

**UNIVERSITE DE DROIT, D'ÉCONOMIE ET DES SCIENCES PAUL CEZANNE
(AIX-MARSEILLE)**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

Numéro attribué par la bibliothèque : 2008AIX30014

**ESSAIS DE DATATION ABSOLUE ET RECONSTITUTIONS
PALEOCLIMATIQUES EN MER DES CARAÏBES : APPROCHE MULTI-
TRACEURS SUR LES FORAMINIFERES PLANCTONIQUES ET LA
FRACTION FINE ARAGONITIQUE**

Thèse pour obtenir le grade de Docteur en Sciences
de l'Université de Droit, d'Économie et des Sciences Paul Cézanne (Aix-Marseille)
Faculté des Sciences et Techniques
Spécialité : Géosciences de l'Environnement

Présentée et soutenue publiquement par
SOPHIE SEPULCRE

Le 20 Juin 2008 devant le jury composé de :

É. BARD	Directeur de Thèse
P. DESCHAMPS	Invité
A. DROXLER	Rapporteur
C. HILLAIRE-MARCEL	Examineur
R. RICKABY	Rapporteur
K. TACHIKAWA	Co-directrice de Thèse
L. VIDAL	Co-directrice de Thèse

Remerciements

Remercier l'ensemble des personnes qui m'ont aidée au cours de ces quatre années de travaux n'est pas une tâche aisée, et par avance je m'excuse pour les éventuels oublis !

Je commencerai bien sûr par mes trois directeurs de thèse, Édouard Bard, Kazuyo Tachikawa et Laurence Vidal, avec lesquels la collaboration dure depuis bientôt 6 ans, puisque j'ai mis les pieds dans la paléocéanographie grâce à eux dès ma Maîtrise. Je vous remercie pour votre enseignement, votre écoute, vos critiques toujours pointues, et tout ce que vous m'avez appris. Kazuyo, je te remercie pour ta gentillesse, ta disponibilité, ton enthousiasme et ta rigueur. Laurence, merci pour ta clairvoyance, ton esprit de synthèse, ton investissement malgré ton emploi du temps surchargé avec les cours, et d'ailleurs aussi, pour ton aide lorsque moi aussi j'ai eu à enseigner. Je réalise quel chemin j'ai parcouru depuis mes débuts, et combien votre encadrement quasi-quotidien a été fondamental pour mener ces travaux à terme. Édouard, je te remercie pour avoir fait de la place pour moi dans ton emploi du temps surchargé, pour ta vision toujours neuve par rapport à mes travaux et pour m'avoir fait bénéficier de tes connaissances.

Je voudrais également remercier les membres du jury, André Droxler, Ros Rickaby, Claude Hillaire-Marcel et Pierre Deschamps, pour avoir accepté de participer à l'évaluation de mes travaux et pour leur contribution à l'amélioration de ma thèse.

J'ai eu l'opportunité de travailler avec beaucoup de personnes pendant ma thèse au CEREGE, et je remercie : Daniel Borschneck, Corinne Sonzogni, Frauke Rostek, Nicolas Thouveny, Noëlle Buchet, Wulfran Barthélémy et Bernard Angeletti pour leur aide analytique mais aussi pour leur pédagogie, leur écoute et leur patience. Plus généralement, merci à l'ensemble des personnes de mon équipe, « Géochimie et Paléocéanographie », pour toutes ces discussions enrichissantes, et les rapports humains qui sont entretenus. Je voudrais remercier Laetitia Licari, avec laquelle j'ai commencé par partager un bureau, puis des heures de TD. Merci également à Bruno Hamelin, scientifiquement et humainement. J'en profite aussi pour remercier Bruno Malaizé, pour son investissement à mes comités de thèse, et son soutien depuis Bordeaux.

Un grand merci aux membres du quatuor, Nicolas, Pierre et Cyrille évidemment, pour m'avoir écouté geindre pendant des semaines... voire des mois ;) et puis...pour tout le reste !

Une mention spéciale à toi mon Nicolas, merci pour ton amour, ta gentillesse, ta patience et ton écoute, ton soutien sans failles et pour m'avoir fait rire dans les moments les plus durs. Nous avons traversé le pire, à nous le meilleur ;)

Merci aux compagnons de galère : actuels, et je pense aux thésards du CEREGE, et plus particulièrement à Guillaume, Julie, Anne-Lise, anciens, Mady et Maxence pendant le DEA, Julien et Rémy depuis le DEUG, et ceux d'ailleurs, Alexandre et Olivier, depuis le lycée et enfin mon Amandine, depuis le brevet !

J'ai reçu beaucoup d'amour et d'affection de la part de l'ensemble de ma famille, au sens très large du terme, et pour tout ce que j'ai fait jusqu'à aujourd'hui, je vous remercie.

Je voudrais remercier mes parents, Joël et Cathy, j'ai puisé en vous tant de force et d'amour pour mener à terme ce chemin, je vous dois tant ! Vous avez toujours été présents, et vous avez toujours su me rassurer, m'écouter, me dorloter, et aussi me secouer quand il le fallait ! Je vous dois d'être allée au bout de mes choix. Je vous aime.

Mes trois petits oiseaux, Lucas, Robin et Clara, vous êtes les lucioles de ma vie.

Merci à mes grands-parents, Nelly, Michel et Gilbert, ainsi qu'à ma Vally, pour votre amour tout simplement. J'ai aussi la chance d'avoir des grands-parents d'adoption, Simone et Robert, que je tiens à remercier également.

Une petite note pour Pascale, l'épouse de mon papa, parce que tu as toujours fait partie de ma vie et que tu as participé à la construction de la personne que je suis aujourd'hui, ainsi que pour Lucien, le futur époux de ma maman, pour ta gentillesse et ta compréhension quand je tiens ma mère 10 heures d'affilée au téléphone .) Je vous souhaite plein de bonheur.

Je pense aussi à mon frère d'adoption, Jean-Charles, et à ta maman, tata Beline (Évelyne de son vrai nom ,)).

Merci à mes oncles, mes tantes, et tous les oncles et tantes d'adoption ,)

Je remercie également Solange et Jean-Claude, vous avez tant subi ces années étudiantes ! Et pourtant, vous avez toujours été patiemment à l'écoute.

Enfin, Thierry, parce que tu as toujours été là, depuis ces quelques mois tout comme les 9 années précédentes. Tout ce chemin, je l'ai accompli parce que grâce à toi, je n'ai jamais été seule. Merci pour tout.

Je voudrais dédier ce mémoire à ma grand-mère paternelle, Georgette, que j'ai perdue pendant ma thèse. Elle me disait qu'elle me verrait docteur avant d'être mariée, elle n'avait pas tort et j'aurais aimé partager ces instants avec elle.

SOMMAIRE

SOMMAIRE.....	1
PROBLÉMATIQUE.....	5
I. GÉNÉRALITÉS SUR LE SYSTÈME CLIMATIQUE.....	11
<i>I.1. Climat actuel.....</i>	<i>11</i>
<i>I.2. Reconstitutions des climats dans le passé.....</i>	<i>18</i>
II. PRÉSENTATION DE LA MER DES CARAÏBES.....	31
<i>II.1. Climat.....</i>	<i>31</i>
<i>II.2. Circulation océanique.....</i>	<i>33</i>
<i>II.3. Sédimentation.....</i>	<i>39</i>
III. MÉTHODOLOGIE.....	43
<i>III.1. Étude de la fraction fine.....</i>	<i>44</i>
<i>III.2. Teneurs en carbonate de calcium et en carbone organique....</i>	<i>49</i>
<i>III.3. Paléothermométrie.....</i>	<i>51</i>
<i>III.4. Isotopes stables.....</i>	<i>59</i>

<i>III.5. Paléomagnétisme</i>	67
<i>III.6. Datations absolues</i>	68
<i>III.7. Mise en âge de la carotte MD03-2628</i>	80
IV. CHAPITRE 1 : CARACTÉRISATION MINÉRALOGIQUE ET GÉOCHIMIQUE DE LA FRACTION FINE	83
<i>IV.1. Article#1: "Mineralogical determination of reef and periplatform carbonates: calibration and implications for paleoceanography and radiochronology"</i>	89
<i>IV.2. Article#2: "Preservation state of metastable magnesian calcite in periplatform sediment from the Walton Basin over the last million years"</i>	119
<i>IV.3. Variations de production et de source de l'aragonite et de la calcite fines</i>	157
V. CHAPITRE 2 : CHRONOLOGIE ABSOLUE DES CHANGEMENTS CLIMATIQUES	167
<i>V.1. Article#3: "Large ¹⁴C age offsets between fine aragonite fraction and coexisting planktonic foraminifera in shallow Caribbean sediments"</i>	171

<i>V.2. Radiochronologie par méthode U/Th</i>	201
VI. CHAPITRE 3 : RECONSTITUTIONS PALÉOENVIRONNEMENTALES AU COURS DU DERNIER MILLION D'ANNÉES.....	215
<i>VI.1. Article#4: "Salinity budget of the northern Caribbean Sea over the mid-Pleistocene transition "</i>	219
<i>VI.2. Enregistrements isotopiques de subsurface.....</i>	257
<i>VI.3. Enregistrements de $\delta^{13}C$: cycles de grande amplitude.....</i>	271
VII. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	277
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	281
TABLE DES MATIÈRES.....	311
ANNEXES.....	317

PROBLÉMATIQUE

PROBLÉMATIQUE

Étudier le fonctionnement du climat et les interactions entre les différents réservoirs intervenant dans le système climatique est essentiel dans le contexte actuel et futur de réchauffement climatique induit par les activités humaines (Figure 1.a). La compréhension des processus intervenant dans la variabilité climatique nécessite de prendre en compte l'ensemble des réservoirs mis en jeu, à savoir l'atmosphère, l'océan, la biosphère et la cryosphère. Leurs interactions peuvent être simulées par des modèles numériques qui constituent aujourd'hui le seul moyen de prévoir les changements climatiques à venir et d'en estimer les effets à court et à long terme sur les populations humaines (Figure 1.b). Cependant, ces modèles ne peuvent être validés qu'après vérification de la robustesse des simulations par rapport aux données générées par les observations instrumentales à court terme et par l'étude des différentes archives climatiques sur des échelles de temps plus longues (centaines à plusieurs millions d'années). Ainsi, la compréhension des changements climatiques du passé est essentielle pour la prévision des climats du futur.

Les reconstitutions paléoclimatiques sont basées sur la mesure de traceurs dans différentes archives telles que les carottes de glaces, les sédiments marins ou les dépôts continentaux. Ces enregistrements montrent que les climats de la Terre au cours des derniers millions d'années ont oscillé entre des stades froids (glaciaires) et chauds (interglaciaires) de manière cyclique. Ces changements climatiques globaux sont en partie expliqués par les travaux de Milankovitch (1920 ; 1941), qui mettent en relation les changements d'insolation dus aux variations de la position de la Terre dans l'espace selon trois paramètres astronomiques (excentricité, obliquité et précession) avec les cycles climatiques glaciaires et interglaciaires (paragraphe I.2.1. Théorie astronomique des climats).

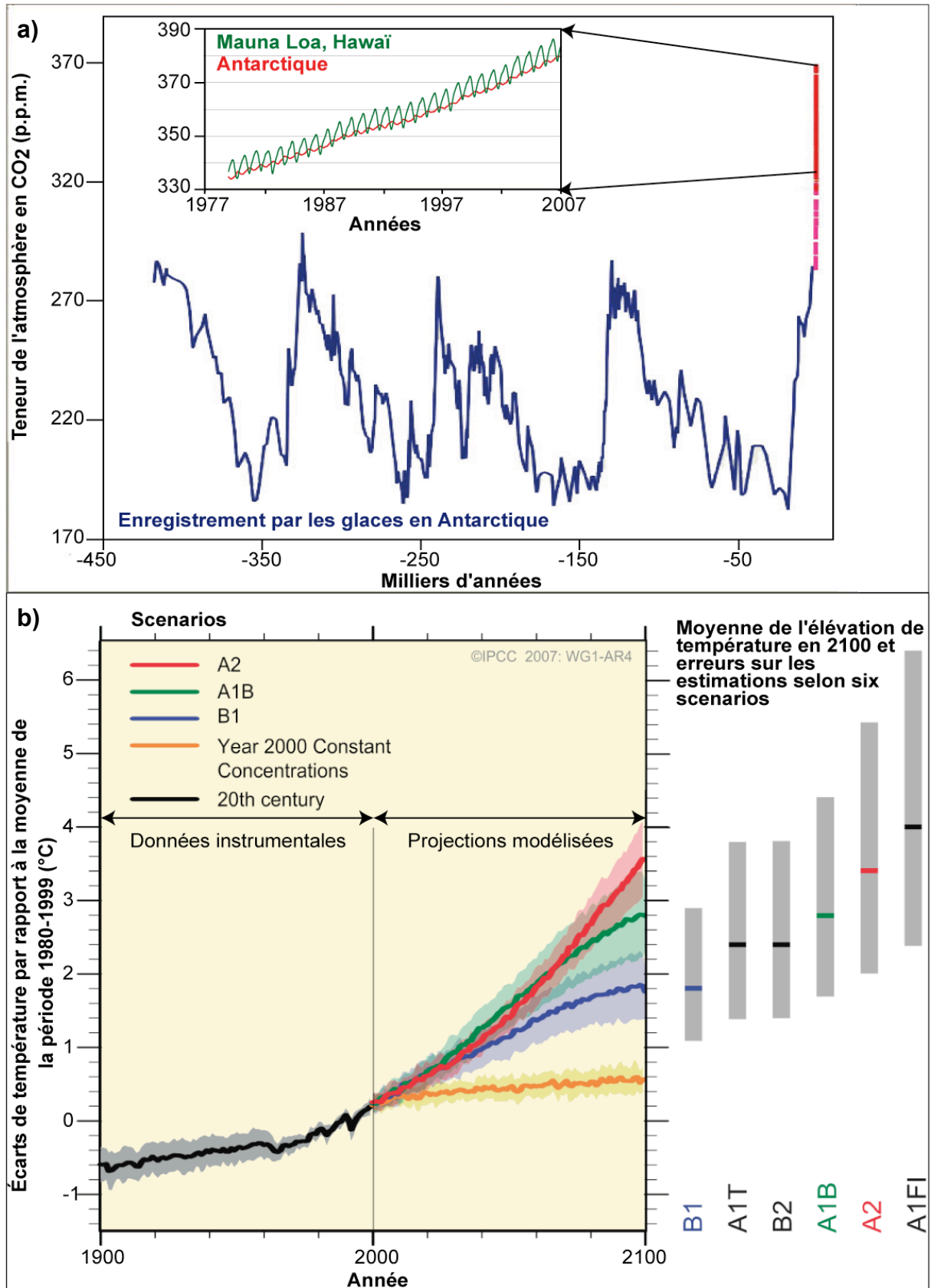


Figure 1 : Influence des activités anthropiques sur le climat. a) Enregistrement de la teneur en CO₂ atmosphérique dans les glaces entre -450 000 ans et l'actuel : la variabilité naturelle ne dépasse pas 310 p.p.m. (courbe bleue) alors que les teneurs enregistrées depuis 1980 à Hawaï (courbe verte) et dans l'Hémisphère Sud (courbe rouge) sont supérieures et dépassent 380 p.p.m. en 2007. b) Écarts de températures par rapport à la moyenne des années 1980-1999 : toutes les valeurs avant 2000 sont négatives et augmentent progressivement depuis 1900. Les simulations de l'augmentation des températures selon plusieurs scénarios de modélisation jusqu'à 2100 indiquent des valeurs comprises entre 0,5 et 4°C. Les barres d'erreur des estimations de températures proposées par ces différents modèles (barres à droite) témoignent à la fois des incertitudes sur les différents scénarios d'émission de gaz à effet de serre et sur les mécanismes climatiques mis en jeu. Adapté du dernier rapport (2007) du Groupe Intergouvernemental d'Étude du Changement Climatique (GIECC).

Figure 1: Anthropogenic activity impact on climate change. a) Record of the atmospheric CO₂ content over the last 450 000 years: natural variability does not exceed 310 p.p.m. (blue curve) whereas recorded values since 1980 in Hawaii (green curve) and in the Southern Hemisphere (red curve) are higher and exceed 380 p.p.m. in 2007. b) Atmospheric temperature departures from the average value of the 1980-1999 period: before 2000 all values are negative and gradually increase since 1900. Simulated temperature increase following several models until 2100 ranges from 0.5 to 4°C. Error bars of the estimated temperature values (bars at the right) equally express the uncertainties on the different scenarios for greenhouse gases emissions and on the involved climatic mechanisms. Adapted from the third assessment report (TAR, 2007) of the « Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) ».

Selon cette théorie, ce sont les variations d'insolation à 65°N en été qui gouvernent les changements climatiques sur Terre en agissant sur le volume de la calotte glaciaire de l'Hémisphère Nord (Figure 2.a). La validité de cette théorie a été remise en question par la datation absolue des derniers cycles glaciaires et interglaciaires dans les enregistrements paléoclimatiques. Les âges obtenus montrent un réchauffement et une remontée du niveau marin lors des Terminaisons glaciaires-interglaciaires qui précèdent l'augmentation de l'insolation à 65°N (voir par exemple Winograd *et al.*, 1988 et 1992 ; Ludwig *et al.*, 1992 et 1993 ; Hillaire-Marcel *et al.*, 1996 ; Henderson et Slowey, 2000). Cependant, toutes les Terminaisons ne montrent pas de décalage temporel avec la chronologie des cycles d'insolation et peu d'archives paléoclimatiques peuvent être datées de manière absolue (paragraphe I.2.2.2. Datations absolues). Dans l'océan, des travaux ont mis en évidence un déphasage entre les variations du volume des glaces et les changements des températures de surface de la mer au niveau des basses latitudes dans une même séquence marine (Lea *et al.*, 2002) (Figure 2.b). Le réchauffement au niveau de la zone tropicale précéderait les variations du volume des glaces. Ces résultats sont remis en question par l'utilisation d'un traceur des variations du volume des glaces qui dépend d'autres processus. Néanmoins, le rôle des basses latitudes et les mécanismes de propagation des changements climatiques doivent être précisés.

PROBLÉMATIQUE

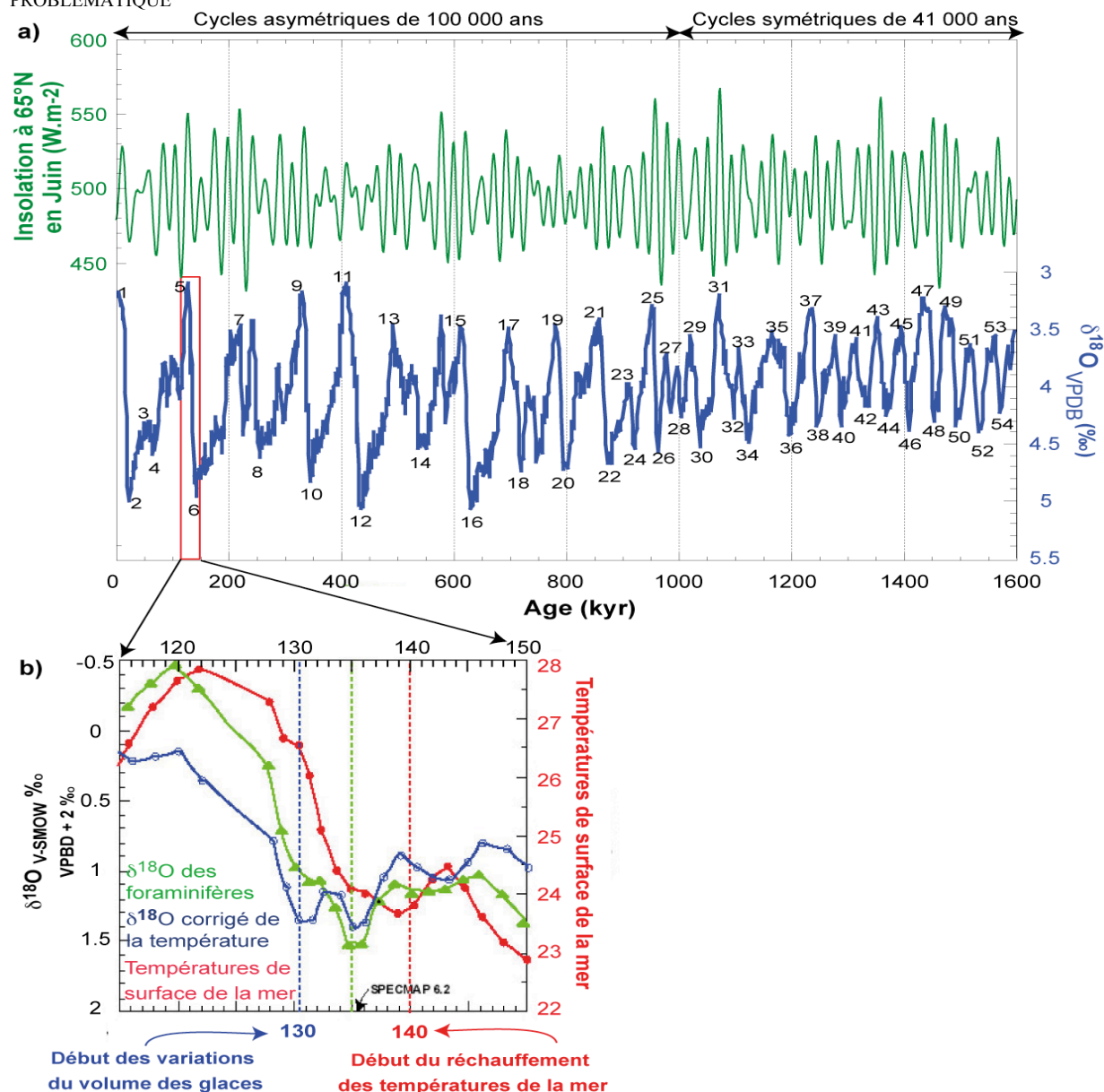


Figure 2 : a) Variations des isotopes stables de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) mesurés sur foraminifères benthiques dans les sédiments marins au cours du temps (courbe bleue, Lisiecki et Raymo, 2005) comparées aux cycles d'insolation à 65°N en Juin au cours des derniers 1,6 millions d'années (courbe verte, Laskar *et al.*, 2004). Le $\delta^{18}\text{O}$ enregistre principalement les variations globales du $\delta^{18}\text{O}$ dans l'océan dues aux variations du volume des glaces. Les chiffres pairs et impairs désignent les stades glaciaires et interglaciaires, respectivement. Le changement de la forme et de la durée des cycles climatiques autour de la « Mid-Pleistocene Transition » (1 million d'années) est également reporté. b) Étude « multi-traceurs » sur une carotte du Pacifique Est Équatorial avec les températures de surface déterminées d'après le rapport Mg/Ca des foraminifères planctoniques (courbe rouge) et le $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères planctoniques (courbe verte). Le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer (courbe bleue) est calculé d'après le $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères planctoniques (courbe verte) corrigé de l'effet de température. Un décalage de près de 10 000 ans est observé entre le réchauffement enregistré par les températures de surface et la variation du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer interprété comme le signal des variations du volume des glaces. D'après Lea *et al.* (2002).

Figure 2: a) Variations in the oxygen stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$) measured on benthic foraminifera from marine sediments (blue curve, Lisiecki and Raymo, 2005) compared with the insolation cycles at 65°N in June (green curve, Laskar *et al.*, 2004) through the last 1.6 million years. The $\delta^{18}\text{O}$ mainly records global oceanic $\delta^{18}\text{O}$ changes linked with variations in ice volume. Even and odd numbers indicate glacial and interglacial stages, respectively. The shape and the duration of climatic cycles changed around the « Mid-Pleistocene Transition » (1 million years ago). b) « Multi-proxy » approach to a sediment core from the Eastern Equatorial Pacific with the sea surface temperatures (SST) calculated from surface dwelling foraminiferal Mg/Ca ratio (red curve) and the planktonic foraminifera $\delta^{18}\text{O}$ (green curve). The seawater $\delta^{18}\text{O}$ (blue curve) is determined from the planktonic foraminiferal $\delta^{18}\text{O}$ (green curve) corrected from the temperature effect. A phase offset of nearly 10 000 years is observed between the deglacial SST warming and the seawater $\delta^{18}\text{O}$ interpreted as the ice volume change signal. From Lea *et al.* (2002).

La compréhension de la variabilité naturelle du climat fait donc intervenir des interactions entre forçage orbital et mécanismes internes du système climatique. Par exemple, les changements de la teneur atmosphérique en gaz à effet de serre et les variations de la circulation océanique sont des processus à l'origine de rétroactions qui interviennent dans les changements climatiques (voir par exemple Ruddiman (2003 et 2006) et le paragraphe I.2.3. Mécanismes internes du système climatique).

En l'absence de modification des cycles d'insolation sur le long terme, ces facteurs internes de la variabilité climatique pourraient également intervenir dans les changements de cyclicité observés autour d'1 million d'années pendant la « Mid-Pleistocene Transition » (MPT), qui marque le passage des cycles climatiques symétriques d'une durée de 40 000 ans aux stades climatiques en forme de « dents de scie » d'une durée de 100 000 ans (Figure 2.a) (voir la synthèse récente par Raymo et Huybers, 2008). Cependant, comprendre les relations de phase entre plusieurs forçages nécessite de comparer des enregistrements paléoclimatiques provenant de différentes archives qui sont parfois difficiles à corréler entre elles, du fait de l'absence (dans la plupart des cas) de chronologie absolue.

Cette thèse s'inscrit donc dans la thématique générale de l'étude des mécanismes des changements climatiques à l'échelle des cycles glaciaires et interglaciaires au cours du dernier million d'années. Les sédiments de périplateforme de la Mer des Caraïbes sont constitués par une boue carbonatée dont la fraction fine est très riche en aragonite, un minéral adapté à la datation absolue par U-Th du fait de sa forte teneur en U. Ces sédiments offrent donc l'opportunité d'aborder la chronologie absolue des événements climatiques enregistrés au niveau de cette zone, au-delà de la limite du ^{14}C (environ 45 000 ans). La carotte MD03-2628 étudiée dans ce travail a été prélevée dans le Bassin de Walton, au Nord de la Mer des Caraïbes. L'approche « multi-traceur » employée sur cette carotte permet de mettre en évidence différents mécanismes des changements climatiques, d'après les reconstitutions

paléoenvironnementales faites à partir du $\delta^{18}\text{O}$ de trois espèces de foraminifères planctoniques et des températures de surface (paléothermomètre de l'indice d'insaturation des alcénones $U^{K'}_{37}$). La carotte MD03-2628, couvrant le dernier million d'années, permet d'aborder les changements climatiques à des périodes clés comme : i) la Terminaison I, entre le Dernier Maximum Glaciaire et l'Holocène ; ii) la Terminaison II, entre le stade glaciaire 6 et le stade interglaciaire 5 (avant-dernier interglaciaire avant l'actuel) ; iii) le stade interglaciaire 11, dont la configuration orbitale est similaire à la période actuelle et iv) la MPT.

Après une introduction générale, la zone d'étude sera présentée dans son contexte actuel. Puis, les différentes méthodes et techniques employées au cours de ces travaux feront également l'objet d'un chapitre. Le manuscrit est ensuite structuré en trois grandes parties :

- La caractérisation minéralogique et géochimique de la fraction fine du sédiment constitue le premier chapitre. La détermination précise des variations d'abondance des différents constituants de la fraction fine et de leur composition géochimique est un préalable indispensable avant la datation par la méthode U/Th. Ces résultats permettent en outre d'étudier les paléoenvironnements associés à ces différents minéraux au cours du temps.
- Les différents outils de datation absolue employés sur la carotte MD03-2628 font l'objet du deuxième chapitre. Certaines limitations à l'application du ^{14}C ont été mises en évidence et sont exposées. Une partie de ce chapitre est également consacrée à la mise en place de la méthode de datation par U-Th sur les sédiments étudiés.
- Les reconstitutions paléoenvironnementales établies à l'aide de différents traceurs seront présentées dans un troisième chapitre. Ces différents enregistrements ont permis de mieux comprendre les liens entre la Mer des Caraïbes et les événements enregistrés à l'échelle globale au cours du dernier million d'années.

Enfin, les conclusions et perspectives de ces travaux achèveront ce manuscrit.

I. GÉNÉRALITÉS SUR LE SYSTÈME CLIMATIQUE

I. GÉNÉRALITÉS SUR LE SYSTÈME CLIMATIQUE

I.1. Climat actuel

La principale source d'énergie sur la surface terrestre est d'origine externe par le rayonnement solaire. Le flux d'énergie solaire reçu varie en fonction de la latitude et des saisons du fait de l'inclinaison de l'axe de rotation de la Terre par rapport au plan de l'écliptique. La quantité d'énergie reçue est excédentaire au niveau des basses latitudes et déficitaire aux hautes latitudes. Ce déséquilibre est à l'origine des circulations atmosphériques et océaniques, qui redistribuent l'énergie depuis la zone équatoriale vers les régions polaires.

I.1.1. Atmosphère

La circulation atmosphérique sur Terre est structurée dans les deux plans vertical et horizontal. La circulation méridienne, dans le plan vertical, est créée par le gradient de chaleur entre les basses et les hautes latitudes. Elle est structurée en cellules régulièrement réparties à la surface de la Terre (Figure I.1.). Dans le plan zonal (ou horizontal), la circulation atmosphérique est contrainte par la Force de Coriolis, qui caractérise l'effet de la rotation de la Terre sur la trajectoire des masses fluides. Les différentes cellules de circulation sont déviées par la force de Coriolis, de manière inverse selon l'hémisphère considéré. Il en résulte des vents d'orientation Est-Ouest ou Ouest-Est à la jonction des cellules de circulation (Figure I.1.).

