectrometer at CEREGE. Stable isotopic ratios are reported in ‰ relative to the Vienna Pee Dee belemnite standard, with $\delta^{18}\text{O} = [({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{sample}}/{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{standard}}) - 1]1000$. Analytical precision was better than $\pm 0.05\text{‰}$ ($\pm 1\sigma$) for the $\delta^{18}\text{O}$ on the basis of repeated analyses of a National Bureau Standard (NBS-19) limestone standard.

[13] The MD02-2529 age model is based on radiocarbon measurements performed on planktonic foraminifera for the last 40 ka, and on benthic isotopic stratigraphy for the 40–70 ka B.P. time interval (see Leduc et al. [2007] for a more detailed description of the age model). In a previous

PA3202

LEDUC ET AL.: ENSO DYNAMICS OVER THE LAST 50 KA

PA3202

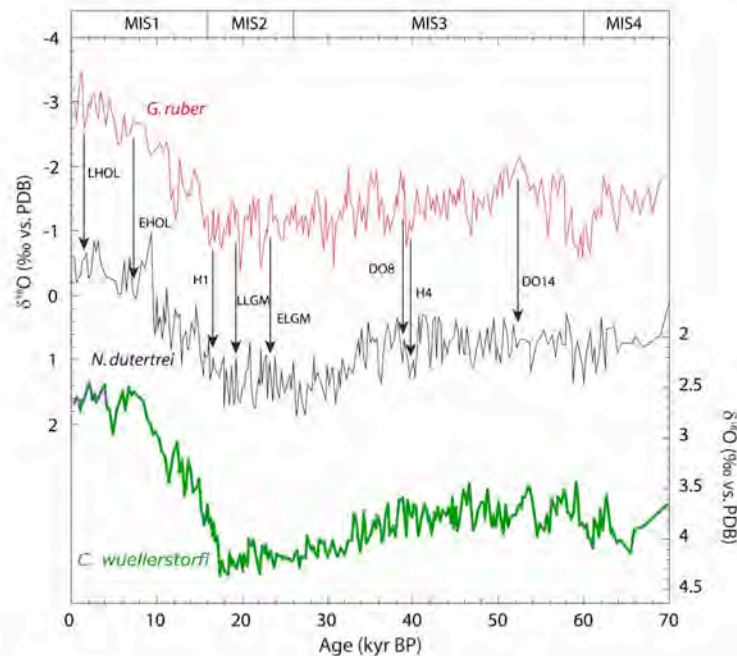


Figure 4. Temporal variations in $\delta^{18}\text{O}$ measurements performed on multiple specimens of *G. ruber* (red curve [Leduc et al., 2007]), *N. dutertrei* (black curve, this study), and *C. wuellerstorfi* (green curve [Leduc et al., 2007]) over the last 70 ka. Arrows localize the time slices chosen for repeated analyses of individual *N. dutertrei*. LHOL, late Holocene; EHOL, early Holocene; H1, Heinrich event 1; LLGM, late Last Glacial Maximum; ELGM, early Last Glacial Maximum; DO8, Dansgaard-Oeschger interstadial 8; H4, Heinrich event 4; and DO14, Dansgaard-Oeschger interstadial 14. Marine isotopic stages are labeled at top of the plot.

study it was demonstrated that the $\delta^{18}\text{O}$ of the surface-dwelling planktonic foraminifera species *Globigerinoides ruber* recorded changes in the hydrologic cycle, which were linked to changes in ITCZ dynamics and related moisture transport across Central America that acted to amplify the *G. ruber* isotopic response at the coring site [Leduc et al., 2007]. Since these changes occurred in concert with Heinrich/Dansgaard-Oeschger events, the $\delta^{18}\text{O}$ of *G. ruber* was used as a stratigraphic tool for identifying times for rapid climate changes in the sedimentary sequence. Down-

core measurements were performed over the last 70 ka at a centennial time resolution using 2 to 3 specimens (Figure 4). Then, several targeted time intervals were chosen for repeated analysis on *N. dutertrei* single specimen (Figure 4). Approximately 60 to 90 specimens were picked from a 1-cm-wide sediment sample, except for the Holocene and for the marine isotope stage (MIS) 2 time slices where there were not sufficient *N. dutertrei* found to produce data sets from a 1-cm-wide sediment sample (Table 1). For these time slices we performed measurements on wider sedimentary intervals,

Table 1. Sedimentary and Statistical Results for Each Time Slice^a

	LHOL	EHOL	H1	LLGM	ELGM	DO8	H4	DO14
Approximate age (ka)	1.5	7	16.5	19.4	23.6	38.9	39.6	52.1
Sedimentation rate (cm ka^{-1})	44	29	17	15	15	16	16	13
Sample interval width (cm)	4	5	1	3	9	1	1	1
Integrated time (years)	91	172	59	200	600	62	62	77
Number of individual analysis	81	72	67	67	70	88	76	89
Total $\delta^{18}\text{O}$ range	1.75	1.72	1.52	1.62	1.60	1.99	2.10	1.94
Mean $\delta^{18}\text{O}$	-0.33	0.18	0.85	1.19	1.36	0.73	0.81	0.45
σ $\delta^{18}\text{O}$	0.38	0.36	0.34	0.32	0.35	0.41	0.42	0.47
σ_T $\delta^{18}\text{O}$ (Jackknife)	0.066	0.065	0.065	0.063	0.065	0.066	0.069	0.071

^aSee text for details on statistical methods. LHOL, late Holocene; EHOL, early Holocene; H1, Heinrich event 1; LLGM, late Last Glacial Maximum; ELGM, early Last Glacial Maximum; DO8, Dansgaard-Oeschger interstadial 8; H4, Heinrich event 4; and DO14, Dansgaard-Oeschger interstadial 14.

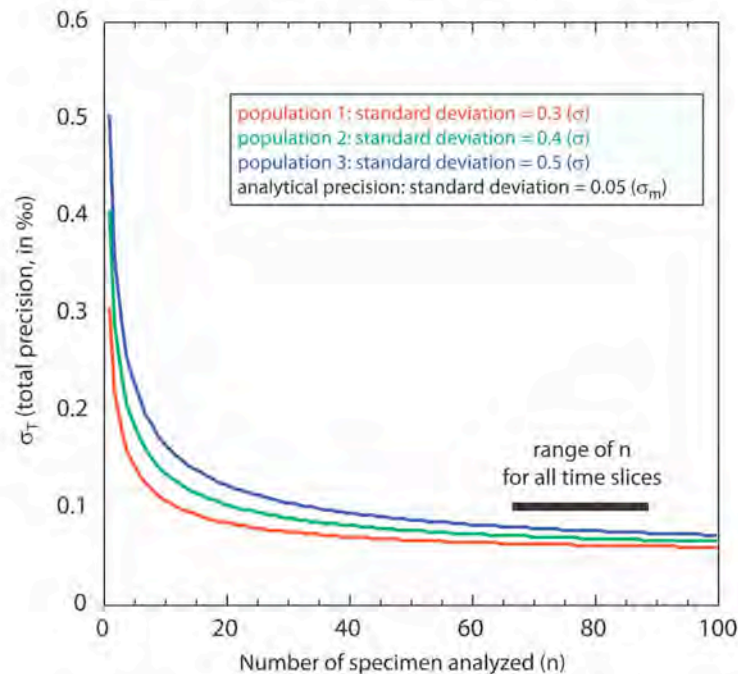


Figure 5. Estimation of total precision on the estimated variance of one population (here *N. dutertrei* $\delta^{18}\text{O}$ measurements for one time slice) as a function of the number of individual foraminifera specimens analyzed. The variances of one $\delta^{18}\text{O}$ population (here 0.3, 0.4, and 0.5 in red, green, and blue, respectively) and the variance of the analytical procedure (0.05) are given. The range of the population size for all time slices is indicated as a black bar.

ranging from 3 to 9 cm. A synthesis of the individual analyses is reported in Table 1.

[14] Since the number of individual *N. dutertrei* $\delta^{18}\text{O}$ samples analyzed varies among the time intervals studied, we utilize a Jackknife statistical technique to estimate the degree of precision attained using an estimation of $\delta^{18}\text{O}$ population variance [Schiffelbein and Hills, 1984]. Such an estimation is based on the following equation that measures the total precision of the calculated standard deviation (SD) in one population:

$$\sigma_T^2 = \sigma_m^2 + (\sigma^2/n)$$

where σ_T is the total $\delta^{18}\text{O}$ variance precision, σ_m is the analytical SD of $\delta^{18}\text{O}$ measurements given by the machine's precision (0.05 in our case), σ is the calculated SD for the $\delta^{18}\text{O}$ measurements, and n is the number of individuals analyzed. The σ_T was computed as a function of the number of foraminifera analyzed, assuming a SD with values of 0.3, 0.4, and 0.5, bracketing the range of SDs for our time slices, see Table 1 and the discussion below (Figure 5). Considering the ranges of n and σ in our study, the estimation of σ_T indicates that the precision for the $\delta^{18}\text{O}$ SD is better than 0.1‰ for all time slices (at a 90% level of confidence), that increasing the number of individual measurements would not substantially increase the total precision in our description of the population, and that the number of individual measure-

ments utilized is sufficient to describe the population within an acceptable degree of accuracy (Figure 5).

4. Results from Individual *N. dutertrei* $\delta^{18}\text{O}$ Measurements Over the Last 50 ka

4.1. Distribution of Individual *N. dutertrei* $\delta^{18}\text{O}$ Measurements

[15] Individual *N. dutertrei* $\delta^{18}\text{O}$ results were compared to downcore measurements using 2 to 3 specimens in Figure 6a (see auxiliary material).¹ The individual $\delta^{18}\text{O}$ data revealed a wide range in single test measurements for all time slices (Figure 6a and Table 1). Histograms of the $\delta^{18}\text{O}$ distribution indicated that all individual $\delta^{18}\text{O}$ values roughly followed a Gaussian distribution, even if some bimodality is apparent from $\delta^{18}\text{O}$ measurements in the early LGM and Heinrich event 4 (H4) time slices (Figure 6b). For the early LGM, one explanation for the apparent bimodality is that this time slice was derived from a subsampling of 4 sedimentary intervals distant by up to 9 cm in the sedimentary sequence (Table 1). The H4 also showed some bimodality even if all of the individual measurements were performed on the same 1-cm-wide sedimentary interval, with two apparent modes of 0.5‰ difference in $\delta^{18}\text{O}$ (Figure 6b). We performed a Shapiro-Wilk

¹Auxiliary materials are available at [ftp://ftp.agu.org/apend/pa/2008pa001701](http://ftp.agu.org/apend/pa/2008pa001701).

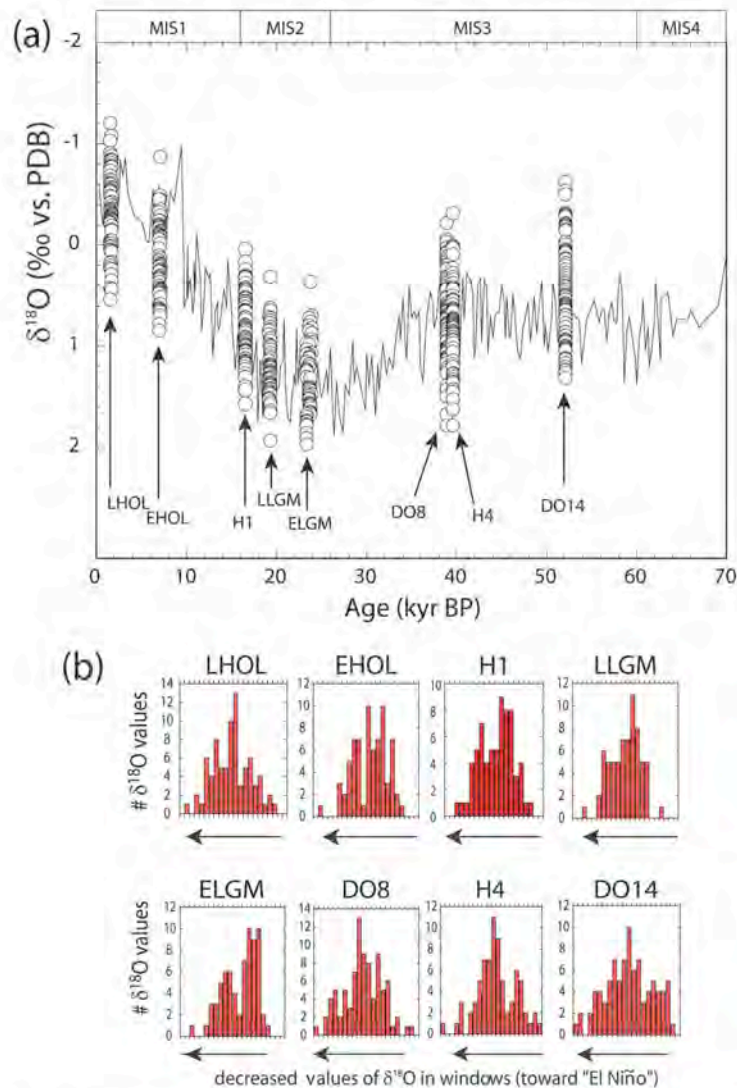


Figure 6. (a) Multiple-specimen (curve) and individual specimen (circles) $\delta^{18}\text{O}$ measurements performed on *N. dutertrei*. Marine isotopic stages are labeled at the top of the plot. (b) Histograms representing the number of individual *N. dutertrei* $\delta^{18}\text{O}$ values. Each vertical bar corresponds to the number of results falling within a 0.1‰ $\delta^{18}\text{O}$ window; each time slice histogram width is 2.2‰ (i.e., 22 windows are shown).

test, to test a null hypothesis of a univariate normal distribution. The probability that the H4 $\delta^{18}\text{O}$ data followed a normal distribution was only 52%, indicating that part of the SD linked to step changes in the background climate may have occurred during this time period. In the following discussion we assume that individual *N. dutertrei* $\delta^{18}\text{O}$ measurements follow a Gaussian distribution in the statistical tests performed on the entire data sets.

[16] The total range in individual $\delta^{18}\text{O}$ measurements varied between $\sim 1.6\text{‰}$ and $\sim 2\text{‰}$ for MIS2 and MIS3, respectively, while Holocene values had an intermediate range (~ 1.7 to 1.75‰ (Figure 6a and Table 1)). These ranges corresponded to temperature ranges of up to 10°C , likely

representing a mixture of seasonal changes in the hydrologic patterns, vertical distribution of *N. dutertrei* depth habitat, and interannual temperature variability linked to ENSO.

[17] The modern seasonal amplitude of the expected $\delta^{18}\text{O}$ of calcite within the thermocline is larger than 1‰ , indicating that more than half of *N. dutertrei* $\delta^{18}\text{O}$ scattering can potentially be explained by seasonal variability only. However, we note that more than half of this seasonal variability is only due to December and January (Figures 2a and 2b). Without December and January, the seasonality is reduced to 0.4‰ . Furthermore, sediment traps from the Panama Basin have indicated that more than 75% of *N. dutertrei* fluxes occur between February and May [Thunell et al.,

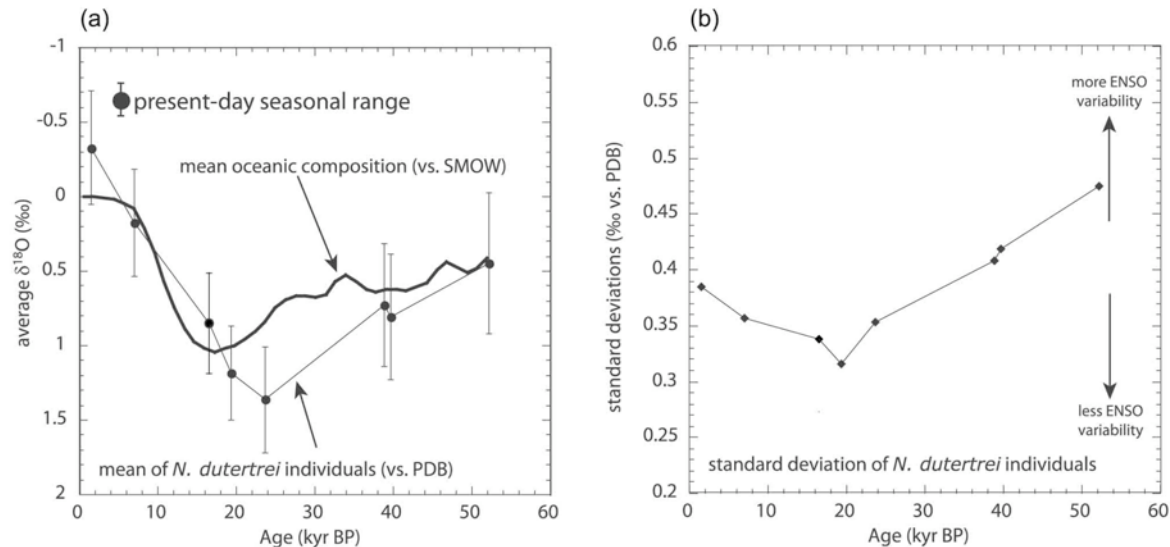


Figure 7. (a) Temporal variations of the mean *N. dutertrei* $\delta^{18}\text{O}$ individual measurements at each time slice (thin black curve and black dots) as compared to variations in the mean oceanic $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (thick black curve). (b) Temporal variations of the standard deviation of *N. dutertrei* $\delta^{18}\text{O}$ individual measurements at each time slice.

1983]. Over this winter-spring time period, the impact of the seasonal cycle on *N. dutertrei* isotopes is greatly reduced compared to the whole temperature and salinity range occurring over a full seasonal cycle. Some uncertainties inherent to paleoceanographic reconstruction are linked to past changes in thermocline seasonality that have influenced the *N. dutertrei* isotopes. However, seasonal changes in the thermocline have likely played a secondary role on the scattering of the single specimen analyses since the net seasonal effect may be of a lower amplitude than the net interannual effect (Figure 3). The method we applied cannot deconvolve changes in seasonal and interannual thermocline variability in the past. Yet, thermocline variability linked to ENSO at the core location is likely to be more sensitive than thermocline variability linked to seasonal changes over the February–May time interval (i.e., when *N. dutertrei* is most abundant).

[18] The vertical distribution of *N. dutertrei* indicates that this species lives from the top to the base of the thermocline, with a corresponding increase in $\delta^{18}\text{O}$ (Figure 2d). Approximately half of the whole inventory of *N. dutertrei* is found between 30 and 50 m, where a $\delta^{18}\text{O}$ gradient of 1‰ is recorded and reflects the sharp temperature gradient (Figure 2d). It indicates that more than half of the range of individual $\delta^{18}\text{O}$ measurements can be explained by the vertical distribution of foraminifera within the water column. However, the inventory shown in Figure 2d likely integrates the entire *N. dutertrei* size spectrum, with, as an example, juveniles living in the upper part of the water column. Some increases in *N. dutertrei* $\delta^{18}\text{O}$ have also been observed for increasing test size [Bouvier-Soumagnac and Duplessy, 1985], suggesting that selecting only large *N. dutertrei* restricts the biases linked to scattering in the habitat depth. The Mg/Ca distribution within shells seems to confirm that

N. dutertrei form the inner parts of test walls in surface waters before migrating downward and adding the final outer calcite crust [Sadokov *et al.*, 2005]. Since we selected large tests, we may have reduced the scattering in $\delta^{18}\text{O}$ due to the vertical distribution of *N. dutertrei* in the water column. Given that the amplitude of *N. dutertrei* $\delta^{18}\text{O}$ ranges for all time slices were higher than the effects we would have expected from the influence of seasonal variations and the vertical distribution within the water column, we conclude that ENSO has a significant impact on the full *N. dutertrei* $\delta^{18}\text{O}$ ranges. Although seasonality and depth habitat contributions cannot be ruled out, in the following discussion it is assumed that changes in *N. dutertrei* in past time slices are primarily driven by ENSO variability, with only secondary contributions from seasonal and depth effects.