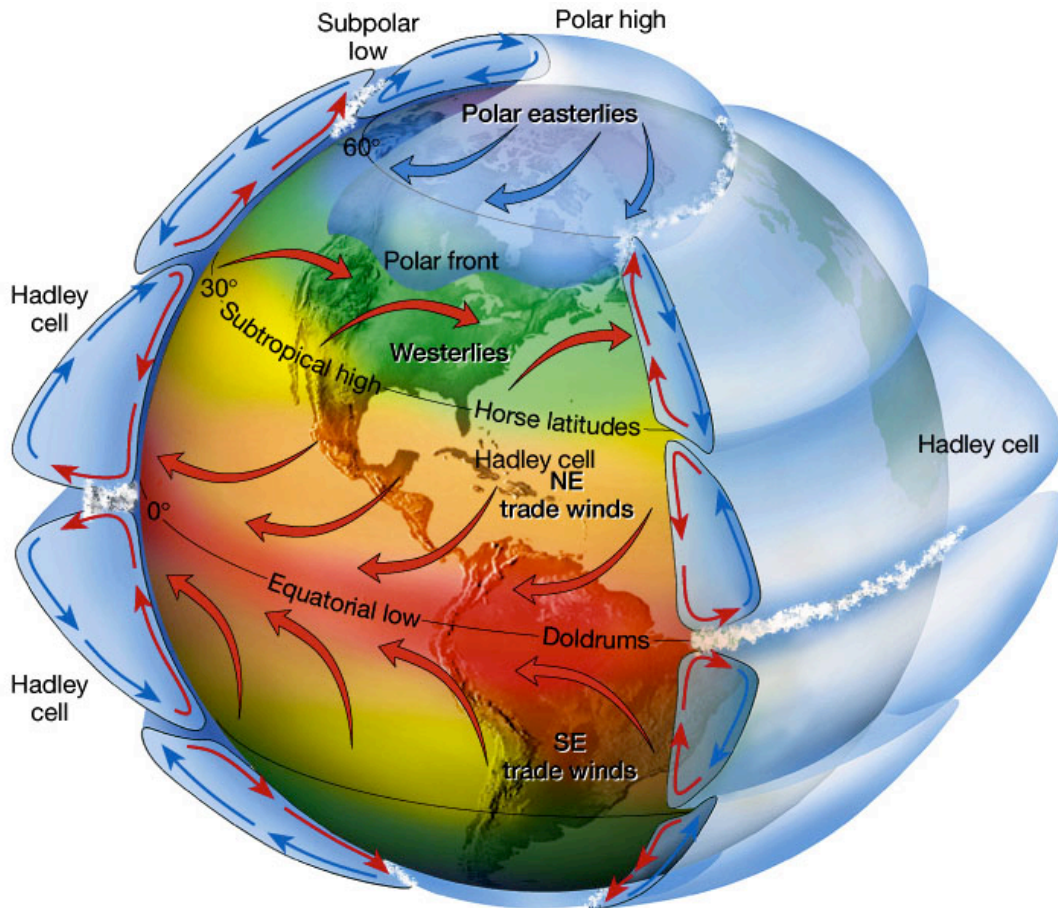


Figure I.1. : Circulation atmosphérique générale sur Terre (Source : http://www.ux1.eiu.edu/~cfjps/1400/FIG07_006.jpg).

Figure I.1.: General atmospheric circulation on Earth (Source : http://www.ux1.eiu.edu/~cfjps/1400/FIG07_006.jpg).

Au niveau de l'équateur, la convergence des vents d'Est ou « alizés » se fait au niveau d'une zone appelée « Zone de Convergence Inter-Tropicale, ZCIT » (ou « Inter-Tropical Convergence Zone, ITCZ ») dont la localisation géographique migre de façon saisonnière (Figure I.2.).

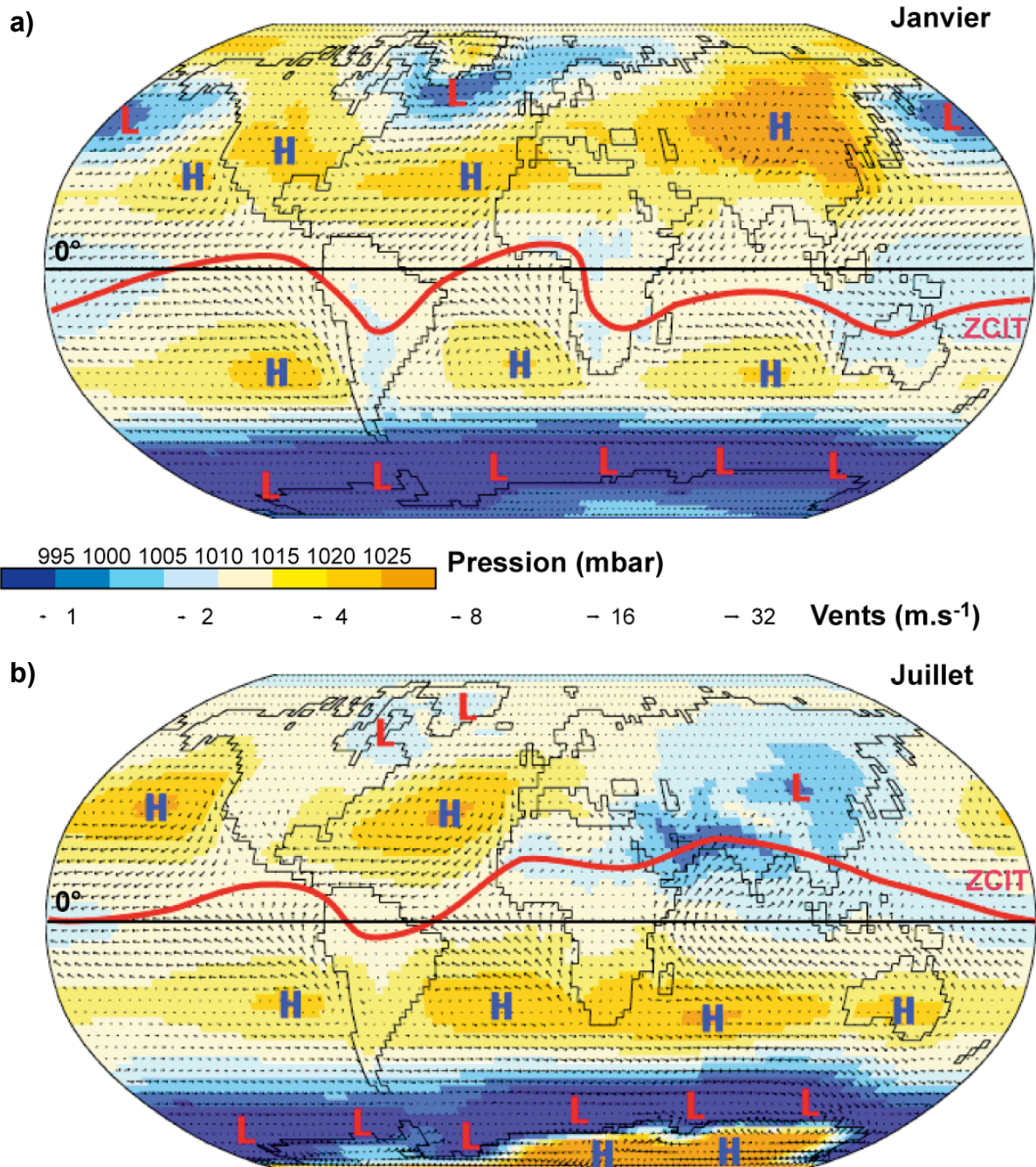


Figure I.2. : Migration saisonnière de la Zone de Convergence Inter-Tropicale (ZCIT, courbe rouge). Positions : a) au mois de Janvier et b) au mois de Juillet. « L » pour les zones de basses pressions et « H » pour les zones de hautes pressions. Les flèches désignent la direction des vents, et leur longueur est proportionnelle à la vitesse observée (Source : <http://www.oarval.org>).

Figure I.2.: Seasonal migration of the Inter-Tropical Convergence Zone (ITCZ, red curve). Positions a) in January and b) in July. « L » for low pressure areas and « H » for high pressure areas. Arrows indicate the wind direction and their length are proportional to the observed wind speed (Source: <http://www.oarval.org>).

I.1.2. Circulation océanique

La circulation océanique est une composante majeure du système climatique car l'énergie excédentaire reçue aux basses latitudes n'est pas totalement redistribuée par la circulation atmosphérique (Figure I.3.).

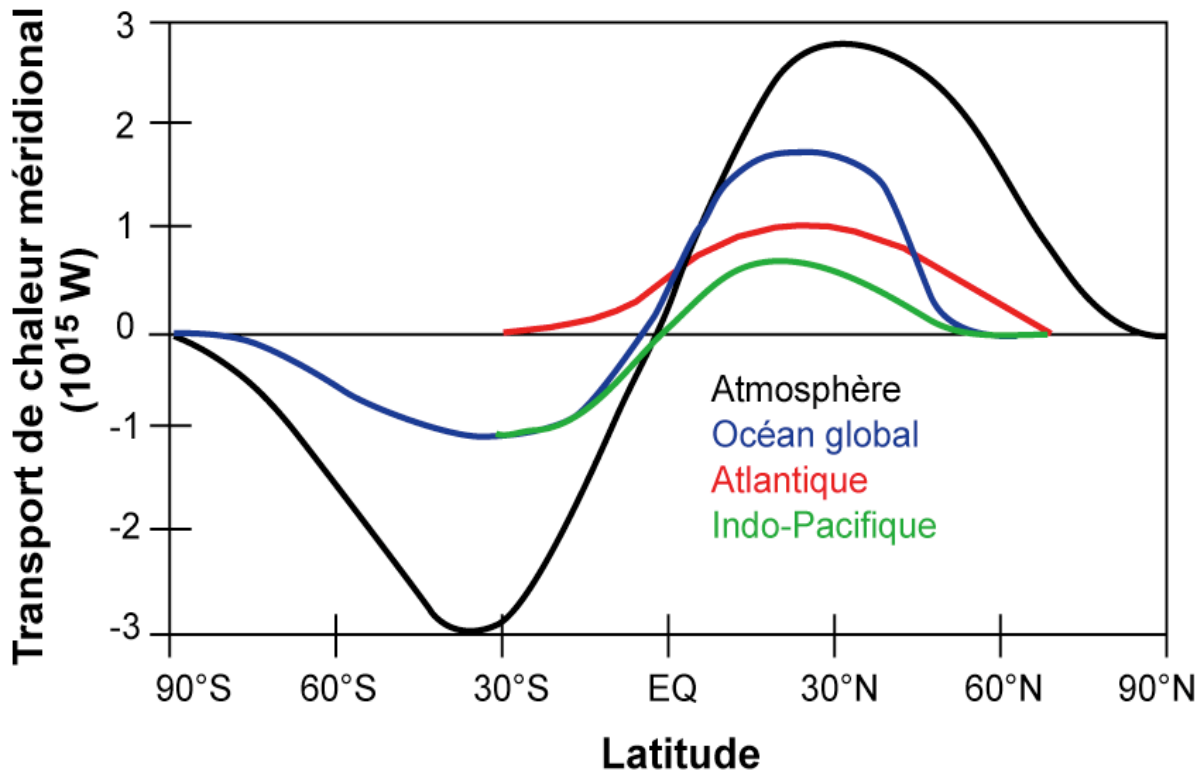


Figure I.3. : Transport de chaleur par les différents bassins océaniques et l'atmosphère en fonction de la latitude. Le bilan pour l'Atlantique (courbe rouge) est excédentaire contrairement aux océans Indien et Pacifique (courbe verte). Le rôle de l'océan (courbe bleue) est prépondérant jusqu'à 30°N tandis que l'atmosphère (courbe noire) transporte de la chaleur jusqu'à 90°N. Adapté d'après Ganopolski *et al.* (1998).

Figure I.3.: Oceanic and atmospheric meridional heat transfer. Heat transport for the Atlantic (red curve) is always positive by contrast with the Indian and Pacific oceans (green curve). Ocean's transport (blue curve) is effective until 30°N whereas the atmosphere (black curve) carries heat until 90°N. Adapted from Ganopolski *et al.* (1998).

Le transport de chaleur entre l'Équateur et les hautes latitudes par l'océan Atlantique est un processus majeur de la redistribution du flux excédentaire reçu aux basses latitudes (Figure I.3.). Les températures de surface de l'océan Atlantique dans l'hémisphère Nord témoignent de ce transfert (Figure I.4.).

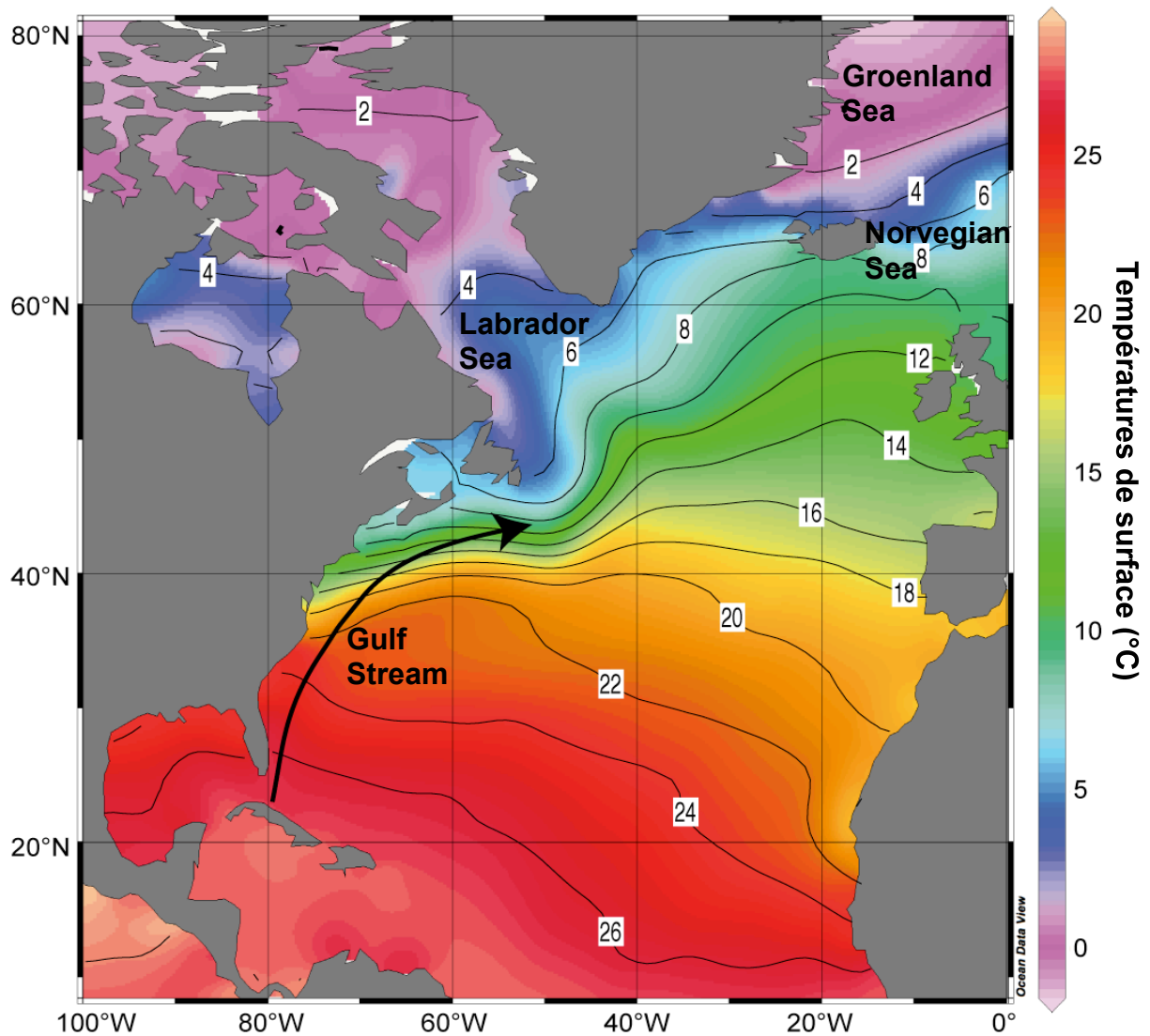


Figure I.4. : Températures de surface de l’océan Atlantique dans l’hémisphère Nord. Le transfert de chaleur depuis l’Équateur vers les hautes latitudes est assuré par le courant de surface formé d’eaux chaudes et salées, le Gulf Stream (flèche noire). Figure créée avec Ocean Data View d’après les données WOCE et GEOSECS.

Figure I.4.: Sea-surface temperatures in the North Atlantic ocean. Heat is transferred from the Equator to the Northern high latitudes by warm and salty surface waters through the Gulf Stream (black arrow). Figure from Ocean Data View with WOCE and GEOSECS data.

La chaleur excédentaire est transportée par les eaux de surface chaudes et salées de l’Atlantique Ouest Équatorial structurées en un courant, le Gulf Stream, circulant vers le Nord de l’Atlantique (Figure I.4.). Ces eaux de surface deviennent plus denses par refroidissement dans la Mer de Norvège, la Mer du Groenland et la Mer du Labrador, et plongent à des profondeurs comprises entre 1500 et 4000 m pour générer les « North Atlantic Deep-Waters, NADW » (Figures I.5. et I.6.). La production des NADW libère de la chaleur dans

l'atmosphère, influençant le climat du Nord de l'Europe occidentale (Figure I.5.). Les NADW circulent vers le Sud et se mélangent au cours de leur trajet avec d'autres masses d'eau, puis se répartissent dans l'ensemble des bassins océaniques (Figure I.5.). La remontée de ces eaux profondes se fait de manière diffuse dans l'océan Indien, ainsi que dans l'océan Pacifique, avec un temps de parcours moyen d'environ 1000 ans à l'heure actuelle (voir la synthèse de Rahmstorf, 2006 et les références citées). Après leur remontée, ces eaux de nouveau en surface retournent globalement vers l'Atlantique (Figure I.5.). Cette boucle définit la circulation océanique globale (Figure I.5.).

Les deux paramètres importants à considérer dans la circulation globale sont la température et la salinité des différentes masses d'eau, d'où le terme de circulation thermohaline (« thermohaline circulation, THC », Broecker, 1991), car ils conditionnent la densité de ces masses, et donc leur stratification verticale.

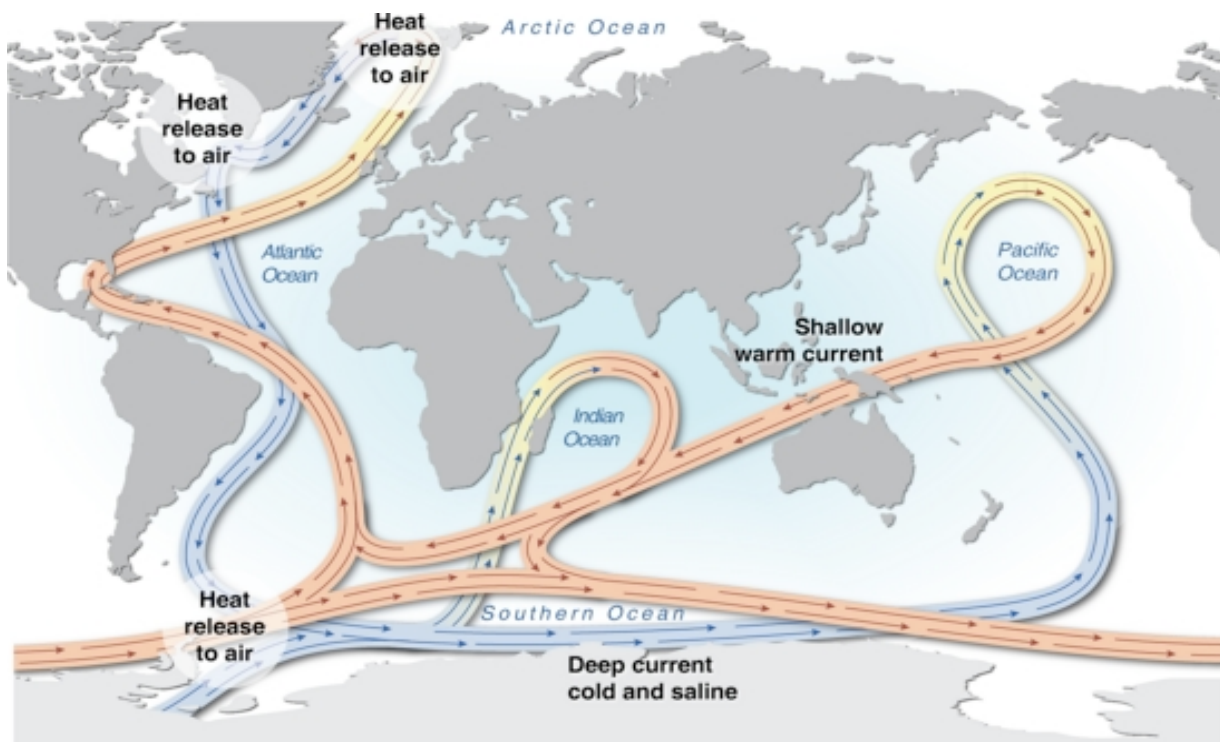


Figure I.5. : Schéma simplifié de la circulation thermohaline. Les courants de surface sont en rouge et les courants profonds en bleu. Les zones d'émission de chaleur par la formation d'eaux profondes sont également reportées. Adapté d'après Broecker (1991).

Source : http://maps.grida.no/library/files/world-ocean-thermohaline-circulation_001.jpg

Figure I.5.: Simplified view of the thermohaline circulation. Surface currents are in red and deep currents are in blue. Heat release zones by deep-water formation are also specified. Adapted from Broecker (1991). Source: http://maps.grida.no/library/files/world-ocean-thermohaline-circulation_001.jpg

Si l'on détaille la circulation dans l'Atlantique, plusieurs masses d'eau se distinguent par leurs salinités respectives (Figure I.6.). Une partie des NADW (salinité intermédiaire, 35 p.s.u.) se mélange vers la latitude 30°N avec les eaux provenant de la Méditerranée (salinité élevée, > 36 p.s.u.), les « Mediterranean Outflow Waters (MOW) », qui circulent à des profondeurs d'environ 1000 m depuis le détroit de Gibraltar jusqu'à 50°W (Rahmstorf, 2006). Au-delà de 30°N, les NADW sont subdivisées en deux masses, une circulant entre 1500 et 2000 m (« Upper North Atlantic Deep-Waters, UNADW ») et une plus profonde entre 2000 et 4000 m (« Lower North Atlantic Deep-Waters, LNADW »).

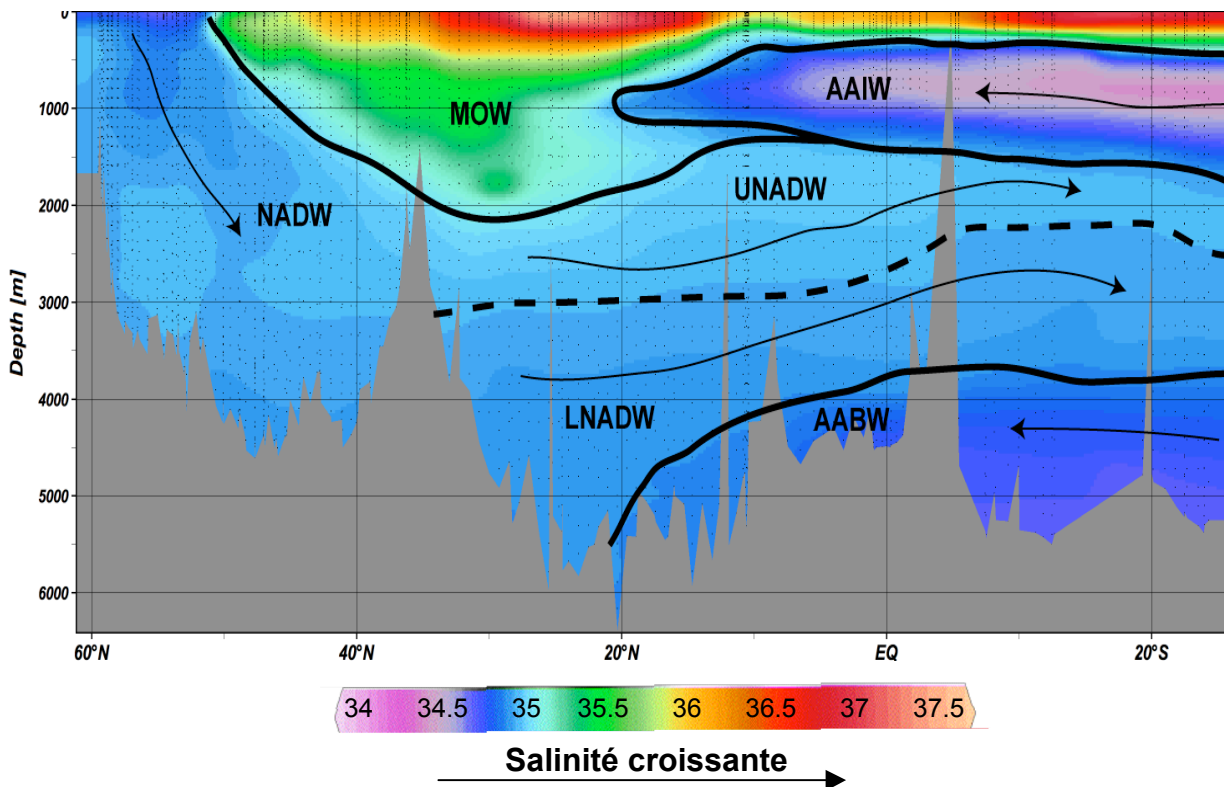


Figure I.6. : Profil de salinité en fonction de la profondeur dans l'Atlantique à 40°W depuis 60°N jusqu'à 25°S. Les différentes masses d'eau présentes sont caractérisées par leurs salinités respectives. Depuis le Nord vers le Sud circulent les NADW de salinités intermédiaires (« North Atlantic Deep Waters ») divisées en UNADW (« Upper NADW ») et LNADW (« Lower NADW ») et du Sud vers le Nord, les AAIW et les AABW (respectivement « Antarctique Intermediaire » et « Bottom » Waters), de salinités inférieures. D'Est en Ouest avec une salinité maximale on retrouve les MOW (« Mediterranean Outflow Waters »). Profil fait sur Ocean Data View d'après les données WOCE.

Figure I.6.: Salinity transect of the Atlantic Ocean at 40°W from 60°N to 25°S. The salinity distribution helps to characterize the different water masses: the NADW (« North Atlantic Deep Waters ») divided in UNADW (« Upper NADW ») and LNADW (« Lower NADW ») with intermediate salinities flow Southward whereas the « Antarctique Intermediaire » and « Bottom » Waters (AAIW and AABW, respectively) with lower salinity values have a Northward direction. The maximum salinities correspond to the « Mediterranean Outflow Waters » moving from the East to the West. WOCE data transect made with Ocean Data View.

Deux masses d'eau circulant jusqu'à 20°N sont identifiées par leurs salinités plus faibles que les NADW. Elles proviennent de l'Antarctique : « Antarctique Intermediate Waters (AAIW) » entre 500 et 1500 m de profondeur d'eau (salinité < 35 p.s.u.), et « Antarctique Bottom Waters (AABW) » à plus de 4000 m (salinité entre 34,5 et 35 p.s.u.).

I.2. Reconstitutions des climats dans le passé

I.2.1. Théorie astronomique des climats

Au cours du Quaternaire (depuis 2,6 millions d'années), les climats sur Terre ont oscillé entre des stades froids (glaciaires) et chauds (interglaciaires) de manière cyclique. La principale source de chaleur sur Terre étant le Soleil, les variations d'insolation reçue par la surface terrestre représente un forçage majeur du système climatique. La théorie astronomique établit le lien entre les variations de la position de la Terre dans l'espace par rapport au Soleil et les changements climatiques. Cette théorie a été décrite dès le début du XX^{ème} siècle par Milankovitch (1920 ; 1941). Trois paramètres doivent être considérés (Figure I.7.) :

- L'excentricité de l'ellipse parcourue par la Terre, qui conditionne la distance Terre-Soleil. Cette distance est d'environ 150 millions de kilomètres aujourd'hui (excentricité de 0,0167) et peut varier entre 129 et 187 millions de kilomètres selon que l'excentricité est respectivement quasi-nulle (0,005) ou maximale (0,06) (Figure I.7.a). Les périodes de l'excentricité sont de 95 000 et 410 000 ans.
- L'obliquité, ou angle entre l'axe de la Terre et le Soleil (compris entre 22,1° et 24,5°, valeur actuelle d'environ 23,44°), qui expose plus ou moins les hautes latitudes au rayonnement (Figure I.7.b). La période de ce paramètre est de 41 000 ans.

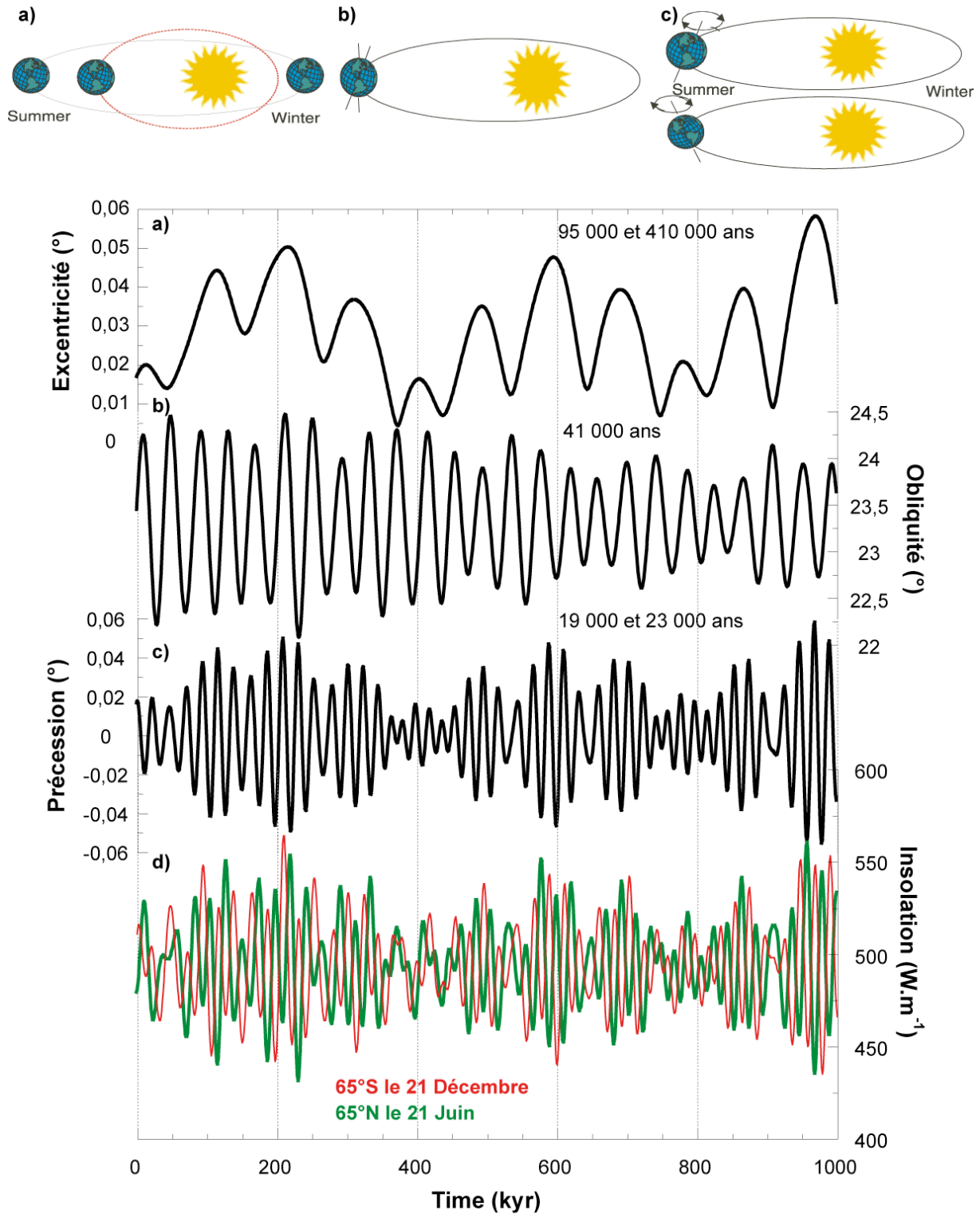


Figure I.7. : Les paramètres astronomiques (partie haute, extrait de Zachos *et al.*, 2001) et calcul de leurs cyclicités au cours du dernier million d'années (partie basse, Laskar *et al.*, 2004). a) Excentricité, b) Obliquité et c) Précession des équinoxes. La figure d) montre comment la combinaison de a), b) et c) amène au calcul des variations d'insolation à une latitude donnée (courbe verte, en Juin à 65°N et courbe rouge, en Décembre à 65°S).