4.2. Temporal Changes in the Mean and the SD of Individual *N. dutertrei* $\delta^{18}\text{O}$ Measurements

[19] Temporal variations in the mean for individual $\delta^{18}\text{O}$ measurements in each time slice were compared to the mean oceanic $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ in Figure 7a. Between the late Holocene and the LGM, the mean *N. dutertrei* $\delta^{18}\text{O}$ values increase is larger than the mean oceanic $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ increase because of variations in continental ice volume (Figure 7a), indicating decreased temperature or increased salinity in EEP undercurrent hydrologic parameters that ultimately impact the thermocline at the MD02-2529 core location [Pena *et al.*, 2008].

[20] At the millennial timescale, mean *N. dutertrei* $\delta^{18}\text{O}$ values are nearly identical between, for example, Heinrich event 4 (H4) and the following DO event 8. Since the EEP undercurrent may integrate a mixture of surface waters originating from both the North and South Pacific subtropical gyres [Gu and Philander, 1997], and assuming temperature

Table 2. *F* Test Matrix Giving the Probability That Any Two Time Slices Have Different Variance Estimates^a

	LHOL	EHOL	H1	LLGM	ELGM	DO8	H4	DO14
LHOL	0	-	-	-	-	-	-	-
EHOL	48.24	0	-	-	-	-	-	-
H1	70.25	31.08	0	-	-	-	-	-
LLGM	90.34	68.77	45.27	0	-	-	-	-
ELGM	52.90	6.15	25.22	64.69	0	-	-	-
DO8	40.92	76.01	88.13	97.09	78.68	0	-	-
H4	55.04	82.83	91.76	98.09	84.81	19.13	0	-
DO14	94.21	98.65	99.51	99.94	98.84	83.74	72.80	0

^aProbability is given in percent.

changes only, the temperature averaged over the whole subtropical Pacific may not dramatically change in response to abrupt climatic changes occurring during the MIS3.

[21] Assuming that the SD reflects the population variability for each time slice, we calculated the temporal changes in the SD of individual measurements performed on *N. dutertrei* in order to assess how thermocline variability evolved over the last 50 ka (Figure 7b). Long-term trends in thermocline variability are recorded, with a decreasing SD tendency from the late Holocene to the late LGM, followed by a long-term increase until the highest variability is reached in the early MIS3 time interval that corresponds to the Dansgaard-Oeschger 14 interstadial (Figure 7b).

5. Past ENSO Activity Deduced From EEP Thermocline Variability

[22] We now focus on temporal variations in thermocline instability as deduced from changes in SD likely reflecting past changes in ENSO activity. A matrix of Fischer *F* tests values is provided, giving the probability that thin discreet time slices are statistically different (Table 2). Our results suggest that, with the exception of samples with highest and lowest SD, no statistically significant ENSO changes have occurred over the time period studied. For example, the late LGM $\delta^{18}\text{O}$ data set is of lower variability than MIS3 time slices within the 95% confidence level, the Dansgaard-Oeschger interstadial 14 time slice is of higher variability than the late LGM time slice with a probability higher than 99.9%, and the early Holocene and early LGM time slices are identical within a 90% confidence level (Table 2).

[23] We now compare variations in calculated SDs to climate records and modeling outputs proposed to influence ENSO in the literature (Figure 8).

5.1. ENSO Activity Changes During the Holocene

[24] According to Holocene SD values the ENSO activity during the early Holocene was not statistically lower than late Holocene ENSO activity (Figure 8), with a probability that late Holocene SD is larger than early Holocene of 48% (Table 2). It implies that our data reflect no ENSO increase between the two time slices. This result contrasts with previous studies based on modeling experiments [Liu *et al.*, 2000; Otto-Bliesner *et al.*, 2003, 2006; Zheng *et al.*, 2008; Brown *et al.*, 2008; Emile-Geay *et al.*, 2007], and paleo-ENSO reconstructions based on corals [Tudhope *et al.*, 2001; McGregor and Gagan, 2004], on Ecuador sediments [Moy *et al.*, 2002; Conroy *et al.*, 2008], on marine and terrestrial archives in circum-Pacific regions [Donders *et al.*, 2008] and

on individual measurements of surface-dwelling planktonic foraminifera in the EEP cold tongue [Koutavas *et al.*, 2006].

[25] By using data presented in the study of Koutavas *et al.* [2006], the probability that SD changes recorded between early Holocene and late Holocene data sets are significant is higher than 99.9%, suggesting that the cold tongue may be more sensitive to changes in ENSO than the EEP thermocline. Also, one should consider that the data from Koutavas *et al.* [2006] are based on *G. ruber* and may contain a superimposed signal linked to seasonality changes. In the cold tongue area, seasonal changes in temperature and salinity are higher than in the EEP thermocline. Therefore, we cannot rule out that the method used by Koutavas *et al.* [2006] was more subject to variations in the seasonal cycle (for example, see Lorenz *et al.* [2006] for seasonality change in Holocene sea surface temperatures and Braconnot *et al.* [2007a, 2007b] for recent diagnostics for change in the low-latitude hydrologic cycle during the mid-Holocene).

[26] According to modeling by Liu *et al.* [2000], two mechanisms may have contributed to a reduction in ENSO variability from the early to the mid-Holocene. First, an intensification in the Asian summer monsoon during the boreal summer [Yuan *et al.*, 2004] leads to an intensified deep convection in Asia, increased easterly trade winds and a strengthening in the Walker circulation, helping to decrease ENSO activity [Liu *et al.*, 2000; Zheng *et al.*, 2008]. Second, a substantial increase in EEP thermocline temperatures (by $\sim 0.2^\circ\text{C}$ during the mid-Holocene) may have reduced the ability of upwelling waters to influence surface temperatures, and thereby helped to suppress ENSO [Liu *et al.*, 2000]. Nevertheless, such a small thermocline temperature shift is hard to detect in paleoclimate records, and no significant thermocline temperature changes were recorded in the EEP during the Holocene [Pena *et al.*, 2008].

[27] On the other hand, other studies based on narrow time windows reported stronger ENSO variability during the early to mid-Holocene than for present-day conditions [McCulloch *et al.*, 1996; Corrège *et al.*, 2000; Carré *et al.*, 2005]. Taken at face value, the results mentioned above and the lack of a clear Holocene SD evolution in our data set stresses the need for obtaining better time coverage with these methods.

5.2. ENSO Changes Between the Holocene and the Last Glacial Period

[28] Our data suggest marginally reduced ENSO activity during the LGM as compared to the Holocene, with the late LGM time slice apparently being a period with lowest ENSO activity (Figure 8). Since no fossil corals are avail-

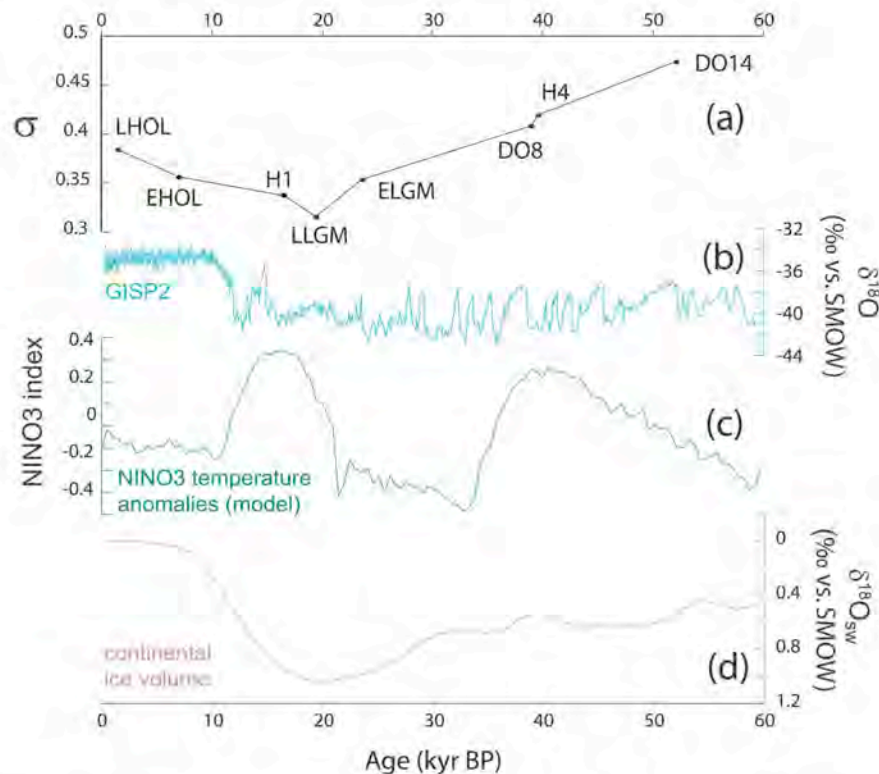


Figure 8. (a) Comparison of temporal changes in ENSO variability derived from the $\delta^{18}\text{O}$ SD to reference climatic curves: (b) abrupt climatic changes in the North Atlantic area as recorded by GISP2 $\delta^{18}\text{O}$ (a proxy for surface air temperature above Greenland) [Stuiver and Grootes, 2000], (c) the NINO3 index derived from the Zebiak-Cane ENSO model [Zebiak and Cane, 1987] forced by changes in orbital parameters [Clement et al., 1999], and (d) variations in mean oceanic $\delta^{18}\text{O}$ (a proxy for variations in continental ice volume) [Waelbroeck et al., 2002].

able for the LGM, little is known regarding ENSO activity at this time, even if corals from the last glacial period reported reduced ENSO activity [Tudhope et al., 2001].

[29] Paleo-ENSO simulations under glacial boundary conditions lead to antagonist results for ENSO activity during the LGM. While some models report increased ENSO activity during the LGM [Otto-Bliesner et al., 2003; An et al., 2004; Peltier and Solheim, 2004], other models report decreased ENSO activity [Otto-Bliesner et al., 2006]. One recent compilation for simulated changes in ENSO characteristics at 21 ka B.P. indicates that only two models recorded significant changes in ENSO variability but with opposite results [Zheng et al., 2008]. The model with decreased ENSO activity was the same as that presented by Otto-Bliesner et al. [2006], namely, the CCSM3 model.

[30] In marine sediments, reconstructions of the background hydrologic state during the LGM remain controversial, displaying either El Niño-like [Koutavas et al., 2002] or La Niña-like [Martínez et al., 2003] oceanic states. These divergent conclusions are based on dissimilarities in amplitude of SST rise over the deglaciation that can be explained by the different SST estimation methods used in these studies (see discussion by Rosenthal and Broccoli

[2004]). The marginally lower SD that we report for the LGM suggests reduced ENSO activity (Figure 8), but cannot distinguish potential changes in the mean climate state toward ENSO-like configurations. Moreover, our hypothesis for reduced LGM ENSO is based only on two time slices from the LGM, and the F tests results indicate that the reduced LGM variance does not attain 95% significance in all cases (Table 2). More studies from corals or from single-specimen foraminifera $\delta^{18}\text{O}$ could help to confirm this hypothesis.

5.3. ENSO Changes During the MIS3

[31] According to our data set, ENSO activity did not respond to rapid climate shifts such as Heinrich events and DO interstadials, especially when results from H4 and DO8 are compared (Figure 8). This result reinforces the idea that ENSO variability was not affected by rapid climate changes over the last glacial period [Leduc et al., 2009]. The highest ENSO activity was found at the beginning of the MIS3, during DO interstadial 14 (Figure 8). Therefore some evidence exists that ENSO activity was higher during the last glacial period than today. Additionally, the long-term evolution from higher ENSO variability at the beginning of

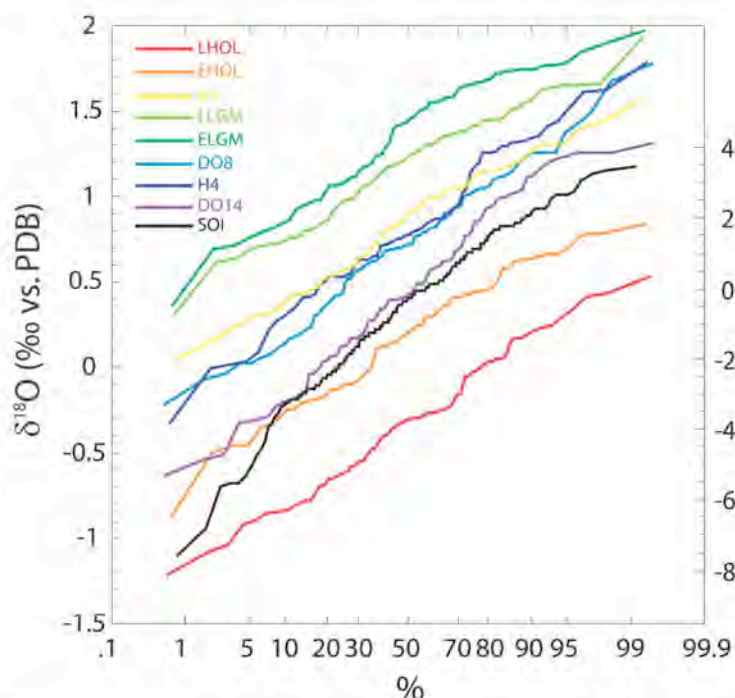


Figure 9. Cumulative distribution curves (CDC) of individual *N. dutertrei* $\delta^{18}\text{O}$ measurements for each time slice. Refer to Figure 10 in order to interpret the shape of each CDC and for the mechanism needed to compare time slices. SOI data for the last 20 years are shown for a comparison of symmetry in modern-day ENSO variability.

the MIS3 does not indicate a clear influence of continental ice volume on ENSO, since the highest variability was found during the last glacial period and not the Holocene (Figure 8).

[32] During periods of abrupt climate changes such as those for MIS3, the bioturbation of deep-sea sediments by benthic organisms may have artificially enhanced the scattering of samples by reworking foraminifera tests across sharp transitions. In the case of MD02-2529, bioturbation may have had little impact on the distribution of single $\delta^{18}\text{O}$ measurements performed on *N. dutertrei* for two reasons. First, the difference between the mean for $\delta^{18}\text{O}$ measurements in the H4 and DO8 samples is two to three times lower than the difference between the two modes of the H4 bimodal sample (Figure 6 and Table 1), indicating that the incursion of foraminifera from the DO8 to the H4 sedimentary interval through bioturbation is unlikely to produce the bimodality observed in the H4 sample. Second, the $\delta^{18}\text{O}$ measured on *G. ruber* (from 5 to 6 individuals) is clearly marked during this time period by a very sharp transition of more than 1‰ (Figure 4), occurring over a 4 cm sediment depth interval, and bracketing the *N. dutertrei* H4 and DO8 time slices. Therefore we believe that bioturbation exerts no significant increase on the SD because of sediment mixing during sharp transitions over the last glacial period.

[33] Since variations in precession modulate the asymmetric solar heating North and South of the equator in the EEP, it has been suggested that variations in precession can modulate ENSO at orbital timescales [Clement *et al.*, 1999].

Our reconstruction for past ENSO activity does not seem to correspond to Nino3 model output [Clement *et al.*, 1999] (Figure 8), again suggesting that under glacial boundary conditions feedbacks other than insolation may operate and modulate ENSO activity changes.

[34] Low-latitude speleothem records indicate that the ITCZ latitudinal migrations were modulated at both millennial and precessional timescales (for example, see Yuan *et al.* [2004] and Wang *et al.* [2007] among others). Given that our data show that neither millennial-scale nor orbital-scale climatic changes may have modulated ENSO activity changes recorded during the last glacial period, we suggest that paleorecords which report southward shifts for the mean latitudinal position of the ITCZ should potentially not be interpreted as reflecting more intense El Niño conditions [Leduc *et al.*, 2009].

5.4. Past Changes in ENSO Asymmetry

[35] Modern-day ENSO variability involves more El Niño warm phases than La Niña cold phases [An and Jin, 2004], a feature captured in climatic models [Park *et al.*, 2009]. Nevertheless, modeling results of past ENSO variability suggest that a relationship exists between the number of warm events, the number of cold events and the amplitude of these events, pointing to a rough symmetry involved in the oscillatory nature of ENSO [Clement *et al.*, 1999]. Similar rough symmetry for different mean states of ENSO activity have been found in modeling studies at 6 ka B.P. and for the

PA3202

LEDUC ET AL.: ENSO DYNAMICS OVER THE LAST 50 KA

PA3202

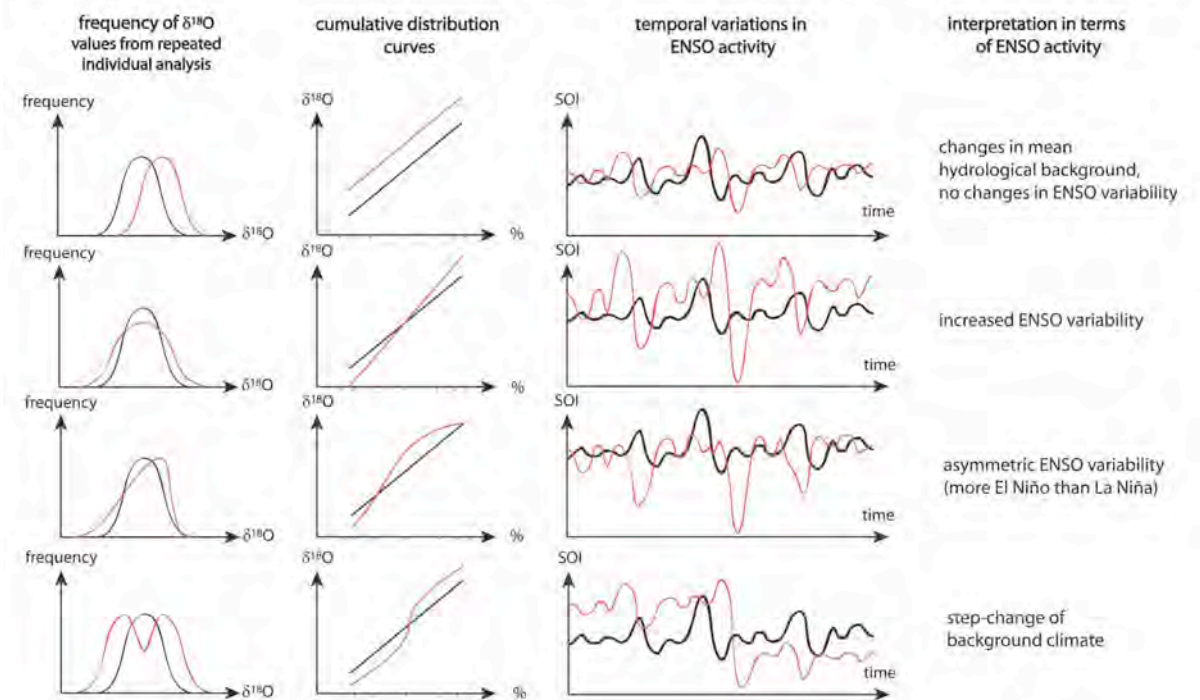


Figure 10. Conceptual model for interpreting the shape of cumulative distribution curves (CDC) in terms of ENSO variability (see Figure 9).

LGM [Otto-Bliesner et al., 2006]. Theoretically, the method developed in this study has the potential to detect ENSO asymmetry by examining the asymmetry in the distribution of $\delta^{18}\text{O}$ measurements. We tentatively investigate with our data sets if any skewness is recorded in repeated *N. dutertrei* $\delta^{18}\text{O}$ measurements that can be interpreted in terms of ENSO asymmetry.

[36] To compare the isotopic distribution spectra of all time slices within the same graphic, we adopted the strategy of Billups and Spero [1996] by plotting the isotopic data as a function of cumulative distribution (Figure 9; see also Figure 10 for an illustration of this strategy). The late Holocene cumulative distribution curves (CDC) that may have recorded the most recent ENSO activity is relatively straight (Figure 9). Assuming that the late Holocene time slice faithfully represents the modern-day ENSO activity as captured by our method, the sensitivity of the method seems not to be sufficient enough to detect any degree of ENSO asymmetry lower or equal to today's asymmetry.

[37] At first sight, the CDC derived from *N. dutertrei* repeated analysis seem to be roughly linear for all time slices (Figure 9), suggesting that some strong asymmetrical ENSO variability in the past is unlikely to have been captured by our method. Further scrutinization of CDCs may suggest smooth ENSO asymmetry revealed by smooth CDC curvatures seen in the LGM time slices, likely revealing potential skewness in ENSO activity in these data sets. Despite the potential ENSO skewness increases for the LGM time slices, the CDCs may suggest that drastic changes in ENSO asymmetry are rather unlikely for the time slices studied. If the

oscillatory nature of ENSO persisted in the past with more or less frequent ENSO events that were associated with more or less amplitude in ENSO events, as CDCs suggest at first order, then the terminology of “El Niño-like” or “La Niña-like” should be used with care since these terms could potentially refer to changes in the climate mean state rather than to asymmetrical responses in ENSO [Rosenthal and Broccoli, 2004].

6. Conclusions

[38] In this study we reconstructed past ENSO changes by extracting the entire thermocline variability spectra in the EEP at targeted time slices, through repeated intrasample isotopic analyses performed on individual planktonic foraminifera. The calibration of this method by comparing core top sedimentary results to modern-day planktonic foraminifera ecological behavior and hydrologic variability demonstrates that the method is powerful for reconstructing the past hydrologic variability spectra for different time slices, and that it minimizes the impact of seasonality that may have generated additional variability in the paleo-ENSO sedimentary records formerly published.

[39] We found some indications that long-term changes in ENSO activity occurred over the last 50 ka with a minimum and maximum in ENSO activity occurring during the LGM and the early MIS3 (DO14), respectively, although the magnitude was small and often not statistically significant. The findings provide new benchmarks for paleo-ENSO modeling analyses, especially for the LGM epoch for which

no ENSO activity records are yet available. The results also indicate that higher ENSO activity may have occurred during the last glacial period, a result that should be tested by modeling experiments.

[40] Given the rather small amplitude of reconstructed ENSO changes, we conclude that ENSO dynamics remained active throughout the last 50 ka. This does not support a role for ENSO as a primary driver of climatic variability on a global scale, nor indicate a drastic impact in its evolution in response to climate changes. Although our approach did not allow us to reconstruct ENSO with a time resolution compa-

table to other paleoclimatic reconstruction methods, we hope that this work will foster new studies for past ENSO changes with a special emphasis on variations in seasonality, a parameter that should be circumvented to accurately reconstruct ENSO.

[41] **Acknowledgments.** We thank Corinne Sonzogni for her help with the isotopic analysis, Tom Koutavas for his interest and remarks, two anonymous reviewers for constructive comments, and Jerry Dickens for reviewing the manuscript. This work was funded by the CNRS LEFE-EVE-MISLOLA program.

References

- An, S.-I., and F.-F. Jin (2004), Nonlinearity and asymmetry of ENSO, *J. Clim.*, **17**, 2399–2412, doi:10.1175/1520-0442(2004)017<2399: NAAOE>2.0.CO;2.
- An, S.-I., A. Timmermann, L. Bejarano, F.-F. Jin, F. Justino, Z. Liu, and A. W. Tudhope (2004), Modeling evidence for enhanced El Niño–Southern Oscillation amplitude during the Last Glacial Maximum, *Paleoceanography*, **19**, PA4009, doi:10.1029/2004PA001020.
- Bard, E. (2001), Paleoceanographic implications of the difference in deep-sea sediment mixing between large and fine particles, *Paleoceanography*, **16**(3), 235–239, doi:10.1029/2000PA000537.
- Benway, H. M., and A. C. Mix (2004), Oxygen isotopes, upper-ocean salinity, and precipitation sources in the eastern tropical Pacific, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **224**, 493–507, doi:10.1016/j.epsl.2004.05.014.
- Billups, K., and H. J. Spero (1996), Reconstructing the stable isotope geochemistry and paleotemperatures of the equatorial Atlantic during the last 150000 years: Results from individual foraminifera, *Paleoceanography*, **11**(2), 217–238, doi:10.1029/95PA03773.
- Bouvier-Soumagnac, Y., and J.-C. Duplessy (1985), Carbon and oxygen isotopic composition of planktonic foraminifera from laboratory culture, plankton tows and recent sediments: Implications for the reconstruction of paleoclimatic conditions and of the global carbon cycle, *J. Foraminiferal Res.*, **15**, 302–320.
- Braconnot, P., et al. (2007a), Results of PMIP2 coupled simulations of the mid-Holocene and Last Glacial Maximum—Part 1: Experiments and large-scale features, *Clim. Past*, **3**, 261–277.
- Braconnot, P., et al. (2007b), Results of PMIP2 coupled simulations of the mid-Holocene and Last Glacial Maximum—Part 2: Feedbacks with emphasis on the location of the ITCZ and mid- and high latitudes heat budget, *Clim. Past*, **3**, 279–296.
- Brown, J., A. W. Tudhope, M. Collins, and H. V. McGregor (2008), Mid-Holocene ENSO: Issues in quantitative model-proxy data comparisons, *Paleoceanography*, **23**, PA3202, doi:10.1029/2007PA001512.
- Cane, M. A. (1998), A role for the tropical Pacific, *Science*, **282**, 59–61, doi:10.1126/science.282.5386.59.
- Cane, M. A. (2005), The evolution of El Niño, past and future, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **230**, 227–240, doi:10.1016/j.epsl.2004.12.003.
- Carré, M., I. Bentaleb, M. Fontugne, and D. Lavallée (2005), Strong El Niño events during the early Holocene: Stable isotope evidence from Peruvian sea-shells, *Holocene*, **15**(1), 42–47, doi:10.1191/0959683605hl782rp.
- Clement, A. C., R. Seager, and M. A. Cane (1999), Orbital control on El Niño/Southern Oscillation and the tropical climate, *Paleoceanography*, **14**(4), 441–456, doi:10.1029/1999PA000013.
- Clement, M. A., M. A. Cane, and R. Seager (2001), An orbitally driven tropical source for abrupt climate change, *J. Clim.*, **14**, 2369–2375, doi:10.1175/1520-0442(2001)014<2369:AODTSF>2.0.CO;2.
- Cobb, K. M., C. D. Charles, H. Cheng, and R. L. Edwards (2003), El Niño/Southern Oscillation and tropical Pacific climate during the last millennium, *Nature*, **424**, 271–276, doi:10.1038/nature01779.
- Conkright, M. E., R. A. Locamini, H. E. Garcia, T. O'Brien, T. P. Boyer, C. Stephens, and J. I. Antonov (2002), World Ocean Atlas 2001: Objective analyses, data statistics, and figures CD-ROM documentation, *Internal Rep.* 17, 17 pp., NOAA, Silver Spring, Md.
- Conroy, J. L., J. T. Overpeck, J. E. Cole, T. M. Shanahan, and M. Steinitz-Kannan (2008), Holocene changes in eastern tropical Pacific climate inferred from a Galápagos lake sediment record, *Quat. Sci. Rev.*, **27**, 1166–1180, doi:10.1016/j.quascirev.2008.02.015.
- 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, doi:10.1029/1999PA000409.
- Curry, W. B., R. C. Thunell, and S. Honjo (1983), Seasonal changes in the isotopic composition of planktonic foraminifera collected in Panama Basin sediment traps, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **64**, 33–43, doi:10.1016/0012-821X(83)90050-X.
- Denton, G. H., R. B. Alley, G. C. Comer, and W. S. Broecker (2005), The role of seasonality in abrupt climate change, *Quat. Sci. Rev.*, **24**, 1159–1182, doi:10.1016/j.quascirev.2004.12.002.
- Donders, T. H., F. Wagner-Cremer, and H. Visscher (2008), Integration of proxy data and model scenarios for the mid-Holocene onset of modern ENSO variability, *Quat. Sci. Rev.*, **27**, 571–579, doi:10.1016/j.quascirev.2007.11.010.
- Emile-Geay, J., M. Cane, R. Seager, A. Kaplan, and P. Almasi (2007), El Niño as a mediator of the solar influence on climate, *Paleoceanography*, **22**, PA3210, doi:10.1029/2006PA001304.
- Fairbanks, R. G., and P. H. Wiebe (1980), Foraminifera and chlorophyll maximum: Vertical distribution, seasonal succession, and paleoceanographic significance, *Science*, **209**, 1524–1526, doi:10.1126/science.209.4464.1524.
- Fairbanks, R. G., M. Sverdrlove, R. Free, P. H. Wiebe, and A. W. H. Bé (1982), Vertical distribution and isotopic fractionation of living planktonic foraminifera from the Panama Basin, *Nature*, **298**, 841–844, doi:10.1038/298841a0.
- 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, doi:10.1007/s003380050245.
- Faul, K. L., A. C. Ravelo, and M. D. Delaney (2000), Reconstructions of upwelling, productivity, and photic zone depth in the eastern equatorial Pacific Ocean using planktonic foraminifera stable isotopes and abundances, *J. Foraminiferal Res.*, **30**, 110–125, doi:10.2113/0300110.
- Fiedler, P. C. (2002), The annual cycle and biological effect of the Costa Rica Dome, *Deep Sea Res., Part I*, **49**, 321–338, doi:10.1016/S0967-0637(01)00057-7.
- Fiedler, P. C., and L. D. Talley (2006), Hydrography of the eastern tropical Pacific: A review, *Prog. Oceanogr.*, **69**, 143–180, doi:10.1016/j.pcean.2006.03.008.
- Flückiger, J., R. Knutti, J. W. C. White, and H. Renssen (2008), Modeled seasonality of glacial abrupt climate change, *Clim. Dyn.*, **31**, 633–645, doi:10.1007/s00382-008-0373-y.
- Grelaud, M., L. Beaufort, S. Cuvén, and N. Buchet (2009), Glacial to interglacial primary production and El Niño–Southern Oscillation dynamics inferred from coccolithophores of the Santa Barbara Basin, *Paleoceanography*, **24**, PA1203, doi:10.1029/2007PA001578.
- Gu, D., and S. G. H. Philander (1997), Interdecadal climate fluctuations that depend on exchanges between the tropics and extratropics, *Science*, **275**, 805–807, doi:10.1126/science.275.5301.805.
- Koutavas, A., and J. Lynch-Stieglitz (2003), Glacial-interglacial dynamics of the eastern equatorial Pacific cold tongue–Intertropical Convergence Zone system reconstructed from oxygen isotope records, *Paleoceanography*, **18**(4), 1089, doi:10.1029/2003PA000894.
- Koutavas, A., J. Lynch-Stieglitz, T. Marchitto, and J. Sachs (2002), El Niño-like pattern in ice age tropical Pacific sea surface temperature, *Science*, **297**, 226–230, doi:10.1126/science.1072376.
- Koutavas, A., P. B. deMenocal, G. C. Olive, and J. Lynch-Stieglitz (2006), Mid-Holocene El Niño–Southern Oscillation (ENSO) attenuation revealed by individual foraminifera in

- eastern tropical Pacific sediments, *Geology*, **34**, 993–996, doi:10.1130/G22810A.1.
- Leduc, G., L. Vidal, K. Tachikawa, F. Rostek, C. Sonzogni, L. Beaufort, and E. Bard (2007), Moisture transport across Central America as a positive feedback for abrupt climatic feedback on abrupt climatic changes, *Nature*, **445**, 908–911, doi:10.1038/nature05578.
- Leduc, G., L. Vidal, K. Tachikawa, and E. Bard (2009), ITCZ rather than ENSO signature for abrupt climate changes across the tropical Pacific?, *Quat. Res.*, **72**, 123–131, doi:10.1016/j.yqres.2009.03.006.
- Linsley, B. K., R. B. Dunbar, G. M. Wellington, and D. A. Mucciarone (1994), A coral-based reconstruction of the Intertropical Convergence Zone variability over Central America since 1707, *J. Geophys. Res.*, **99**(C5), 9977–9994, doi:10.1029/94JC00360.
- Liu, Z., and M. Alexander (2007), Atmospheric bridge, oceanic tunnel, and global climatic teleconnections, *Rev. Geophys.*, **45**, RG2005, doi:10.1029/2005RG000172.
- Liu, Z., J. Kutzbach, and L. Wu (2000), Modeling climate shift of El Niño variability in the Holocene, *Geophys. Res. Lett.*, **27**(15), 2265–2268, doi:10.1029/2000GL011452.
- Lorenz, S. J., J.-H. Kim, N. Rimbou, R. R. Schneider, and G. Lohmann (2006), Orbital driven insolation forcing on Holocene climate trends: Evidence from alkenone data and climate modeling, *Paleoceanography*, **21**, PA1002, doi:10.1029/2005PA001152.
- Martínez, I., L. Keigwin, T. T. Barrows, Y. Yokoyama, and J. Southon (2003), La Niña-like conditions in the eastern equatorial Pacific and a stronger Choco jet in the northern Andes during the last glaciation, *Paleoceanography*, **18**(2), 1033, doi:10.1029/2002PA000877.
- McCulloch, M., G. Mortimer, T. Esat, L. Xianhua, B. Pillans, and J. Chappell (1996), High resolution windows into early Holocene climate: Sr/Ca coral records from the Huon peninsula, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **138**, 169–178, doi:10.1016/0012-821X(95)00230-A.
- McGregor, H. V., and M. K. Gagan (2004), Western Pacific coral $\delta^{18}\text{O}$ records of anomalous Holocene variability in the El Niño–Southern Oscillation, *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L11204, doi:10.1029/2004GL019972.
- Moy, C. M., G. O. Seltzer, D. T. Rodbell, and D. M. Anderson (2002), Variability of the El Niño/Southern Oscillation activity at millennial timescales during the Holocene epoch, *Nature*, **420**, 162–165, doi:10.1038/nature01194.
- 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.
- Otto-Bliesner, B. L., E. C. Brady, S.-I. Shin, Z. Liu, and C. Shields (2003), Modeling El Niño and its tropical teleconnections during the last glacial-interglacial cycle, *Geophys. Res. Lett.*, **30**(23), 2198, doi:10.1029/2003GL018553.
- Otto-Bliesner, B. L., E. C. Brady, G. Clauzet, R. Tomas, S. Levis, and Z. Kothavala (2006), Last Glacial Maximum and Holocene climate in CCSM3, *J. Clim.*, **19**, 2526–2544, doi:10.1175/JCLI3748.1.
- Park, W., N. Keenlyside, M. Latif, A. Ströh, R. Redler, E. Roeckner, and G. Madec (2009), Tropical Pacific climate and its response to global warming in the Kiel climate model, *J. Clim.*, **22**, 71–92, doi:10.1175/2008JCLI2261.1.
- Patrick, A., and R. C. Thunell (1997), Tropical Pacific sea surface temperature and upper water column thermal structure during the Last Glacial Maximum, *Paleoceanography*, **12**(5), 649–657, doi:10.1029/97PA01553.
- Peltier, W. R., and L. P. Solheim (2004), The climate of the Earth at Last Glacial Maximum: Statistical equilibrium state and a mode of internal variability, *Quat. Sci. Rev.*, **23**, 335–357, doi:10.1016/j.quascirev.2003.07.003.
- Pena, L. D., I. Cacho, P. Ferretti, and M. A. Hall (2008), El Niño–Southern Oscillation–like variability during glacial terminations and interlatitudinal teleconnections, *Paleoceanography*, **23**, PA3101, doi:10.1029/2008PA001620.
- Rasmusson, E. M., and T. H. Carpenter (1982), Variations in tropical sea surface temperatures and surface wind fields associated with the Southern Oscillation/El Niño, *Mon. Weather Rev.*, **110**, 354–384, doi:10.1175/1520-0493(1982)110<0354:VITSST>2.0.CO;2.
- Rein, B., A. Lückge, L. Reinhardt, F. Sirocko, A. Wolf, and W.-C. Dullo (2005), El Niño variability off Peru during the last 20000 years, *Paleoceanography*, **20**, PA4003, doi:10.1029/2004PA001099.
- Rosenthal, Y., and A. J. Broccoli (2004), In search of paleo-ENSO, *Science*, **304**, 219–221, doi:10.1126/science.1095435.
- Sadekov, A. Y., S. M. Eggins, and P. De Deckker (2005), Characterization of Mg/Ca distribution in planktonic foraminifera species by electron microprobe mapping, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **6**, Q12P06, doi:10.1029/2005GC000973.
- Schiffelbein, P., and S. Hills (1984), Direct assessment of stable isotope variability in planktonic foraminifera populations, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, **48**, 197–213, doi:10.1016/0031-0182(84)90044-0.
- Spero, H. J., K. M. Mielke, E. M. Kalve, D. W. Lea, and D. K. Pak (2003), Multispecies approach to reconstructing eastern equatorial Pacific thermocline hydrography during the past 360 kyr, *Paleoceanography*, **18**(1), 1022, doi:10.1029/2002PA000814.
- Stott, L., C. Poulsen, S. Lund, and R. Thunell (2002), Super ENSO and global climate oscillations at millennial time scales, *Science*, **297**, 222–226, doi:10.1126/science.1071627.
- Stuiver, M., and P. M. Grootes (2000), GISP2 oxygen isotope ratios, *Quat. Res.*, **53**, 277–284.
- Thunell, R. C., W. B. Curry, and S. Honjo (1983), Seasonal variation in the flux of planktonic foraminifera: Time series sediment trap results from the Panama Basin, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **64**, 44–55, doi:10.1016/0012-821X(83)90051-1.
- Timm, O., A. Timmermann, A. Abe-Ouchi, F. Saito, and T. Segawa (2008), On the definition of seasons in paleoclimate simulations with orbital forcing, *Paleoceanography*, **23**, PA2221, doi:10.1029/2007PA001461.
- Timmermann, A., S.-I. An, U. Krebs, and H. Goosse (2005), ENSO suppression due to weakening of the North Atlantic thermohaline circulation, *J. Clim.*, **18**, 3122–3139, doi:10.1175/JCLI3495.1.
- Timmermann, A., et al. (2007), The influence of a weakening of the Atlantic meridional overturning circulation on ENSO, *J. Clim.*, **20**, 4899–4919, doi:10.1175/JCLI4283.1.
- Tudhope, A. W., C. P. Chilcott, M. T. McCulloch, E. R. Cook, J. Chappell, R. M. Ellam, D. W. Lea, J. M. Lough, and G. B. Shimmield (2001), Variability in the El Niño–Southern Oscillation through a glacial-interglacial cycle, *Science*, **291**, 1511–1517, doi:10.1126/science.1057969.
- Turney, C. S. M., A. P. Kershaw, S. C. Clemens, N. Branch, P. T. Moss, and L. K. Fifield (2004), Millennial and orbital variations of El Niño/Southern Oscillation and high-latitude climate in the last glacial period, *Nature*, **428**, 306–310.
- Waelbroeck, C., L. Labeyrie, E. Michel, J. C. Duplessy, J. F. McManus, K. Lambeck, E. Balbon, and M. Labracherie (2002), Sea-level and deep water temperature changes derived from benthic foraminifera isotopic records, *Quat. Sci. Rev.*, **21**, 295–305.
- Wang, C. (2001), A unified oscillator model for the El Niño–Southern Oscillation, *J. Clim.*, **14**, 98–115, doi:10.1175/1520-0442(2001)014<0098:AUOMFT>2.0.CO;2.
- Wang, X., A. S. Auler, R. L. Edwards, H. Cheng, E. Ito, Y. Wang, X. Kong, and M. Solheid (2007), Millennial-scale precipitation changes in southern Brazil over the past 90000 years, *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L23701, doi:10.1029/2007GL031149.
- Yuan, D., et al. (2004), Timing, duration and transitions of the last interglacial Asian monsoon, *Science*, **304**, 575–578, doi:10.1126/science.1091220.
- Zebiak, S. E., and M. A. Cane (1987), A model El Niño–Southern Oscillation, *Mon. Weather Rev.*, **115**, 2262–2278.
- Zheng, W., P. Braconnot, E. Guilyardi, U. Merkel, and Y. Yu (2008), ENSO at 6 ka and 21 ka from ocean-atmosphere coupled model simulations, *Clim. Dyn.*, **30**, 745–762, doi:10.1007/s00382-007-0320-3.