Figure I.7.: The orbital parameters (upper panel, from Zachos *et al.*, 2001) and calculation of their periodicities over the last one million years (lower panel, Laskar *et al.*, 2004). a) Eccentricity b) Obliquity and c) Precession. d) Insolation calculation by combining a), b) and c) at a given latitude (green curve, at 65°N in June and red curve, at 65°S in December).

- La précession des équinoxes (Figure I.7.c) ; la Terre a 70% de sa surface recouverte par des enveloppes fluides qui sous l'effet de la rotation de la Terre ont tendance à se concentrer au niveau de l'Équateur. La présence de ce « bourrelet équatorial » modifie l'effet des forces gravitationnelles exercées par la Lune et le Soleil sur la Terre et entraîne ainsi une déformation et un ralentissement de la rotation de la Terre sur elle-même. L'axe de rotation a donc en réalité le mouvement d'une toupie, avec accumulation d'un retard au cours du temps (environ 51 secondes par an). Ce retard de rotation implique que les équinoxes de printemps et d'automne ne se produisent pas toujours respectivement en Mars et en Septembre (situation actuelle). Les périodes de la précession sont de 19 000 et 23 000 ans.

L'évolution des paramètres astronomiques est calculable au cours du temps, et la combinaison des différentes cyclicités aboutit à des variations d'insolation caractéristiques d'une latitude donnée (Figure I.7.d). Ces calculs ont permis de connaître les cycles d'insolation des derniers 250 millions d'années et pour les 250 millions d'années à venir avec une précision temporelle de 0,1 à 0,2 % sur les derniers 100 millions d'années (Laskar *et al.*, 2004). Selon la théorie de Milankovitch (1920 ; 1941), ce sont les cycles d'insolation estivale à 65°N qui initient les changements climatiques. En effet, l'hémisphère Nord est en majorité constitué par des continents dont la capacité thermique est inférieure à celle des océans. Il en résulte que la calotte polaire de l'Hémisphère Nord est la plus sensible aux variations d'insolation et sa croissance et sa fonte sont ainsi soumises aux variations des paramètres astronomiques, avec un décalage temporel lié à la dynamique des glaces d'environ 5000 ans (Imbrie *et al.*, 1992). Une entrée en glaciation requiert l'association d'hivers humides où la neige tombe et est abondamment stockée, avec des étés frais où la neige peut persister, s'accumulant de plus en plus d'année en année. Ce processus est auto-entretenu par le phénomène d'albédo, du fait du fort pouvoir réfléchissant de la neige.

La théorie de Milankovitch a été confortée par les enregistrements des changements climatiques passés dès les années 1970, car les périodes des cycles climatiques et des paramètres astronomiques sont similaires (Hays *et al.*, 1976) (Figure I.8.). Dès lors, la chronologie des cycles astronomiques est apparue comme un outil de datation des enregistrements paléoclimatiques : on parle d'« ajustement orbital » (ou « orbital tuning »).

I.2.2. Datation des enregistrements

I.2.2.1. Méthode par ajustement orbital (ou « orbital tuning »)

L'orbital tuning est une méthode qui utilise les périodicités des paramètres orbitaux pour établir la chronologie des enregistrements paléoclimatiques (Figure I.7.). L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet en l'absence d'autres outils de datation de replacer les longues séries climatiques dans un cadre temporel.

L'application de l'orbital tuning aux enregistrements paléoclimatiques a été initiée par les travaux sur les reconstitutions des variations du volume des glaces dans l'océan par la mesure de la composition isotopique en Oxygène (notée $\delta^{18}\text{O}$) des coquilles en carbonate de calcium CaCO_3 accumulées dans les sédiments marins (foraminifères planctoniques et benthiques qui vivent respectivement à la surface de l'eau et dans le sédiment). Au premier ordre, les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ sont déterminées par la température de calcification et le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer (voir paragraphe III.4.). À l'échelle globale, les valeurs du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer sont principalement contrôlées par le volume des glaces stockées sur les continents. Lors des stades glaciaires, l'extension des calottes groenlandaise et antarctique et des glaciers alpins, et la mise en place des calottes Laurentide (Canada et Nord des Etats-Unis) et Eurasienne, provoquent un important stockage de glace sur les continents ; la glace étant très appauvrie en ^{18}O , il en résulte que l'océan est relativement enrichi en ^{18}O .

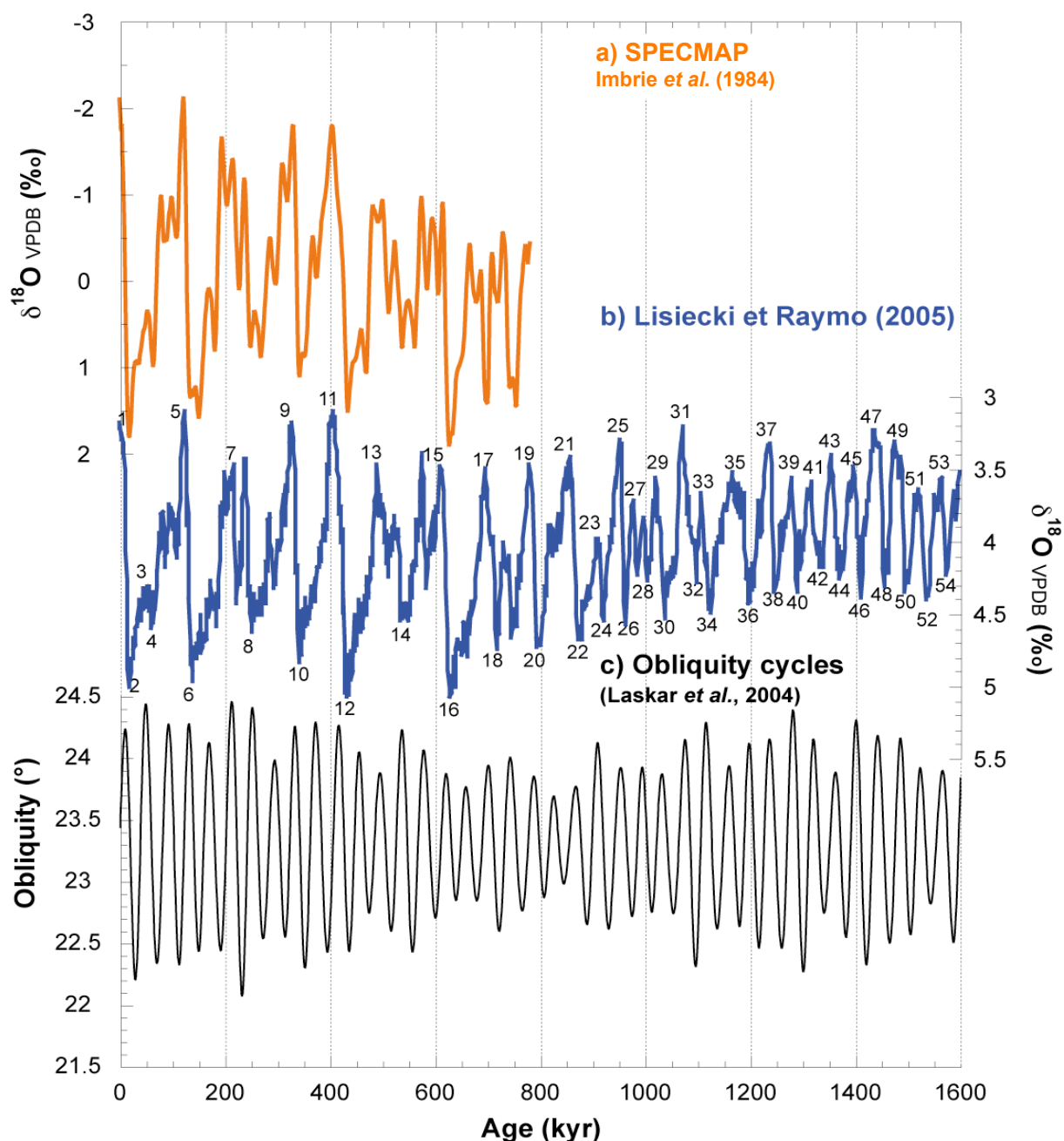


Figure I.8 : Enregistrements paléocéanographiques de référence datés par orbital tuning. Les variations de la composition isotopique en oxygène $\delta^{18}\text{O}$ sont principalement influencées par les changements du volume des glaces, avec des valeurs élevées et faibles respectivement pendant les stades glaciaires (nombres pairs) et interglaciaires (nombres impairs). a) La courbe SPECMAP (orange) d'après Imbrie *et al.* (1984) est le premier enregistrement de $\delta^{18}\text{O}$ de référence daté par orbital tuning. b) La courbe de $\delta^{18}\text{O}$ de référence la plus récemment publiée est une compilation de 57 enregistrements de $\delta^{18}\text{O}$ mesuré sur foraminifères benthiques (bleue) (d'après Lisiecki et Raymo, 2005). c) Cycles de l'obliquité d'après Laskar *et al.* (2004). L'enregistrement de $\delta^{18}\text{O}$ en b) montre des variations semblables aux cycles de l'obliquité (c) entre 1,6 et 1 millions d'années, puis les cycles climatiques changent progressivement de forme et de durée entre 1 million d'années et l'actuel.

Figure I.8: Orbitaly tuned paleoceanographic reference records. The variations in the stable isotopic composition in oxygen $\delta^{18}\text{O}$ mainly reflect changes in ice volume, with high and low values during glacial (even numbers) and interglacial (odd numbers) stages, respectively. a) SPECMAP curve (orange) from Imbrie *et al.* (1984) as the first reference $\delta^{18}\text{O}$ record dated by orbital tuning. b) Last published $\delta^{18}\text{O}$ reference curve compiled from 57 $\delta^{18}\text{O}$ records measured on benthic foraminifera (blue, from Lisiecki and Raymo, 2005). c) Obliquity variations from Laskar *et al.* (2004). Variations in the $\delta^{18}\text{O}$ record in b) are similar to the obliquity cyclicality (c) from 1.6 to 1 million years, and the duration and shape of climatic cycles recorded by the $\delta^{18}\text{O}$ (b) change through the the last one million years.

Ainsi, le $\delta^{18}\text{O}$ mesuré dans les sédiments marins augmente pendant les stades glaciaires et inversement pendant les stades interglaciaires (Figure I.8.a et b et paragraphe III.4.). Par convention (Emiliani, 1956), les stades glaciaires et interglaciaires sont notés respectivement par des chiffres pairs ($\delta^{18}\text{O}$ élevé) et impairs ($\delta^{18}\text{O}$ faible) (Figure I.8.a et b). Cette numérotation des cycles est à la base de la stratigraphie isotopique.

Le premier enregistrement de référence de $\delta^{18}\text{O}$ ajusté sur les variations des cycles astronomiques a été SPECMAP (Imbrie *et al.*, 1984) dont la chronologie a été affinée au cours des années 1990 (Imbrie *et al.*, 1989, 1992 et 1993, Figure I.8.a). Cet enregistrement regroupait l'ensemble des données de $\delta^{18}\text{O}$ mesuré dans les sédiments marins alors disponibles, compilés afin d'obtenir une courbe de référence qui recouvrait alors les derniers 800 000 ans (Figure I.8.a). La chronologie des cycles glaciaires et interglaciaires a été établie d'après un modèle de réponse linéaire de la glace aux changements d'insolation, avec un décalage de 5000 ans, tel que dans la théorie de Milankovitch (1920 ; 1941). Ces travaux ont été complétés jusqu'à 2,75 millions d'années par Shackleton *et al.* (1990). L'enregistrement de référence daté par orbital tuning le plus récemment publié est une courbe de $\delta^{18}\text{O}$ compilée d'après 57 enregistrements obtenus sur des foraminifères benthiques globalement distribués dans les océans et couvrant les derniers 5,3 millions d'années (Lisiecki et Raymo, 2005, Figure I.8.b).

La chronologie par orbital tuning a été appliquée avec succès à d'autres enregistrements paléoclimatiques obtenus dans les sédiments marins (exemple : enregistrements des taux de poussières, Tiedemann *et al.*, 1994) mais également dans d'autres archives comme les carottes de glaces (exemple : Kawamura *et al.*, 2007). Néanmoins, la méthode de datation par orbital tuning se base sur différents modèles climatiques de réponse des calottes glaciaires de l'hémisphère Nord aux changements d'insolation en été à 65°N. De plus, une des hypothèses à la base de l'orbital tuning est que la réponse du système climatique

aux variations d'insolation est globalement synchrone. Apporter une chronologie indépendante aux enregistrements climatiques est important pour tester les modèles de réponse des calottes de glace et évaluer le délai de réponse en différentes localisations, afin de préciser la méthode de datation par orbital tuning (et par conséquent évaluer la validité de la théorie des paramètres astronomiques).

1.2.2.2. Datations absolues

Les méthodes de datation absolue s'appuient sur les propriétés de décroissance radioactive des éléments radiogéniques (« éléments pères ») qui se décomposent suivant une loi exponentielle et selon une période de temps qui leur est propre en d'autres éléments (« éléments fils »). Dans les sédiments marins, la datation au ^{14}C permet d'apporter des dates aux enregistrements jusqu'à 45 000 ans environ (Paragraphe III.6.1. et V.1.). Au-delà de la limite de datation par le ^{14}C , l'utilisation du couple U/Th permet de dater de manière absolue les enregistrements jusqu'à 500 000 ans environ (Paragraphe III.6.2. et V.2.). Cette approche a été employée avec succès sur les coraux fossiles (Edwards *et al.*, 1987 ; Edwards, 1988) afin de reconstituer les variations du niveau marin jusqu'à 200 000 ans environ (Figure I.9., Bard *et al.*, 1990 ; Hamelin *et al.*, 1991 ; Chen *et al.*, 1991 ; Gallup *et al.*, 1994 ; Stirling *et al.*, 1995 et 1998 ; Bard *et al.*, 1996 ; Lambeck et Chappell, 2001 ; Muhs *et al.*, 2002 ; Thompson et Goldstein, 2005 et 2006). En effet, certaines espèces de coraux caractérisent des profondeurs d'eau inférieures à 5m, ce qui permet de reconstituer les variations du niveau marin quand ces espèces sont retrouvées dans les archives. Les coraux présentent en outre un squelette en aragonite, minéral adapté à la datation par U/Th (Paragraphe III.6.2.), ce qui permet d'établir précisément la chronologie des variations du niveau marin.

La comparaison entre la datation absolue des variations du niveau marin d'après les enregistrements des coraux fossiles et la chronologie apportée par l'orbital tuning permet de tester les modèles de réponse des calottes de glace aux changements d'insolation à 65°N, qui

sont à la base de l'orbital tuning. Les différents travaux menés sur les coraux donnent des résultats controversés ; Bard *et al.* (1990) ont mis en évidence une avance de 3000 ans de la remontée du niveau marin à la Barbade par rapport à la chronologie SPECMAP lors de la Terminaison I, alors que Gallup *et al.* (1994) ont montré sur d'autres séquences de la Barbade que la datation absolue des variations du niveau marin était en accord avec la chronologie SPECMAP.

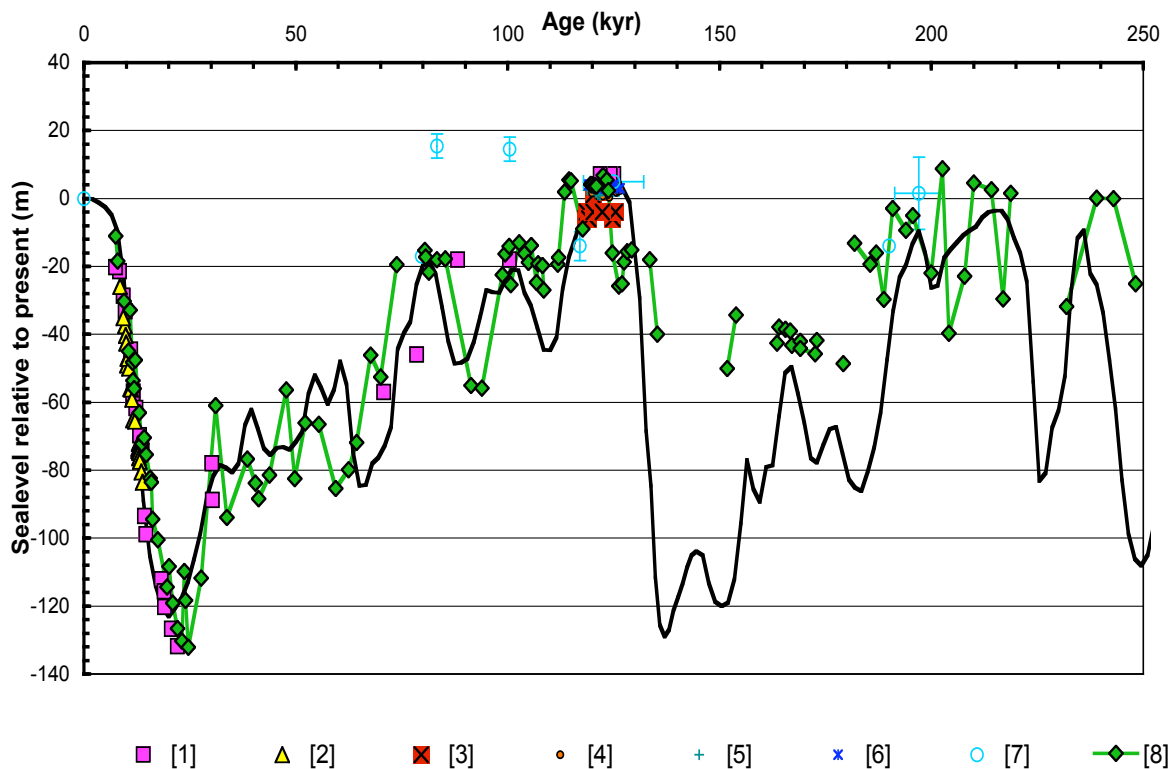


Figure I.9. : Variations du niveau marin au cours des derniers 250 000 ans d'après un enregistrement de $\delta^{18}\text{O}$ de foraminifères benthiques (courbe noire, Waelbroeck *et al.*, 2002) et les coraux datés par U/Th (symboles). [1] : Bard *et al.* (1990) et Hamelin *et al.* (1991) ; [2] : Bard *et al.* (1996) ; [3] : Muhs *et al.* (2002) ; [4] : Stirling *et al.* (1995 et 1998) ; [5] : Chen *et al.* (1991) ; Lambeck et Chappell (2001) ; [7] : Gallup *et al.* (1994) ; [8] ; Thompson et Goldstein (2005 et 2006).

Figure I.9.: Sea-level variations through the last 250 000 years from a benthic foraminifera $\delta^{18}\text{O}$ record (black curve, Waelbroeck *et al.*, 2002) and U/Th dated corals (symbols). [1]: Bard *et al.* (1990); [2]: Bard *et al.* (1996); [3]: Muhs *et al.* (2002); [4]: Stirling *et al.* (1995 and 1998); [5]: Chen *et al.* (1991); Lambeck and Chappell (2001); [7]: Gallup *et al.* (1994); Thompson and Goldstein (2005 and 2006).

Les coraux permettent de documenter essentiellement les stades interglaciaires car seules les archives associées aux hauts niveaux marins sont accessibles. De plus, le squelette aragonitique des coraux fossiles est sensible à la diagenèse lors de l'émergence, qui perturbe les

âges U/Th originaux (Bard *et al.*, 1991 ; Hamelin *et al.*, 1991 ; Henderson *et al.*, 1993). En effet, pour que la méthode de datation U/Th soit valide, les couples radioactifs doivent avoir évolué en système clos, condition qui n'est plus vérifiée lorsque le système subit une diagenèse (paragraphe III.6.2.1.). Ainsi, il est difficile de dater les variations du niveau marin au-delà de 200 000 ans à partir des coraux fossiles (MIS 5 : Stirling *et al.*, 1998 ; MIS 7 : Gallup *et al.*, 1994). Des modèles de correction des âges U/Th de coraux montrant des évidences d'altération ont été proposés (Villemant et Feuillet, 2003 ; Thompson et Goldstein, 2005) ; les travaux récents de Thompson et Goldstein (2006) sur la correction des âges U/Th de coraux ayant subi une diagenèse ont montré que la chronologie SPECMAP était en accord avec ces âges recalculés sur les derniers 240 000 ans. Cependant, les âges obtenus dépendent du modèle de correction employé.

Les sédiments marins offrent l'avantage par rapport aux coraux de fournir des enregistrements continus sur des périodes de temps plus longues et de ne pas avoir été émergés. En revanche, la datation par U/Th des sédiments marins ne peut s'appliquer qu'à un type restreint d'échantillons, très riches en aragonite. De plus, le traitement des sédiments marins et des données obtenues est complexe (paragraphe III.6.2. et V.2.). Néanmoins, une étude faite sur des sédiments prélevés dans les Bahamas (Henderson et Slowey, 2000 ; Henderson *et al.*, 2001) a obtenu des datations absolues sur la Terminaison II et a conclu à un décalage entre la chronologie absolue et les variations du volume des glaces (Figure I.10.). Les auteurs place le début de la Terminaison II à 135 000 ans d'après les âges U-Th alors que le maximum d'insolation à 65°N en été est atteint à 127 000 ans (les auteurs considérant que le changement du volume des glaces se produit au maximum d'insolation à 65°N en été). Cette étude remet en question la validité de la chronologie par orbital tuning, mais également la théorie de Milankovitch, car le réchauffement serait initié aux basses latitudes avant que l'insolation à 65°N ne commence à augmenter.

Cependant, il existe une différence de taille granulométrique entre la fraction qui a été datée par U-Th ($< 63 \mu\text{m}$) et la taille des foraminifères ($> 150 \mu\text{m}$) sur lesquels a été mesuré le $\delta^{18}\text{O}$ utilisé pour déterminer la Termination II. Or, des travaux ont montré que des enregistrements paléoclimatiques établis sur des fractions de tailles différentes pouvaient ne pas être en phase (Paull, *et al.*, 1991 ; Wheatcroft, 1992 ; Thomson *et al.*, 1995 ; Bard, 2001 ; Mollenhauer *et al.*, 2003 et 2005 ; voir paragraphe V.1.).

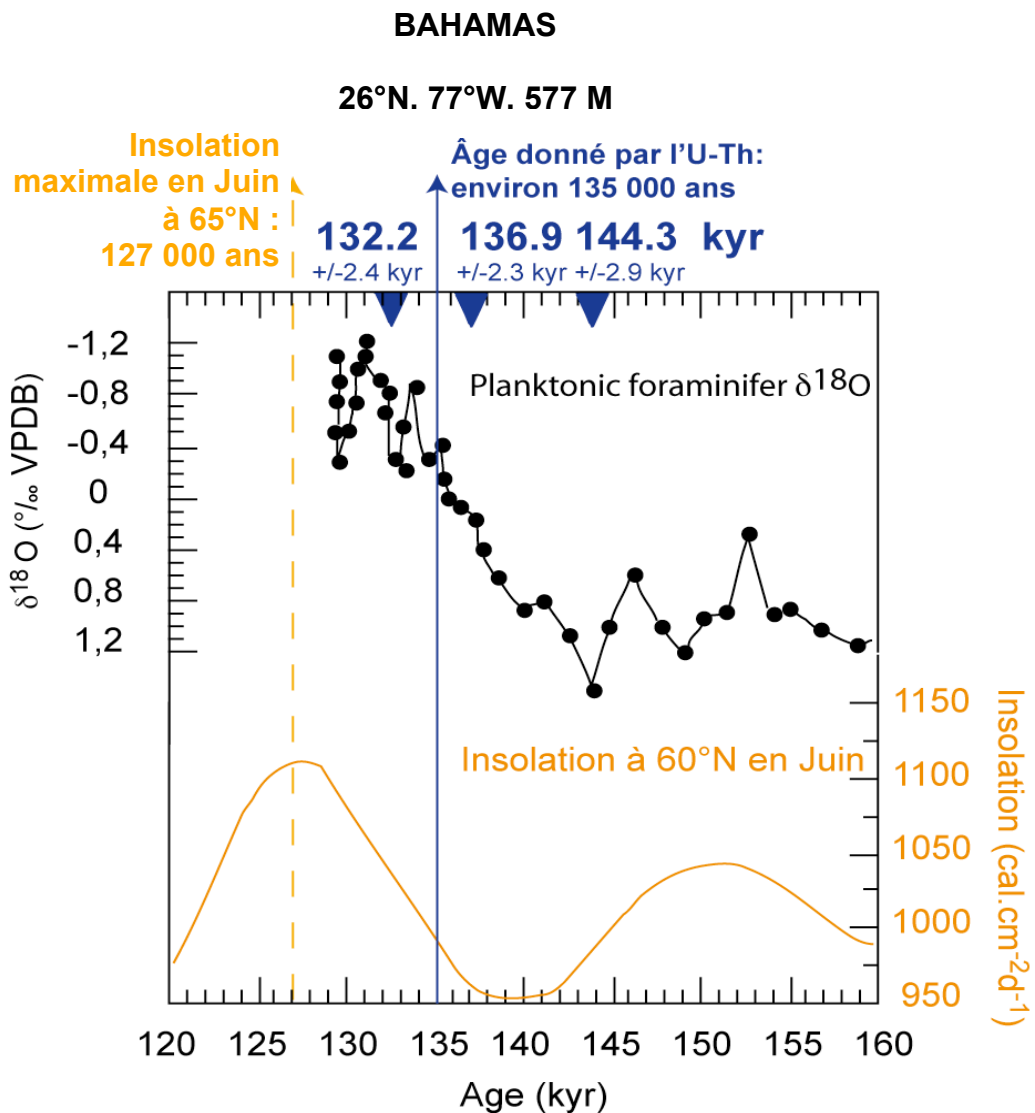


Figure I.10. : Datation absolue par méthode U-Th de la Termination II identifiée par l'enregistrement de $\delta^{18}\text{O}$ mesuré sur foraminifère planctonique (courbe noire) sur une carotte des Bahamas (JPC52 26°N, 77°W, 577 m, Henderson et Slowey, 2000). Les dates U-Th (en bleu) placent la Termination II à 135 000 ans, soit 8 000 ans avant le maximum d'insolation à 65°N en Juin (environ 127 000 ans, courbe orange). Voir texte pour les détails.

Figure I.10.: Absolute chronology by U-Th dating of Termination II compared with the $\delta^{18}\text{O}$ measured on planktonic foraminifera (black curve) on a core from the Bahamas (JPC52 26°N, 77°W, 577 m, Henderson and Slowey, 2000). U-Th data place Termination II at around 135 000 years, 8 000 years before the insolation maximum at 60°N in June (around 127 000 years, orange curve). See text for details.

De plus, cette étude reste controversée car elle prend en considération comme enregistrement de la Terminaison II le $\delta^{18}\text{O}$ de foraminifères planctoniques, qui est influencé par d'autres processus que la variation du volume des glaces (voir paragraphe III.4.). D'autres travaux sur la datation de la Terminaison II semblent montrer un décalage entre les âges absolus et la chronologie des variations du volume des glaces (enregistrement continental : Winograd *et al.*, 1988 et 1992 ; Ludwig *et al.*, 1992 et 1993 ; coraux : Gallup *et al.*, 2002 ; terrasses émergées : Hillaire-Marcel *et al.*, 1996 ; Andrews *et al.*, 2007 ; voir synthèse récente par Waelbroeck *et al.*, 2008). Les datations absolues sur d'autres périodes comme le stade interglaciaire 5 (Slowey *et al.*, 1996), la Terminaison III et le stade interglaciaire 7 (sédiments marins : Slowey *et al.*, 1996 ; Robinson *et al.*, 2002 ; Henderson *et al.*, 2006 ; enregistrement continental : Bard *et al.*, 2002) sont au contraire en accord avec la chronologie des paramètres astronomiques. La datation absolue des changements climatiques met donc en évidence que la dynamique climatique repose sur d'autres mécanismes que les seuls cycles astronomiques. En particulier, la théorie astronomique ne peut pas expliquer certains processus comme (voir synthèse récente par Raymo et Huybers, 2008) : i) le synchronisme des changements climatiques entre les deux hémisphères, qui devraient être en anti-phase (Figures I.7.d, voir par exemple Schulz et Zeebe, 2006), ii) la rapidité des transitions entre les stades glaciaires et interglaciaires, et les modalités de propagation des changements climatiques (voir par exemple Imbrie *et al.*, 1993) et iii) la forme et la périodicité de ces cycles, qui a varié au cours du temps (Figure I.8.a et b) (voir par exemple Ruddiman, 2003 et 2006 ; Clark *et al.*, 2006 ; de Garidel-Thoron, 2007).

D'autres mécanismes complémentaires de la théorie astronomique des climats doivent être considérés pour expliquer la variabilité climatique à l'échelle des cycles glaciaires et interglaciaires.