E. Bard, O. Cartapanis, and L. Vidal, CEREGE, Aix-Marseille Université, Collège de France, IRD, CNRS, Europôle Méditerranéen de L’Arbois, BP 80, F-13545 Aix-en-Provence, France.

G. Leduc, Institut für Geowissenschaften, Christian Albrecht Universität, D-24118 Kiel, Germany. (gl@gpi.uni-kiel.de)

Annexe IV

Modes of eastern equatorial Pacific thermocline variability: Implications for ENSO variability over the last glacial period

GUILLAUME LEDUC¹, L. VIDAL², O. CARTAPANIS² AND E. BARD²

¹Institute for Earth Sciences, Kiel University; gl@gpi.uni-kiel.de

²CEREGE, UMR6635, CNRS Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, Collège de France

Repeated isotopic analyses of single specimen of the thermocline-dwelling planktonic foraminifer *Neogloboquadrina dutertrei* provide snapshots of past changes in the amplitude and frequency of El Niño and La Niña.

One of the most difficult tasks when reconstructing past El Niño-Southern Oscillation (ENSO) activity is to extract a pure ENSO record by avoiding non-ENSO climate signals embedded in climate archives. Among the non-ENSO climatic signals to be avoided, seasons are probably the most important parameter to be considered because their imprint in climate archives overwhelmingly conceal any interannual mode of climatic variability.

To date, few paleoceanographic archives, such as tropical Pacific corals (Cobb et al., 2003) or eastern tropical Pacific laminated sediments (Grelaud et al., 2009), provide the sub-annual time resolution required to separate the ocean variability due to ENSO from that linked to seasonality. Further, these archives are either restricted in time coverage (e.g., decades or centuries for corals, Cobb et al., 2003), or sample warm periods exclusively (Grelaud et al., 2009). From this perspective, further efforts to reconstruct ENSO from marine sediment cores collected in areas strongly impacted by ENSO variability (both the

amplitude and frequency of El Niño warm events and La Niña cold events) and with comparatively minor seasonality changes are required.

These conditions are found within the thermocline of the permanently stratified

eastern equatorial Pacific warm pool. In this region, the large temperature anomalies associated with interannual thermocline tilt occurring zonally across the Pacific are barely influenced by seasonal changes. Hence any foraminifers living

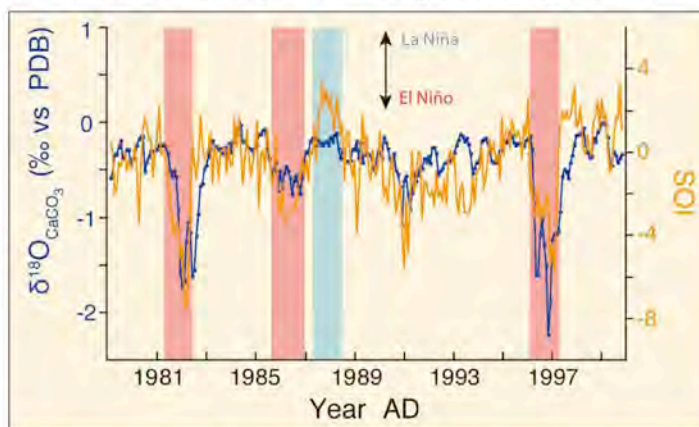


Figure 1: Expected $\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3}$ (of *N. dutertrei*) at equilibrium calculated using temperature and salinity data at 50 m water depth at the core location (blue curve) compared to the Southern Oscillation Index (SOI; orange curve; Australian Bureau of Meteorology) for 1980-2000 AD. Figure modified from Leduc et al., 2009a.

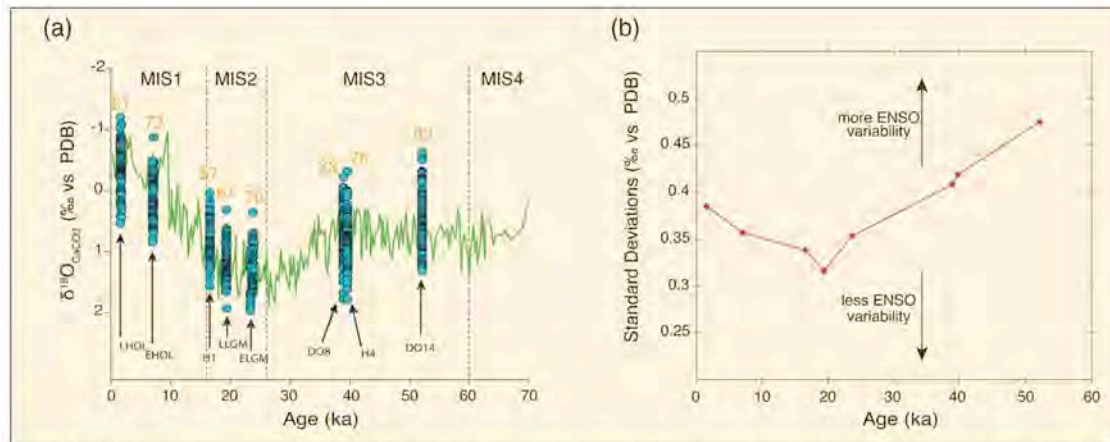


Figure 2: **a**) Multiple-specimen (green curve) and individual specimen (blue circles) $\delta^{18}\text{O}_{\text{COC201}}$ measurements performed on *N. dutertrei* planktonic foraminifera. Orange numbers indicate the number of individual foraminifer tests measured from each interval. Marine Isotopic Stages (MIS) are labeled. LHOL = Late Holocene, EHOL = Early Holocene, H1 and H4 = Heinrich events 1 and 4, LGM = Late Last Glacial Maximum, ELGM = Early Last Glacial Maximum, DOB and DO14 = Dansgaard-Oeschger interstadials 8 and 14. **b**) Standard deviations of the individual $\delta^{18}\text{O}$ measurements for each time slice, interpreted as thermocline variability induced by ENSO activity. Figures modified from Leduc et al., 2009a.

within the thermocline may record changes in ENSO activity, with the added benefit that the seasonality effect is expected to be of second order (Fig. 1).

Approach

We studied a marine sediment core with a well-constrained stratigraphy and containing abundant tests of the thermocline-dwelling planktonic foraminifer *N. dutertrei* (Leduc et al., 2009a). We performed repeated $\delta^{18}\text{O}$ measurements on up to 90 individual foraminifer tests for eight intervals in the sediment core. Each interval integrates approximately 100 years. Ideally, measuring a large number of individual tests at selected core depths provides snapshots of the full hydrographic variability during narrow time windows (see also Koutavas et al., 2006 for a similar approach). The $\delta^{18}\text{O}$ of foraminifera records a mixed signal of temperature and $\delta^{18}\text{O}$ of seawater (a proxy for salinity), therefore the *N. dutertrei* individual measurements provide insight on subsurface water hydrological variability over the studied time intervals. At the core location, ENSO variability has a profound impact on subsurface temperature, with an additional influence on salinity, making the $\delta^{18}\text{O}$ of foraminifera particularly sensitive to ENSO (Fig. 1, Leduc et al. 2009a). Since the subsurface hydrology at the coring site is little affected by seasonal variability, we interpret the scattering of intra-sample *N. dutertrei* $\delta^{18}\text{O}$ measurements as a signal for past changes in amplitude and frequency of ENSO activity. Some secondary overprint of other factors linked to the foraminifer living-depth or to past changes in the thermocline seasonality cannot be ruled out. However the modern oceanography at the studied core

site strongly suggests that the first order mode of hydrological variability captured by this method is induced by ENSO activity (Leduc et al., 2009a).

The time slices we have investigated are the late and mid Holocene, Heinrich event 1 (which occurred during the last deglaciation), early and late periods of the Last Glacial Maximum (LGM), and three time slices specifically targeting the cold Heinrich events and warm Dansgaard-Oeschger interstadials that punctuated the last glacial period. This range of samples encompasses most of the modes of climatic variability that affected the last 50 ka, such as glacial-interglacial, Milankovitch (precession) and rapid (millennial) climate changes that shaped most of the paleo-records covering this period.

Results of individual *N. dutertrei* $\delta^{18}\text{O}$ measurements

The $\delta^{18}\text{O}$ variability for all time slices ranges from ~ 1.5 to 2.1 ‰, corresponding to ~ 8 to $>10^\circ\text{C}$ (Fig. 2a), i.e., comparable to what is found between El Niño and La Niña years nowadays at coring site (Fig. 1). Overall, the $\delta^{18}\text{O}$ distributions did not dramatically change among the time intervals we studied. This indicates that ENSO persisted throughout the time interval studied and that the past modes of ENSO activity under radically different climatic backgrounds are unlikely to have been much different from today.

To better quantify the scattering of individual $\delta^{18}\text{O}$ measurements, we calculated the standard deviation of isotopic data for each time slice as a measure of ENSO activity. The standard deviation data suggest that smooth, long-term ENSO changes occurred over the last 50 ka. Over this time period, ENSO activity

decreased steadily during the last glacial period, reaching a minimum of variability during the Last Glacial Maximum (LGM). The ENSO variability then increased again from the LGM to the present (Fig. 2b).

Some features of this reconstruction of past ENSO are particularly interesting. First, these results provide the first indications of reduced ENSO activity during the LGM, which is particularly important in providing useful targets for model inter-comparison exercises. Further, the smooth changes in ENSO during the last glacial period, which encompasses periods of contrasting climatic backgrounds—such as Heinrich events and Dansgaard-Oeschger interstadials—confirm recent hypotheses proposing that millennial-scale changes in the tropical Pacific hydrological cycle were decoupled from ENSO variability (Leduc et al., 2009b). Finally, the highest ENSO variability is found during the Marine Isotope Stage 3, at a time when the background climate was neither fully glacial nor fully interglacial. This suggests that the main driver of ENSO is decoupled from global climatic conditions.

New perspectives from intra-sample isotopic variability

The efforts we made to minimize non-ENSO hydrological signals contained in marine sediment cores also provided new and unexpected results that contrast with what is widely acknowledged in the literature. For example, the gentle ENSO activity increase recorded between the mid- and late-Holocene is not statistically significant, which contrasts with a series of other paleo-ENSO reconstructions suggesting a prominently increased ENSO activity during the Holocene period (see Koutavas et al., 2006, and references therein). This re-

sult can potentially be due to the low resolution in our record. On the other hand, this result also raises the question whether Holocene climatic signals from archives in ENSO-sensitive regions contain non-ENSO signals, such as seasonally-induced Inter-Tropical Convergence Zone migrations.

Most reconstructions of past changes in climatological parameters linked to ENSO activity do not account for the potential impact of past seasonality. Yet seasons can have a considerable impact on the geological record of past climate (Leduc et al., 2010; Laepple and Lohmann, 2009). We emphasize that a careful examination of records of past hydrologi-

cal changes from oceanic regions without seasonal cycles, together with sampling strategies collecting the full spectrum of hydrological variability within the time intervals studied, would help to clarify which climatic phenomenon modulates the first-order climatic signal archived in geological records.

Acknowledgements

This study benefitted from thorough insights provided by one anonymous reviewer.

Data

The data are available on the World Data Center on the NOAA website at ftp://ftp.ncdc.noaa.gov/pub/data/paleo/contributions_by_author/leduc2009/leduc2009.txt

References

- Koutavas, A., deMenocal, P.B., Olive, G.C. and Lynch-Stieglitz, J., 2006: Mid-Holocene El Niño-Southern Oscillation (ENSO) attenuation revealed by individual foraminifera in eastern tropical Pacific sediments, *Geology*, **34**, 993–996.
- Laepple, T. and Lohmann, G., 2009: Seasonal cycle as a template for climate variability on astronomical timescales, *Paleoclimatology*, **24**, PA4201, doi:10.1029/2008PA001674.
- Leduc, G., Vidal, L., Cartapanis, O. and Bard, E., 2009(a): Modes of eastern equatorial Pacific thermocline variability: Implications for ENSO dynamics over the last glacial period, *Paleoclimatology*, **24**, PA3202, doi:10.1029/2008PA001701.
- Leduc, G., Vidal, L., Tachikawa, K. and Bard, E., 2009(b): ITCZ rather than ENSO for abrupt climate changes across the tropical Pacific? *Quaternary Research*, **72**, 123–131.
- Leduc, G., Schießer, R., Kim, J.-H. and Lohmann, G., 2010: Holocene and Fennian Sea surface temperature trends as revealed by alkenone and Mg/Ca paleothermometry, *Quaternary Science Reviews*, doi:10.1016/j.quascirev.2010.01.004, in press.

For full references please consult:

http://www.pages-igbp.org/products/newsletters/nsl2010_1.html

Annexe V

Protocole de digestion micro-onde

Matériel nécessaire :

Pour un lot de 40 échantillons

- 40 béchers en PFA 3 ml à fonds ronds avec bouchons vissants (Savillex) et un bouchon de contrôle
- 40 flacons de 50 ml propres
- Acide nitrique, perchlorique et fluorhydrique ultra-pur concentré (15N) en comptes gouttes
- 14 membranes de rupture pour MARS 5
- Eau milli Q

1 : Préparation des échantillons

- Déposer 3 gouttes d'eau milli Q dans le bêcher (permet d'éviter les problèmes électrostatiques lors des pesées)
 - Déposer le bêcher sur la balance, tarer, et mettre 30 mg d'échantillon environ dans le flacon.
 - Faire glisser la goutte de manière à mouiller tout l'échantillon et couvrir le bêcher avec son capuchon sans visser (permet à nouveau d'éviter l'électrostatisme).
 - Noter le numéro d'échantillon, son poids, ainsi que le numéro du flacon.
- Répéter cette opération pour les 40 échantillons.

2 : Ajout d'acides

- Mettre des gants en nitrile et des lunettes de protection
- Déposer dans chaque bêcher 10 gouttes d'acide fluorhydrique dans chaque bêcher puis 20 gouttes d' HNO_3 .
- Fermer les béchers à la main sans trop serrer et mettre à chauffer sur plaques chauffantes durant une nuit à 120°C.
- Ouvrir, puis refermer les béchers (pour dégazer) avec les clés de serrage en serrant fortement.

3 : Minéralisation

- S'équiper de gants en nitrile et de lunettes de protection.
- Dans les réacteurs MARS 5, mettre 5ml d'eau distillé dans chaque réacteur ; et 8ml dans le réacteur de contrôle.
- Déposer les béchers sans les renverser (en s'aidant d'une spatule) au fond des réacteurs par 3.
- Monter le bouchon de contrôle sur l'échantillon de contrôle puis insérer le puit saphir jusqu'à ce que celui-ci se situe à environ 1mm du fond du flacon de contrôle. Serrer le bouchon avec les clés et serrer fortement le collier autour du puit.
- Déposer une membrane de sécurité dans chaque bouchon des réacteurs et les serrer sur l'emplacement adéquat sur les réacteurs en prenant garde à ce que le conduit soit bien sec (souffler dedans si nécessaire).
- Refermer les réacteurs à l'aide de la clé dynamo et les positionner sur le plateau.
- Visser la sonde de pression sur le réacteur de contrôle et insérer la sonde de température dans le puit saphir.

-Déposer le plateau dans le minéralisateur, brancher la sonde de pression ainsi que la sonde de température et faire tourner le plateau (bouton rotation) pour vérifier que les branchements ne se touchent pas (il arrive que la sonde de pression fasse sortir la sonde de température de son emplacement pendant la rotation).

-Lancer le programme appelé « Bremen OLI » (environ 1 heure 30 min).

-Attendre que la température soit descendue en dessous de 60°C puis retirer le plateau.

-Retirer les béchers des réacteurs en prenant soin de ne pas les renverser. L'eau au fond des réacteurs est désormais acide. Mettre cette eau dans les récipients pour déchets acides, rincer les réacteurs et leurs bouchons 3 fois avec de l'eau distillée puis mettre à sécher.

-Si le minéralisateur s'arrête :

Vérifier que la sonde de température est toujours bien en place. Si celle-ci a bougé, la remettre en place.

Vérifier que la membrane de rupture du réacteur de contrôle n'est pas percée.

Vérifier que le réacteur de contrôle n'est pas ouvert.

Si ces trois conditions sont remplies, vérifier les autres membranes de rupture (en prenant toujours garde à ce qu'il n'y ait pas d'eau dans le conduit menant à la membrane de rupture) et relancer le programme.

4 : Reprise de l'échantillon et première dilution.