I.2.3. Mécanismes internes du système climatique

L'impact des cycles d'insolation sur les climats de la Terre est amplifié ou diminué par des rétroactions respectivement positives ou négatives internes du système climatique.

La teneur en gaz à effet de serre de l'atmosphère exerce un contrôle majeur sur les températures à la surface de la Terre. De plus, les gaz s'homogénéisent très rapidement dans l'atmosphère, et peuvent expliquer le synchronisme entre hémisphères et la propagation des changements climatiques (Ruddiman, 2006). Pendant les Terminaisons, le CO₂ et le CH₄ exercent des rétroactions positives sur le changement climatique en renforçant l'effet de serre et en accentuant l'impact de l'augmentation d'insolation sur les calottes glaciaires (Imbrie *et al.*, 1993 ; Shackleton, 2000 ; Ruddiman, 2003).

L'océan est également une composante majeure du système climatique (Broecker et Denton, 1990). La THC assure en effet une grande partie des transferts d'énergie excédentaire depuis les basses latitudes vers les pôles (Figure I.3.), et les changements de circulation des masses d'eau ont des conséquences sur la redistribution de chaleur. Plus particulièrement, les changements de formation des masses d'eau profondes dépendent de la densité des eaux de surface, qui est fonction de la température et de la salinité (paragraphe I.1.2.). Ainsi, la reconstitution de ces paramètres dans le passé permet de comprendre les relations entre les changements des conditions de surface, la formation et la circulation d'eaux profondes et les impacts de ces processus sur les variations climatiques.

Plusieurs scénarios sont envisagés pour décrire les interactions entre forçages externes et mécanismes internes (voir synthèse par Mix, 2006). Lors des Terminaisons, le forçage radiatif couplé à l'augmentation du CO₂ atmosphérique peuvent induire un réchauffement des températures de surface de la mer au niveau des basses latitudes ; la circulation de ces eaux de surface vers les hautes latitudes transfère la chaleur et entraîne la fonte des calottes de l'hémisphère Nord. Le rôle des températures de surface de la mer mis en évidence par ce

scénario est démontré par des enregistrements au niveau de la zone tropicale, où l'augmentation des températures de surface précède les variations du volume des glaces (Lea *et al.*, 2002, voir Figure 2.b du paragraphe « Problématique » ; Visser *et al.*, 2003), ainsi que par les modèles climatiques (Yin et Battisti, 2001 ; Rodgers *et al.*, 2003 et 2004). Dans un autre scénario, c'est le forçage radiatif qui initie la fonte des calottes de l'hémisphère Nord, induisant un réajustement de la circulation océanique globale qui conduit au réchauffement des températures de surface de l'océan au niveau des basses latitudes (Clark *et al.*, 2004).

Comprendre les mécanismes de la variabilité naturelle du système climatique nécessite donc d'établir les relations de phase entre les différents forçages et les rétroactions internes, et de travailler sur les interactions entre l'océan, l'atmosphère, la cryosphère et la biosphère.

II. PRÉSENTATION DE LA MER DES CARAÏBES

II. PRÉSENTATION DE LA MER DES CARAÏBES

La carotte MD03-2628 (longueur : 26,56 m) a été prélevée à 846 m de profondeur d'eau dans le Bassin de Walton (17°21,62N, 77°42,45W), au Nord de la Mer des Caraïbes, entre la plateforme jamaïcaine méridionale au Nord et le Pedro Bank au Sud, durant la campagne IMAGES MD132 (2003) du Marion Dufresnes (Figure II.1.). Les paragraphes suivants décrivent les conditions environnementales actuelles dans la Mer des Caraïbes.

II.1. Climat

La mer des Caraïbes est une mer de l'Océan Atlantique comprise entre 0 et 20°N et 60 et 90°W, découpée par des seuils en plusieurs bassins de profondeurs variables (Figure II.1.a).

Le climat est de type tropical humide, avec des températures de l'air annuelles près du site de la carotte MD03-2628 comprises entre 26 et 29°C respectivement en hiver et en été (NOAA data center, station 78388, 18,47°N et 77,99°W), sans époque de refroidissement marqué (Figure II.2.a).

Les alizés (« Caribbean Low-Level Jets, CLLJ ») ont une force maximale en été et en hiver, quand le gradient de température entre la zone caraïbe et l'océan Atlantique tropical Nord est prononcé, et diminuent au printemps et en automne (Wang et Lee, 2007) (Figure II.1.a).

La saison estivale des pluies s'étend de Mai à Novembre et peut être divisée en deux périodes (Figure II.2.b, estimation à 17,5°N et 77,5°W d'après la base de données DASILVA (1994) ; Taylor *et al.*, 2002). Le premier intervalle s'étend de Mai à Juillet avec des précipitations comprises entre 40 et 100 mm/mois. La seconde époque d'Août à Octobre coïncide avec la saison des ouragans et les précipitations atteignent 130 mm/mois sous influence de la migration vers le Nord de l'ITCZ (paragraphe I.1.1.).

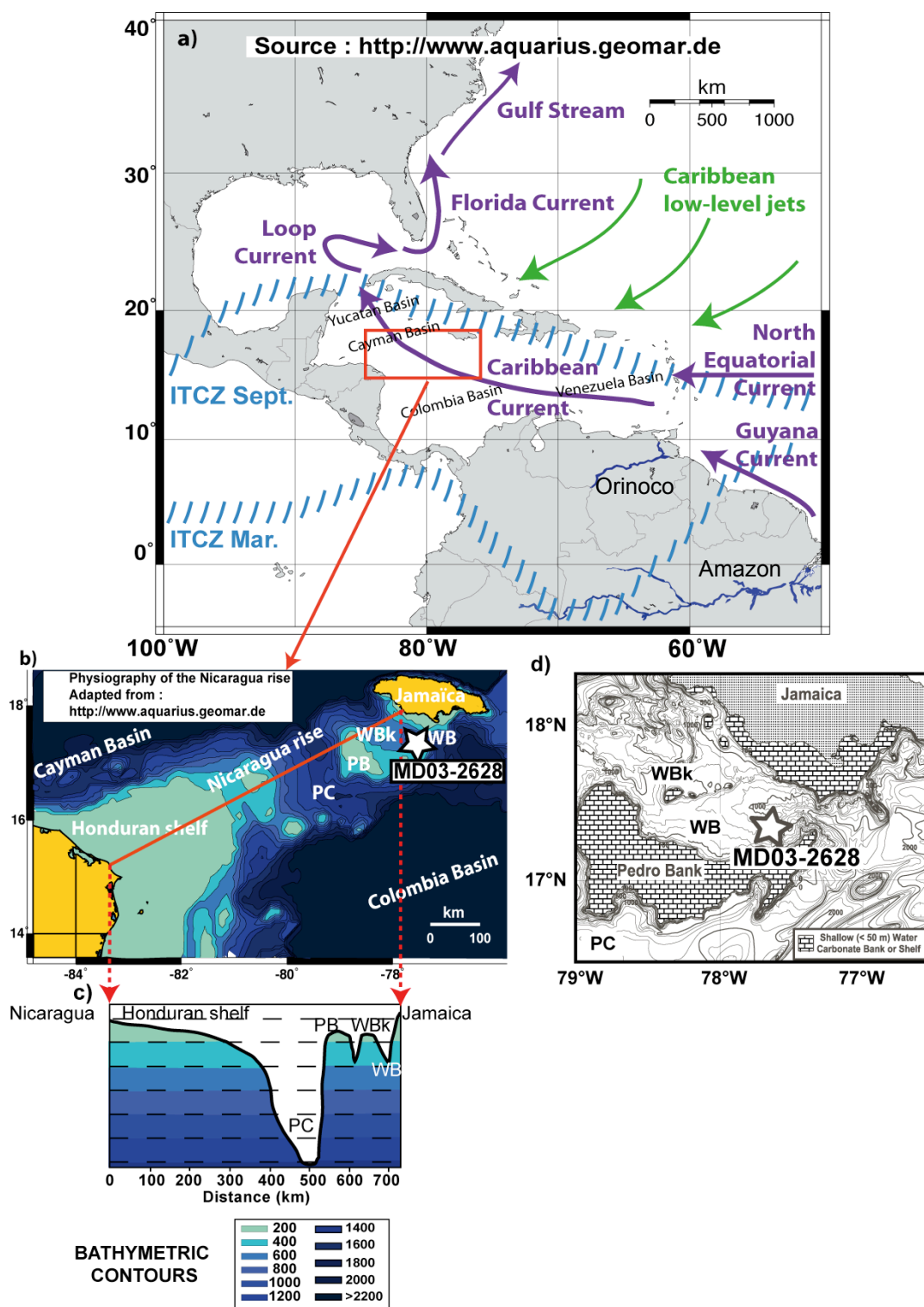


Figure II.1. : Présentation de la zone d'étude. a) Climatologie et courantologie actuelles de la Mer des Caraïbes ; flèches violettes : courants de surface, flèches vertes : Vents d'Est, zones bleues hachurées : positions saisonnières de la Zone de Convergence Inter-Tropicale (ZCIT). b) Zoom sur la ride du Nicaragua et localisation de la carotte MD03-2628 (étoile) ; PC : Pedro Channel, PB : Pedro Bank, WBk : Walton Bank et WB : Walton Basin. c) Coupe bathymétrique de la ride du Nicaragua. d) Carte bathymétrique détaillée du Bassin de Walton (adapté d'après Reijmer et Andresen, 2005)..

Figure II.1.: Modern settings of the studied zone. a) Climatic and oceanic contexts of the Caribbean Sea: purple arrows: surface currents, green arrows: easterly winds, blue hatched zones: seasonal positions of the Inter-Tropical Convergence Zone (ITCZ). b) Zoom on the Nicaragua Rise and location of core MD03-2628 (star); PC: Pedro Channel, PB: Pedro Bank, WBk: Walton Bank et WB: Walton Basin. c) Bathymetric transect of the Nicaragua rise. d) Detailed bathymetric map of the Walton Basin (from Reijmer and Andresen, 2005).

Les taux d'évaporation (Figure II.2.c, estimation à 17,5°N et 77,5°W d'après la base de données DASILVA, 1994) montrent des variations saisonnières, avec des valeurs maximales atteintes en hiver et en été (183 mm/mois en Décembre et 144 mm/mois en Juillet) et minimales au printemps et à l'automne (120 mm/mois en Mai et 130 mm/mois en Septembre). Ces changements saisonniers correspondent aux variations de la puissance des CLLJ au niveau de la zone d'étude (voir précédemment).

Les salinités de surface (« sea-surface salinity, SSS ») mensuelles sont comprises entre 35,6 et 36,1 p.s.u. ; les processus à l'origine de ces variations sont détaillées dans le paragraphe II.2.1.

Les variations des températures de surface mensuelles (« sea-surface temperatures, SST ») sont limitées avec des valeurs comprises entre 26,5°C en hiver et 29°C en été.

II.2. Circulation océanique

II.2.1. Conditions de surface

Au niveau du site de la carotte MD03-2628, les eaux de surface (0 à 50 m de profondeur d'eau) ont une salinité comprise entre 35,6 et 36,1 p.s.u. (Figures II.2.d et II.3.e à h). Les eaux de surface sont issues du courant des Caraïbes circulant du Sud-Est vers le Nord-Ouest dans la mer des Caraïbes (Wüst, 1964 ; Tomczak et Godfrey, 2003), et sont constituées par un mélange de 80% d'eau du courant de Guyane (Atlantique Sud) et de 20% d'eau provenant du courant Nord Équatorial (Schmitz et Richardson, 1991). Les variations saisonnières de salinité sont induites par les apports d'eau douce directement par les précipitations associées à la migration de l'ITCZ et indirectement par advection des eaux de rivière (35% et 65% de l'ensemble des apports d'eau douce respectivement pour chacun des deux processus, Froelich *et al.*, 1978). En effet, les changements des taux d'évaporation ne

montrent pas de lien direct avec les variations de la salinité des eaux de surface (Figure II.2.c et d).

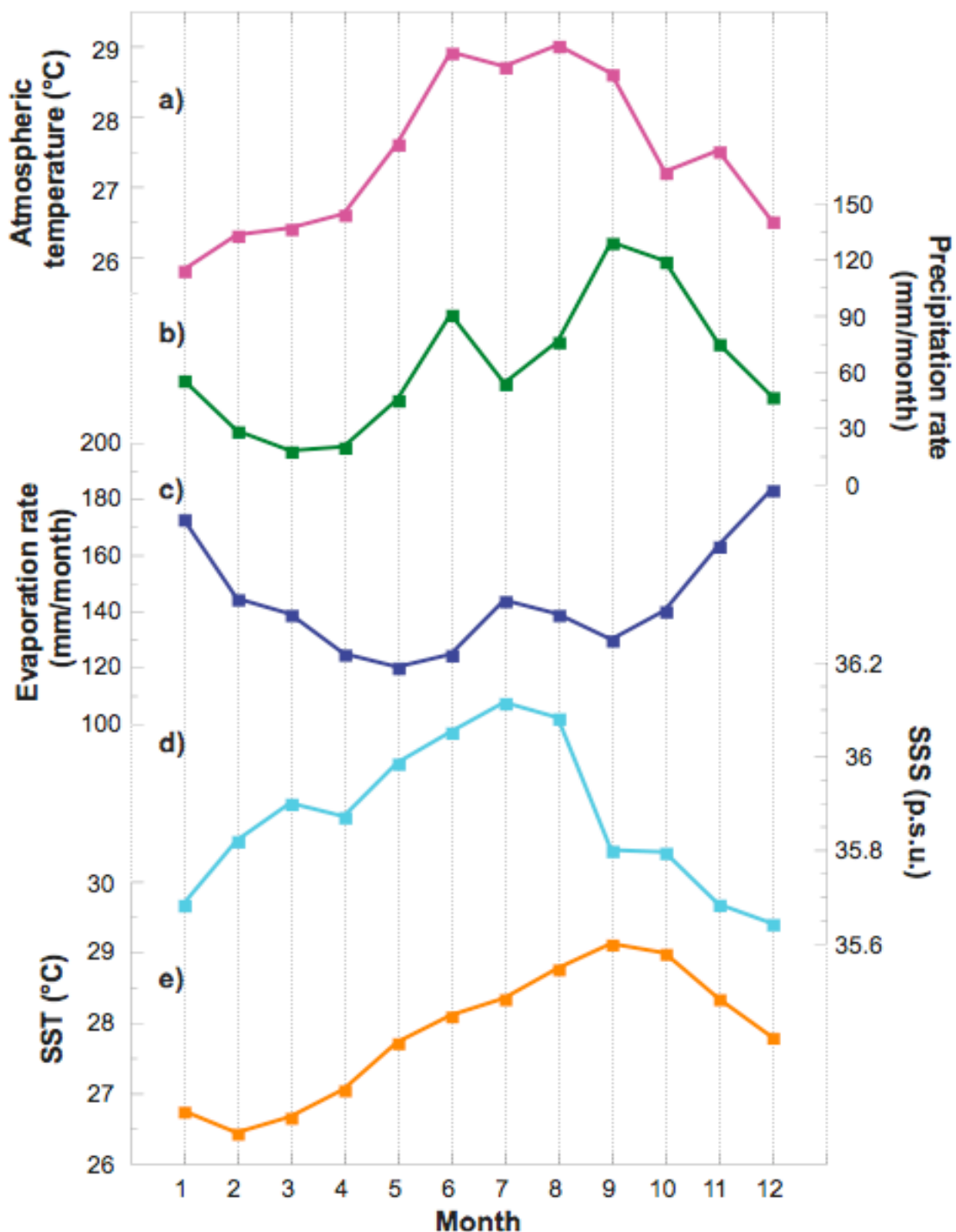


Figure II.2. : Climatologie et conditions de surface mensuelles près du site de la carotte MD03-2628. a) Températures atmosphériques à 18,47°N et 77,99°W (Station NOAA 78388) Taux de b) précipitations et c) d'évaporation à 17,5°N et 77,5°W (base de données DASILVA, 1994). d) Salinité (SSS) et e) température (SST) de surface de la mer à 17,5°N et 77,5°W (base de données LEVITUS, 1994).

Figure II.2.: Monthly climatic and sea-surface waters setting close to core MD03-228 location. a) Atmospheric temperature from NOAA climatic station 78388 (18.47°N, 77.99°W). b) Precipitation and c) evaporation rates from DASILVA (1994) dataset (17.5°N, 77.5°W). d) Sea-surface salinity (SSS) and e) temperature (SST) from LEVITUS (1994) dataset (17.5°N, 77.5°W).

Pendant le mois de Mars, l'ITCZ atteint sa position la plus méridionale et alimente le bassin versant de l'Amazone (Figure II.3.a). Les apports d'eau douce au niveau de la zone d'étude sont réduits et la salinité est de 35,9 p.s.u. (Figures II.2.d et II.3.a et e). En juin, l'ITCZ migre vers le Nord et se situe au niveau du bassin versant de la rivière Orinoco (Figure II.3.b). Il n'y a pas d'apports d'eaux douces au niveau de la zone d'étude, dont la salinité est d'environ 36,1 p.s.u. (Figures II.2.d et II.3.f). Le déplacement de l'ITCZ vers sa position la plus septentrionale en Septembre induit des apports d'eaux douces par les précipitations au niveau de la zone d'étude (Figures II.2.b et II.3.c). La salinité diminue jusqu'à 35,8 p.s.u. (Figure II.2.d et II.3.g). En décembre, l'ITCZ migre vers le Sud et n'influence plus la zone d'étude (Figure II.3.d). Les salinités de surface atteignent leurs valeurs minimales à environ 35,7 p.s.u. (Figures II.2.d et II.3.h).

Le transport par advection par les courants de surface des eaux de rivière est également un processus influençant les variations saisonnières de la salinité de surface. Le mois de Juin correspond à la période de maximum de débit de la rivière Amazone, dont les eaux migrent vers le Nord (Figure II.3.f, Morrisson et Nowlin, 1982 ; Müller-Karger *et al.*, 1988 et 1994 ; Hernandez-Guerra et Joyce, 2000 ; Hellweger et Gordon, 2002 ; Chérubin et Richardson, 2007). La carte des salinités de surface permet également d'observer le trajet des eaux de la rivière Amazone, qui participent à la formation du Contre-Courant Nord Équatorial de direction Ouest-Est dans l'Atlantique (Figure II.3.g). Les eaux de l'Amazone ne participent donc pas directement aux variations de la salinité de surface au niveau de la zone d'étude. Le maximum de débit de la rivière Orinoco est atteint au mois d'Août, dont les eaux sont transportées vers le Nord-Ouest en Mer des Caraïbes (Figure II.3.g, Chérubin et Richardson, 2007). En Décembre, les faibles salinités de surface observées au niveau de la zone d'étude (environ 35,7 p.s.u., Figures II.2.d et II.3.h) sont dues à l'influence de l'advection des eaux de la rivière Orinoco (Chérubin et Richardson, 2007).

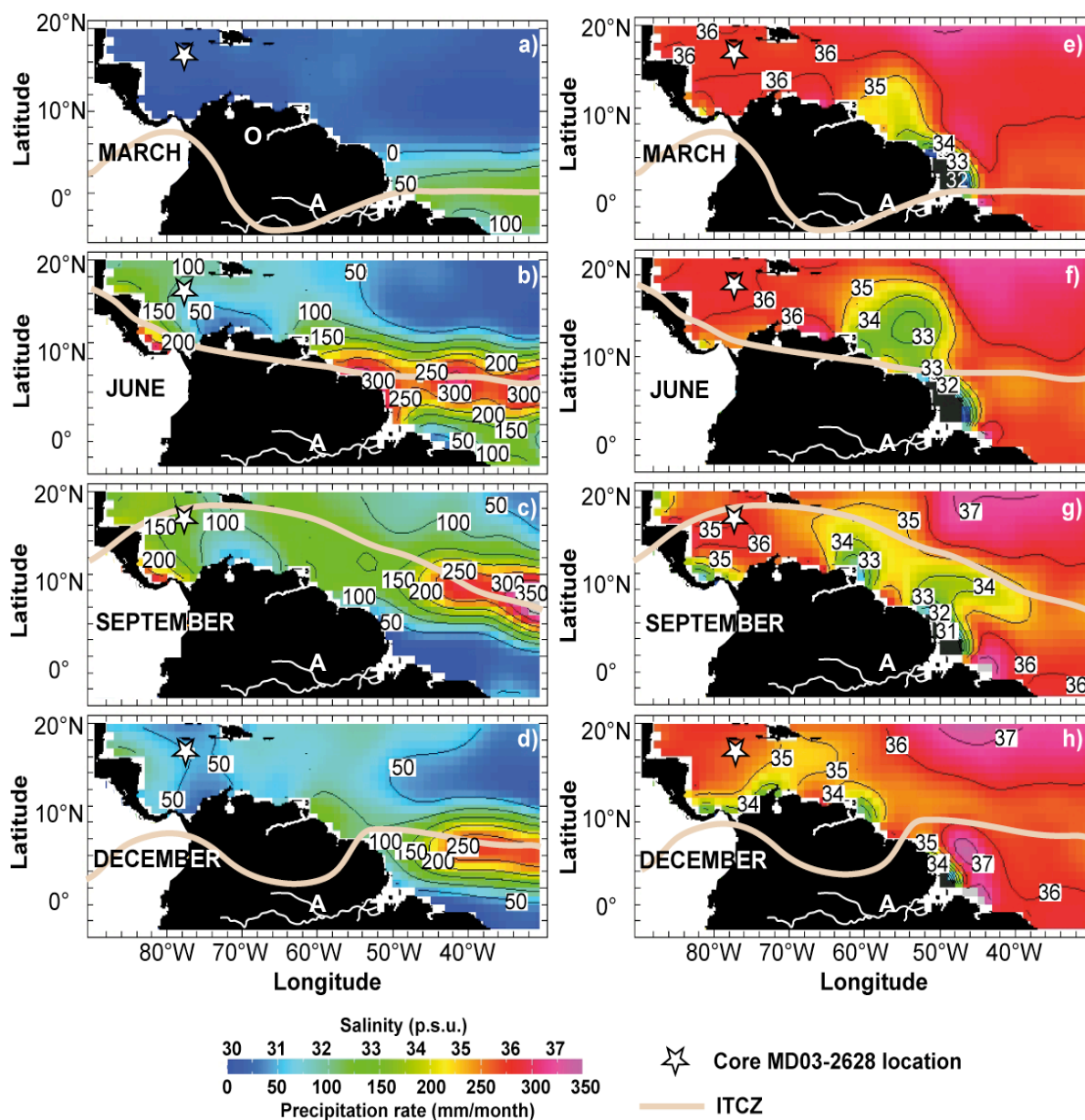


Figure II.3. : Cartes de la répartition des précipitations (a-d) et des salinités de surface (e-h) pendant les mois de Mars (a et e), Juin (b et f), Septembre (c et g) et Décembre (d et h). La position de la carotte MD03-2628 est indiquée par l'étoile et celle de l'ITCZ par la ligne épaisse beige. Les rivières Orinoco et Amazone sont respectivement désignées par les lettres O et A. L'ITCZ atteint sa position la plus méridionale en Mars (a et e) et la plus septentrionale en Septembre (c et g). En juin, les précipitations amenées par l'ITCZ alimentent le bassin de l'Orinoco (b) dont la décharge est maximale en Août (voir g) Septembre). Le bassin de l'Amazone est rechargé en Mars (a) et le débit maximal du fleuve est atteint en Juin (f). Les eaux de l'Orinoco pénètrent au niveau de la zone d'étude à partir de Décembre (h) tandis que les eaux de l'Amazone vont alimenter le Contre-Courant Nord Équatorial d'orientation Ouest-Est (g). Cartes faites sur <http://ingrid.ldeo.columbia.edu/>.

Figure II.3.: Maps of the precipitation rates (a-d) and of the sea surface salinities SSS (e-h) during March (a and e), June (b and f), September (c and g) and December (d and h). Core MD03-2628 location is shown by a star and the ITCZ position by the thick beige line. The Orinoco and Amazon rivers are designed by the O and A letters, respectively. The ITCZ reaches its southernmost and northernmost positions in March (a and e) and in September (c and g), respectively. In June, the ITCZ migrates northward and locates over the Orinoco river (b) which leads to maximum discharge in August (see g) September). The freshwater supply to the Amazon river occurs in March (a) and the maximum flow is reached in June (f). Orinoco waters enter into the studied zone in December (h) whereas Amazon water does not significantly contribute to the studied site because it flows eastward into the North Equatorial Counter-Current (g). Maps constructed on <http://ingrid.ldeo.columbia.edu/>.

La migration saisonnière de l'ITCZ est donc le principal facteur qui contrôle les variations de la salinité de surface au niveau de la zone d'étude. Les minima de salinité atteints entre Septembre et Décembre sont liées à la position septentrionale de l'ITCZ pendant l'été boréal. En effet, Les apports directs par les précipitations se produisent en Septembre (Figures II.2.b et II.3.c) et le bassin versant de l'Orinoco, dont les eaux sont transportées entre Septembre et Décembre au niveau de la zone d'étude, est alimenté en Juin par l'ITCZ (Figures II.2.d et II.3.b).

II.2.2. Circulation intermédiaire et profonde

Plusieurs masses d'eau de caractéristiques différentes structurent la circulation en Mer des Caraïbes (Figure II.4.a). Ces masses d'eau d'origines variées sont retrouvées dans le Bassin de Walton et elles se distinguent essentiellement par leurs salinités (Figure II.4.b). En effet, un profil de température proche du site de la carotte MD03-2628 (station LEVITUS (1994) à 17,5°N et 77,5°W) montre que la thermocline est peu marquée, avec une diminution graduelle des températures de surface entre 27 et 28,5°C jusqu'à 6°C à 1000 m de profondeur d'eau (Figure II.4.c).

Les eaux de subsurface sont identifiées entre 50 et 300 m de profondeur d'eau par un maximum de salinité de 36,7 p.s.u. (Figure II.4.a et b). Ces eaux proviennent la Mer des Sargasses (Morrison et Nowlin, 1982) et circulent du Nord vers le Sud après avoir plongé sous les eaux de surface précédemment décrites du fait de leur densité supérieure. Aux profondeurs d'eau intermédiaires (300 m à 1000 m, Figure II.4.a et b), les AAIW (voir paragraphe I.1.2.) sont retrouvées, avec une salinité de 35 p.s.u. (Wüst, 1964 ; Fratantoni *et al.*, 1997 ; Tomczak et Godfrey, 2003). Les AAIW pénètrent essentiellement depuis l'Est de la Mer des Caraïbes (Tomczak et Godfrey, 2003).

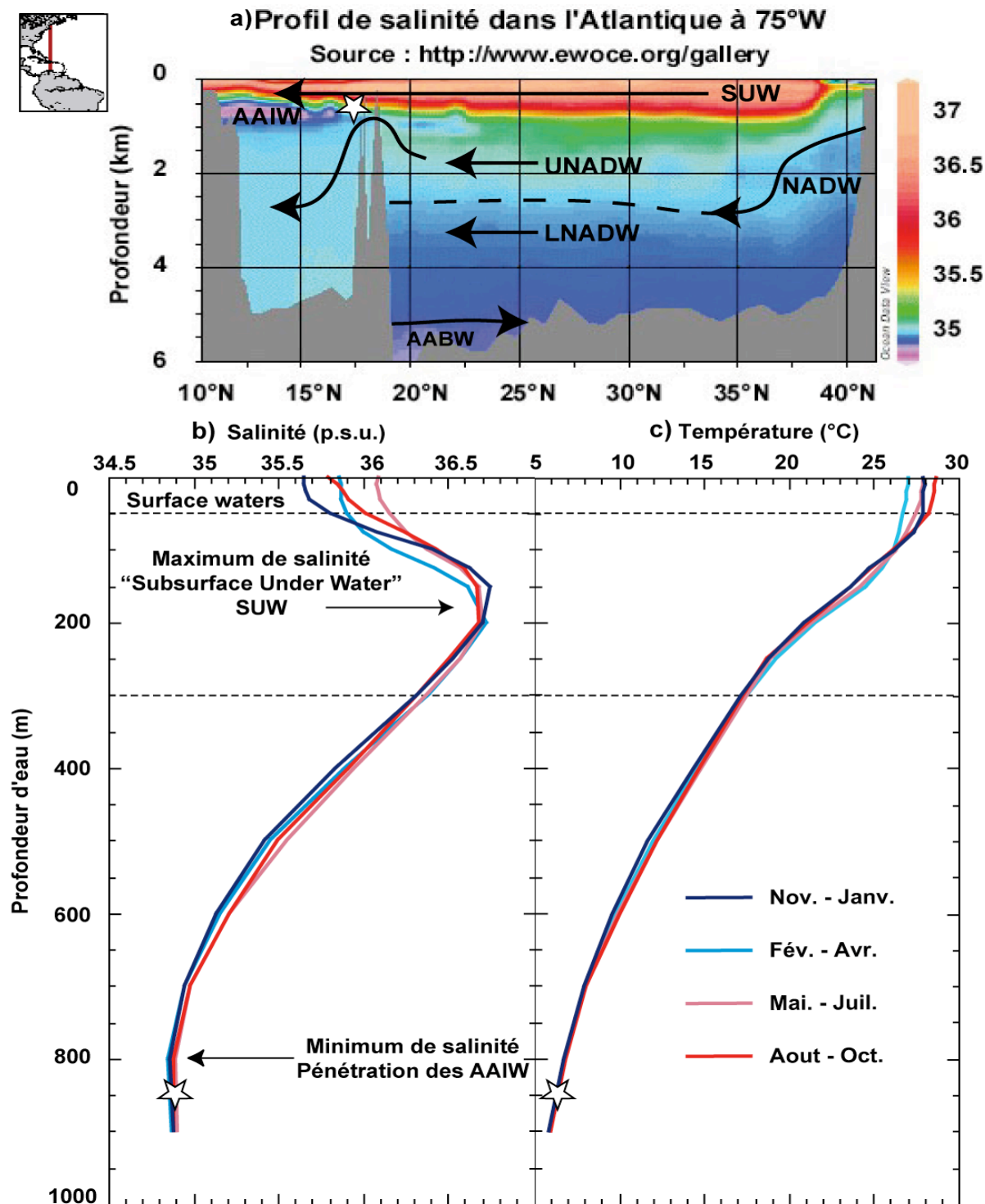


Figure II.4. : Circulations intermédiaire et profonde en Mer des Caraïbes et dans le Bassin de Walton d'après les profils de salinité. a) Coupe dans l'Atlantique à 75°W permettant d'identifier les masses d'eau pénétrant dans les Caraïbes (entre 10 et 17°N). Les différentes masses d'eau sont les AAIW et AABW circulant depuis le Sud, et les NADW et les SUW (« Subsurface Under-Water ») depuis le Nord. Profils de b) salinité et c) de température saisonniers à 17,5°N et 77,5°W (LEVITUS, 1994) près du site de la carotte MD03-2628. Les masses d'eau décrites en a) se retrouvent dans le Bassin de Walton (voir b)). Le site de la carotte MD03-2628 est identifié par une étoile.