-Déposer 4 gouttes d'acide perchlorique dans les béchers et les mettre à évaporer sur plaques chauffantes (environ 2 heures). Les échantillons sont considérés comme secs lorsqu'il n'y a plus de gouttelettes de condensation sur les parois des béchers.

-Retirer les échantillons secs de la plaque chauffante et déposer 4 gouttes d'acide nitrique dans les béchers encore chauds. Déposer 3 gouttes d'acide nitrique dans le bouchon et rajouter de l'eau milli Q pour couvrir le fond du bouchon.

-Transvaser les contenus du bouchon et du flacon dans un récipient de 50ml préalablement pesé (le poids du récipient doit être noté), et rincer à plusieurs reprises le bêcher et son bouchon en récupérant l'eau de rinçage dans le récipient.

-Compléter le récipient avec de l'eau milli Q de manière à atteindre 15g de solution (dilution : $15/0,03=500$) et noter le poids total afin de calculer précisément le facteur de dilution.

Annexe VI

Pan-derived isotopic composition of atmospheric vapour in a Mediterranean wetland (Rhône River Delta, France)[†]

Christine Vallet-Coulomb^{a,*}, Olivier Cartapanis^a, Olivier Radakovitch^a, Corinne Sonzogni^a
and Marc Pichaud^b

^aCEREGE, Aix-Marseille Université, UMR 6635 CNRS-IRD-CDF, Europôle Méditerranéen de l'Arbois, BP80 – 13545 Aix en Provence, France; ^bFondation Sansouire, Tour du Valat, Le Sambuc – 13200 Arles, France

(Received 6 March 2009; final version received 9 September 2009)

A continuous record of atmospheric vapour isotopic composition (δ_A) can be derived from the isotope mass balance of a water body submitted to natural evaporation. In this paper, we present preliminary results of the application of this method to a drying evaporation pan, located in a Mediterranean wetland, during a two-month summer period. Results seem consistent with few atmospheric vapour data based on the assumption of isotopic equilibrium with precipitation, but we observed a shift between pan-derived δ_A and the composition of vapour samples collected by cold trapping. These results suggest that further investigations are necessary to evaluate the effect of diurnal variations of atmospheric conditions on the applicability of the pan-evaporation method, and on the representative of grab atmospheric samples. We also propose a sensitivity analysis for evaluating the impact of the different measured components on δ_A calculation, and show an improvement in the method efficiency as the pan is drying.

Keywords: Craig–Gordon model; atmospheric moisture; evaporation pan; hydrogen-2; isotope hydrology; oxygen-18; wetland

1. Introduction

The stable isotope composition of the water molecule ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) is a useful and widespread tool for investigating the water cycle, but it involves a comprehensive knowledge of the isotopic effects associated with surface–atmosphere interactions and evaporation processes. Studies of evaporative isotopic fractionation in controlled conditions are of particular importance for interpreting the evaporation fractionation that occurs in natural conditions. Moreover, the use of evaporation pans has a great potential for providing a continuous monitoring of atmospheric moisture composition (δ_A) with a relatively simple and robust experimental setting [1]. Knowledge of δ_A is necessary when applying isotopic mass balances, combined with the Craig–Gordon formulation, for determining lake evaporation fluxes. When the direct measurements are lacking, values for

*Corresponding author. Email: vallet@cerege.fr

[†]Updated paper: Originally presented at the JESIUM 2008 Conference (31 August–5 September 2008, Presqu'île de Giens, France).

the isotopic composition of the atmospheric vapour are often estimated by assuming isotopic equilibrium between atmospheric moisture and precipitation. However, the atmospheric vapour composition may deviate from this equilibrium value, particularly in a region with infrequent precipitation and high evapo-transpiration rates, because of the admixture of local vapour [2].

In addition to its use in simulating the evaporation fractionation process, the isotopic composition of atmospheric vapour is also used as a direct indicator of the moisture sources, and can help to quantify the balance between regional and local moisture sources, if their respective compositions are known [2–10]. The recent growing interest devoted to the isotopic composition of atmospheric vapour for investigating the atmospheric part of the water cycle is related to the development of new *in situ* measurement methods based on optic spectrometry [11–13]. These methods have the ability to resolve rapid temporal variations, and to evidence the important variability of the isotopic fluxes in atmosphere at all time scales [14]. In particular, the diurnal cycle is associated with important variations of vapour fluxes and thus, with important variations in the concurrent isotopic characteristics of atmospheric moisture. By comparison with these direct *in situ* measurement techniques, the sampling of atmospheric vapour by using a cold trap [15,16], which is classically used for a long time, provides grab samples and makes it difficult to capture the spatial and temporal variability of isotopic features without very heavy experimental setting. Indeed, the sampling operation is delicate and the vapour pumping has to be kept at a very slow rate during sufficient time to collect enough water avoiding any fractionation.

The indirect method which consists in deriving the isotopic composition of atmospheric water vapour from the isotope mass balance of a water body submitted to natural evaporation [1,17] has the potential to provide a continuous weighted record of atmospheric vapour composition. Gibson *et al.* [1] showed the ability of class-A evaporation pans to derive δ_A , by testing the method in an arctic environment where the evaporation rate attains almost 4 mm/day during summer time. In this paper, we present preliminary results of the application of this method to a controlled evaporation pan located in a Mediterranean wetland: the Rhône River Delta (locally called ‘Camargue’). In this region with high evaporation rates (almost 9 mm/day during the studied period), the omnipresence of surface water, either sea water or continental water, offers the opportunity to investigate the different local moisture sources and water recycling processes. In this preliminary study, we have applied the method to a drying pan during a two-month summer period, and compared the results to several direct vapour samples (trapped vapour) as well as to equilibrium values of few rainfall events. We discuss the sensitivity of the results to the different calculation methods, and make some suggestions for further application.

2. Theory

The isotopic enrichment of an evaporating water mass (which has a composition of δ_L) is a non-equilibrium process, controlled by isotopic exchanges between liquid and vapour water phases, and the composition of the evaporated moisture (δ_E) depends on that of the ambient moisture (δ_A). The Craig and Gordon linear resistance model [18] has formulated this process, by considering a molecular diffusion layer above the water surface bounded below by a saturated layer and above by a turbulent transportation layer, as follows:

$$\delta_E = \frac{(\delta_L - \varepsilon^*)/\alpha^* - h\delta_A - \varepsilon_k}{1 - h + \varepsilon_k}, \quad (1)$$

where h is the air relative humidity normalised to the saturation vapour pressure at the temperature of the air–water interface, α^* is the thermo-dependent equilibrium fractionation coefficient, taken from [19] for both oxygen and hydrogen, ε^* is the equilibrium separation term, calculated as

$\varepsilon^* = \alpha^* - 1$, and ε_k is the equivalent kinetic separation term, which can be approximated by $C_K(1 - h)$ where $C_K = (D/D_i)^n - 1$. D and D_i are the molecular diffusion coefficients of the common and heavy isotope species, respectively, and n is a turbulence parameter such that $n = 1/2$ for an average turbulent flow, $n = 2/3$ for a laminar flow, and $n = 1$ for static transport [20,21]. Note that Equation (1) is formulated for h , δ , and ε values in decimal notation.

In the case of an evaporation pan where the amount of evaporation is known, the isotopic composition of the evaporated moisture can be calculated from the isotope mass balance:

$$\delta_E = \frac{1}{E} \times \left(P\delta_P - \frac{\Delta(V\delta_L)}{\Delta t} \right), \quad (2)$$

where for a defined time step, E = evaporation (m^3), V = water volume (m^3), P = precipitation (m^3), and δ_P = precipitation isotopic composition.

The composition of the ambient atmospheric vapour above the evaporating surface (herein called δ_A) can then be deduced from Equation (1):

$$\delta_A = \frac{(\delta_L - \varepsilon^*)/\alpha^* - \varepsilon_k - \delta_E(1 - h - \varepsilon_k)}{h}. \quad (3)$$

3. Methodology

The experimental site (alt. 0.4 m asl., long. 4.664 E, lat. 43.489 N) is situated within the wild reserve of 'Tour du Valat', located in the Rhone River Delta, East of the Vaccares lagoon (Figure 1). The distance of the site to main water bodies is 4.5 km from the Vaccares lagoon, 5.5 km from the Rhone River, and 11 km from the sea, respectively. The mean annual precipitation depth (1963–2007)

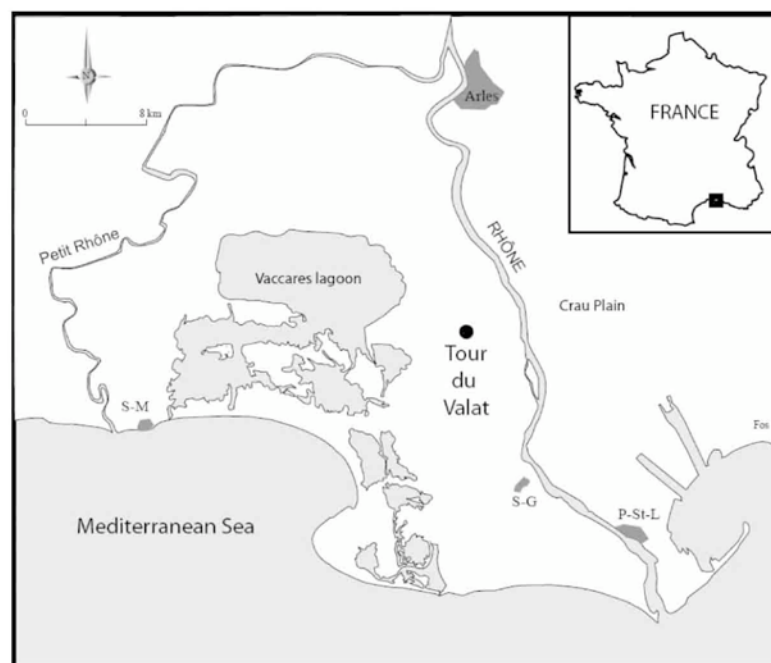


Figure 1. Location of the experimental setting (Tour du Valat) in the Rhône River Delta (Camargue), South of France.

is 611 mm, and open water evaporation, calculated using the Penman formula, is estimated to be 1400 mm/yr on average during the last two decades. The area is windy during all the year (annual mean wind speed is 5.4 m s^{-1}), particularly in winter and early spring when strong winds coming from the North prevail. The period during which our experiment was conducted was characterised by particularly high temperature, and low winds.

We used a cylindrical evaporation pan with a 1.21 m^2 evaporating surface and a 0.55 m depth. The water level is measured by an ultrasound sensor ($\pm 0.1 \text{ mm}$ resolution), and the experimental setting is completed by air temperature and humidity sensors ($\pm 0.2^\circ\text{C}$ and $\pm 2\%$ precision, respectively), and an automatic rain gauge (0.2 mm resolution). Data are saved at an hourly time step. The surface water temperature was also measured, but no difference with the air temperature was observed on daily averages. The pan is filled with tap water at the beginning of the experiment. Due to the remote location of the experimental setting, it was not possible to collect daily samples of pan water. Pan water is collected on average twice a week and rainfall water after each precipitation event, between 5 July and 30 August 2007. During this period, we have collected 19 pan water samples, and three precipitation samples, which occurred on 8–9 July (1.6 mm), on 20–21 August (2.6 mm) and 29 August (0.6 mm). Only rainfall events $>0.2 \text{ mm}$ have been considered. The pan was refilled on day #8 (13 July) with 6.3 mm of water on which isotopic composition was measured. After that, we decided to let the pan dry naturally. During the experimental period, the average evaporation rate is 5.8 mm/day and the pan volume was reduced from 607 to 305 l.

Direct sampling of atmospheric water vapour was performed by cold trapping (δ_{VT}). Air was pumped in order to obtain a $\approx 5 \text{ ml}$ water sample at a rate between 1.8 and 31 min^{-1} , during 3–4 h depending on the current humidity. A double cold trap system was maintained at -70°C by using a mixture of carbonic ice and ethanol. The second trap was used to ensure a complete vapour condensation. No condensation occurs in the second trap, attesting the efficiency of the first one. We have collected the atmospheric vapour at two locations, 2 cm above the evaporation surface and at 1.5 m high. A total of eight water samples have been collected, spanning a range of mixing ratios from 8.7 to 16.4 g kg^{-1} .

The isotopic composition of water samples ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$) was determined at CEREGE by measuring CO_2 and H_2 gas equilibrated successively with 5 ml water sample in an automated Thermo-Finnigan equilibrating unit, and measured on a dual inlet Delta Plus mass spectrometer. The reproducibility of these measurements is ± 0.05 and $\pm 1\text{‰}$ (1σ) for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$, respectively. Every sample was duplicated except vapour trap samples due to their low volume. Results are reported in delta values, representing deviations in per mil (‰) from V-SMOW on a scale normalised to values of Standard Light Antarctic Precipitation.

4. Results and discussion

Pan water data (δ_L) plots along a well-defined evaporation line crossing the Global Meteoric Water Line (GMWL) close to the composition of initial water (Figure 2a). We have applied Equations (2) and (3) on a daily time step, after interpolating δ_L for daily values. In delta space, the dispersion of δ_E data appears to be large, despite a rough alignment along the leftwards extension of the pan water evaporation line (Figure 2a). Pan-derived atmospheric compositions data (δ_A) plots slightly below the GMWL (Figure 2a), indicating a low deuterium excess (defined by $d = \delta^2\text{H} - 8 \times \delta^{18}\text{O}$, [22]). The average values of δ_A for the whole periods are $\delta^{18}\text{O} = -12.39 \pm 3.88 \text{‰}$ and $\delta^2\text{H} = -103.9 \pm 15.8 \text{‰}$, corresponding to $d = -4.7 \text{‰}$.

Isotopic compositions of trapped vapour (δ_{VT}) are positively correlated with the average mixing ratio of the sampling hours, with a better correlation for oxygen than for hydrogen species (Figure 3). No clear difference appears between the two sampling locations (grey and black

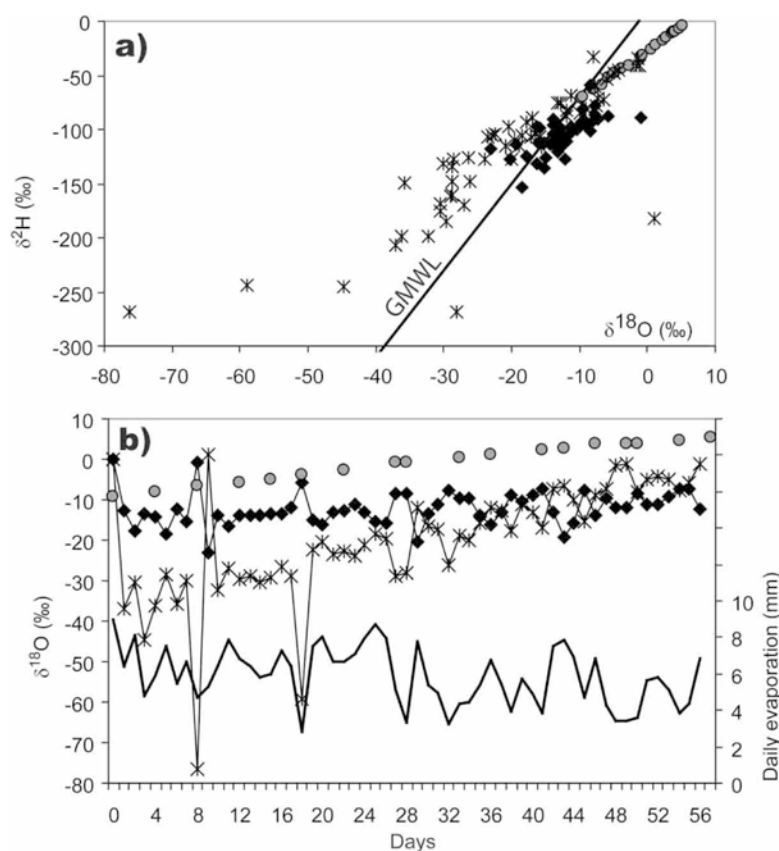


Figure 2. Isotopic composition of measured pan water (δ_L , grey circles), and pan-derived values for evaporated water (δ_E , stars) and ambient vapour (δ_A , black diamonds), represented (a) in delta space and (b) time series of $\delta^{18}\text{O}$ values, plotted with daily evaporation rate (black line). Pan water data plots along a well defined evaporation line: $\delta^2\text{H} = 4.47 \times \delta^{18}\text{O} - 27.67$; $r^2 = 0.998$. The GMWL is plotted for reference.

triangles), indicating that the vapour directly evaporated from the pan does not perceptibly influence the sampled moisture. The time series of pan-derived δ_A plotted on Figures 4b and c also show a clear co-variation with mixing ratio, as those classically encountered in studies focussing on long-time surveys [1,14]. There is an overall consistency between pan-derived values of δ_A and the few values derived from the assumption of isotopic equilibrium with precipitation (δ_{ER} ; Figure 4). The lowest value of δ_{ER} corresponds to 21 August (day #47), while the most depleted value of trapped water δ_{VT} was sampled on 23 August (day #49). These two days correspond to similar meteorological conditions: cloudy days with the lowest temperature and wind speed values of the studied period. Nevertheless, the $\delta^2\text{H}_{VT}$ value corresponding to 23 August is abnormally low, regarding the data alignment in Figure 3 and the time evolution on Figure 4c. We do not have any clear explanation for that, but an analytical problem could be involved. This kind of error is routinely detected by duplicating the sample analysis, but it was not possible in this case due to the low sample volume, and this $\delta^2\text{H}$ outlier must be taken with caution.

4.1. The shift between pan-derived δ_A and δ_{VT}

Despite the overall consistency of the results, it is clear on the $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ diagram that there is a systematic shift between pan-derived δ_A and δ_{VT} , the latter plotting slightly above the meteoric

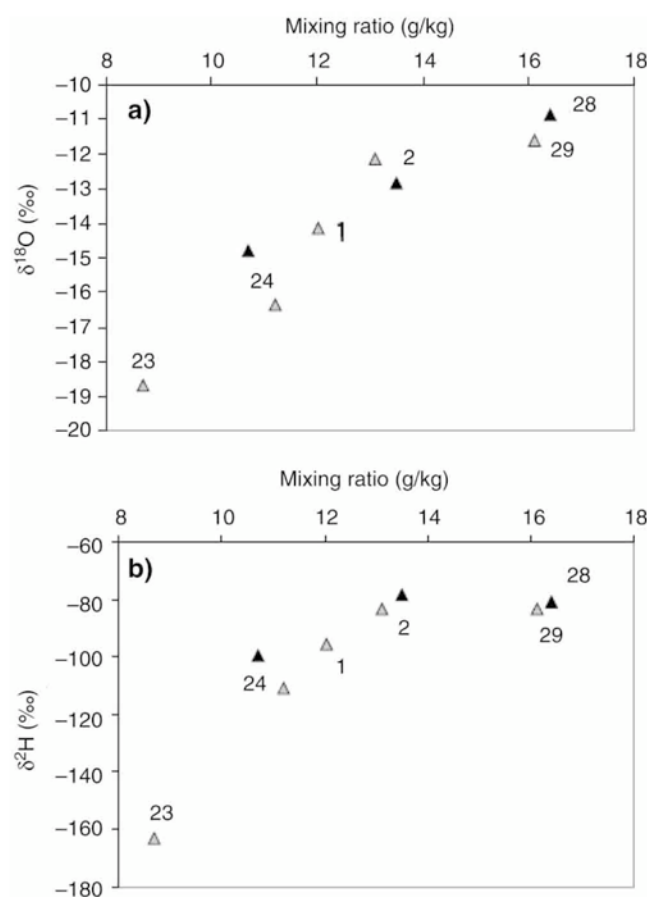


Figure 3. Vapour trap data (δ_{VT}) plotted as a function of average mixing ratio of the sampling period of the day, for $\delta^{18}O$ (a) and δ^2H (b). The vapour is sampled at 2 cm above the evaporation surface (black triangles) and at 1.5 m high (grey triangles). The dates of sampling are indicating (days of August) two samples have been taken on 2 and 24 August. Correlation coefficient with the mixing ratio are $r^2 = 0.87$ and $r^2 = 0.64$ for $\delta^{18}O$ and δ^2H , respectively.

water line (except for the outlier, Figures 4a), i.e. corresponding to a higher value of deuterium excess. We observed a systematic depletion of δ_{VT} compared with δ_A for $\delta^{18}O$, while there is no systematic difference observed for δ^2H (Figures 4b and c). The same tendency was also observed by Gibson *et al.* [1], who showed that vapour trap moisture is enriched in δ^2H and depleted in $\delta^{18}O$ relative to pan-derived δ_A . In their study, however, this difference was far greater than in our results. The question of the spatial representation of vapour trap moisture was raised, and the difference was attributed to the contribution of recycled terrestrial moisture within vapour trap vapour, originating from local lakes and soil water.

Indeed, the question of the spatial and temporal representativity of vapour trap samples is critical. We can expect variations of the atmospheric moisture composition related to diurnal changes in air mass movements. The omnipresence of surface water in the regional environment of the experimental setting involves high fluxes of evaporated moisture coming from the surroundings, and the experimental period was characterised by very high temperature and low winds, thus favourable to the occurrence of air movements with local control (e.g. sea breeze). The main evaporative water bodies are the sea water and the Vaccares lagoon (Figure 1), whose composition during summer time (samples from August 2008) plots slightly below the sea

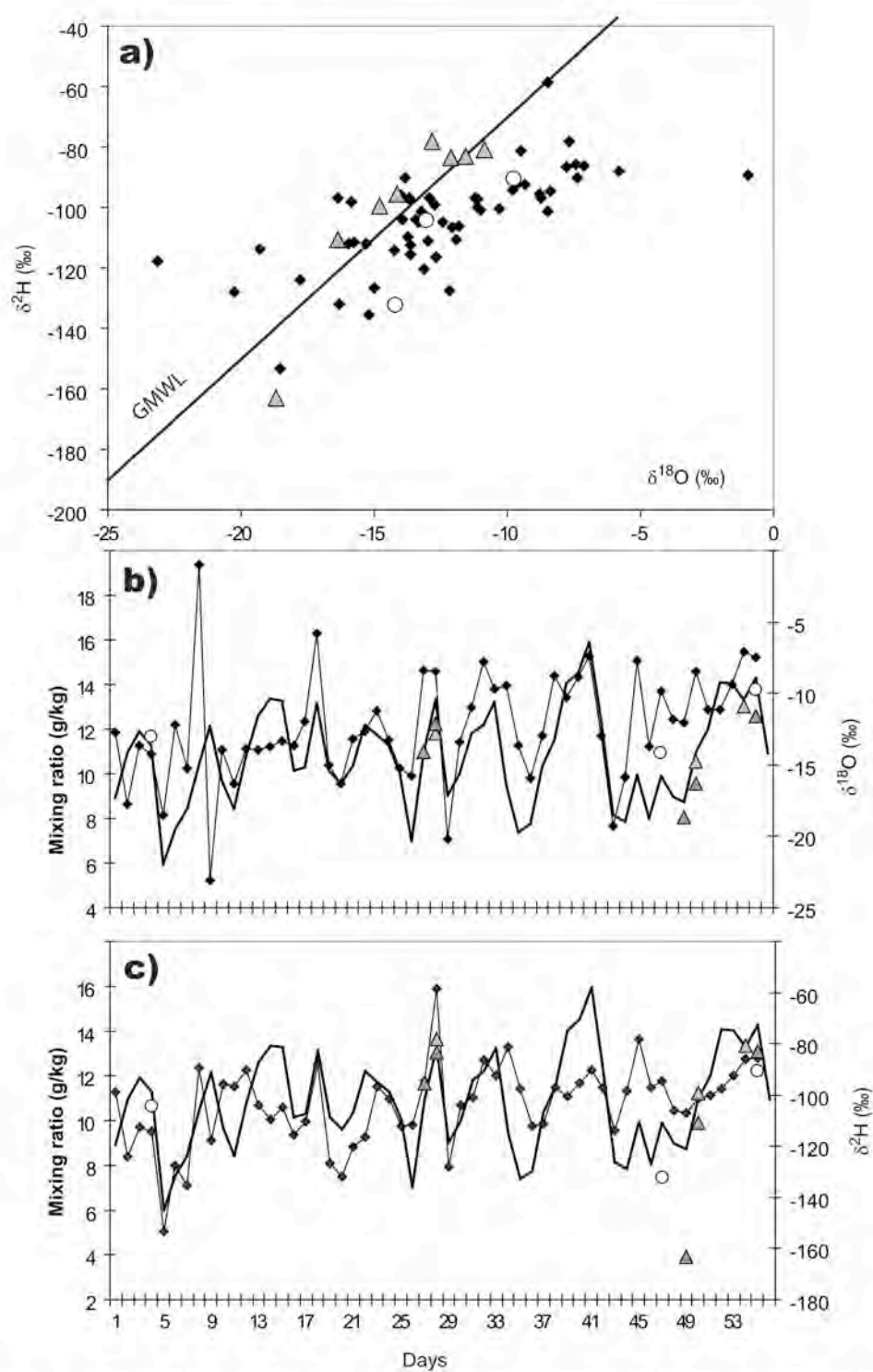


Figure 4. Comparison of pan-derived values of δ_A (black diamonds) vapour trap data (δ_{VT} , grey triangles) and vapour data based on the assumption of isotopic equilibrium with precipitation (δ_{ER} , white circles). Data is plotted (a) in delta space, in time series with daily mixing ratio (black line) for $\delta^{18}\text{O}$ (b) and $\delta^2\text{H}$ values (c).

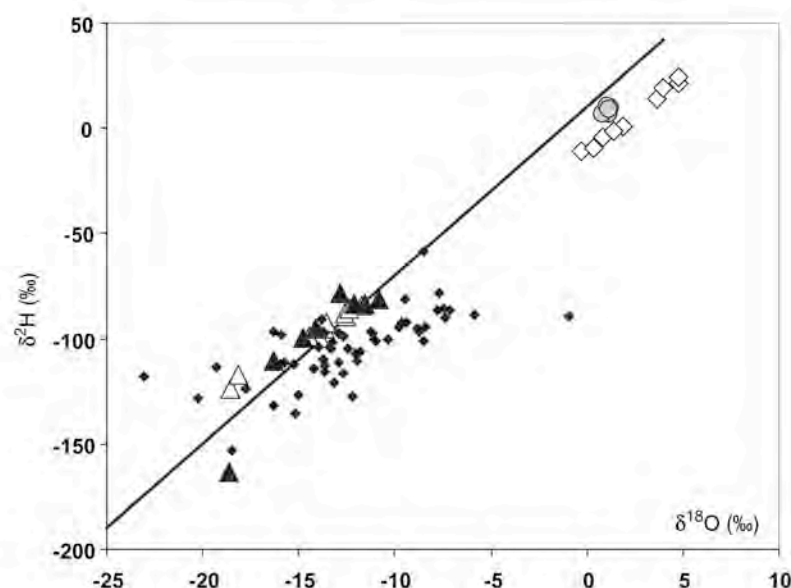


Figure 5. Comparison between our vapour trap data (black triangles), Mediterranean atmospheric data from [15], (Western Mediterranean sample locations from #1 to #6, white triangles), pan-derived δ_A (black diamonds) and the composition of regional water bodies representing the potential origin of local vapour: sea water (grey circles) and water from the Vaccares and southern wetlands lagoon systems, sampled during August 2008 (white diamonds).

water composition (Figure 5). The difference between both compositions (sea water and lagoon water) is close to the difference observed between vapour trap and pan-derived values of δ_A . The influence of moisture originating from sea water in our vapour trap samples is indicated by the consistency between our data and other atmospheric vapour data from [15] (Figure 5). We could thus assume that the vapour trap method collects grab samples corresponding to sea breeze atmospheric conditions, while pan-derived δ_A , which are more consistent with precipitation equilibrium values, could smooth the effect of diurnal variations and reflects a more continental influence.

On the other hand, the validity of pan-derived δ_A is related to the question of the applicability of the Craig–Gordon model, established for steady state, to an evolving system. In particular, the daily time step used for the application of Equation (3) could introduce a bias, due to the important diurnal variations of climatic parameters. In the case of a natural system, the diurnal variations of water temperature are smoothed by the thermic inertia of the water body, and thus, normalised values of the humidity present low diurnal variations. However, the water temperature of an evaporation pan closely follows that of air temperature, with a high range of magnitude between day and night periods (10–15 °C in our case). One could expect that the evaporative isotopic enrichment is mainly controlled by day-time climatic conditions, when the evaporation rate is higher. In order to estimate the possible bias introduced by the use of 24 h averages values of T and h in Equation (3), we have calculated evaporation fluxes-weighted values of T and h , which were found to be, on average, 2 °C higher and 10% lower, respectively, than arithmetic 24 h averages. The resulting pan-derived values of δ_A for the whole periods ($\delta^{18}\text{O} = -13.30 \pm 5.44\text{‰}$ and $\delta^2\text{H} = -100.5 \pm 21.18\text{‰}$) are slightly different than from the 24 h averages, with a higher range of dispersion.

Based on these considerations, the two kinds of effects that could be involved to explain the difference between vapour trap and pan-derived δ_A are both related to diurnal variations of

atmospheric conditions, and further measurements would be necessary to clearly identify the origin of the differences.

4.2. Sensitivity analysis

In addition to the previous discussion, the sensitivity analysis has been performed in order to make a systematic quantitative assessment of the origin of uncertainties in the application of the pan method. We have calculated the changes in δ_E values induced by modifications of the different components of Equation (2), based on the accuracy of the measurements: water volume (± 0.6 l), daily evaporation (± 0.5 mm), and δ_L (± 0.05 and $\pm 1\%$ for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$, respectively). For both isotopic species, the uncertainty due to δ_L measurements is the most important, while the evaporation rate also has a sensitive influence on δ_E (Figures 6a and c). We did not introduce the influence of the precipitation components in the test, but the rainfall events that occur during the experiments did not modify the composition and the volume of pan water in a sensitive manner. However, the pan refilling that we performed after eight days was important (66.3 mm), and has introduced instability in δ_E and δ_A calculations during two consecutive days as observed in Figure 2b.

In a second step, the largest range of variation obtained in δ_E values (induced by variations in δ_L) has been introduced in the δ_A calculation from Equation (3), and compared with the influence of changes in δ_L and h (Figures 6b and d). Results show that the propagation of δ_E uncertainties on δ_A calculation induces a lower error on δ_A compared with the error on δ_E . Comparing results obtained for the two isotopic species, the main source of uncertainty comes from δ_E calculations for deuterium, while the relative humidity has a greater influence for ^{18}O calculations. The more striking results are, for both isotopic species, (1) the lower uncertainties in δ_A compared with the uncertainties obtained in δ_E calculations, and (2) the progressive decrease of δ_A uncertainty, as the experiment is continuing and the pan volume reducing.

These calculations also show that the time series of δ_E deviations resulting from a change in δ_L closely follow the daily evaporation rate (plotted on Figure 2b). Our experiment was conducted during a period of high evaporation rate, and further studies would be necessary to evaluate the method robustness during the lower evaporation season. However, the previous validation of pan experiments in an arctic environment is encouraging [1].

These results also confirm the great sensitivity of the Craig–Gordon model to relative humidity. The uncertainty in h measurements ($\pm 2\%$) is lower than the 5% variations imposed, and far lower than the magnitude of day-to-day variations of relative humidity. However, because of the important diurnal variations of humidity, which are less smoothed by the normalisation to water temperature than for a greater water body (e.g. lake), this may be an important source of error in pan experiments.

Based on a comparison of two evaporation pans separated by 2 m, with an evaporation rate twice lower than ours, and for calculations made at 5- to 10-day time steps, Gibson *et al.* [1], found that the uncertainty (1σ) in the estimation of δ_A was close to $\approx 0.6\%$ for oxygen and $\approx 4\%$ for hydrogen. Based on measurement uncertainties in the different components of the δ_A calculations, our sensitivity analysis is more pessimistic. The higher deviation from calculated values of δ_A comes from uncertainty in h and δ_L measurements and is on average ± 2.41 and $\pm 37.9\%$ for oxygen and hydrogen, respectively, with a decreasing trend during the pan drying. Compared with the standard deviations of the calculated time series of δ_A for the whole period (± 3.88 and $\pm 15.8\%$ for oxygen and hydrogen, respectively), this would suggest that the significance of day-to-day variations of pan-derived δ_A makes more sense for oxygen species than for hydrogen. Further experiments should be done to explore the limits of the method as long as the pan volume is reducing, but our results suggest that it is probably interesting to let it dry longer than half the initial volume.

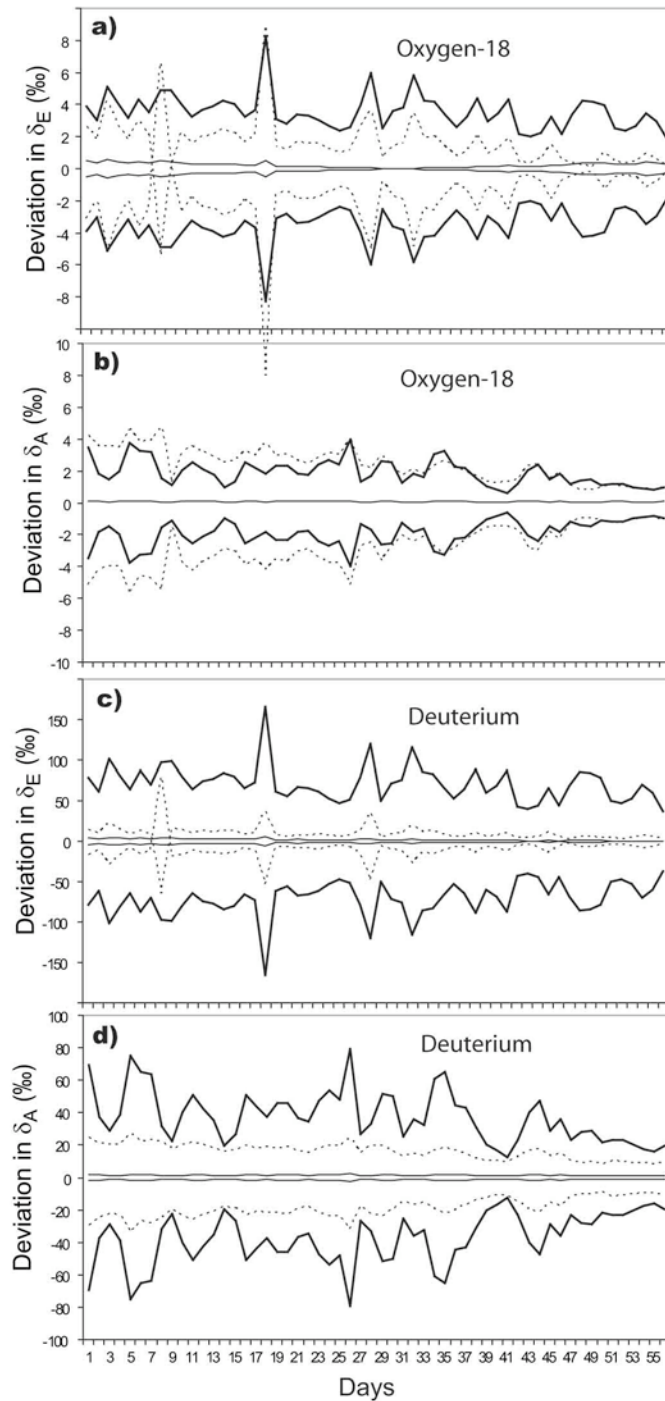


Figure 6. (a) and (c) Deviations from the calculated values of δ_E induced by modifications of the different components of Equation (2): water volume (± 0.6 l, thin lines), daily evaporation (± 0.5 mm, dotted lines), and δ_L (± 0.05 and ± 1 ‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$, respectively, bold lines). (b) and (d) Deviations from the calculated values of δ_A induced by modifications of the components of Equation (3): δ_L (± 0.05 and ± 1 ‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$, respectively, thin lines), δ_E (highest deviations obtained from (a) and (c), bold lines) and relative humidity ($\pm 5\%$, dotted lines).

5. Concluding comments

The use of evaporation pans has a great potential for providing a continuous monitoring of flux-weighted values of δ_A , with a relatively simple and robust experimental setting, but to date few studies have evaluated the efficiency of the method. With this preliminary study, we propose a test of the method in a strongly evaporative environment. Results show that day-to-day variations of pan-derived δ_A are correlated with the vapour mixing ratio, for both isotopic species. From the sensitivity analysis, it appears that the significance of these day-to-day variations is more robust for $\delta^{18}\text{O}$ than for $\delta^2\text{H}$. We found that pan-derived δ_A are globally consistent with the rainfall-equilibrium data available during the period, while vapour trap samples seem to be slightly different. However, short-term variations of water temperature are greater in evaporation pans than in lakes, and this could induce a bias in the application of the steady-state Craig–Gordon model. These preliminary results suggest that further investigations are necessary to evaluate the effect of diurnal variations of atmospheric conditions on the applicability of the pan-evaporation method, and on the representation of grab atmospheric samples. Such detailed investigations will be made possible, thanks to the recent techniques based on laser-absorption spectrometry. Then, based on a critical assessment of its advantages and limitations, the pan-evaporation method still potentially represents a robust way to estimate long time series of atmospheric vapour composition in remote areas with little resources, especially in regions that encounter long time periods without rainfall.

Acknowledgements

This work was funded by ORE-RESYST, ZA-ORME (CNRS EDD), and the HYDROCCAM project (INSU). The authors would like to thank two anonymous reviewers for their helpful comments.