Figure II.4.: Intermediate and deep water circulations in the Caribbean Sea and in the Walton Basin from salinity transects. a) Atlantic salinity transect at 75°W to identify the water masses entering in the Caribbean Sea (between 10 and 17°N). The AAIW and AABW flowing northward and the NADW and the SUW (« Subsurface Under-Water ») southward. Seasonal b) salinity and c) temperature profiles at 17.5°N and 77.5°W (LEVITUS, 1994) close to core MD03-2628 location. The water masses described in a) are present in the Walton Basin (see b)). Core MD03-2628 site is shown by a star.

Ces eaux circulent depuis l’océan Atlantique Sud (Talley, 1996) et se mélangent au cours de leur parcours dans la Mer des Caraïbes avec les eaux profondes du Bassin de Colombie qui remontent par upwelling (Droxler *et al.*, 1991). Au-delà de 1000 m de profondeur d’eau, l’ensemble de la Mer des Caraïbes est baigné par les UNADW (Figure II.4.a, Wüst, 1964 ; Fratantoni *et al.*, 1997 ; Tomczak et Godfrey, 2003).

II.3. Sédimentation

Les sédiments actuels dans le Bassin de Walton sont une boue carbonatée appelée « sédiments de périplateforme ». Ce matériel est caractérisé par l’abondance d’une fraction fine ($< 63 \mu\text{m}$) très riche en Carbonate de Calcium CaCO_3 composée de minéraux rhomboédriques de calcite (pourcentage molaire en Magnésium : % mol $\text{MgCO}_3 < 4\%$) et de calcite magnésienne Mg-calcite (% mol $\text{MgCO}_3 > 4\%$) et d’aragonite orthorhombique (Schlager et James, 1978). Leurs teneurs actuelles respectives sont de 15%, 15% et 70% (Figure II.5.), avec une faible contribution de matériel non-carbonaté (Glaser et Droxler, 1991 et 1993). La calcite fine est d’origine pélagique, produite par les coccolithophoridés, tandis que l’aragonite et la Mg-calcite fine sont néritiques, produites sur les plateformes de Jamaïque et du Pedro Bank (Figure II.1.b et d et II.5.) (Glaser et Droxler, 1993).

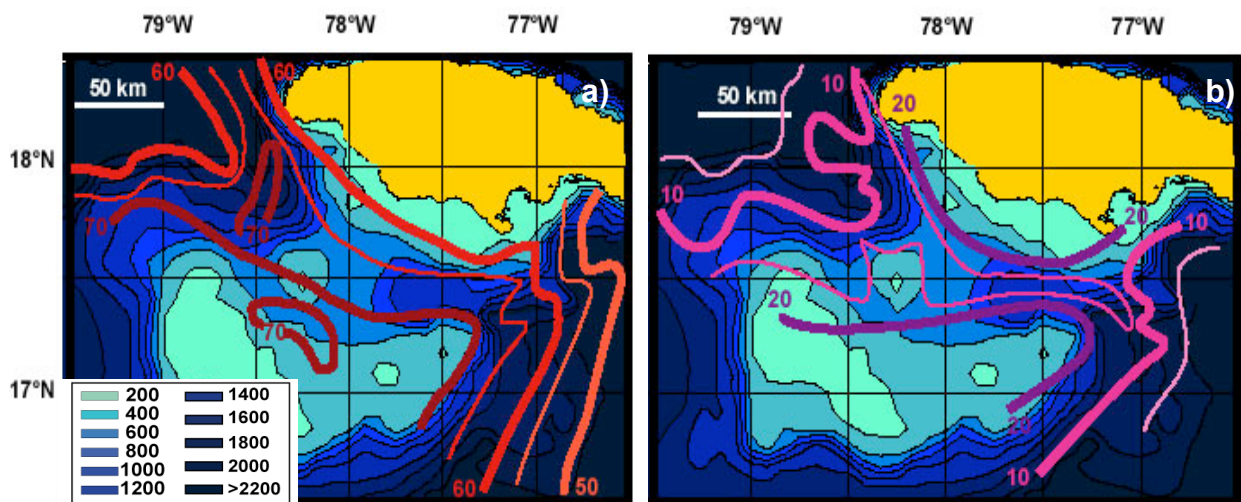


Figure II.5. : Pourcentage et répartition de a) l’aragonite et b) la Mg-calcite fines dans les sédiments de surface du Bassin de Walton (Carte bathymétrique simplifiée). Adapté d’après Glaser et Droxler. (1991 et 1993).

Figure II.5.: Proportion and repartition of fine a) aragonite and b) Mg-calcite in the present Walton Basin (Simplified bathymetric map). Adapted from Glaser et Droxler. (1991 et 1993).

La sédimentation de particules fines dans le Bassin de Walton est favorisée par sa physiographie semi-fermée (Figure II.1.b et c), ce qui protège les sédiments déposés de l'influence du courant des Caraïbes, dont la force est maximale à l'Ouest du Pedro Bank (Glaser et Droxler, 1991 et 1993 ; Glaser, 1992). De plus, les CLLJ (Figure II.1.a) qui produisent des upwellings côtiers et de la houle dispersant les particules fines dans l'Est et le Sud de la Mer des Caraïbes n'ont pas d'effet dans le Bassin de Walton (Glaser et Droxler, 1991 ; Glaser, 1992). La fraction grossière du sédiment ($> 150 \mu\text{m}$) est essentiellement composée de foraminifères planctoniques et de ptéropodes (Glaser et Droxler, 1993). Le Bassin de Walton est une zone oligotrophique, avec un pic de productivité primaire pélagique se produisant entre Février et Avril. Les sels nutritifs sont apportés par la circulation de surface pendant l'hiver boréal. Deux sources sont identifiées : i) les upwellings du Sud de la Mer des Caraïbes, générés par les CLLJ (e.g., Andrade et Barton, 2005) ; ii) les apports des rivières (Müller-Karger *et al.*, 1989 ; Hu *et al.*, 2004). Il n'y a pas de saisonnalité dans la productivité néritique (Glaser et Droxler, 1991 et 1993 ; Glaser, 1992).

La teneur élevée en CaCO_3 des sédiments de la Mer des Caraïbes s'explique aussi par l'état de saturation des eaux vis-à-vis des minéraux carbonatés. Le calcul de cet état de saturation noté $\Delta[\text{CO}_3^{2-}]$ est défini par la différence entre la concentration $[\text{CO}_3^{2-}]_{in\ situ}$ et $[\text{CO}_3^{2-}]_{saturation}$ (McCorkle *et al.*, 1995). L'ensemble des données nécessaires au calcul de l'état de saturation par rapport à la calcite et l'aragonite par le logiciel CO2SYS (Lewis et Wallace, 2000) a été obtenu sur une station WOCE (17°N, 66°W ; salinité, température, pression, concentrations en silicate et phosphate, alcalinité totale et CO_2 inorganique total). L'état de saturation pour la Mg-calcite avec des teneurs variées en % mol MgCO_3 a été estimé d'après l'équation de Brown et Elderfield (1996) (voir paragraphe IV.2.). Les profils calculés montrent que les eaux sont sursaturées par rapport à la calcite, l'aragonite et la Mg-calcite avec ≈ 5 % mol MgCO_3 jusqu'à 2500 m (Figure II.6.). La sous-saturation est presque atteinte

pour l'aragonite et est atteinte pour la Mg-calcite avec 13 % mol MgCO_3 aux profondeurs intermédiaires où circulent les AAIW. Ces estimations pour la Mg-calcite sont en accord avec l'étude de la composition minéralogique de sédiments actuels dans la Mer des Caraïbes montrant que la dissolution de la Mg-calcite commence dès 500 m (Droxler *et al.*, 1991), en relation avec la sous-saturation des AAIW, liée à la fois au mode de production et de circulation de cette masse d'eau dans l'océan Atlantique (Talley, 1996) mais également au mélange avec les eaux profondes du Bassin de Colombie (Droxler *et al.*, 1991).

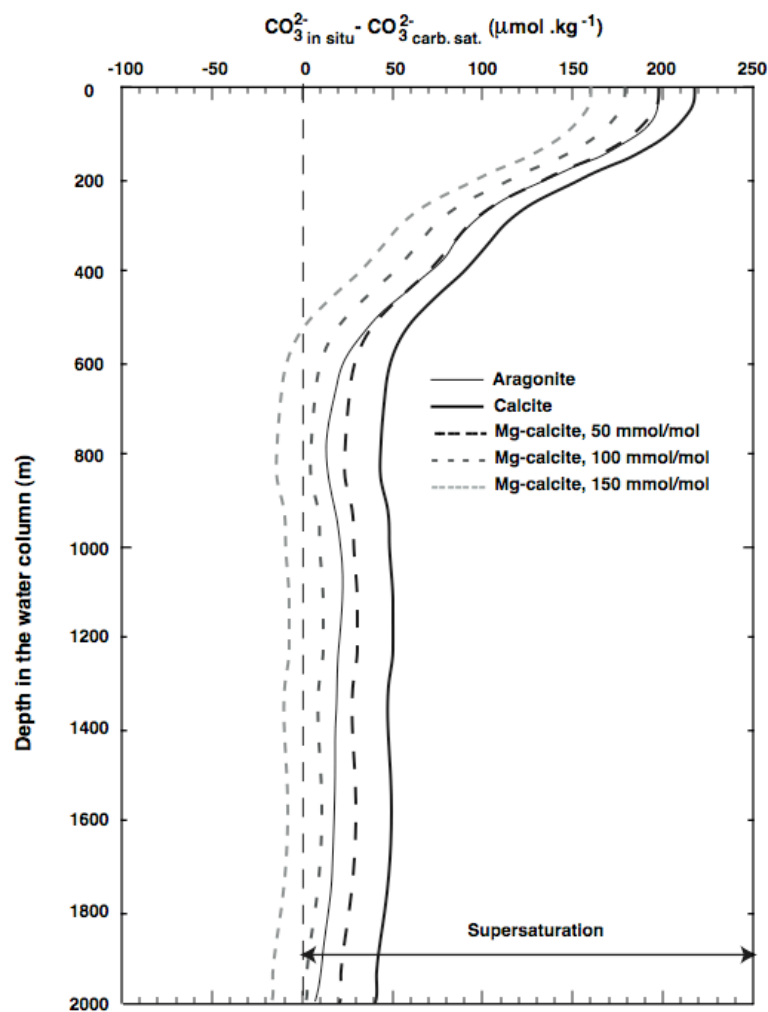


Figure II.6. : État de saturation de la colonne d'eau vis-à-vis des minéraux carbonatés dans le Nord de la Mer des Caraïbes calculé avec le logiciel CO2SYS (Lewis and Wallace, 2000) et les données de la station WOCE à 17°N et 66°W pour la calcite et l'aragonite. L'état de saturation pour différentes Mg-calcites est estimé d'après l'équation de Brown et Elderfield (1996). La sous-saturation est atteinte quand les valeurs sont négatives.

Figure II.6.: Modern water column carbonate saturation state in the Northern Caribbean Sea calculated with the CO2-SYS software (Lewis and Wallace, 2000) and data from a WOCE station at 17°N and 66°W for calcite and aragonite. The saturation state for different Mg-calcites is estimated following the equation of Brown and Elderfield (1996). Undersaturation is reached when values are negative.

III. MÉTHODOLOGIE

III. MÉTHODOLOGIE

J'ai étudié la fraction fine ($< 63 \mu\text{m}$) et la fraction grossière ($> 150 \mu\text{m}$) de la carotte MD03-2628 à partir de plusieurs techniques analytiques sur 134 échantillons recouvrant l'ensemble de la carotte (Table III.1.). Des intervalles correspondant à des périodes temporelles importantes ont été échantillonnés à plus haute résolution, ce qui représente 151 échantillons supplémentaires (Table III.1.).

Table III.1. : Échantillonnage de la carotte MD03-2628. Voir abréviations dans le texte.

Table III.1.: Core MD03-2628 sampling. See abreviations in the text.

Profondeur (cm)	Pas d'échantillonnage	Période associée	Nombre d'échantillons	Fraction fine	Foraminifères	Sédiment total
20-2659	2cm tous les 20cm	3 000-940 000 ans	134	DRX / $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ / MEB* / Mg/Ca* et Sr/Ca* / Granulo.*	$\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ (3 espèces) Mg/Ca*	CaCO ₃ / C _{org.} / Alk. / Paléomag.*
10-75 340-380 1020-1220	1cm tous les 5cm	Holocène Stade marin 5 Stade marin 11	62	^{14}C * / $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ / U/Th*	^{14}C * / $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ /	
80-140 382-440 1222-1280	1cm tous les 2cm	Terminaison I Terminaison II Terminaison V	89	$\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ / U/Th*	$\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$	

* Analyses sur quelques échantillons.

* Analysis made on some samples.

Les analyses des teneurs en CaCO₃ et en Carbone organique (C_{org.}), la mesure des propriétés magnétiques et la paléothermométrie d'après l'indice U^{K'}₃₇ des alcénones ont été faites sur sédiment total. Pour les analyses sur fractions séparées, les échantillons ont été tamisés sous l'eau dans les fractions $< 63 \mu\text{m}$, $63-150 \mu\text{m}$ et $> 150 \mu\text{m}$. Les paragraphes ci-dessous décrivent les analyses menées sur la fraction fine (diffraction aux rayons X (DRX), Microscopie Électronique à Balayage (MEB), granulométrie et éléments mineurs), les mesures des teneurs en CaCO₃ et C_{org.}, la paléothermométrie (rapports élémentaires dans les foraminifères planctoniques et l'indice U^{K'}₃₇ des alcénones), les isotopes stables sur la fraction fine et sur les foraminifères planctoniques, le paléomagnétisme et les datations absolues ^{14}C et U/Th. Un dernier paragraphe décrit la procédure de mise en âge de la carotte MD03-2628.

L'ensemble des analyses (sauf les mesures de ^{14}C) a été mené au CEREGE.

III.1. Étude de la fraction fine

III.1.1 Diffraction aux rayons X (DRX)

La méthode de diffraction aux rayons X (DRX) a été appliquée à la fraction fine du sédiment afin d'en déterminer la composition minéralogique. Les variations des proportions des minéraux dans le sédiment peuvent être reliées aux changements climatiques à l'échelle glaciaire-interglaciaire, mais également à plus long terme (paragraphe IV.). De plus, la caractérisation de la fraction fine est un préalable indispensable à sa datation absolue (voir paragraphes III.6. et V.).

La méthode de DRX s'appuie sur les propriétés cristallographiques intrinsèques des minéraux (Figure III.1.a). Dans un matériau cristallisé, les atomes se disposent suivant des plans cristallins et la distance séparant les différents plans d'organisation notée $d_{(hkl)}$ est spécifique à un seul minéral (Figure III.1.a). Le principe général de l'analyse par DRX est d'envoyer un rayon X (RX) sur un échantillon cristallisé avec un angle θ connu et de collecter les rayonnements diffractés par les plans cristallins. Connaissant pour chaque minéral la valeur des angles diffractés à l'aide de banques de données qui référencent tous les minéraux caractérisés (fichiers ASTM), on peut ainsi faire une identification de toutes les espèces cristallisées à l'intérieur de l'échantillon. Cette propriété fondamentale de l'analyse par DRX repose sur la loi de Bragg reliant $d_{(hkl)}$ à l'angle de diffraction :

$$2 * d_{(hkl)} * \sin(\theta) = n * \lambda \quad (\text{III.1.})$$

où n et λ sont les propriétés du rayonnement X incident, variables et connues selon l'instrument.

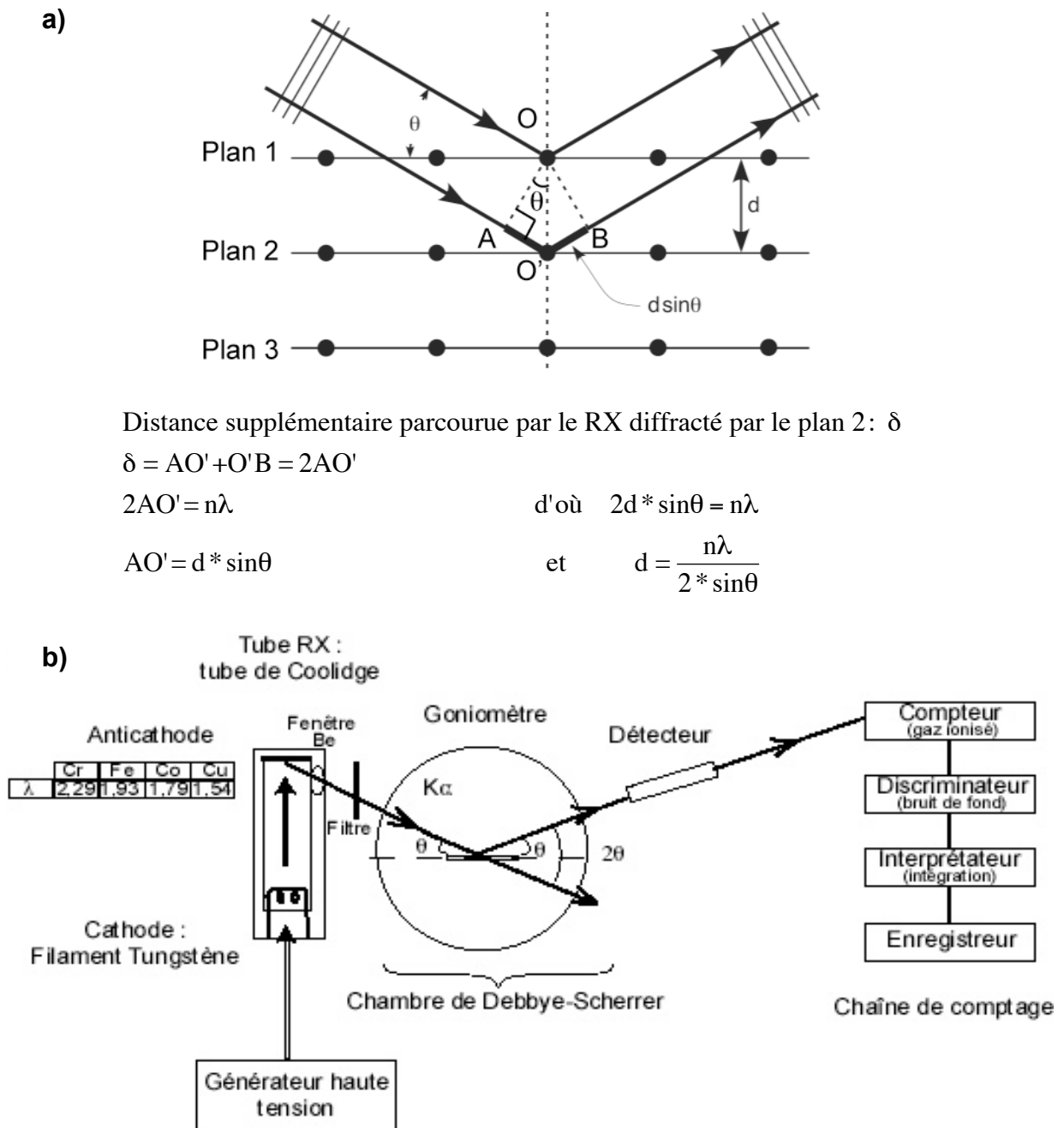


Figure III.1. : Principes de la mesure par Diffraction aux Rayons X (DRX). a) Loi de Bragg. b) Schéma d'un diffractomètre de type Bragg Brentano.

Figure III.1.: Principles of X-Ray Diffraction (XRD) measurements. a) Bragg's law. b) Sketch of a Bragg Brentano diffractometer.

Le diffractomètre utilisé au cours de ce travail est un instrument de type Bragg Brentano de marque Philips PW3710 à tube de Cobalt (Figure III.1.b). Le fonctionnement de ce type de diffractomètre repose sur l'émission d'un courant par un générateur de haute tension dans la cathode (filament de Tungstène) du tube de Coolidge pour provoquer le bombardement de l'anticathode (en Chrome, Fer, Cobalt ou Cuivre), qui émet le RX (Figure

III.1.b). Le RX sort du tube au travers d'une fenêtre de Béryllium et est filtré par une plaque métallique afin d'en conserver la raie la plus énergétique, appelée K_{α} , et d'éliminer les raies parasites pour que l'échantillon ne soit frappé que par un seul RX. La nature de l'anticathode et la qualité de filtration du RX conditionnent respectivement les valeurs de λ et de n dans l'équation III.1. (Figure III.1.). Le goniomètre est la partie de l'instrument qui contrôle et mesure la valeur de l'angle d'incidence θ . L'échantillon est placé dans la chambre de type Debbye-Sherrer où il reçoit le RX. Afin de balayer toutes les valeurs d'angle θ , soit le tube tourne autour de l'échantillon soit, comme dans le cas de la machine utilisée au CEREGE, c'est le goniomètre qui se déplace. Le rayonnement diffracté en fonction de θ est collecté par un détecteur, qui est placé à un angle $2*\theta$ par rapport à K_{α} (Figure III.1.b). Ensuite, une chaîne de comptage convertit le signal reçu par le détecteur en intensité, c'est-à-dire en nombre de coups reçus par valeur de θ . Le résultat est donné sous la forme d'un spectre où les espèces minérales en présence sont reconnues grâce à leurs pics maximums (Figure III.2.), correspondant à la $d_{(hkl)}$ principale de chaque minéral.

Dans son fonctionnement initial, la méthode de DRX permet ainsi l'identification des minéraux, mais ne donne pas de résultats quantitatifs précis. La calibration de l'instrument par la mesure de standards dont la composition minéralogique est connue est donc nécessaire pour déterminer la proportion des phases cristallines présentes. Ce travail est présenté dans le paragraphe IV.1.

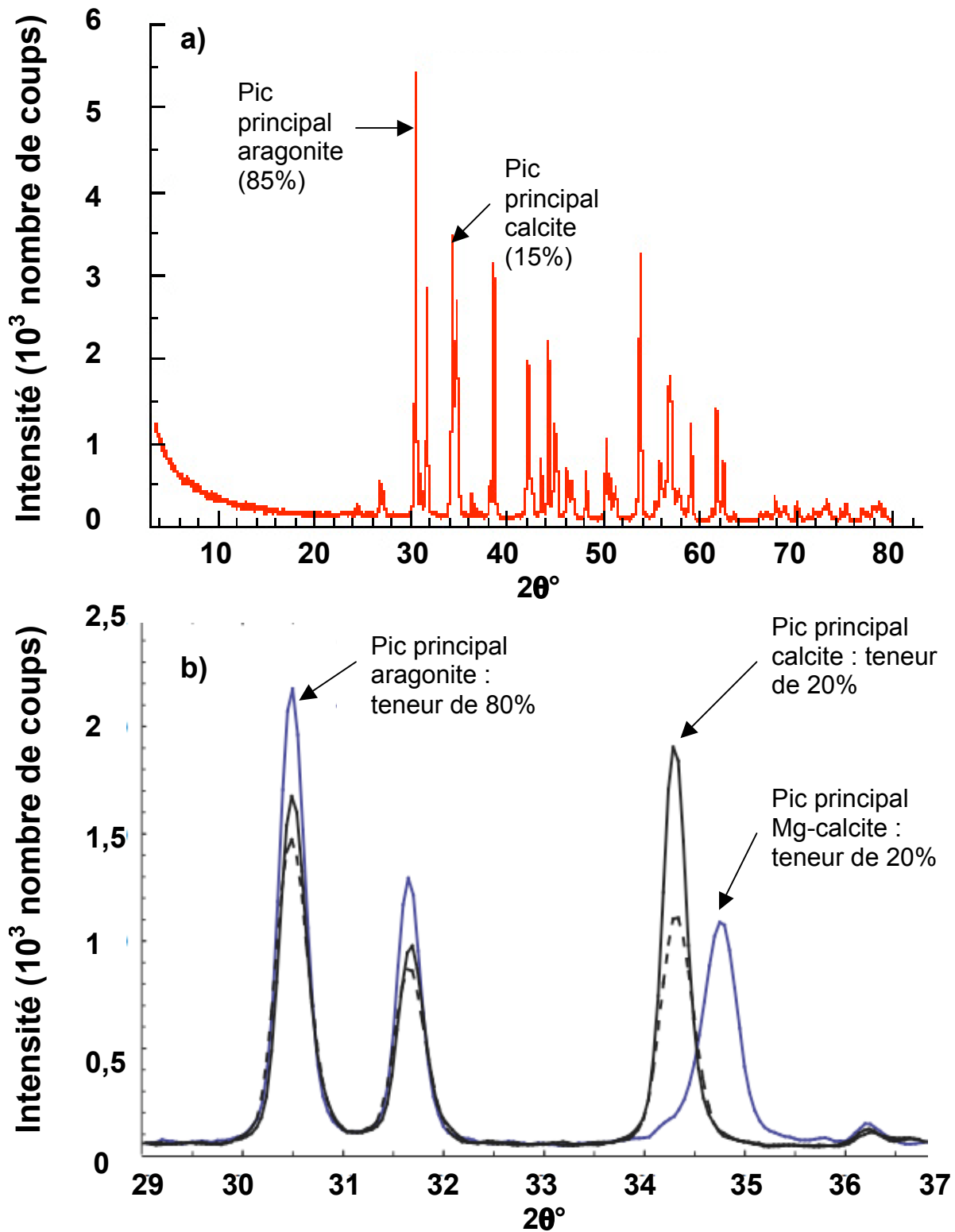


Figure III.2. : Exemples de spectres de diffraction obtenus sur des mélanges entre minéraux carbonatés. a) Spectre complet d'un mélange aragonite-calcite montrant les pics principaux de diffraction de chaque minéral. b) Zoom sur la zone angulaire où apparaissent les pics principaux des CaCO₃ ; les courbes noires montrent deux mesures d'un mélange entre phases synthétiques bien cristallisées et la courbe bleue un mélange entre phases biogéniques avec de la calcite magnésienne Mg-calcite.

Figure III.2.: Examples of X-ray diffraction spectra obtained on mixed carbonate minerals. a) Complete spectrum of an aragonite-calcite mixture showing the main peaks for each mineral. b) Zoom on the carbonates specific angular zone; the black curves exhibit results from two measurements of an aragonite-calcite mixture made with well-crystallized minerals and the blue curve the spectrum from biogenic minerals with magnesian calcite Mg-calcite.

Une autre propriété qui peut être étudiée par DRX est la cristallinité du minéral. En effet, un minéral bien cristallisé aura des pics étroits et très intenses, et inversement pour une phase moins bien cristallisée (Figure III.2.b). Ainsi les défauts de la structure cristalline transforment le spectre de diffraction par rapport au minéral de référence. Les substitutions atomiques sont à l'origine des déformations du réseau cristallin. Par exemple, la calcite de formule CaCO_3 peut intégrer jusqu'à 4% de Mg dans sa structure ; au-delà, il s'agit de calcite magnésienne Mg-calcite. Cette substitution de Ca par le Mg déforme le réseau cristallin, car ces atomes n'ont pas le même rayon ionique. Il en résulte des spectres de DRX où la Mg-calcite apparaît après la calcite (Figure III.2.b), avec un déplacement proportionnel à la teneur en Mg. À l'aide de la calibration reliant $d_{(hkl)}$ à la teneur en % mol MgCO_3 de Goldsmidt et Graf (1958) (Figure III.3.), j'ai pu mettre en évidence des variations de la teneur en % mol MgCO_3 dans la Mg-calcite fine de la carotte MD03-2628 en liaison avec les cycles climatiques. Ce travail est présenté dans le paragraphe IV.2.

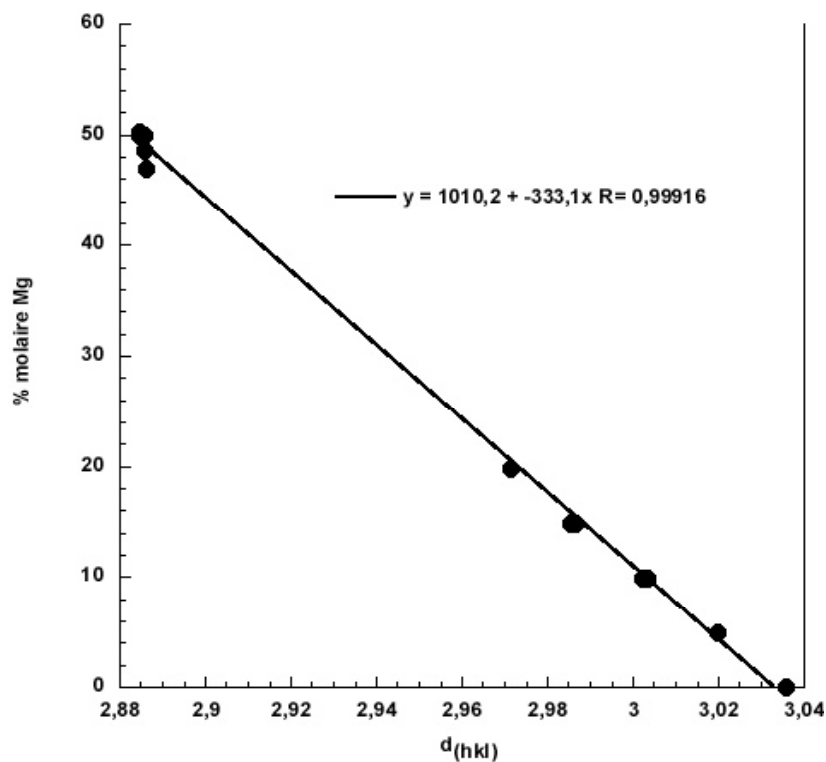


Figure III.3. : Relation entre la teneur en Mg d'un minéral carbonaté ($\text{Ca}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{CO}_3$) et la distance intercrystalline $d_{(hkl)}$ mesurable par diffraction aux rayons X. Adapté d'après Goldsmidt et Graf (1958).