References

- [1] J.J. Gibson, T.W.D. Edwards, and T.D. Prowse, Pan-derived Isotopic Composition of Atmospheric Water Vapour and its Variability in Northern Canada, *J. Hydrol.* **217**, 55 (1999).
- [2] C. Vallet-Coulomb, F. Gasse, and C. Sonzogni, Seasonal Evolution of the Isotopic Composition of Atmospheric Water Vapour Above a Tropical Lake: Deuterium Excess and Implication for Water Recycling, *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 4661 (2008).
- [3] T. Yamanaka and R. Shimizu, Spatial Distribution of Deuterium in Atmospheric Water Vapor: Diagnosing Sources and the Mixing of Atmospheric Moisture, *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 3162 (2007).
- [4] J. Worden, D. Noone, K. Bowman, and Tropospheric Emission Spect. Group, Importance of Rain Evaporation and Continental Convection in the Tropical Water Cycle, *Nature* **445**, 528 (2007).
- [5] T. Rahn, Tropical Rain Recycling, *Nature* **445**, 495 (2007).
- [6] H. He and R.B. Smith, Stable Isotope Composition of Water Vapor in the Atmospheric Boundary Layer Above the Forests of New England, *J. Geophys. Res.* **104** (D9), 11657 (1999).
- [7] H. Jacob and C. Sonntag, An 8-year Record of the Seasonal Variation of H-2 and O-18 in Atmospheric Vapour and Precipitation at Heidelberg, Germany, *Tellus* **43B**, 291 (1991).
- [8] J.W.C. White and S.D. Gedzelman, The Isotopic Composition of Atmospheric Water Vapor and the Concurrent Meteorological Conditions, *J. Geophys. Res.* **89** (D3), 4937 (1984).
- [9] K. Rozanski and C. Sonntag, Vertical Distribution of Deuterium in Atmospheric Water Vapour, *Tellus* **34**, 135 (1982).
- [10] J.C. Fontes and R. Gonfiantini, Comparaison Isotopique et Origine de la Vapeur d'Eau Atmosphérique dans la Région du Lac Léman, *Earth Planet. Sci. Lett.* **7**, 325 (1970).
- [11] L.R. Welp, X. Lee, K. Kim, T.J. Griffis, K.A. Billmark, and J.M. Baker, Delta O-18 of Water Vapour, Evapotranspiration and the Sites of Leaf Water Evaporation in a Soybean Canopy, *Plant Cell Environ.* **31**, 1214 (2008).
- [12] X.F. Wen, X.M. Sun, S.C. Zhang, G.R. Yu, S.D. Sargent, and X. Lee, Continuous Measurement of Water Vapor D/H and O-18/O-16 Isotope Ratios in the Atmosphere, *J. Hydrol.* **349**, 489 (2008).
- [13] X. Lee, S. Sargent, R. Smith, and B. Tanner, *In situ* Measurement of the Water Vapor 18O/16O Isotope Ratio for Atmospheric and Ecological Applications, *J. Atmos. Ocean. Technol.* **22**, 555 (2005).
- [14] X. Lee, R. Smith, and J. Williams, Water Vapour $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotope Ratio in Surface Air in New England, USA, *Tellus* **58B**, 293 (2006).

- [15] J.R. Gat, B. Klein, Y. Kushnir, W. Roether, H. Wernli, R. Yam, and A. Shemesh, Isotope Composition of Air Moisture Over the Mediterranean Sea: An Index of the Air–Sea Interaction Pattern, *Tellus* **55B**, 953 (2003).
- [16] B.R. Helliker, J.S. Roden, C. Cook, and J.R. Ehleringer, A Rapid and Precise Method for Sampling and Determining the Oxygen Isotope Ratio of Atmospheric Water Vapour, *Rap. Com. Mass Spect.* **16**, 929 (2002).
- [17] J.A. Welhan and P. Fritz, Evaporation Pan Isotopic Behavior as an Index of Isotopic Evaporation Conditions, *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**, 682 (1977).
- [18] H. Craig and L.I. Gordon, Deuterium and Oxygen 18 Variations in the Ocean and Marine Atmosphere, in *Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*, edited by E. Tongiorgi (Lab. Geologia Nucleare, Pisa, 1965), pp.9–130.
- [19] M. Majoube, Oxygen-18 and Deuterium Fractionation Between Water and Steam, *J. Chimie Physique et de Physico-chimie Biologique*, **68**, 1423 (1971).
- [20] J.R. Gat, Oxygen and Hydrogen Isotopes in the Hydrologic Cycle, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **24**, 225 (1996).
- [21] R. Gonfiantini, Environmental Isotopes in Lake Studies, in *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Vol. 3, edited by P. Fritz and J.C. Fontes (Elsevier, New York, 1986), pp.113–168.
- [22] W. Dansgaard, Stable Isotopes in Precipitation, *Tellus* **16**, 436 (1964).

Annexe VII

RAPPORT DE MISSION EFFECTUEE SUR L'ATOLL DE CLIPPERTON (POLYNESIE FRANCAISE) AUX FINS DE PRELEVEMENTS DE SEDIMENTS LAGUNAIRES

27 FEVRIER 2008-22 MARS 2008

Expédition à l'initiative du :

C.E.R.E.G.E. (Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement)

Chaire de l'évolution du climat et de l'océan du *Collège de France*

Europôle de l'Arbois BP 80
13545 Aix-en-Provence Cedex 4
France

Responsable du projet et de l'équipe du CEREGE :

Pr. Edouard Bard (CEREGE, Collège de France),

L'équipe du CEREGE est constituée de :

Pr. Edouard Bard (CEREGE, Collège de France)
Dr. Kazuyo Tachikawa (CEREGE, CNRS)
Olivier Cartapanis (CEREGE, Université Aix-Marseille III)

(Financement : *Collège de France*)

Cette expédition s'est déroulée en collaboration avec une équipe scientifique américaine de l'Université de Washington constituée de :

Pr. Julian P. Sachs (USA), *Responsable de l'équipe américaine*
Alyssa Atwood
Daniel Nelson

(Financement: *National Geographic Society*)

Institution

School of Oceanography
University of Washington
Box 355351
Seattle, WA 98195
USA

Membres de l'expédition:

Julian P. Sachs (USA, University of Washington)
Olivier Cartapanis (France, CEREGE)
Alyssa Atwood (USA, University of Washington)
Daniel Nelson (USA, University of Washington)

Contexte scientifique

L'ENSO (El Niño-Southern Oscillation) représente la plus importante perturbation du climat global à l'échelle interannuelle. Lors des années El Niño, les eaux de surface du Pacifique Equatorial Est se réchauffent quand diminuent les remontées d'eaux profondes, froides et riches en nutriments. La chute des stocks de poissons, la mortalité des oiseaux et mammifères marins provoquent de vastes catastrophes écologiques et économiques. La répartition globale des précipitations est modifiée, suscitant la sécheresse dans des régions humides ou des inondations en régions désertiques. Les événements El Niño deviendront-ils plus intenses et/ou plus fréquents avec le réchauffement global ? Nous ne connaissons pas la réponse aujourd'hui. Les modèles climatiques prédisent parfois un renforcement significatif des événements El Niño et/ou de leur fréquence, quelquefois pas d'effet du tout, voire un affaiblissement du phénomène. Il existe un manque crucial de données paléo climatiques pour évaluer ces modèles. L'objectif de nos recherches est de remédier à cette situation.

L'atoll de Clipperton est situé dans la zone d'influence du phénomène ENSO. Son lagon central, d'une profondeur allant de 20 à 40 m, est surmonté d'une couche d'eau douce d'origine météorique. Une stratification par densité empêche tout mélange vertical, ce qui entraîne une anoxie des couches profondes, une photosynthèse anoxique et la préservation de la matière organique. Le bassin du lagon de Clipperton est probablement anoxique depuis au moins 150 ans, peut-être depuis 3.000 ans d'après des datations obtenues par Dr. Bourrouilh-Le Jan. L'analyse de carottes sédimentaires du lagon doit permettre de reconstituer l'histoire environnementale de l'atoll pour cette période et, ainsi, de mieux comprendre l'évolution du phénomène ENSO dans le passé.

Déroulement de la mission

L'équipe a quitté San Diego (Californie) le 27 février 2008 à bord du *Shogun*, dirigé par la capitaine Norman Kagawa, en compagnie d'une équipe radioamateur composée de 10 français, 10 américains et un canadien. Après six jours de mer, nous avons atteint l'atoll de Clipperton, le 5 mars, tôt le matin. La journée du 5 mars a été consacrée au choix du site du campement et au débarquement du matériel sur le site sélectionné, sur la côte Nord-est de l'île (voir figure8).

La partie strictement scientifique de l'expédition a débuté le 6 mars pour se terminer le 15 mars. Durant cette période, nous avons effectué plusieurs types de prélèvements:

- Environ 100 échantillons d'eaux, à différentes profondeurs et sur différents sites, à des fins d'analyses chimiques et biologiques (tableaux 4, 5, 6, 7 et 8).
- 10 carottes de sédiment du lagon ont été conservées sur une trentaine de tentatives de carottage (tableau 1).
- Environ 50 échantillons discrets de végétation, de sol et de roche (tableau 2 et 3).
- Environ 10 prélèvements biologiques à la demande du docteur Romain Garrouste (punaises de mer, insectes et plancton).

Les différents carottages et échantillonnages d'eau ont été réalisés sur 3 sites distincts : le premier site d'étude, référencé CP1, correspond au bassin Sud-ouest de la fosse occidentale ; le deuxième site d'étude, (CP2), correspond au bassin Nord-est de la fosse occidentale ; tandis que le troisième site ; (CP3) ; est situé dans la fosse orientale (voir figure8).

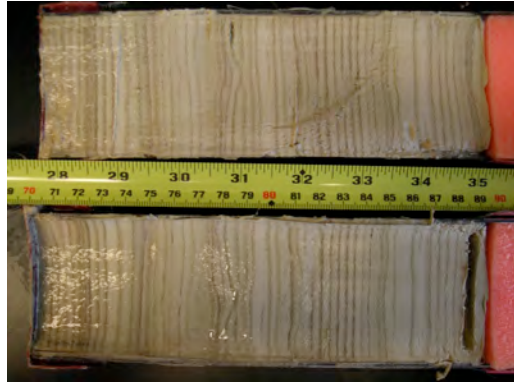
Résultats préliminaires

Caractéristiques sédimentaires

Nous avons pu prélever avec succès plusieurs carottes de sédiments, ce qui constitue une première scientifique sur l'atoll de Clipperton. Les carottes récupérées présentent des caractéristiques similaires: l'épaisseur de sédiment récupéré varie entre 60 et 100 centimètres.

Figure 2 : Exemple de carotte sédimentaire prélevée à l'intérieur de l'atoll de Clipperton

La quasi-totalité des carottes présentent deux faciès caractéristiques. La partie supérieure est constituée essentiellement de matière organique, parfois finement laminée sur 50 à 70 cm. La partie



inférieure du sédiment est constituée d'un sédiment carbonaté fin et laminé, probablement d'origine authigène qui aurait pu se déposer durant les périodes d'ouverture du lagon.

Figure 3 : Exemple de lamination dans la partie carbonatée des carottes

Plusieurs carottes prélevées dans la fosse orientale (CP3), à proximité immédiate du rocher, présentent un ou plusieurs niveaux clairs à l'intérieur de la partie organique des carottes, correspondant probablement à des dépôts de tempête.



Caractéristiques physico-chimiques des eaux du lagon

En ce qui concerne les caractéristiques hydrologiques du lagon, nous avons retrouvé la forte stratification des masses d'eau décrite dans la littérature par de multiples sondages et mesures des caractéristiques physico-chimiques des eaux du lagon.

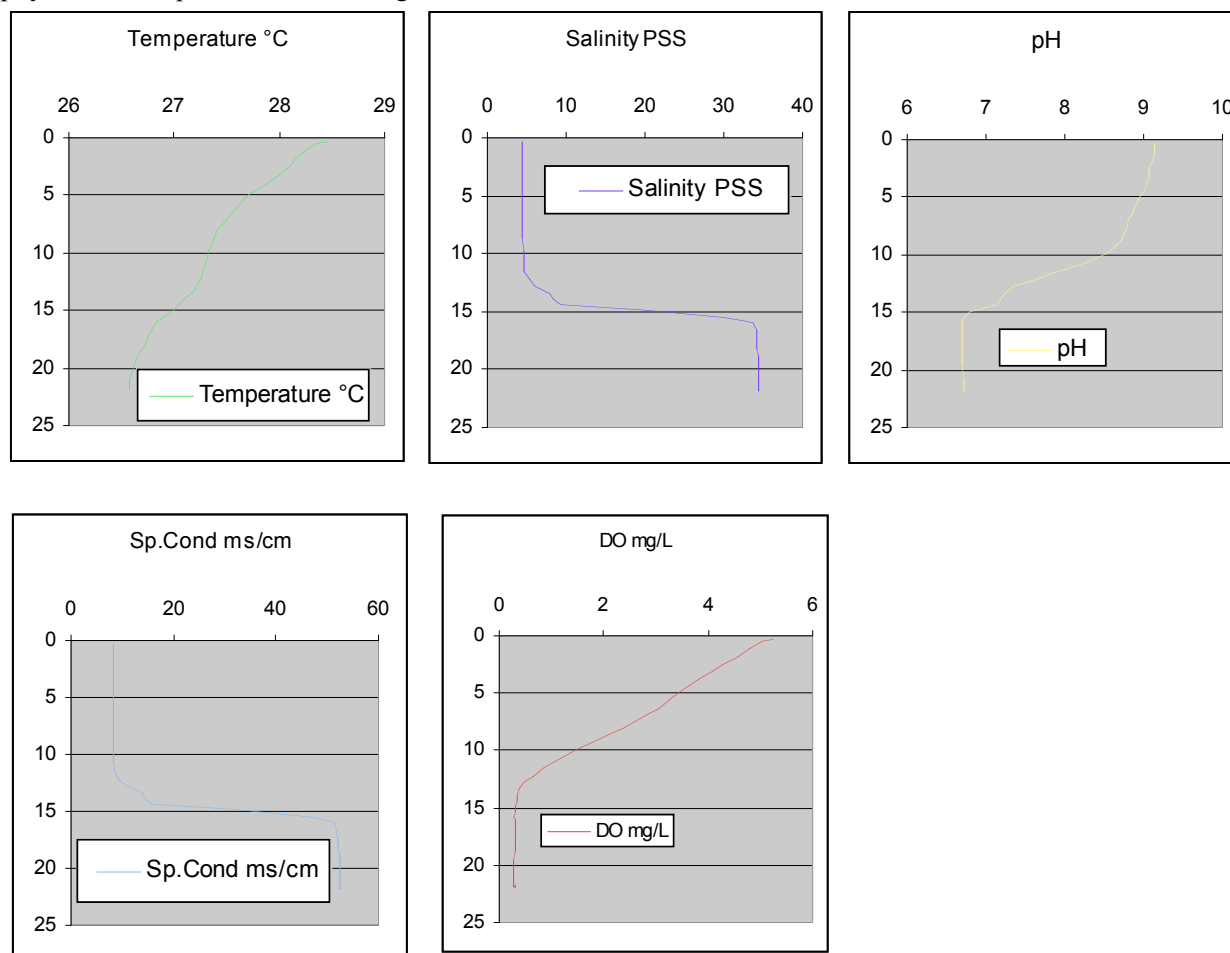


Figure 4 : Caractéristiques physico-chimiques du lagon de Clipperton (site CP2)

La lentille supérieure est constituée d'eau douce (salinité de l'ordre de 4‰). A partir de 15 m de profondeur, la salinité augmente brutalement pour atteindre environ 34‰. Les prélèvements d'eau ainsi que les filtrations de ces échantillons permettent de mettre en évidence une forte concentration en matière en suspension, probablement d'origine biologique au niveau de la pycnocline.



Figure 5 : Exemple de filtre d'un prélèvement effectué à 16,5 m de profondeur. La quantité d'eau filtrée correspond à 660ml.

En dessous de cette limite, l'eau est jaunâtre et dégage une forte odeur d'hydrogène sulfuré, probablement due à la dégradation de la matière organique en milieu anoxique.

Etat floristique, faunistique et physique de l'atoll

Lors d'un déplacement autour de la cocoteraie de Bougainville, sur la côte Ouest de l'île, nous avons pu constater que la végétation, au Sud de cette cocoteraie, semble être en extension. De nombreuses photographies ont été prises afin de déterminer, avec plus de précision, l'évolution de la végétation dans cette zone. Ces photographies ont été transmises au docteur Romain Garrouste.

Figure 6 : Végétation dans la cocoteraie de Bougainville (vue vers le Sud). On aperçoit à gauche, une structure datant de l'expédition de 2005



du rocher, semble être soumise à une érosion intense. Nous avons évalué la largeur de cette dune à environ 20 m ; sa hauteur est de l'ordre de 4 m.

Figure 8 : Barre graveleuse, au Sud du rocher, vue depuis le sommet du rocher

Cette portion de littoral est particulièrement sensible à l'érosion côtière. Il est envisageable que la passe se ré-ouvre de manière naturelle dans les années à venir, ce qui est susceptible de modifier drastiquement les propriétés physico-chimiques du lagon et, par conséquent, les communautés animales, végétales et microbiennes de l'atoll de Clipperton.

Nous avons pu constater la relative bonne santé des colonies de fous masqués, bien qu'il ne soit pas possible de fournir une évaluation du nombre d'oiseaux présents sur l'île.

Figure 7 : Colonie de fous masqués à proximité du campement

Lors de l'échantillonnage du rocher de Clipperton, nous avons pu noter que la barre graveleuse qui sépare le lagon de la mer, au Sud



Etudes et analyses à venir

Des échantillons de l'eau du lagon ont été prélevés en plusieurs points et à différentes profondeurs. L'analyse isotopique ($\delta^{18}\text{O}$ et δD) de ces échantillons d'eau par spectrométrie de masse sera effectuée par l'équipe de Julian Sachs. L'analyse des concentrations en métaux traces, tels que l'uranium, le cadmium, le molybdène (réagissant aux conditions d'oxygénation dans le lagon) dans les échantillons d'eau et de matière particulaire, sera effectuée au CEREGE. Ce type d'analyse, qui était initialement prévue pour l'expédition de J.L. Etienne (2005), permettra de comprendre le fonctionnement biogéochimique de ce système lagunaire particulier.

Les échantillons des sédiments lagunaires seront ensuite analysés, en partie, au CEREGE. Afin d'étudier la minéralogie, le CEREGE dispose d'un diffractomètre à rayons X permettant de caractériser les différentes phases minéralogiques du sédiment (calcite / calcite magnésienne / aragonite). De plus, la chimie des métaux traces répondant aux conditions d'oxygénation (analyses par ICP-MS et, à l'échelle microscopique, par μ -XRF) apportera des indications sur les variations temporelles du degré d'anoxie du lagon. Enfin, la datation des échantillons sera effectuée par radio chronologie (^{14}C , U-Th et ^{210}Pb). Si le matériel prélevé dans le lagon le permet, d'éventuelles analyses isotopiques sur les carbonates pourront contraindre les variations temporelles des paramètres hydrologiques au sein du lagon. Ces analyses sont effectuées de façon routinière au CEREGE et font régulièrement l'objet de publications scientifiques dans des revues à comité de lecture.

Ces études seront couplées à des mesures de géochimie organique effectuées par l'équipe de Julian Sachs, dans le cadre d'une collaboration entre le CEREGE et l'Université de Washington. De manière analogue aux travaux effectués récemment par l'équipe de Julian Sachs dans les lacs marins de Palau (d'une structure similaire composée de couches profondes salées et anoxiques surmontées d'eau douce), il sera possible de reconstituer les changements hydrologiques du lagon de Clipperton en mesurant les rapports isotopiques de l'hydrogène des lipides algaires. Cette technique innovante, mise au point par l'équipe de Julian Sachs, a démontré, par des expériences de culture et de terrain, que les algues incorporent le Deutérium et l'Hydrogène proportionnellement à leur ratio dans l'eau, qui varie avec la proportion relative d'eau de pluie (appauvrie en Deutérium) et d'eau de mer (enrichie en Deutérium). De plus, il sera possible de reconstituer le degré d'anoxie des eaux de sub-surface, lié à la stratification par densité, d'après l'abondance dans les sédiments des pigments produits par les bactéries à photosynthèse sulfurée (i.e. anoxique). Enfin, les variations de température de surface du lagon seront estimées d'après les abondances relatives des lipides tétra éthers produits par les archéobactéries (ce récent indicateur de température est nommé Tex-86).

La collaboration avec le groupe de l'Université de Washington dirigé le Pr. Julian Sachs offre une opportunité unique de comparer les résultats issus de l'analyse géochimique des sédiments à ceux déduits des mesures de différents traceurs organiques. Cette approche originale permettra de contraindre les variations environnementales à partir de différents indicateurs indépendants et complémentaires. Une telle approche de reconstitution paléo environnementale, inédite jusqu'ici, contribuera à mieux appréhender la vulnérabilité du site, en estimant notamment quels sont les risques environnementaux encourus par le lagon de Clipperton vis-à-vis de la variabilité El Niño et de la montée du niveau marin (deux paramètres impliqués dans le réchauffement climatique).



Figure 8: Carte de l'atoll de Clipperton (d'après Jost 2001)

Tableau 1: Carottes sédimentaires

Collection Date	Site Name	Core Name	Latitude (Degrees North)	Latitude (Minutes North)	Longitude (Degrees West)	Longitude (Minutes West)	Water Depth (m)	Recovered Length (cm)	Length at Sectioning (cm)	Delay Time (hrs)	Stratigraphy Notes	Core Sectioned (Y/N?)
080306	CP1	UCA	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	101	NaN	6	Gytcha 0-65 cm, Marl 65-101 cm	Y - see sectioning notes
080306	CP1	UCB	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN		N - but some of upper sediment was saved
080309	CP2	UCA	10	18,464	109	12,843	32	78,5	NaN	24	75cm layered brown gytcha, 3.5cm of white (authigenic carbonate)	Y - see sectioning notes
080309	CP2	UCB	10	18,457	109	12,840	32	95	NaN	NaN		N
080309	CP2	UCC	10	18,454	109	12,858	33	NaN	NaN	NaN		N
080309	CP2	UCD	10	18,454	109	12,853	33	NaN	NaN	NaN		N
080309	CP2	UCE	10	18,454	109	12,851	32	76,5	NaN	NaN	laminae appear present at bottom of core	N
080309	CP2	UCF	10	18,455	109	12,850	32	72	NaN	NaN	all gytcha on top of recovered section, apparent marl at bottom of sequence before gap	N
080309	CP2	UCG	10	18,455	109	12,849	32	NaN	NaN	NaN	organics on top, gap of turbid water below	N
080309	CP2	UCH	10	18,454	109	12,846	32	76,5	NaN	NaN		N
080309	CP3	UCA	10	18,089	109	12,326	44	NaN	NaN	NaN		N
080310	CP3	UCB	10	18,072	109	12,345	44	74	89	24	58cm gytcha over 16cm of white 'authigenic carbonate'	Y - see sectioning notes

080310	CP4	UCA	10	17,816	109	12,488	44	66	92	0-7cm layered organic, 7-17cm light colored (beach washover, turbidite?), 17-34cm layered organic, 34cm possible red layer, 34-39cm light colored, 39-54cm layered organic, 54-66cm authigenic carbonate	Y - see sectioning notes
080312	CP1	UCC	10	18,124	109	13,222	28	72,5	48	49.5cm layered gytcha over 23cm white 'authigenic carbonate'	Y - top sectioned at large intervals, bottom of core capped
080312	CP1	UCD	10	18,113	109	13,217	29	80,5	0	58.5cm layered gytcha over 22cm 'authigenic carbonate'	Y
080313	CP1	UCE	10	18,114	109	13,215	30	79,5		49.5cm layered gytcha over 30cm white 'authigenic carbonate'	N
080313	CP1	UCF	10	18,114	109	13,212	30	77,5		57cm layered gytcha over 20.5cm white 'authigenic carbonate'	N
080313	CP1	UCG	10	18,117	109	13,212	30	96,5		75cm layered gytcha, 21.5cm white 'authigenic carbonate'	Y
080313	CP1	UCH	10	18,115	109	13,207	29	NaN	NaN		N

080313	CP1	UCI	10	18,118	109	13,209	30	NaN	NaN	NaN	repeating brown/red/green pattern observed, lots of fine structure	N
080313	CP1	UCJ	10	18,116	109	13,211	29	76	NaN	NaN	50.5cm layered gytcha over 25.5cm white 'authigenic carbonate'	N
080313	CP1	UCK	10	18,115	109	13,212	30	61	NaN	NaN	43cm layered gytcha over 18cm white 'authigenic carbonate'	N
080313	CP1	UCL	10	18,112	109	13,221	29	NaN	NaN	NaN		N
080313	CP1	UCM	10	18,116	109	13,221	30	NaN	NaN	NaN		N
080313	CP1	UCN	10	18,118	109	13,213	31	70	NaN	NaN	70cm layered gytcha, no obvious authigenic carbonate	N

Tableau 2 : Echantillon discret pour analyses biochimiques

Vegetation, guano and soil samples for organic chemistry

Collection Date	Sample Name	Description	Container
080307	CP Aq Veg 1	Floating surface algae collected from fosse oriental north	125mL bottle
080310	RSW1	rooted 'seaweed' from oriental/occidental (or/oc) saddle; the 'stringy suff'	bag
080310	RSW2	rooted 'seaweed' from oriental/occidental (or/oc) saddle; the 'barbed suff'	bag
080310	ALG1	Free floating green algae	bag
080310	ALG2	brown and green algae associated with the seaweed	bag
080310	CP Aq Veg 2	floating seagrass in lagoon	bag
080311	CP Aq Veg 3	floating seagrass rooted and floating in lagoon	bag
080311	CP Bougainville Landplant #3	Shrub	bag
080311	CP Bougainville Landplant #4	Ground-Cover	bag
080311	CP Bougainville Landplant #1	Shrub	bag
080311	CP Emergent Plant	Emergent Plant	bag
080311	CP Bougainville Landplant #5	vine	bag
080311	CP Bougainville Landplant #2	Ground-Cover	bag
080311	CP Guano 1	Guano taken from wood structure	bag
080311	CP Soil 1	Clipperton Bougainville Soil; collected from west of guano mound	bag
080311	CP Soil 2	Soil from Coconut Grove-Bougainville	bag
080311	CP Soil 3	Clipperton Bougainville Soil from mound, phosphates	bag
080313	CP Bougainville Landplant #6	vine	bag
080313	CP Bougainville Landplant #7	vine	bag
080313	CP Bougainville Landplant #8	palm fronds (small, young palm tree)	bag
080313	CP Guano 2	collected from the rock	bag

Tableau 3 : Echantillons discrets pour analyses géochimiques**Soil, rocks and guano samples for geochemistry measurements**

position	description
around the Rock	guano taken from the rock surface
around the Rock	rock (trachyte) with and without weathering colors
around the Rock	soil from the rock cave
around the Rock	soil from the "suburbs" of the rock
mound south of the US ammunition	soil from the mound
mound south of the US ammunition	soil a few meters away from the mound
mound south of the US ammunition	soil west of the mound on the lagoon shoreline
mound south of the US ammunition	sediment west of the mound in the lagoon water
bougainville	Guano taken from wood structure
bougainville	soil collected near the french flag
bougainville	soil from a mound west of the plane landing zone
bougainville	soil from the coconut grove
near the camp	sand from the shoreline near the camp
near the camp	beachrock near the camp around 1.5 m above low tide
mound west of the landing zone	
mound west of the landing zone	soil from a mound west of the plane landing zone

Tableau 4 : Echantillons d'eau et de matière particulaire pour analyses géochimiques

[illegible]

080312	CP1	10	18,13	109	13,214	26	27	15days
080312	CP1	10	18,13	109	13,214	26	28,5	15days
single samples								
	position							
080312	CP1-UCD	10 cm above the top of the sediment				collected immediately after retrieving		
080310	CP2-UCA	10 cm above the top of the sediment				24 hours after retrieving		
080309	rain water					filtered around 15 days after collecting		
080308	rain water					filtered around 15 days after collecting		
NaN	sea water	on shore near the camp				filtered around 15 days after collecting		

Tableau 4 : Echantillons d'eau lagunaire pour analyses isotopiques**Lagoon Water Isotope Samples**

Date	Site	Lat (Deg North)	Lat (Min North)	Long (Deg West)	Long (Min West)	Depth (M)
080310	CP2	10	18,464	109	12,843	0
080310	CP2	10	18,464	109	12,843	3
080310	CP2	10	18,464	109	12,843	5
080310	CP2	10	18,464	109	12,843	10
080310	CP2	10	18,464	109	12,843	15
080310	CP2	10	18,464	109	12,843	16,5
080311	CP2	10	18,464	109	12,843	0
080311	CP2	10	18,464	109	12,843	0
080311	CP2	10	18,464	109	12,843	0
080312	CP1	10	18,158	109	13,081	0
080312	CP1	10	18,158	109	13,081	3
080312	CP1	10	18,158	109	13,081	5
080312	CP1	10	18,158	109	13,081	15
080312	CP1	10	18,158	109	13,081	16,5
080313	CP1	10	18,114	109	13,215	0
080313	CP1	10	18,114	109	13,215	0
080313	CP1	10	18,114	109	13,215	10
080313	CP1	10	18,114	109	13,215	16,5
080313	CP1	10	18,114	109	13,215	18
080313	CP1	10	18,114	109	13,215	20
080313	CP1	10	18,114	109	13,215	25
080313	Bougainville Pond	NaN	NaN	NaN	NaN	0
080315	Lagoon near Base Camp	NaN	NaN	NaN	NaN	0

Tableau 5 : Echantillons d'eau de mer pour analyses isotopiques

Seawater Isotope Samples		
Collected in ocean, inside reef break		
Date	Name	Vial #
080309	CP Seawater 1	29
080310	CP Seawater 2	30
080311	CP Seawater 3	34
080313	CP Seawater 4	37
080314	CP Seawater 5	47

Tableau 6 : Echantillons d'eau de pluie pour analyse isotopiques

Rainwater Isotope Samples					
Date	Vial #	Name	Weather	Time of Collection	Total Vol (ml)- diameter of funnel = 6.375 in
080306	1	CP Rain 1	brief rainshower at 12:30 pm	unknown	unknown
080308	26	CP Rain 2	large storm event 5 am-6:30 am	6:30 AM	unknown
080308	27	CP Rain 3	unknown	unknown	unknown
080309	28	CP Rain 4	large storm event all day and night of 080308	8:00 AM	unknown
080310	31	CP Rain 5	unknown	evening	90 ml
080311	32	CP Rain 6	brief but intense rainshower ~ 9am	9:40 AM	90 ml
080311	33	CP Rain 7	brief rainshower ~11:30 am	12:30 PM	60 ml
080311	35	CP Rain 8	brief and intense showers all day	2:45 PM	unknown
080313	36	CP Rain 9	brief and heavy rainshower early in the morning (~4am)	5:45 AM	100 ml
080313	45	CP Rain 10	heavy rain storm from 9 am -noon	7:00 PM	220 ml

080310	CP2	10	18,464	109	12,843	16,5	1	1	Strong H2S odor.
080311	CP2	10	18,464	109	12,843	0	1	1	
080312	CP1	10	18,158	109	13,081	0	1	1	
080312	CP1	10	18,158	109	13,081	3	1	1	
080312	CP1	10	18,158	109	13,081	5	1	1	
080312	CP1	10	18,158	109	13,081	15	1	1	
080312	CP1	10	18,158	109	13,081	16,5	2	2	Strong H2S odor. DOC repeated due to ripped filter. Addition of HgCl2 to 16.5m water samples caused dark brown/grey precipitate to form.
080313	CP1	10	18,114	109	13,215	0	1	1	
080313	CP1	10	18,114	109	13,215	10	1	1	
080313	CP1	10	18,114	109	13,215	16,5	1	1	Strong H2S odor. Addition of HgCl2 to 16.5m water samples caused dark brown/grey precipitate to form.
080313	CP1	10	18,114	109	13,215	18	1	1	Strong H2S odor. Addition of HgCl2 to 16.5m water samples caused dark brown/grey precipitate to form.
080313	CP1	10	18,114	109	13,215	20	1	1	Strong H2S odor. Addition of HgCl2 to 16.5m water samples caused dark brown/grey precipitate to form.
080313	CP1	10	18,114	109	13,215	25	1	1	Strong H2S odor. Addition of HgCl2 to 16.5m water samples caused dark brown/grey precipitate to form.

Tableau 8 : Echantillons d'eau et de matière particulaire pour analyses biochimiques

47 mm GF/F filters (for POC)

Date	Site	Lat (Deg North)	Lat (Min North)	Long (Deg West)	Long (Min West)	Depth (m)	Volume filtered (gal)	Filter no.	Empty filter weight (g)	Notes
080310	CP2	10	18,464	109	12,843	0	0,068	100	0,1285	POC volume measurement highly suspect due to low flow rate.
080310	CP2	10	18,464	109	12,843	3	0,037	66	0,1284	POC volume measurement highly suspect due to low flow rate.
080310	CP2	10	18,464	109	12,843	0-3	unknown			
080310	CP2	10	18,464	109	12,843	3	0,412	70	0,1313	Filter ripped after filtration. Water volume measured with graduated cylinder.

Filtered water (for DOC)

Date	Site	Lat (Deg North)	Lat (Min North)	Long (Deg West)	Long (Min West)	Depth (m)	No. untreated samples	No. samples treated w/ HgCl ₂ (**)	Container	Notes
080310	CP2	10	18,464	109	12,843	0	1	1	125 ml bottle	
080310	CP2	10	18,464	109	12,843	3	1	1	125 ml bottle	Sample taken from filtration through first (unripped) 47mm filter.
080310	CP2	10	18,464	109	12,843	5	1	1	125 ml bottle	
080310	CP2	10	18,464	109	12,843	10	1	1	125 ml bottle	
080310	CP2	10	18,464	109	12,843	15	1	1	125 ml bottle	

080310	CP2	10	18,464	109	12,843	16,5	1	1	1	125 ml bottle	Strong H2S odor.
080311	CP2	10	18,464	109	12,843	0	1	1	1	125 ml bottle	
080312	CP1	10	18,158	109	13,081	0	1	1	1	125 ml bottle	
080312	CP1	10	18,158	109	13,081	3	1	1	1	125 ml bottle	
080312	CP1	10	18,158	109	13,081	5	1	1	1	125 ml bottle	
080312	CP1	10	18,158	109	13,081	15	1	1	1	125 ml bottle	
080312	CP1	10	18,158	109	13,081						Strong H2S odor. DOC repeated due to ripped filter. Addition of HgCl2 to 16.5m water samples caused dark brown/grey precipitate to form.
080312	CP1	10	18,158	109	13,081						
080313	CP1	10	18,114	109	13,215	0	1	1	1	125 ml bottle	
080313	CP1	10	18,114	109	13,215	10	1	1	1	125 ml bottle	
080313	CP1	10	18,114	109	13,215	16,5	1	1	1	125 ml bottle	Strong H2S odor. Addition of HgCl2 to 16.5m water samples caused dark brown/grey precipitate to form.
080313	CP1	10	18,114	109	13,215	18	1	1	1	125 ml bottle	Strong H2S odor. Addition of HgCl2 to 16.5m water samples caused dark brown/grey precipitate to form.
080313	CP1	10	18,114	109	13,215	20	1	1	1	125 ml bottle	Strong H2S odor. Addition of HgCl2 to 16.5m water samples caused dark brown/grey precipitate to form.
080313	CP1	10	18,114	109	13,215	25	1	1	1	125 ml bottle	Strong H2S odor. Addition of HgCl2 to 16.5m water samples caused dark brown/grey precipitate to form.

****HgCl₂ treatment = 50µL of 125mM HgCl₂ added to 125 ml sample for final concentration of 50 µM HgCl₂ soln.**

Raw (unfiltered) water (for TOC)

Date	Site	Lat (Deg North)	Lat (Min North)	Long (Deg West)	Long (Min West)	Depth (m)	No. untreated samples	No. samples treated w/ HgCl ₂ (**)	Container	Notes
080310	CP2	10	18,464	109	12,843	5	1	1	125 ml bottle	
080310	CP2	10	18,464	109	12,843	10	1	1	125 ml bottle	
080310	CP2	10	18,464	109	12,843	15	1	1	125 ml bottle	
080310	CP2	10	18,464	109	12,843	16,5	1	1	125 ml bottle	Strong H ₂ S odor.
080311	CP2	10	18,464	109	12,843	0	1	1	125 ml bottle	
080312	CP1	10	18,158	109	13,081	0	1	1	125 ml bottle	
080312	CP1	10	18,158	109	13,081	3	1	1	125 ml bottle	
080312	CP1	10	18,158	109	13,081	5	1	1	125 ml bottle	
080312	CP1	10	18,158	109	13,081	15	1	1	125 ml bottle	
080312	CP1	10	18,158	109	13,081	16,5	1	1	125 ml bottle	Strong H ₂ S odor. Addition of HgCl ₂ to 16.5m water samples caused dark brown/grey precipitate to form.
080313	CP1	10	18,114	109	13,215	0	1	1	125 ml bottle	
080313	CP1	10	18,114	109	13,215	10	1	1	125 ml bottle	
080313	CP1	10	18,114	109	13,215	16,5	1	1	125 ml bottle	Strong H ₂ S odor. Addition of HgCl ₂ to 16.5m water samples caused dark brown/grey precipitate to form.

080313	CP1	10	18,114	109	13,215	18	1	1	125 ml bottle	Strong H2S odor. Addition of HgCl2 to 16.5m water samples caused dark brown/grey precipitate to form.
080313	CP1	10	18,114	109	13,215	20	1	1	125 ml bottle	Strong H2S odor. Addition of HgCl2 to 16.5m water samples caused dark brown/grey precipitate to form.
080313	CP1	10	18,114	109	13,215	25	1	1	125 ml bottle	Strong H2S odor. Addition of HgCl2 to 16.5m water samples caused dark brown/grey precipitate to form.
080313	Bougainville Pond	NaN	NaN	NaN	NaN	0	1	1 + 1/3	125 ml bottle	Unfiltered. Collected in commercial water bottle and transferred to 3 125ml bottles (last bottle only filled to 1/3 of total vol). HgCl2 added to 1 full bottle (50uL of 125mM soln) and the 1/3 full bottle (17 uL of 125mM soln) on 080314 at 9am.

****HgCl2 treatment = 50uL of 125mM HgCl2 added to 125 ml sample for final concentration of 50 uM HgCl2 soln.**