Figure III.3.: Relationship between the Mg proportion of a carbonate mineral ($\text{Ca}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{CO}_3$) and the intercrystalline distance $d_{(hkl)}$ measured by X-ray diffraction. After Goldsmidt and Graf (1958).

III.1.2. Autres méthodes de caractérisation (MEB, granulométrie et éléments mineurs)

Des échantillons de fraction fine non broyée ont été observés par microscopie électronique à balayage pour déterminer les sources des différentes phases carbonatées (paragraphe IV.3.). Après avoir été fixés sur des plots spécifiques et recouverts de Carbone, les échantillons ont été analysés avec un microscope Hitachi S-3000N.

Des analyses de granulométrie de la fraction fine ont été effectuées avec un granulomètre LASER Mastersizer de 0,5 à 100 μm de précision afin de déterminer les abondances des différentes sous-fractions au sein de la fraction fine sur 8 échantillons (paragraphe V.2.).

Pour caractériser la composition en éléments mineurs de la fraction fine, j'ai utilisé 15 échantillons pour la détermination des rapports Mg/Ca et Sr/Ca (paragraphe IV.3.). Pour analyser la partie carbonatée de la fraction fine, les échantillons (environ 50 mg) ont été dissous dans de l'acide nitrique dilué HNO_3 (0,075M) et centrifugés pour minimiser la contamination par les argiles (Greaves *et al.*, 2005). J'ai dilué la solution afin d'ajuster la concentration en élément à doser par Spectrophotométrie d'émission atomique à générateur inductif de plasma de type Jobin Yvon ULTIMA C (« Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES »). Le rapport Fe/Ca a été également mesuré pour contrôler la contribution des argiles sur les résultats. La précision des analyses est estimée par l'utilisation d'un standard indépendant à 2,35% et 0,33% pour le Mg/Ca et le Sr/Ca, respectivement. La technique de mesure par ICP-OES est détaillée dans le paragraphe III.3.1.

III.2. Teneurs en carbonate de calcium et en carbone organique

Les teneurs en CaCO_3 et en C_{org} ont été mesurées sur le sédiment total lyophilisé et broyé. Les variations de la teneur en CaCO_3 sont contrôlées par les changements de

préservation et production. L'interprétation de l'enregistrement obtenu sur la carotte MD03-2628 sera développée dans le paragraphe IV.2. Par ailleurs, la teneur en CaCO_3 permet d'estimer la proportion en matériel non- CaCO_3 , principalement porté par la fraction terrigène, dont l'abondance est décisive pour les protocoles de nettoyage précédant la datation par U-Th (voir paragraphes III.6. et V.2.). Les changements de la teneur en carbone organique (C_{org}) sont également liés aux variations de productivité et/ou de préservation. Les données seront discutées dans le paragraphe IV.3.

Les protocoles de préparation et d'analyse complets peuvent être retrouvés dans Verardo *et al.* (1990). Brièvement, les mesures ont été faites sur analyseur élémentaire CNS (« Carbon, Nitrogen, Sulfur ») FISIONS NA 1500 à partir de 8 à 12 mg de sédiment. Le fonctionnement de cet instrument est basé sur la combustion instantanée de l'échantillon à 1020°C dans une atmosphère enrichie en oxygène, générant des gaz qui sont ensuite purifiés à travers deux colonnes. Les produits de combustion sont entraînés par un gaz vecteur (Hélium) dans une colonne oxydative (générant le CO_2) puis réductrice, et sont injectés dans une colonne chromatographique. Le gaz est identifié grâce à son temps de rétention dans la colonne. Un détecteur convertit les quantités de gaz reçu en spectre avec des pics dont les aires sont proportionnelles à la quantité des gaz présents. La calibration de la machine se fait à l'aide d'un standard international d'acétanilide ($\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$) de composition connue (71,09% de C, 6,71% d'H, 10,36% d'N et 11,84% d'O).

La mesure initiale donne les teneurs en Carbone total du sédiment. La reproductibilité des mesures de Carbone total effectuées est meilleure que 4% (1σ). Puis, le sédiment est acidifié avec de l'HCl (0,01M) pour éliminer le CaCO_3 et ne mesurer que le C_{org} . Le pourcentage de CaCO_3 est finalement obtenu par le calcul suivant (Verardo *et al.*, 1990) :

$$\% \text{CaCO}_3 = 8,33 * (\% \text{Carbone Total} - \% \text{Carbone Organique}) \quad (\text{III.2.})$$

La reproductibilité estimée par la dispersion de trois analyses est meilleure que 5% (1σ). Les erreurs sur le calcul de la teneur en CaCO_3 sont de l'ordre de 3% (1σ).

III.3. Paléothermométrie

Au début de mon travail de thèse, j'ai essayé d'utiliser le paléothermomètre Mg/Ca mesuré sur foraminifères planctoniques. La carotte MD03-2628 a été collectée à faible profondeur d'eau (846 m, Figure II.1.) afin d'obtenir une fraction fine riche en aragonite (Figure II.5.a). Cette stratégie de sélection a provoqué une difficulté dans les mesures du rapport Mg/Ca des foraminifères, car à faible profondeur d'eau, le sédiment contient également de la Mg-calcite (Figure II.5.b). Plusieurs méthodes de nettoyage ont été testées pour éliminer la contribution de la Mg-calcite sur les tests de foraminifères. Les résultats sont présentés dans une première partie, mais aucune méthode n'a été suffisamment efficace pour éliminer cette contamination. Un autre paléothermomètre a dû être employé, l'indice d'instauration des alcénones U_{37}^K , présenté dans une deuxième partie.

III.3.1. Analyses élémentaires sur foraminifères planctoniques

Le paléothermomètre Mg/Ca est basé sur la relation exponentielle établie entre la valeur du rapport élémentaire Mg/Ca mesuré dans les coquilles de CaCO_3 des foraminifères planctoniques et la température de calcification du test (Figure III.4.).

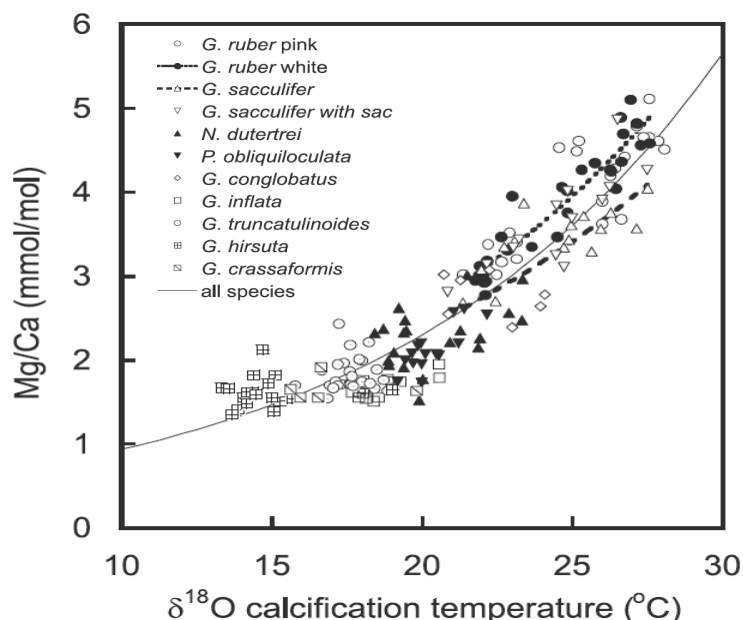


Figure III.4. : Relation entre le rapport Mg/Ca mesuré dans plusieurs espèces de foraminifères planctoniques et la température de calcification d'après le $\delta^{18}\text{O}$. Extrait d'Anand *et al.* (2003).

Figure III.4.: Relationship between the Mg/Ca ratio measured on several species of planktonic foraminifera and the calcification temperature determined by the foraminiferal $\delta^{18}\text{O}$. From Anand *et al.* (2003).

L'espèce de foraminifère planctonique *G. ruber* (250-350 μm) a été analysée dans 10 niveaux couvrant des périodes variées (environ 50 individus par échantillon, soit 0,5 mg). J'ai appliqué 5 méthodes de nettoyage différentes adaptées d'après Boyle (1985) et Barker *et al.* (2003) pour examiner la performance de séparation des tests de foraminifères de la Mg-calcite, ce qui représente 43 analyses au total (Table III.2.).

Table III.2. : Échantillons choisis pour les mesures préliminaires de Mg/Ca sur *G. ruber*, méthodes de nettoyage associées et périodes correspondantes.

Table III.2.: Samples selected for Mg/Ca measurements on *G. ruber*, applied cleaning methods and corresponding periods.

Profondeur (cm)	Méthode de nettoyage (1 à 5, voir texte)	Période correspondante
120	1, 2, 3, 4, 5	Stade 2
340	1, 2, 4, 5	Stade 5
420	1, 2, 4, 5	Stade 6
920	1, 2, 3, 4, 5	Stade 9
1000	1, 2, 4, 5	Stade 10
1120	1, 4, 5	Stade 11
1420	1, 2, 3, 4, 5	Stade 14
1740	1, 2, 4, 5	Stade 15
2320	1, 2, 3, 4, 5	Stade 19
2620	1, 2, 4, 5	Stade 24

Les principes de nettoyage sont basés sur l'élimination de la fraction fine riche en Mg-calcite contenue dans les loges des foraminifères par des bains successifs aux ultrasons dans l'eau ultra-pure et le méthanol et sur la dissolution différentielle de ce minéral par des lessivages avec de l'acide dilué (Brown et Elderfield, 1996 ; Morse et Arvidson, 2002). J'ai appliqué les méthodes de nettoyage suivantes, par ordre d'intensité croissante (les paramètres modifiés à chaque étape sont indiqués en italique) :

1) Méthode « Mg faible » : Nettoyage des argiles et de la fraction fine par des bains d'eau ultra-pure (*5) et de Méthanol (*2) aux ultrasons + étape oxydative pour enlever la matière organique (1% H₂O₂/0,1M NaOH à 80°C pendant 10 mins) + lessivage acide dilué (0,001M HNO₃) ;

2) Méthode « Mg forte » : Nettoyage des argiles et de la fraction fine par des bains d'eau ultra-pure (*6) et de Méthanol (*3) aux ultrasons + étape oxydative pour enlever la matière organique (1% H₂O₂/0,1M NaOH à 80°C pendant 10 mins) + lessivage acide dilué (0,001M HNO₃) ;

3) Méthode « Cd faible » : Nettoyage des argiles et de la fraction fine par des bains d'eau ultra-pure (*5) et de Méthanol (*2) aux ultrasons + *étape réductrice pour le nettoyage des encroûtements d'oxydes (acide citrique hydrazine/NH₄OH à 100°C pendant 30 mins, réactif dilué 2 fois par rapport au protocole de Boyle, 1985)* + étape oxydative pour enlever la matière organique (1% H₂O₂/0,1M NaOH à 80°C pendant 10 mins) + lessivage acide dilué (0,001M HNO₃) ;

4) Méthode « Cd intermédiaire » : Nettoyage des argiles et de la fraction fine par des bains d'eau ultra-pure (*5) et de Méthanol (*2) aux ultrasons + étape réductrice pour le nettoyage des encroûtements d'oxydes (*acide citrique hydrazine/NH₄OH à 100°C pendant 30 mins, réactif concentré tel que dans le protocole de Boyle, 1985*) + étape oxydative pour

enlever la matière organique (1% H₂O₂/0,1M NaOH à 80°C pendant 10 mins) + lessivage acide dilué (0,001M HNO₃) ;

5) Méthode « Cd forte » : Nettoyage des argiles et de la fraction fine par des bains d'eau ultra-pure (*6) et de Méthanol (*3) aux ultrasons + étape réductrice pour le nettoyage des encroûtements d'oxydes (acide citrique hydrazine/NH₄OH à 100°C pendant 30 mins, réactif concentré tel que dans le protocole de Boyle, 1985) + étape oxydative pour enlever la matière organique (1% H₂O₂/0,1M NaOH à 80°C pendant 10 mins) + lessivage acide dilué (0,001M HNO₃).

Les protocoles de nettoyage ont été pratiqués en salle blanche, ainsi que les dernières étapes de dissolution, de centrifugation et de dilution (concentration en Ca entre 20 et 40 p.p.m. pour minimiser l'effet de matrice, de Villiers *et al.*, 2002).

J'ai effectué les analyses élémentaires par ICP-OES. La contribution des argiles sur les résultats a été contrôlée grâce à la mesure du rapport Fe/Mg (Barker *et al.*, 2003). La précision et la reproductibilité des analyses estimées par la mesure d'un standard indépendant sont de 1,46% et 1,26%, respectivement (1 σ , n=12). L'effet de matrice est minimisé par l'étalonnage par le rapport d'intensité (de Villiers *et al.*, 2002) et la validité de la méthode employée au CEREGE a été confirmée par une étude d'intercalibration internationale (Rosenthal *et al.*, 2004).

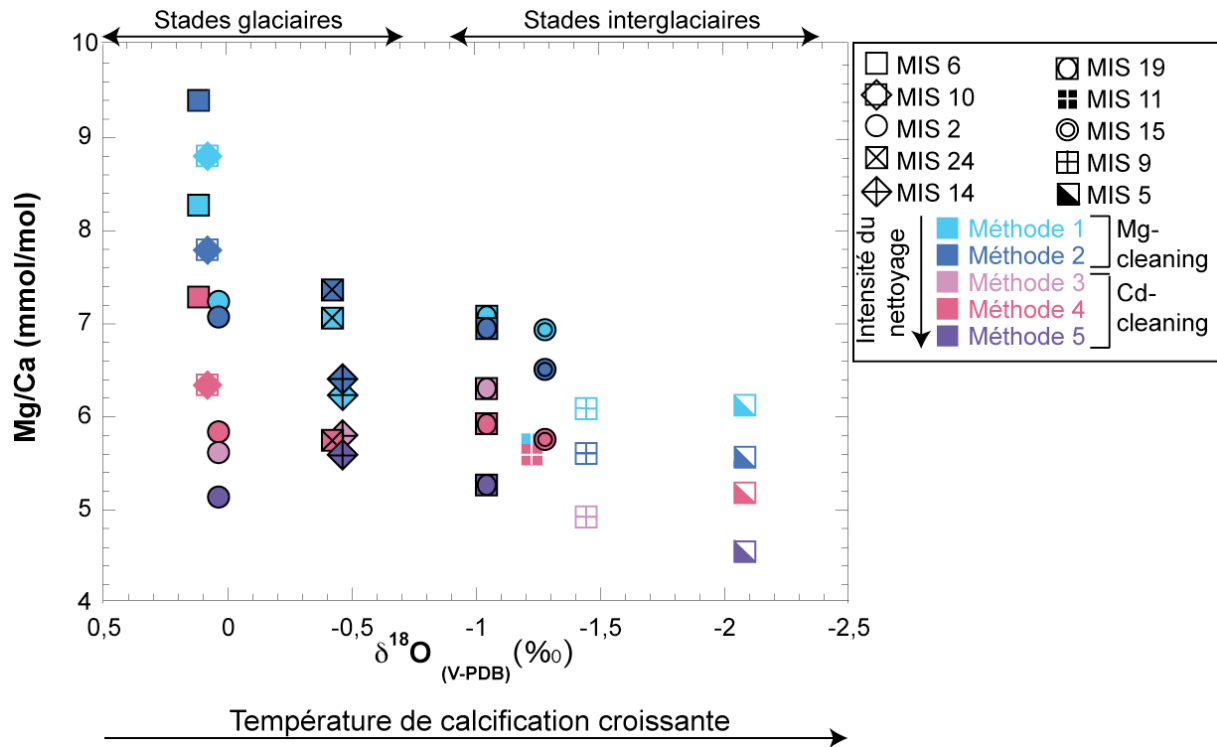


Figure III.5. : Résultats des tests d'analyses de Mg/Ca réalisés sur *G. ruber* (250-350 μm) en fonction du $\delta^{18}\text{O}$ comme indicateur de la température de calcification. Les différentes couleurs représentent plusieurs types de nettoyage de plus en plus intenses (voir texte et Barker *et al.* (2003), Rosenthal *et al.* (2004) et Barker *et al.* (2005) pour les procédures détaillées). Les différents symboles désignent les périodes correspondant aux échantillons. La relation Mg/Ca- $\delta^{18}\text{O}$ obtenue est inverse de celle attendue.

Figure III.5: Comparison of cleaning efficiency for Mg/Ca on *G. ruber* (250-350 μm) as a function of the $\delta^{18}\text{O}$ of the same specie as a proxy for calcification temperature. The different colours indicate the increasing intensity of the cleaning (see text and Barker *et al.* (2003), Rosenthal *et al.* (2004) and Barker *et al.* (2005) for detailed procedures). The different symbols express the period of each sample. The obtained relationship between the Mg/Ca and the $\delta^{18}\text{O}$ is the inverse from the expected one.

Les résultats de Mg/Ca mesurés à différentes périodes et selon plusieurs protocoles sont reportées dans la Figure III.5. La comparaison entre le poids initial de l'échantillon et les mesures de la concentration en Ca nous permettent d'estimer un taux de survie des individus ; quand il est inférieur à 20%, les données sont considérées comme peu fiables (Tachikawa *et al.*, 2008). Les valeurs obtenues sont comprises entre 4,55 et 9,41 mmol/mol, avec une tendance générale pour chaque échantillon à la diminution du rapport Mg/Ca avec l'augmentation de l'intensité du nettoyage. La plupart des échantillons dont le taux de survie est inférieur à 20% correspondent à la 6^{ème} méthode de nettoyage. On observe une tendance positive entre le Mg/Ca et le $\delta^{18}\text{O}$, opposée à celle donnée par la Figure III.4. Le $\delta^{18}\text{O}$ est

utilisé comme un indicateur qualitatif de la température de calcification, avec des valeurs élevées pendant les stades glaciaires et faibles pendant les stades interglaciaires. Les valeurs de Mg/Ca comme indicateur des paléotempératures devraient diminuer pendant les stades glaciaires, identifiés par les valeurs élevées du $\delta^{18}\text{O}$. Ces résultats montrent que le Mg/Ca de *G. ruber* ne représentent pas les variations de paléotempératures et que les tests sont contaminés par une phase enrichie en Mg. J'ai étudié les variations de teneur et de composition chimique de la Mg-calcite (paragraphe IV.2.), et les résultats montrent que pendant les stades glaciaires, de la Mg-calcite dont le Mg/Ca est de l'ordre de 100 mmol/mol (paragraphe IV.2.), précipite à l'interface eau-sédiment. Cette contamination par de la Mg-calcite est caractéristique des carottes de faible profondeur d'eau comme la MD03-2628 (Figure II.5.) ; les résultats de Mg/Ca obtenus dans les travaux précédant dans la Mer des Caraïbes ont été déterminés sur des carottes à plus de 2500 m de profondeur d'eau, ce qui permet de s'affranchir de la contribution de la Mg-calcite (Hastings *et al.*, 1998 ; Schmidt *et al.*, 2004 et 2006).

Les tests de *G. ruber* sont donc contaminés, et aucun des processus de nettoyage testés n'est assez efficace pour éliminer cette contribution. De plus, l'emploi de la méthode Mg/Ca sur les foraminifères de la Mer des Caraïbes est remis en question par une étude récente sur la sensibilité de ce traceur à des processus autres que la température, et notamment la salinité (Ferguson *et al.*, 2008). Aussi, nous avons décidé d'utiliser un autre paléothermomètre.

III.3.2. Mesure des alcénones

Les analyses des alcénones en C_{37} sur la carotte MD03-2628 ont été faites par Frauke Rostek. Les alcénones sont des molécules organiques produites par les Coccolithophoridés (nanophytoplancton). Cette méthode est basée sur la relation entre le nombre de liaisons insaturées dans ces molécules et la température à laquelle elles ont été synthétisées (Figure

III.6., Prahl *et al.*, 1988 ; Muller *et al.*, 1998 ; voir synthèses par Bard, 2001b, Herbert, 2001 et Conte *et al.*, 2006).

L'index d'insaturation est exprimé par l'équation III.3. :

$$U_{37}^{k'} = \frac{[37:2]}{[37:2] + [37:3]} \quad (\text{III.3.})$$

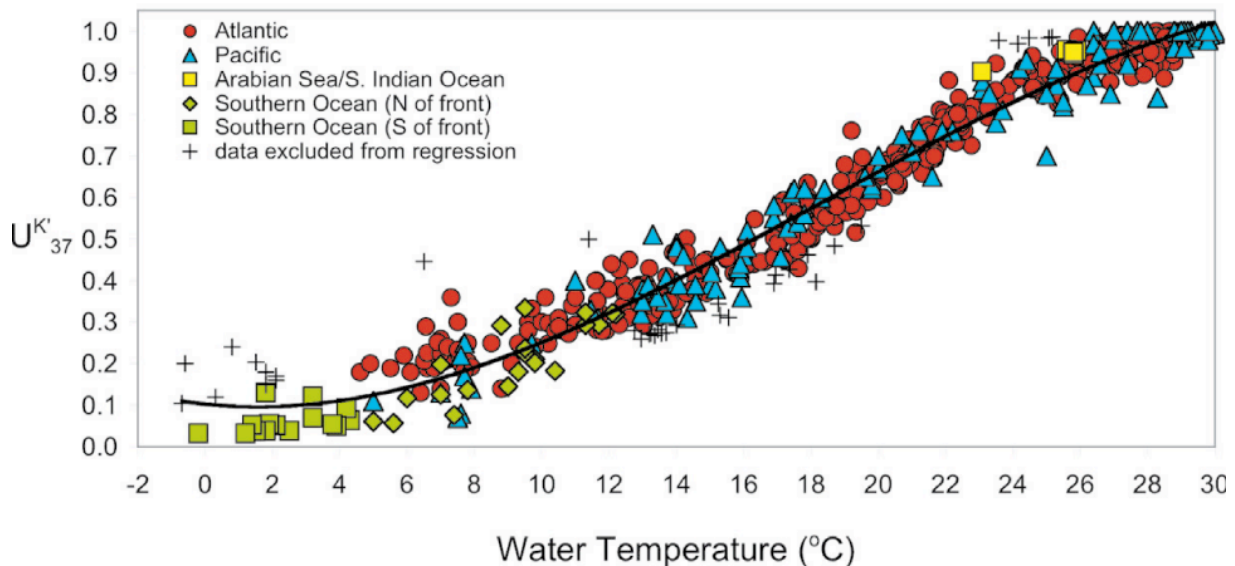


Figure III.6. : Relation entre l'indice $U_{37}^{k'}$ mesuré sur la matière particulaire des eaux de surface des différents bassins océaniques et la température de l'eau de mer (0 à 30 m de profondeur d'eau) à partir de 629 échantillons. D'après Conte *et al.* (2006).

Figure III.6: $U_{37}^{k'}$ index measured on surface mixed layer particles from the different oceanic basins versus seawater temperature (0 to 30 m of water depth) from a global dataset of 629 measurements. From Conte *et al.* (2006).

Les protocoles d'extraction et de mesure sont décrits dans Sonzogni *et al.* (1997). La qualité des mesures effectuées au CEREGE a été confirmée par une étude internationale d'intercalibration (Rosell-Melé *et al.*, 2001). L'incertitude analytique sur la mesure de l' $U_{37}^{k'}$ est de 0,01 (1σ). La figure III.6. montre la calibration globale de l'index $U_{37}^{k'}$ sur l'ensemble des bassins océaniques et pour toutes les valeurs de température de l'eau de mer. La sensibilité de la calibration diminue pour les températures élevées. Compte tenu des valeurs de températures de surface modernes au niveau du site de la carotte MD03-2628 (26,5 à 29°C, paragraphe II.2.1.), j'ai préféré choisir la calibration de Sonzogni *et al.* (1997) établie sur des

sédiments marins de surface et spécifique aux fortes valeurs de températures de surface pour le calcul des paléotempératures (Figure III.7.) :

$$T^{\circ}\text{C} = \frac{(U_{37}^k - 0.316 \pm 0.12)}{0.023 \pm 0.004} \quad (\text{III.4.})$$

L'incertitude sur la reconstitution des paléotempératures est de 0,7°C.

Les reconstitutions des SST au site de la carotte MD03-2628 dans le passé sont présentées dans le paragraphe VI.1.

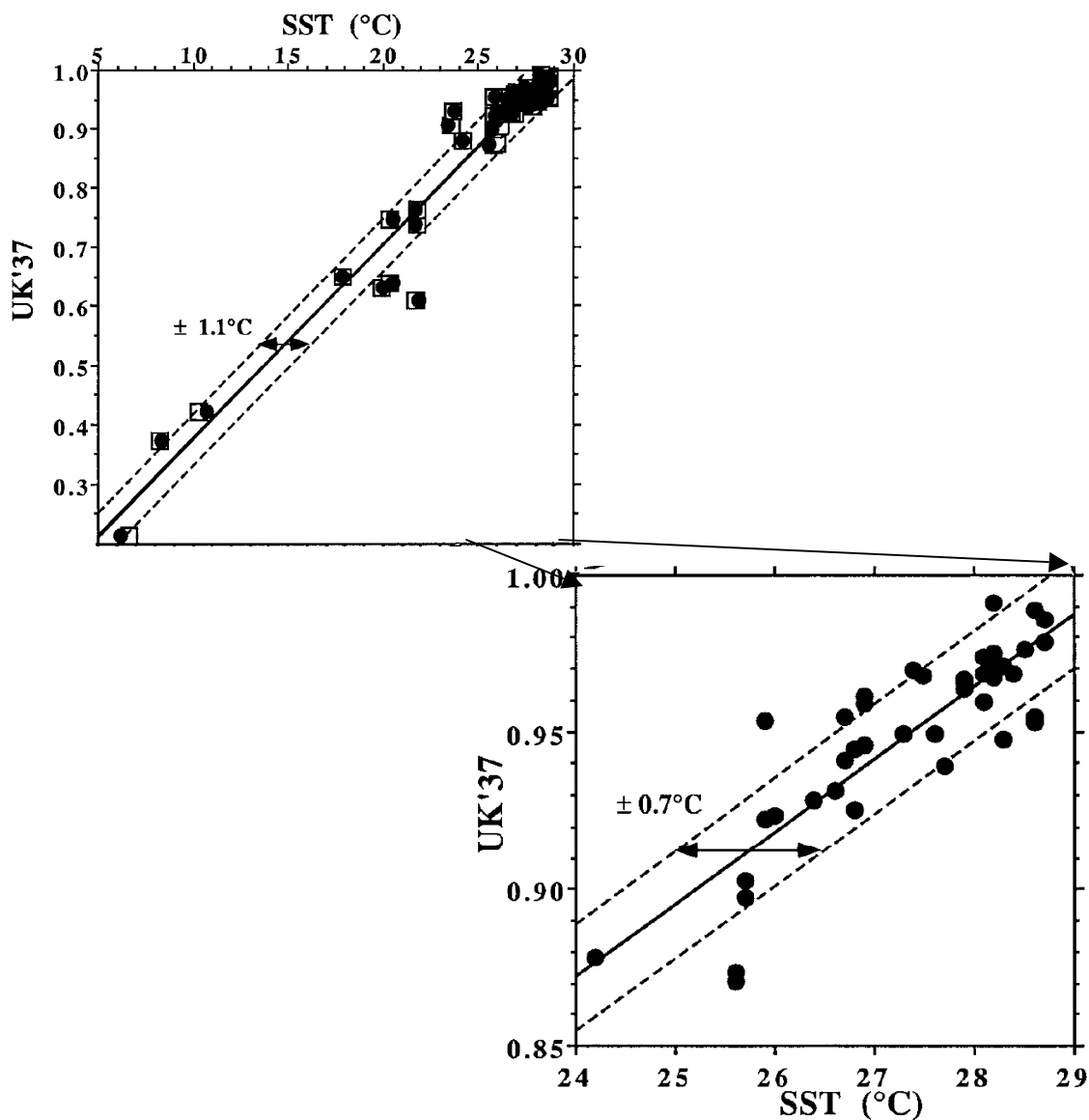


Figure III.7. : Calibration du paléothermomètre U_{37}^k mesuré dans des sédiments de surface dans l’Ocean Indien par Sonzogni *et al.* (1997). a) Enregistrement complet. b) Zoom et calibration pour les températures plus élevées.

Figure III.7.: Calibration of the U_{37}^k paleothermometer measured in core top samples in the Indian Ocean by Sonzogni *et al.* (1997). a) Complete record. b) Zoom and calibration for higher temperature.

III.4. Isotopes stables

III.4.1. Notation et principes d'utilisation en paléocéanographie

L'utilisation des isotopes stables en paléoclimatologie repose sur le principe de fractionnement, qui décrit la différence de composition isotopique entre un état initial et un état final après réaction :

$$R_1 \rightarrow R_2 \text{ avec un coefficient de fractionnement défini par } \alpha = \frac{R_2}{R_1} \quad (\text{III.5.})$$

Quand $\alpha > 1$, le produit de la réaction est enrichi en isotopes lourds et inversement si $\alpha < 1$.

L'Oxygène existe sous trois formes isotopiques stables : ^{16}O – le plus abondant -, ^{17}O et ^{18}O et le Carbone sous deux formes isotopiques stables : ^{12}C – le plus abondant -, et ^{13}C , et une forme isotopique radioactive, le ^{14}C , traité dans le paragraphe suivant (III.6.1.). Le rapport isotopique R est défini par le ratio de l'abondance d'un élément lourd *versus* l'élément léger. Les analyses par spectrométrie de masse (paragraphe III.4.2.) déterminent l'écart entre la valeur du rapport isotopique d'un échantillon avec celle d'un standard de référence, d'où la notation :

$$\delta = \left[\frac{R_{\text{échantillon}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right] * 1000 \text{ où } R = \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \text{ pour le } \delta^{18}\text{O} \text{ et } R = \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \text{ pour le } \delta^{13}\text{C} \quad (\text{III.6.})$$

L'écart entre l'échantillon et le standard étant très faible, l'unité donnée est le ‰. Dans la mesure des CaCO_3 , l'échantillon standard est une bélemnite appelée « Pee Dee Belemnite ». Cet échantillon de référence n'existant plus, les mesures ne sont plus calibrées directement d'après le PDB (Coplen, 1983 et 1996), d'où la nouvelle notation : $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ (où « V » désigne le terme « Vienna »). Le standard utilisé lors de la mesure de la composition isotopique de l'eau est la valeur moyenne de l'océan, ou « Vienna Standard Mean Ocean Water, V-SMOW ». Il est nécessaire de convertir les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et de $\delta^{13}\text{C}$ d'une échelle de standard à l'autre (Coplen *et al.*, 1983) pour comparer les compositions isotopiques des

CaCO₃ avec les résultats obtenus sur des échantillons d'eau (exemple : $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} - 0,27$).

La composition isotopique en Oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) des tests de foraminifères des sédiments marins dépend de trois grands processus : i) les variations du volume des glaces (voir paragraphe I.2.2.1.) ; ii) la température à laquelle la précipitation du test a lieu, car le fractionnement isotopique est fonction de la température et iii) de processus locaux influençant le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer (noté $\delta^{18}\text{O}_{\text{w}}$) où l'organisme sécrète sa coquille en CaCO₃.

La relation entre le $\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3}$ et les températures de précipitation a été reconnue dès les travaux pionniers d'Urey (1947), McCrea (1950) et Epstein *et al.* (1953), et son utilisation comme traceur des paléotempératures dans les enregistrements paléocéanographiques a été appliquée dès les années 60 par Emiliani (1956, 1966a et b). Le $\delta^{18}\text{O}$ augmente lorsque la température diminue, avec un gradient de l'ordre de $-0,2\text{‰}/^\circ\text{C}$ dans la calcite inorganique (exemple, Kim et O'Neil, 1997 ; Figure III.8). La relation entre température et $\delta^{18}\text{O}$ enregistré par les foraminifères est à l'équilibre thermodynamique pour certaines espèces ; cependant, les processus biologiques lors de la précipitation de la calcite biogénique peuvent induire un fractionnement isotopique supplémentaire : on parle « d'effet vital », spécifique pour chaque espèce de foraminifère et considéré constant au cours du temps.

À l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaires, l'augmentation du volume des glaces et la diminution de la température pendant les stades glaciaires induisent une augmentation du $\delta^{18}\text{O}$ enregistré par les tests des foraminifères (et inversement lors d'un stade interglaciaire) (paragraphe I.2.2.1.). À l'échelle globale, l'amplitude des Terminaisons pour les derniers 500 000 ans est de l'ordre de 2‰ (Figure I.8.), dont environ 1‰ est dû à la variations du volume des glaces et 1‰ au changement de température (Waelbroeck *et al.*, 2002). À l'échelle locale, la variation de $\delta^{18}\text{O}$ enregistrée lors des Terminaisons peut être supérieure à 2‰, ce qui reflète l'influence du bilan hydrologique local sur le $\delta^{18}\text{O}_{\text{w}}$.

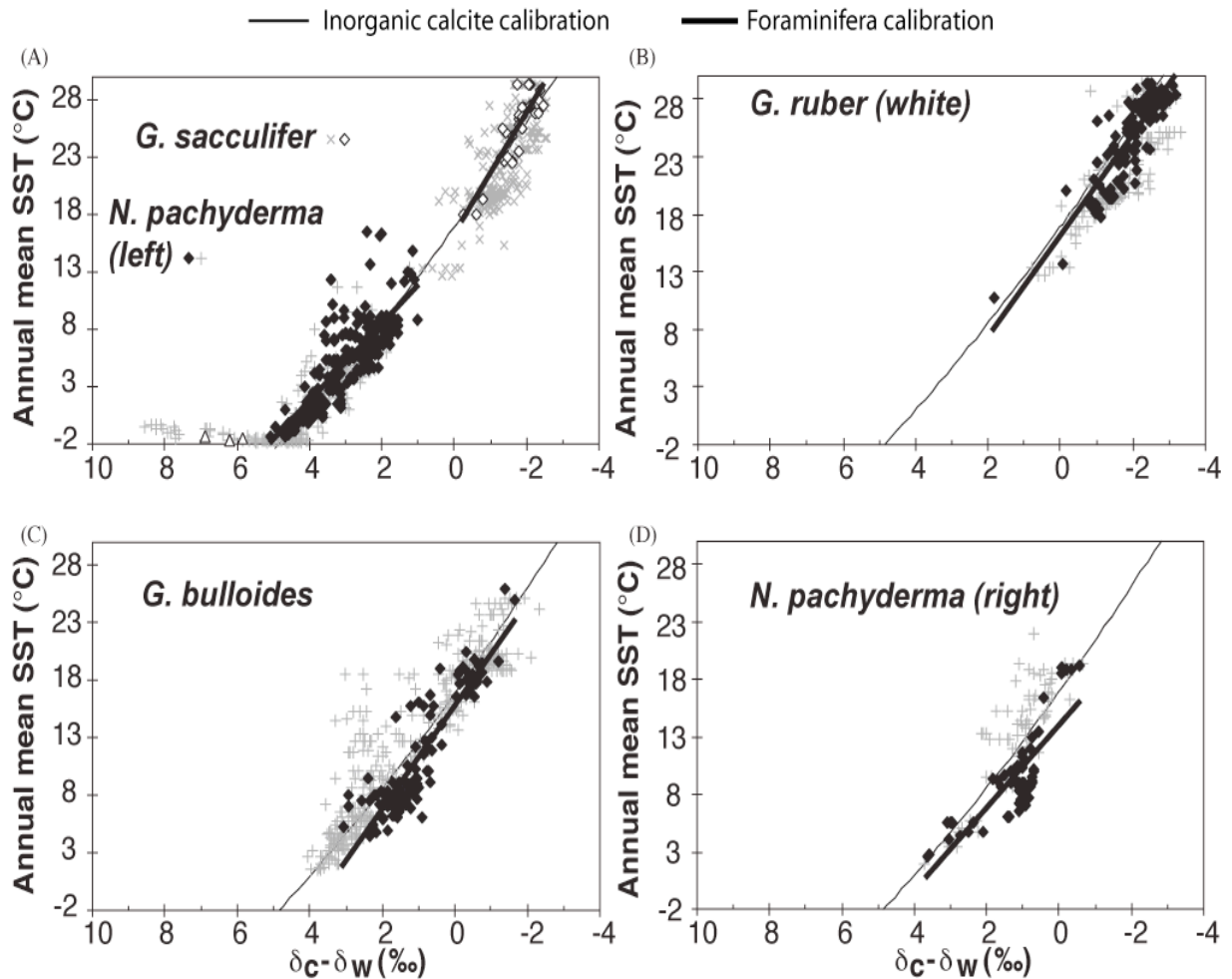


Figure III.8. : Compilation sur les 10 000 dernières années de la relation entre le $\delta^{18}\text{O}$ mesuré sur différentes espèces de foraminifères planctoniques et la température annuelle de surface de la mer (courbes épaisses et symboles). La relation établie entre température et $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite inorganique est reportée pour comparaison (courbe fine). A) *Globigerinoides sacculifer* et *Neogloboquadrina pachyderma* (enroulement de la coquille à gauche) ; B) *Globigerinoides ruber* (white) ; C) *Globigerina bulloides* et D) *Neogloboquadrina pachyderma* (enroulement de la coquille à droite). Remarque : les différents signes ou couleurs représentent les âges des foraminifères. Adapté d'après Waelbroeck *et al.* (2005).

Figure III.8.: Relationship between the $\delta^{18}\text{O}$ measured on surface-dwelling planctonic foraminifera and the annual sea surface temperature over the last 10 000 years (thick curve and symbols). The calibration established between the $\delta^{18}\text{O}$ of inorganic calcite and the temperature is also reported (thin curve). A) *Globigerinoides sacculifer* and *Neogloboquadrina pachyderma* (left-coiling); B) *Globigerinoides ruber* (white); C) *Globigerina bulloides* and D) *Neogloboquadrina pachyderma* (right-coiling). Note: the different symbols or colours represent the ages of the foraminifera. Adapted from Waelbroeck *et al.* (2005).

Lors de l'évaporation, le fractionnement isotopique entre l'eau de mer et la vapeur d'eau induit un enrichissement en ^{16}O de la vapeur et donc un appauvrissement relatif en ^{16}O de l'eau de mer. Par ailleurs, l'évaporation est un processus qui provoque l'augmentation des salinités de surface de la mer ; par extrapolation, il existe donc un lien entre la salinité des eaux de surface et le $\delta^{18}\text{O}$ (Figure III.9).

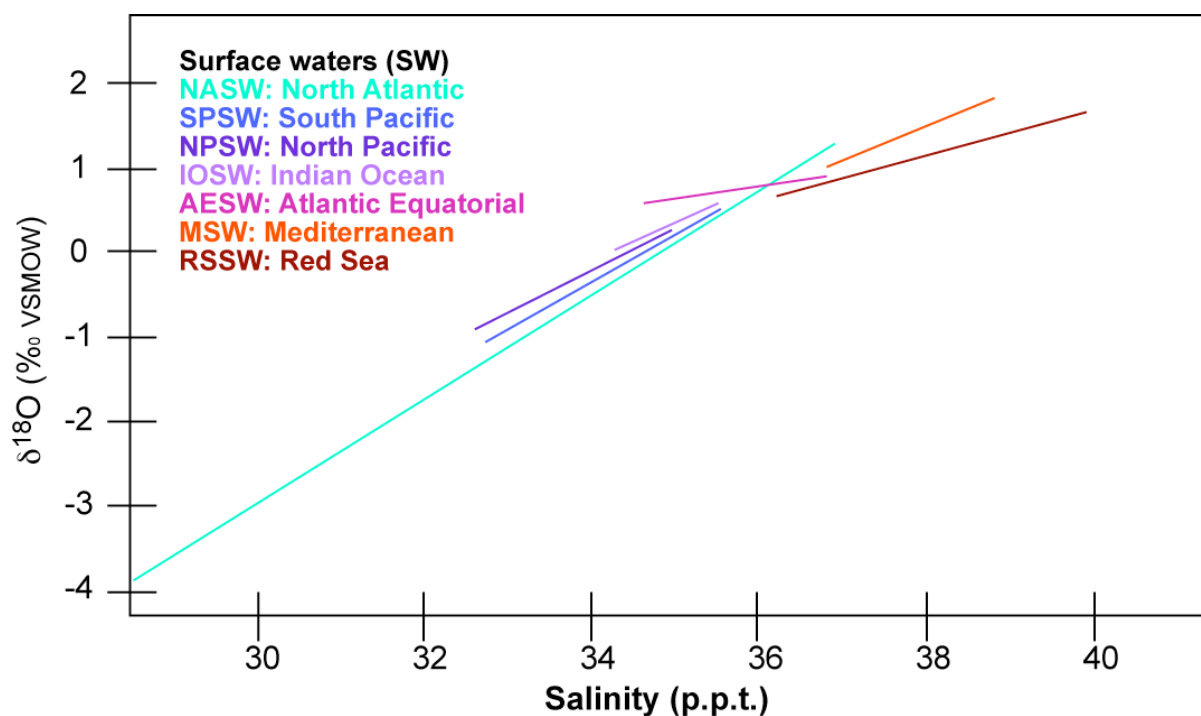


Figure III.9. : Relation entre le $\delta^{18}\text{O}$ et la salinité des principales masses d'eau de surface. Adapté de Hoefs (1997).

Figure III.9.: Relationship between the $\delta^{18}\text{O}$ and the salinity of the main surface water masses. Adapted from Hoefs (1997).

Le $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères est donc simultanément un traceur de plusieurs processus ; cependant, avec les corrections appropriées ou en formulant des hypothèses sur un ou plusieurs des mécanismes influençant les variations du $\delta^{18}\text{O}$, on peut reconstituer des paramètres environnementaux au cours du temps (paragraphe VI.1.).

La composition isotopique en Carbone ($\delta^{13}\text{C}$) des tests de foraminifères est un traceur du $\delta^{13}\text{C}$ du carbone inorganique dissous de l'eau de mer noté $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (pour « Dissolved Inorganic Carbon »). Les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ dans l'océan actuel sont liées au cycle des nutriments et à la productivité biologique. Pendant la photosynthèse, les organismes utilisent les sels nutritifs dissous (comme les phosphates, PO_4^- , Figure III.10.) et fixent préférentiellement le ^{12}C dans la matière organique, provoquant un enrichissement relatif des eaux de surface en ^{13}C et un appauvrissement en nutriments. Au contraire, la décomposition de la matière organique enrichit le milieu en ^{12}C , qui acquiert alors une signature appauvrie en ^{13}C , et fournit des sels nutritifs dissous. Ainsi, dans l'océan actuel, les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ sont

inversement reliées à la teneur en nutriments (Figure III.10.). Les variations du $\delta^{13}\text{C}$ mesuré sur foraminifères planctoniques peuvent alors renseigner sur les conditions de productivité à la surface de l'océan (voir synthèse par Mulitza *et al.*, 1999).

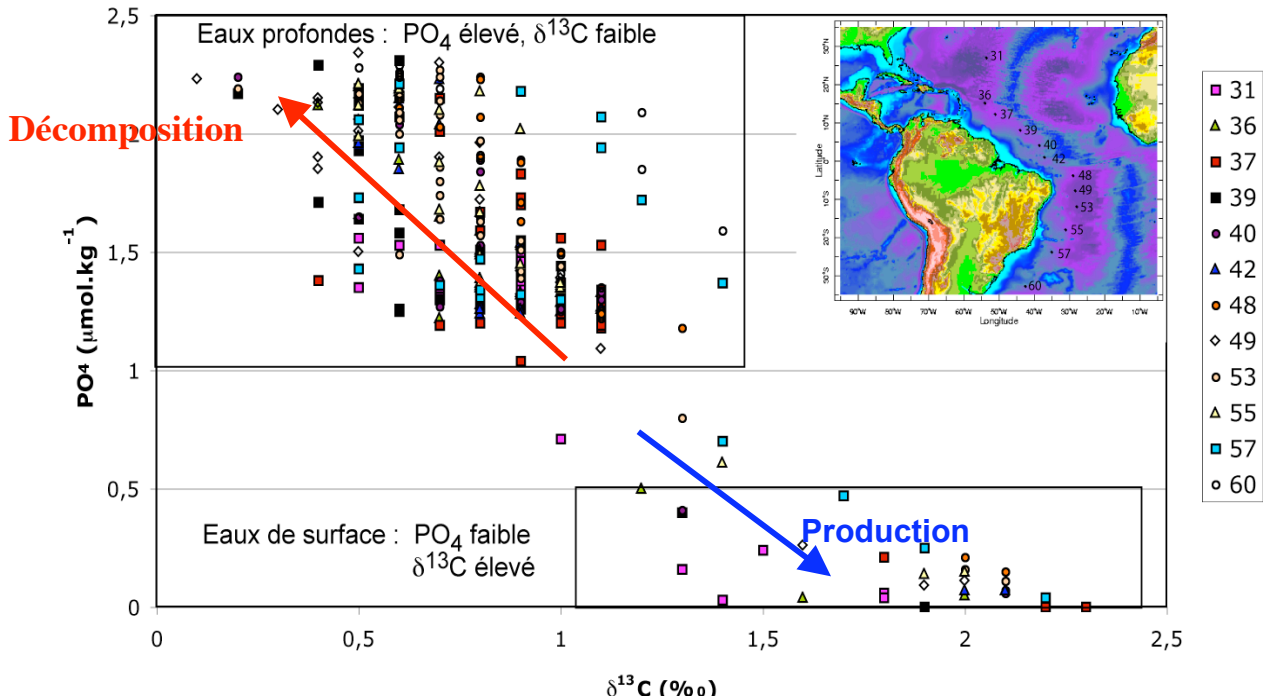


Figure III.10. : Relation entre le $\delta^{13}\text{C}$ de l'eau de mer et la teneur en phosphates PO_4^- , nutriment de la productivité primaire. Les flèches bleue et rouge indiquent le sens de la relation entre la teneur en PO_4^- et le $\delta^{13}\text{C}$ respectivement lors de la production et de la décomposition de la matière organique. Données de plusieurs stations GEOSECS (voir carte) dans l'Atlantique équatorial.

Figure III.10.: Relationship between seawater $\delta^{13}\text{C}$ and the phosphates concentration PO_4^- , nutrient for primary productivity. Blue and red arrows indicate the direction of the relationship between the $\delta^{13}\text{C}$ and the PO_4^- concentration during organic matter production and remineralization, respectively. Data from several GEOSECS stations (reported in the map) from the Equatorial Atlantic.

À l'échelle glaciaire-interglaciaire, une diminution globale du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ dans l'ensemble des bassins océaniques d'environ 0,3 à 0,4‰ est observée pendant les stades glaciaires (Shackleton, 1977 ; Curry *et al.*, 1988 ; Duplessy *et al.*, 1988). Cette diminution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ est associée aux changements du bilan de masse du Carbone entre la matière organique continentale et l'océan pendant les stades glaciaires.

III.4.2. Principe de mesure

Les isotopes stables de l'Oxygène et du Carbone sont mesurés par spectrométrie de masse IR-MS (Isotopic Ratio Mass Spectrometry). L'instrument de mesure est un

spectromètre de masse Delta Advantage de la marque Finnigan, couplé à une ligne de préparation automatique des échantillons (Kiel Device III). L'avantage de cet appareil est qu'il est fait pour les micro-volumes de gaz, ce qui diminue la quantité de matériel nécessaire pour l'analyse (entre 50 et 80 µg). La préparation de l'échantillon consiste à dissoudre le CaCO₃ dans de l'acide orthophosphorique à 70°C afin de générer du CO₂ selon la réaction (McCrea, 1950) :



Les gaz CO₂ et H₂O sont amenés d'abord dans un piège à -190°C, où les produits non condensables sont éliminés par pompage, puis le réchauffement de ce premier piège jusqu'à -90°C permet de nouveau le passage du CO₂ à l'état gazeux pour être transféré dans un second piège. À cette étape de purification, l'eau est éliminée et seul le CO₂ va être amené dans le spectromètre. La mesure au sein du spectromètre se fait alternativement entre l'échantillon et le gaz standard (calibré par rapport au PDB). Un système appelé « Dual-Inlet » adapte la quantité de gaz standard à la quantité de gaz échantillon, ce qui permet de faire six mesures pour un seul résultat afin de vérifier la reproductibilité interne de l'appareil.

Le principe de la spectrométrie est d'ioniser les atomes ou molécules présentes (ici, du CO₂) dans une source afin de pouvoir les accélérer dans un champ électrique. Les molécules accélérées pénètrent dans un champ magnétique où elles seront déviées de manière spécifique par rapport à leurs masses. Les molécules sont collectées et comptées dans des « Faraday cup » (ou « cuillers de Faraday ») dont la position correspond exactement à une masse moléculaire. Dans le cas de la mesure du δ¹⁸O et du δ¹³C, il s'agit des masses 44, 45 et 46 pour les molécules ¹²C¹⁶O₂, ¹³C¹⁶O₂ et ¹²C¹⁸O¹⁶O, respectivement. Une correction interne est faite pour l'abondance de la molécule ¹²C¹⁷O¹⁶O sur la masse 45.

L'analyse régulière du standard international NBS19 a permis de contrôler la reproductibilité ainsi que la justesse des mesures, et donne sur l'ensemble des résultats

obtenus pendant la thèse (soit 281 analyses de NBS 19) des valeurs de précision de 0,04‰ et 0,03‰ pour le $\delta^{18}\text{O}$ et le $\delta^{13}\text{C}$, respectivement.

III.4.3. Applications à la carotte étudiée (MD03-2628)

J'ai mesuré le $\delta^{18}\text{O}$ de la fraction fine et de l'espèce de foraminifère planctonique de surface *Globigerinoides ruber* (white) sur l'ensemble de la carotte MD03-2628 pour en établir la stratigraphie isotopique. Le cadre temporel a été déterminé par ajustement de l'enregistrement de $\delta^{18}\text{O}$ de *G. ruber* sur l'enregistrement de référence de Lisiecki et Raymo (2005, voir paragraphe III.7.). Ces analyses ont également permis de vérifier le synchronisme à cette résolution temporelle entre ces deux fractions de granulométries et de compositions différentes (paragraphe I.2.2.2.).

J'ai effectué des analyses du $\delta^{18}\text{O}$ de la fraction fine et de *G. ruber* à plus haute résolution sur des intervalles sélectionnés pour déterminer les échantillons les plus intéressants pour appliquer les méthodes de datations absolues (paragraphe V.).

Afin de reconstituer les variations des conditions paléoenvironnementales au cours du temps, le $\delta^{18}\text{O}$ de *G. ruber* sur l'ensemble de la carotte MD03-2628 est combiné avec les résultats de paléothermométrie pour calculer le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer surface locale (paragraphe III.4.1. et VI.1.).

Pour reconstituer la structure verticale des masses d'eau au cours du temps, j'ai analysé la composition isotopique de plusieurs espèces de foraminifères planctoniques vivant à différentes profondeurs dans la colonne d'eau (Hemleben *et al.*, 1988) : *G. ruber* (0-20 m), *Globorotalia truncatulinoides* (200-300 m) et *Globorotalia crassaformis* (250-400 m) (Figure III.11.). Le $\delta^{18}\text{O}$ mesuré sur ces espèces (voir paragraphe VI.2.) permet d'établir la stratification des eaux depuis la surface jusqu'aux profondeurs intermédiaires (Wefer *et al.*, 1996 ; Mulitza *et al.*, 1997 et 1998 ; Ganssen et Kroon, 2000).

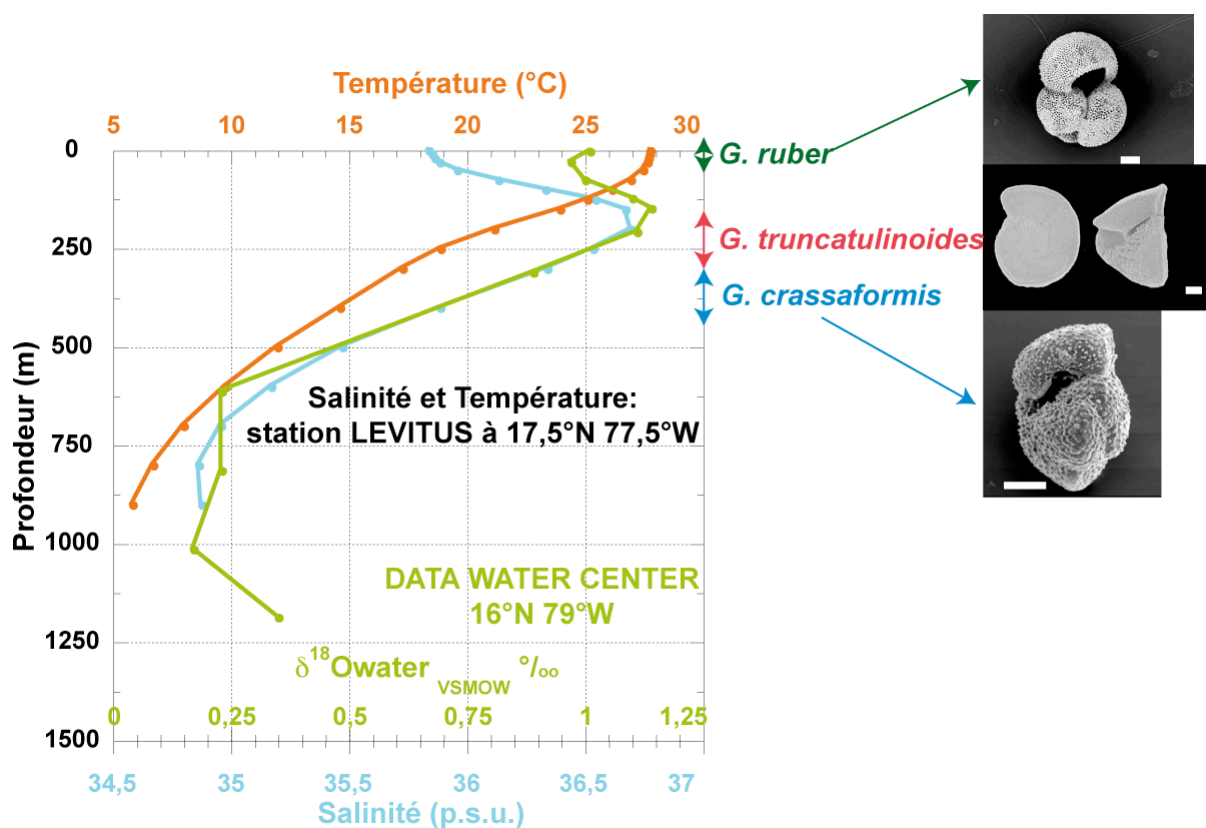


Figure III.11 : Données de la colonne d'eau près du site de la carotte MD03-2628 (17°21N, 77°42W) : température, salinité (station LEVITUS, 17,5°N, 77,5°W) et $\delta^{18}\text{O}$ (DATA WATER CENTER, Schmidt *et al.*, 1999, 16°N 79°W) et profondeurs d'habitat des espèces de foraminifères planctoniques utilisées dans ce travail (Hemleben *et al.*, 1988) : *Globigerinoides ruber* (250-350 μm), 0-20 m de profondeur d'eau, *Globorotalia truncatulinoides* (>350 μm), 200-300 m de profondeur d'eau, *Globorotalia crassaformis* (>350 μm), 250-400 m de profondeur d'eau. La barre blanche sur les clichés correspond à 100 μm .

Sources des photos : www.soton.ac.uk et http://lyonpekin.free.fr/site/these_clip_image012.gif.

Figure III.11.: Water column data near core MD03-2628 location (17°21N, 77°42W): temperature, salinity (LEVITUS station, 17,5°N, 77,5°W) and $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ (DATA WATER CENTER, Schmidt *et al.*, 1999, 16°N 79°W) and water depth habitat of the studied planktonic foraminifera species (Hemleben *et al.*, 1988): *Globigerinoides ruber* (250-350 μm), 0-20 m of water depth, *Globorotalia truncatulinoides* (>350 μm), 200-300 m of water depth, *Globorotalia crassaformis* (>350 μm), 250-400 m of water depth. The white bar on the pictures indicates a length of 100 μm .

Pictures sources: www.soton.ac.uk and http://lyonpekin.free.fr/site/these_clip_image012.gif.

Les variations du $\delta^{13}\text{C}$ mesuré sur les mêmes espèces au cours du temps sont discutées en termes de changements globaux du cycle du Carbone (exemples : Hoogakker *et al.*, 2006 ; Rickaby *et al.*, 2007, voir paragraphe VI.3.).

Les individus ont été piqués sous loupe binoculaire à la main dans la fraction 250-350 μm pour *G. ruber* (entre 5 et 10 individus nécessaires) et > 350 μm pour *G. truncatulinoides* et *G. crassaformis* (entre 1 et 3 individus nécessaires). Les 50 à 80 μg nécessaires à l'analyse

(foraminifères et fraction fine) ont été pesés sur une balance Sartorius d'une précision de 1 μg .

III.5. Paléomagnétisme

Dans les sédiments marins, la mesure des propriétés magnétiques d'une carotte permet de poser une chronologie relative par comparaison du signal obtenu avec des enregistrements de référence datés des variations du champ magnétique terrestre. L'échelle paléomagnétique est utilisable à partir de 40 000 ans, âge correspondant aux premiers événements de variation du champ magnétique terrestre (Bassinot *et al.*, 1994 ; Guyodo et Valet, 1999 ; Laj *et al.*, 2000 et 2004, Figure III.12.).

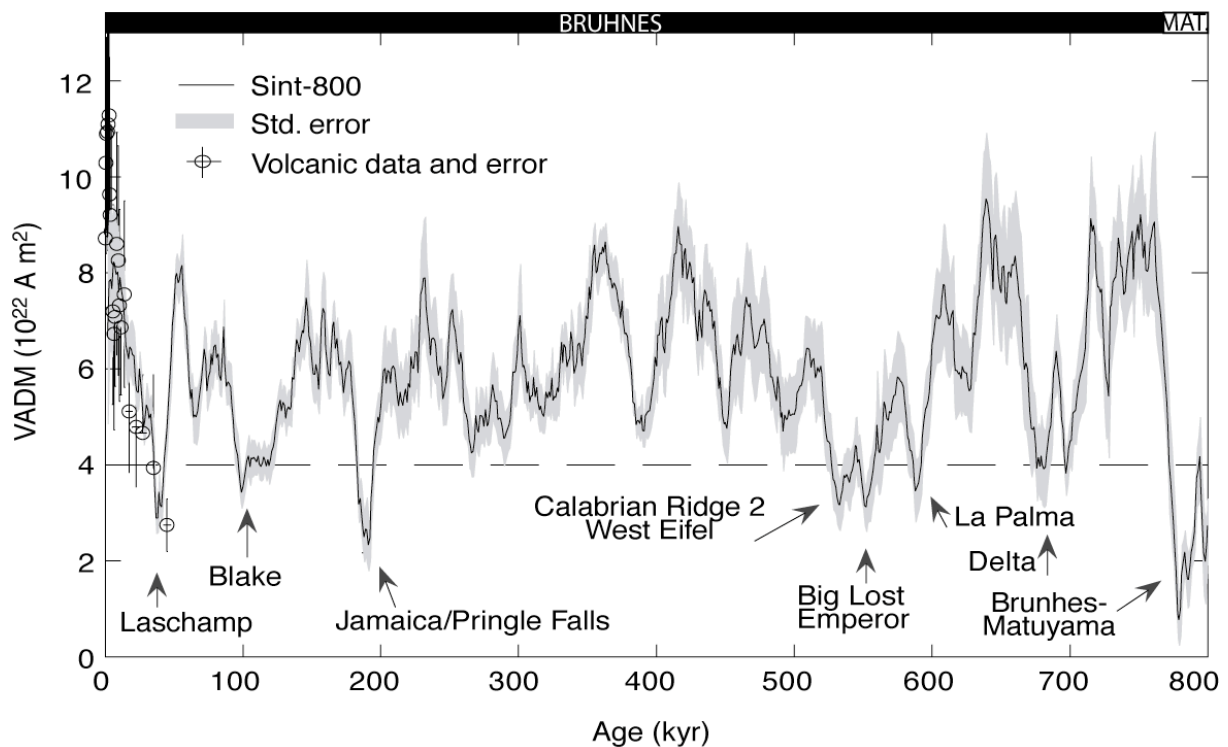


Figure III.12. : Variations globales de l'intensité du champ magnétique terrestre (CMT) exprimé par le moment axial dipolaire virtuel (VADM). La courbe Sint-800 obtenue provient de la compilation de 33 enregistrements de paléointensité magnétique dans les carottes marines. Les flèches et noms associés désignent les événements de baisse d'intensité du CMT au cours des derniers 800 000 ans, utilisables comme repères chronologiques dans les sédiments marins. Les périodes de CMT normal « Bruhnes » et inverse « Matuyama » (noté MAT.) sont également reportées respectivement avec des barres noire et blanche. D'après Guyodo et Valet (1999).

Figure III.12.: Global changes in the earth magnetic field (EMF) intensity expressed by the virtual axial dipole moment (VADM). The Sint-800 curve is obtained from the stack of 33 paleointensity records from marine cores. Arrows and associated names indicate events of low EMF intensity through the last 800 000 years, which can be used as chronological reference points in marine sediment cores. Times of normal EMF « Bruhnes » and inverse EMF « Matuyama » (MAT.) are reported with black and white bars, respectively. From Guyodo and Valet (1999).

Les mesures sur la carotte MD03-2628 ont été faites à une résolution de 2 cm sur des sections de carotte (XIII à XVIII, 1797-2651 cm, 630 000-940 000 ans) prélevées à l'aide de tubes en plastique d'1,5 m de long et de 2 cm de large et de profondeur appelés « U-channels ». Le principe de l'analyse est basé sur la mesure de l'aimantation naturelle du sédiment ainsi que de son aimantation rémanente c'est-à-dire celle qui persiste après les traitements magnétiques imposés au matériau pour éliminer les signaux instables. Ces deux paramètres ont été mesurés dans les trois directions de l'espace par un magnétomètre SQUID 2G modèle 760R. Les traitements successifs de démagnétisation en champ alternatif ont été imposés à des pas de valeurs progressifs de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 et 45 mT. Les changements du champ magnétique terrestre ont été identifiés par le rapport entre l'intensité de l'aimantation naturelle et de l'aimantation rémanente (à 40 mT). Ces résultats ont permis d'apporter des repères stratigraphiques supplémentaires à la carotte MD03-2628 (paragraphe IV.1.).

III.6. Datations absolues

III.6.1. Méthode du ^{14}C

La méthode de datation radiocarbone est basée sur la décroissance radioactive des atomes de ^{14}C produits dans la haute atmosphère par les neutrons secondaires générés depuis les protons cosmiques. Contrairement au principe d'utilisation des autres couples radioactifs, on ne peut mesurer le rapport (élément père ^{14}C)/(élément fils ^{14}N), indistinguable du ^{14}N non-radiogénique. Aussi, il est nécessaire de connaître le rapport initial $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ d'un échantillon - avant que la décroissance radioactive ne commence- afin d'en donner l'âge véritable ou « calendrier ». La calibration des âges ^{14}C consiste donc à établir les variations du rapport $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ de l'atmosphère au cours du temps. Le rapport initial $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ de l'atmosphère est très sensible aux variations du taux de production de ^{14}C . Ce taux de production est inversement proportionnel à l'intensité du champ magnétique terrestre, qui protège la surface terrestre du

rayonnement cosmique à l'origine de la production des atomes cosmogéniques comme le ^{14}C (Figure III.13.a). Pour établir les changements du rapport $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ atmosphérique au cours du temps (Figure III.13.b), il faut utiliser des matériaux où l'on peut mesurer le ^{14}C et obtenir un âge absolu de l'échantillon de manière indépendante.

C'est l'objectif des travaux du groupe international INTCAL, dont la dernière mise à jour (Reimer *et al.*, 2004) fournit une calibration des âges jusqu'à 26 000 ans environ (Figure III.13.c). Les matériaux utilisés sont les arbres fossiles, qui donnent un âge indépendant par comptage de leurs cernes (0-12 400 ans), les coraux, dont les âges sont estimés par méthode U-Th (10 500-26 000 ans), les foraminifères planctoniques de sédiments marins laminés, où l'âge est fourni par le comptage des lamines dont l'accumulation est cyclique au cours du temps (12 000-26 000 ans) (Figure III.13.c). Le groupe INTCAL04 a ainsi mis à la disposition des utilisateurs du ^{14}C une série de logiciels qui permettent le calcul des âges calendaires à partir des données ^{14}C (<http://calib.qub.ac.uk/calib/>).

Les analyses ^{14}C sur la carotte MD03-2628 ont été effectuées sur 11 niveaux différents tant sur la fraction fine que sur *G. ruber* (Table III.3.). Environ 14 mg ont été nécessaires pour la mesure (fraction fine et environ 1000 individus de *G. ruber*).

Table III.3. : Profondeurs choisies pour les analyses ^{14}C de *G. ruber* et de la fraction fine et périodes correspondantes.

Table III.3.: Depths and corresponding periods of selected samples for *G. ruber* and fine fraction ^{14}C analysis.

Profondeur (cm)	Période
10,5	Sommet de la carotte
15,5	Holocène
60,5	
80,5	
86,5	Terminaison I
98,5	Stade 2
104,5	
116	Stade 3
122,5	
134,5	
345,5 (blanc)	Stade 5

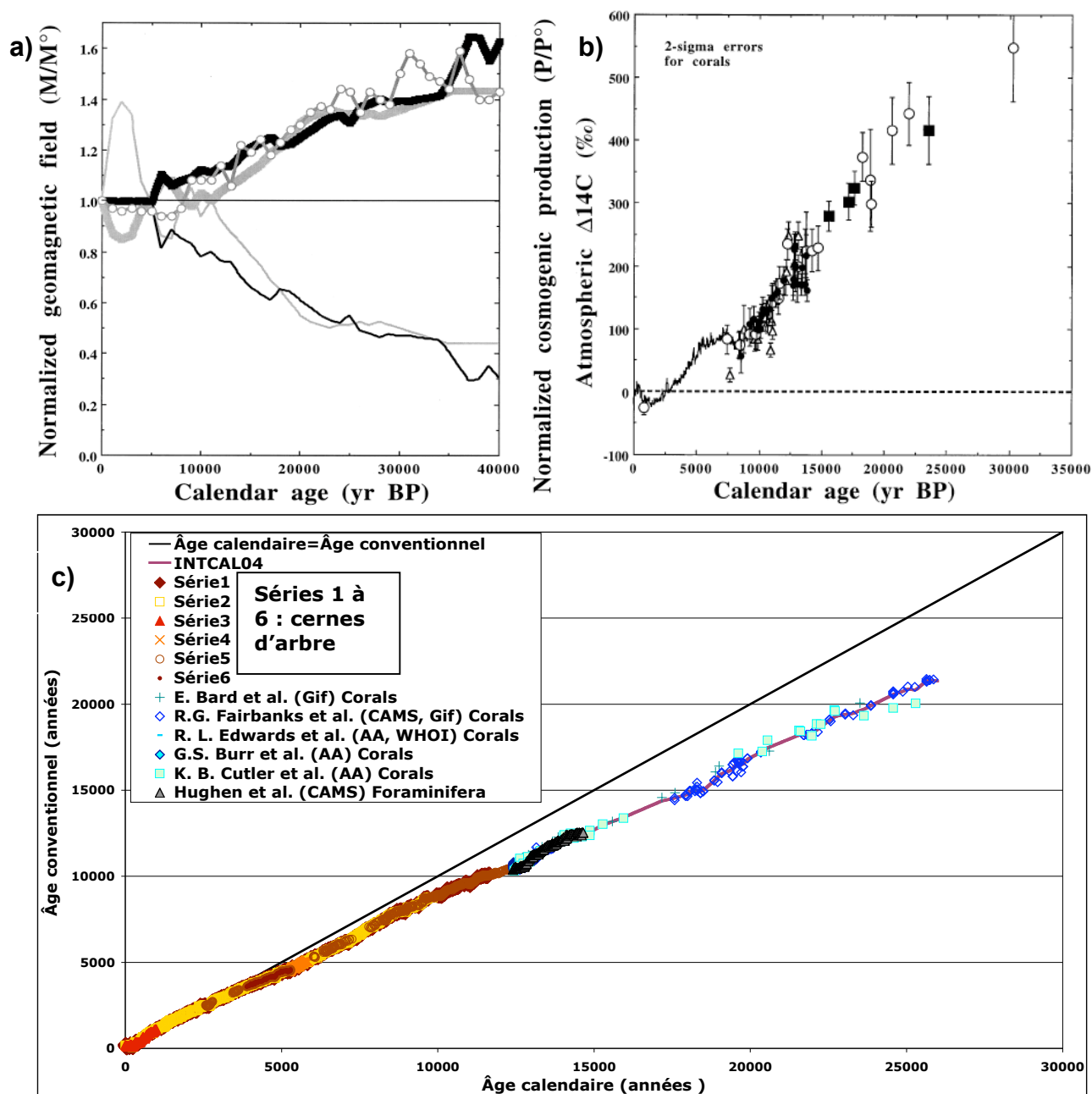


Figure III.13. : Variations du taux de production de ^{14}C en relation avec les fluctuations du champ magnétique terrestre et calibration des âges radiocarbone. a) Intensité du champ magnétique terrestre (courbes fines : grise : McElhinny et Senanayake (1982), noire : Guyodo et Vallet (1996)) et taux de production des isotopes cosmogéniques (courbes épaisses : sans symboles, Lal (1988) et avec cercles : Franck *et al.* (1997)) normalisés par rapport aux valeurs modernes au cours du temps. b) Variations de la teneur en ^{14}C de l'atmosphère par rapport à l'actuel reconstituées par le comptage des cernes d'arbre (ligne fine) et la datation U-Th de coraux au cours du temps (symboles, Barbades, Tahiti et Mururoa, Bard *et al.*, 1990, 1993, 1996 et 1998 et Nouvelle-Guinée, Edwards *et al.*, 1993). c) Calibration INTCAL04 des âges conventionnels ^{14}C en âges calendaires à partir de plusieurs séries de données (couleurs chaudes : cernes, couleurs froides : coraux, gris : foraminifères) Remarque : pour plus de clarté, les barres d'erreur n'ont pas été reportées. Source : <http://www.radiocarbon.org/IntCal04.htm>. a) et b) : extraits de Bard (1998).

Figure III.13.: Variations of ^{14}C production rate related to changes in the earth magnetic field and radiocarbon ages calibration. a) Earth magnetic field intensity variations (thin curves: gray: McElhinny and Senanayake (1982), black : Guyodo and Vallet (1996)) and production rate of cosmogenic isotopes (thick curves: without symbols, Lal (1988) and with dots: Franck *et al.* (1997)) normalized to the modern values through time. b) Variations in the atmospheric ^{14}C concentration related to modern values reconstructed with the tree-rings counting (thin line) and the U-Th dating of corals through time (symbols, Barbados, Tahiti and Mururoa, Bard *et al.*, 1990, 1993, 1996 and 1998 and New-Guinea, Edwards *et al.*, 1993). c) INTCAL04 calibration of ^{14}C conventional ages into calendar ages based on several datasets (hot colours: tree-rings, cold colours: corals, gray: foraminifera) Note: error bars are not plotted for simplification. Source: <http://www.radiocarbon.org/IntCal04.htm>. a) et b): after Bard (1998).

Les analyses ont été effectuées sur le spectromètre de masse par accélérateur (SMA) Artemis par le « Laboratoire de Mesure du Carbone 14 (LMC14) » au CEA de Saclay dans le cadre du service national de l'INSU.

Les âges ^{14}C ont été calibrés via le programme Marine 04 jusqu'à 16 500 ans en prenant un âge réservoir R de 400 ans (Hughen *et al.*, 2004) corrigé de $-30 (\pm 42)$ pour tenir compte de la variabilité locale (Broecker et Olson, 1961). Au-delà, le calcul des âges a été fait par l'équation polynomiale de Bard *et al.* (2004) calée sur la chronologie de l'enregistrement des glaces du Groenland de GISP2. Les résultats obtenus sur la fraction fine et sur *G. ruber* sont présentés dans le paragraphe V.1.

III.6.2. Méthode de datation Uranium-Thorium (U-Th)

III.6.2.1. Principes de la méthode ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th appliquée aux carbonates

Les familles naturelles de décroissance radioactive sont au nombre de trois. Ces trois chaînes débutent par un radio-élément de longue période (^{232}Th , ^{235}U et ^{238}U , Figure III.14.a) et aboutissent à un des isotopes stables du plomb (respectivement ^{208}Pb , ^{207}Pb et ^{206}Pb , Figure III.14.a). Compte tenu des courtes périodes relatives des éléments intermédiaires, la décroissance au sein des trois familles est contrôlée par les éléments en tête de chaîne. Ainsi, pour un système clos depuis quelques millions d'années, l'activité, soit le nombre de désintégration par unité de temps, d'un élément va être égale à celle de son ascendant et donc, *in fine*, à celle du radio-élément en tête de chaîne dont il est issu. Un tel système est dit à l'état d'équilibre séculaire (Figure III.14.b).

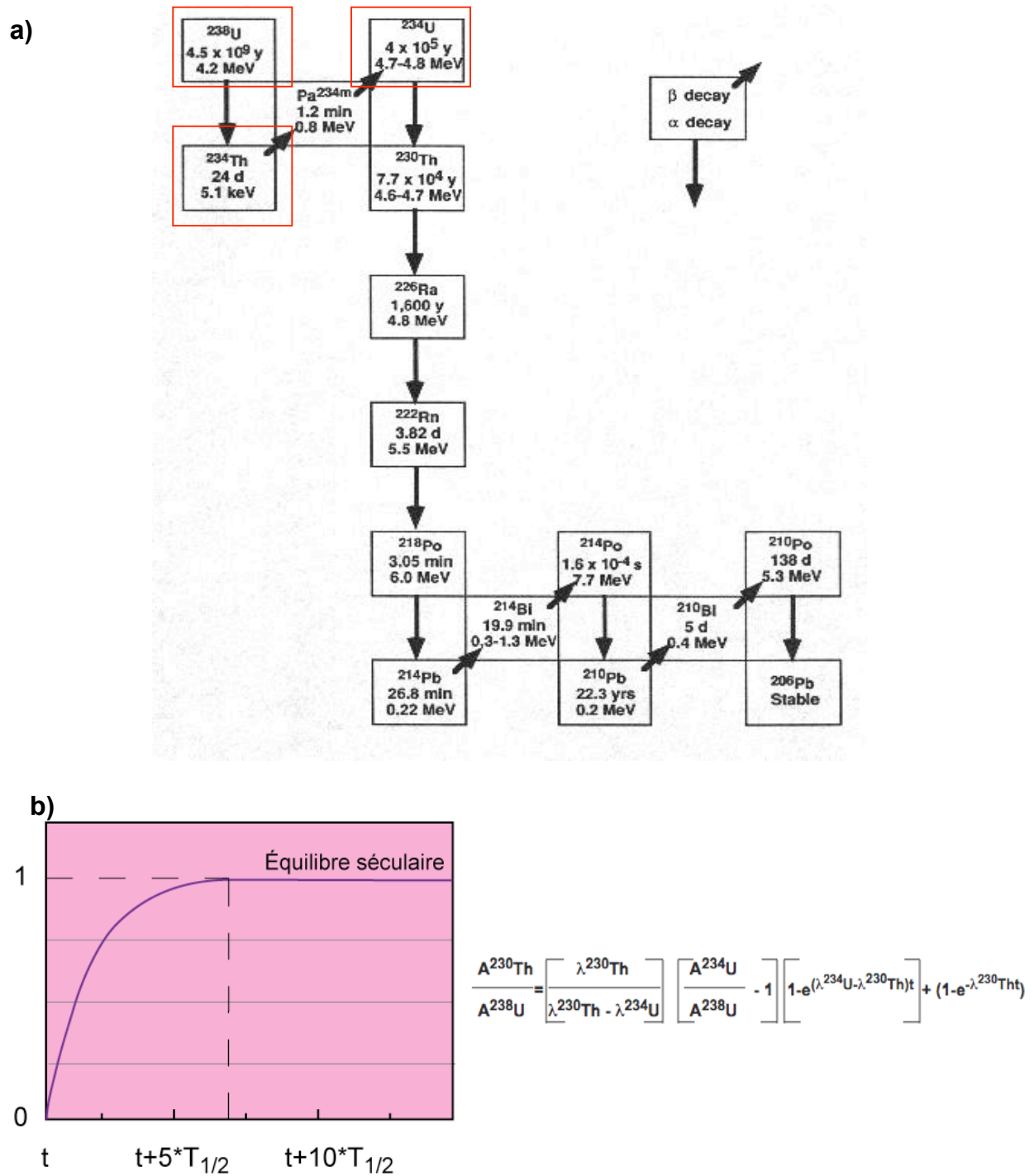


Figure III.14 : Principes généraux de la datation U-Th. a) Chaîne de décroissance radioactive du ^{238}U . Les couples utilisés dans cette méthode sont le ^{238}U - ^{234}U et le ^{234}U - ^{230}Th (encadrés en rouge). b) Évolution des activités jusqu'à l'état d'équilibre séculaire (équation III.8. dans le texte).

Figure III.14.: General principles of the U-Th dating method. a) Radioactive decay chain of ^{238}U . U-Th dating method uses the ^{238}U - ^{234}U and ^{234}U - ^{230}Th couples (red squares). b) Evolution of the element activities until the secular equilibrium state (equation III.8. in the text).

Le principe des différentes méthodes de datation, et plus généralement des outils géochimiques qui s'appuient sur les séries U/Th, repose sur les déséquilibres radioactifs induits par tout processus physico-chimique remobilisant de façon différentielle les radionucléides au sein d'une famille. Deux types de processus fractionnant peuvent être distingués : des processus s'appuyant sur la différence de comportement géochimique des éléments et un processus physique directement associé au phénomène radioactif, l'effet de recul.

La diversité des périodes de décroissance des radionucléides constitutifs des séries U/Th donne accès à un large panel de radiochronomètres (voir par exemple, Ivanovich *et al.*, 1992). Historiquement, c'est la série $^{238}\text{U} - ^{234}\text{U} - ^{230}\text{Th}$ dont on a en premier mis en évidence l'intérêt pour la datation absolue (Khlapin, 1926 ; Barnes, 1956 ; Broecker, 1963). Compte tenu des demi-vies du ^{234}U et ^{230}Th (respectivement de 245 250, \pm 490 ans et 75 690, \pm 230 ans, Cheng *et al.*, 2000), le champ d'application de cette méthode s'étend usuellement sur la période 0 - 350 000 ans. L'amélioration des précisions analytiques faisant suite au développement de nouvelles générations de spectromètre de masse à thermo ionisation dans les années 1990 (TIMS, Edwards, 1987), puis à source plasma dans les années 2000 (MC-ICP-MS, Luo *et al.*, 1997) repousse maintenant la limite d'utilisation de cette méthode aux derniers 650 ka (Andersen *et al.*, 2008).

Le principe de la méthode de datation U/Th appliquée aux carbonates repose sur les déséquilibres au sein de la série $^{238}\text{U} - ^{234}\text{U} - ^{230}\text{Th}$. Les éléments intermédiaires que sont le ^{234}Th et ^{234}Pa (Figure III.14.a) et les déséquilibres potentiellement induits par leurs comportements différentiels sont négligés car ces éléments sont à l'état d'équilibre séculaire compte tenu de leurs courtes périodes (respectivement 24,1 j et 6,09h). Le déséquilibre entre le couple $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$ et le ^{230}Th est directement associé à la différence de comportement physico-chimique entre l'U et le Th. Dans les eaux naturelles, l'uranium est soluble et peut former des

complexes avec d'autres ions, notamment l'ion bicarbonate HCO_3^- (Langmuir, 1978 et 1997) tandis que le Th, peu soluble, reste adsorbé aux particules. Ainsi, lors de leur précipitation, les minéraux comme les carbonates sont susceptibles d'incorporer de l'uranium (Meece et Benninger, 1993). Idéalement, en l'absence de thorium dissous, la phase minérale « néoformée » est caractérisée par un rapport initial $^{230}\text{Th}/\text{U}=0$.

Le déséquilibre entre l' ^{234}U et l' ^{238}U est induit par un processus d'origine purement physique, l'effet de recul α (Kigoshi, 1971 ; Fleischer, 1980). Lors de la désintégration α de l' ^{238}U , l'élément fils ^{234}Th est susceptible d'être directement éjecté dans la phase interstitielle. Indirectement, l'endommagement de la structure cristalline faisant suite à la désintégration α favorise la mobilisation ultérieure des éléments fils par les fluides interstitiels. L'ensemble de ces processus lié au recul α amène donc les eaux de rivières et de mer à être enrichies en ^{234}U par rapport au ^{238}U . En particulier, le rapport ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) de l'eau de mer actuelle est de l'ordre de 1,148 (Delanghe *et al.*, 2002) ; la valeur de ce rapport dans le passé est controversée (Bard *et al.*, 1991 ; Henderson, 2002 ; Hughen *et al.*, 2004 ; Esat et Yokoyama, 2006).

Dans un système chimiquement clos, les rapports d'activités des éléments radioactifs évoluent suivant l'équation III.8. ci-dessous pour atteindre l'état d'équilibre séculaire (Figures III.14.b et III.15, Kaufman et Broecker, 1965) :

$$\frac{A^{230}\text{Th}}{A^{238}\text{U}} = \left[\frac{\lambda^{230}\text{Th}}{\lambda^{230}\text{Th} - \lambda^{234}\text{U}} \right] \left[\frac{A^{234}\text{U}}{A^{238}\text{U}} - 1 \right] \left[1 - e^{-(\lambda^{234}\text{U} - \lambda^{230}\text{Th})t} \right] + \left[1 - e^{-(\lambda^{230}\text{Th})t} \right] \quad (\text{III.8.})$$

L'évolution des rapports d'activités ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) et ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) au cours du temps peut être décrite par un diagramme concordia (Figure III.15.a).

Deux conditions inhérentes à l'utilisation de l'équation III.8. doivent être remplies : i) l'échantillon doit avoir évolué comme un système chimique clos depuis sa formation et ii) lors de sa formation, l'échantillon ne doit pas contenir de ^{230}Th . Ces conditions sont le plus souvent vérifiées dans le cas des carbonates purs biogènes tels que les coraux ou authigènes

comme certains spéléothèmes. Cependant, les échantillons naturels sont souvent constitués par un mélange entre la phase biogène ou authigène (« phase pure ») et d'autres minéraux qui peuvent apporter du Th, notamment les minéraux détritiques (ou « phase détritique »). La correction de cet apport supplémentaire est nécessaire car il vieillit artificiellement les âges, puisqu'il y a plus de ^{230}Th que celui provenant de la décroissance radioactive seule.

Datation des mélanges entre phases carbonatées pures et d'autres sources de Th dans le domaine marin

Dans le cas des carbonates dits « impurs », il existe une autre source de Th que le Th radiogénique c'est-à-dire que la teneur en ^{230}Th de l'échantillon au temps $t=0$ n'est pas nulle. Si la phase détritique est minoritaire (<1% ; Bischoff et Fitzpatrick, 1991), la datation peut être effectuée directement, sans appliquer de correction. Sinon, le ^{232}Th absent de la chaîne de désintégration de l' ^{238}U constitue un indice de contamination. Une approche souvent utilisée consiste à analyser plusieurs échantillons cogénétiques et contemporains qui contiennent des fractions variables de matériel détritique (méthode des isochrones, Luo et Ku, 1991 ; Ludwig et Titterton, 1994). Cette méthode suppose l'existence d'une homogénéité isotopique $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ dans la fraction détritique à l'instant $t=0$ où précipite une phase riche en uranium.

$$\frac{A^{230}\text{Th}}{A^{238}\text{U}} = \left[\frac{\lambda^{230}\text{Th}}{\lambda^{230}\text{Th} - \lambda^{234}\text{U}} \right] \left[\frac{A^{234}\text{U}}{A^{238}\text{U}} - 1 \right] \left[1 - e^{-(\lambda^{234}\text{U} - \lambda^{230}\text{Th})t} \right] + \left[1 - e^{-(\lambda^{230}\text{Th})t} \right]$$

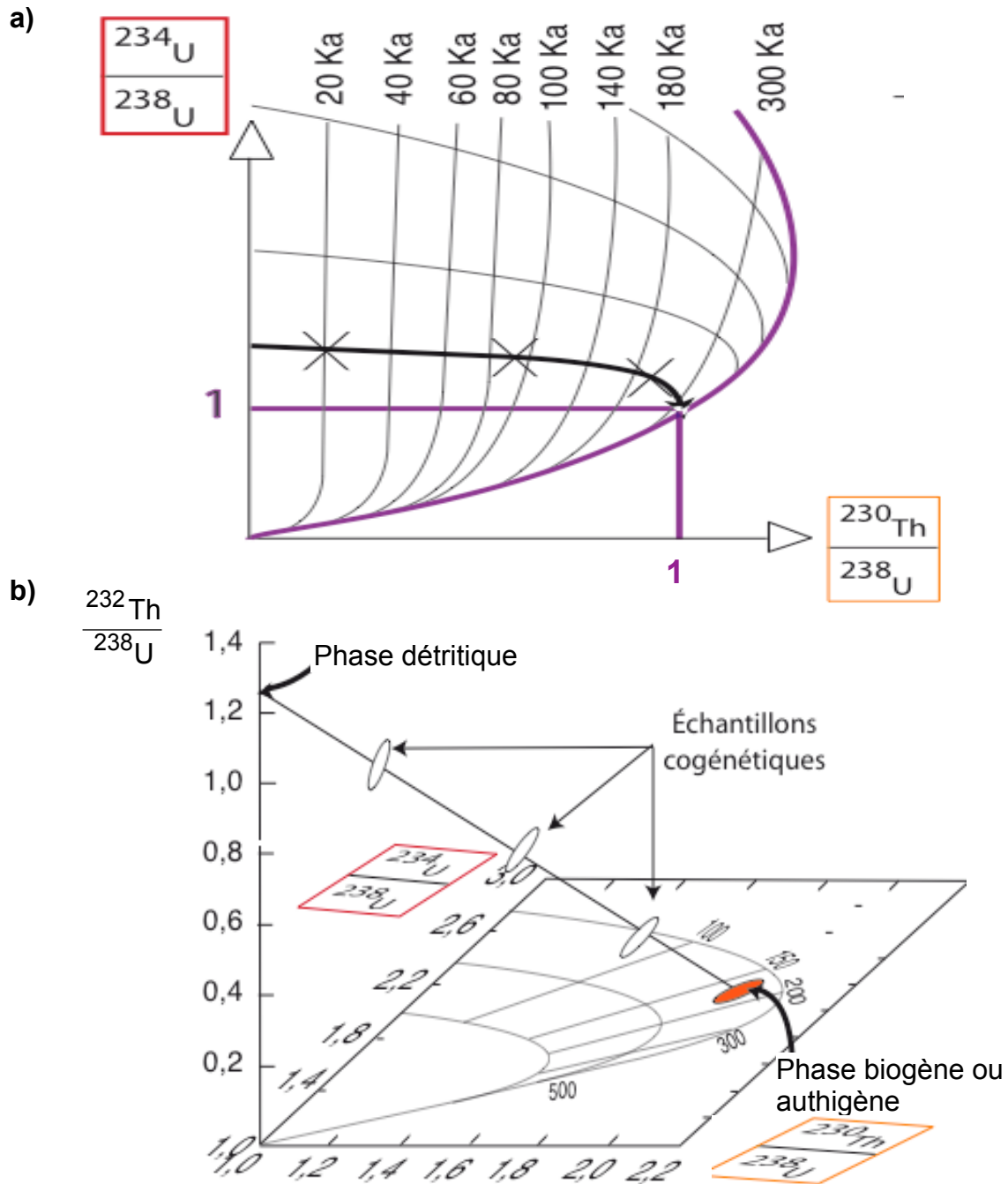


Figure III.15: Résolution graphique du système d'équations dans le cas a) des carbonates purs et b) d'un mélange entre la phase carbonatée biogène ou authigène pure et une phase détritique. a) Diagramme « concordia » représentant le retour à l'état d'équilibre séculaire du système ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$; $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) au cours du temps. Remarque : le rapport ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) initial n'est pas à l'équilibre séculaire (voir texte). b) Diagramme « concordia » dans le cas d'un mélange entre deux phases ; le rapport d'activité ($^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$) supplémentaire est nécessaire afin de tracer la droite « isochrone » dont l'intersection avec le plan ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$; $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) donne l'âge du carbonate pur. Figures adaptées de N. Durand (Thèse, 2005) d'après Ludwig et Titterton (1994).

Figure III.15.: Graphic resolution of the dating equation in the case of a) pure carbonates and b) a mixture between pure biogenic or authigenic carbonates and a detrital phase. a) Diagram « concordia » showing the return to the secular equilibrium of the ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$; $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) system through time. b) Diagram « concordia » in the case of carbonates containing a detrital fraction; the ($^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$) activity ratio is needed to obtain an « isochron » which intercept with the ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$; $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) plan gives the age of the pure carbonate. Adapted from N. Durand (Ph-D thesis, 2005) from Ludwig et Titterton (1994).

Les rapports isotopiques mesurés sur ces échantillons contemporains et reportés dans des diagrammes dits « isochrones » vont se distribuer sur des droites dont les deux pôles extrêmes idéalisent la phase carbonatée pure et la phase détritique (Figure III.15.b). Les diagrammes dits « de Rosholt » (Figure III.15.b) permettent de connaître le rapport actuel de $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ pour la phase carbonatée pure et d'estimer la contribution en ^{230}Th initial de la phase détritique. En pratique, il est donc nécessaire de mesurer les rapports ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) et ($^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$) sur les échantillons cogénétiques. Le but est d'avoir assez de données (au moins 3) avec des rapports d'activité suffisamment dispersés pour qu'ils s'alignent correctement sur la droite isochrone (Figure III.15.b).

Datation des sédiments marins

Dans les sédiments marins comme ceux de la carotte MD03-2628, la proportion de minéraux carbonatés dans la fraction fine, en particulier l'aragonite biogénique, est très élevée, ce qui rend ces sédiments propices à l'application du géochronomètre ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th . Cependant, il existe dans ce type d'échantillon deux sources de Th supplémentaires à la source radiogénique : la source détritique, décrite précédemment, et du Th produit dans la colonne d'eau par l' ^{234}U dissous (voir synthèse par Edwards *et al.*, 2003).

Le Th est un élément très peu soluble qui s'adsorbe sur les particules de la colonne d'eau qui sédimentent : on parle de phénomène de « scavenging » (voir par exemple synthèse par Cochran, 1992). Des corrections directes peuvent être appliquées connaissant les proportions de la phase détritique et des apports par les particules (Th entraîné), ainsi que leur composition isotopique (exemple : Slowey et Henderson, 1996). Cette approche n'est valide que dans le cas où la phase biogène est majoritaire, et que les contaminations par le Th détritique et entraîné sont minimales. Si les apports de Th supplémentaire sont importants, il faut utiliser la méthode des isochrones pour corriger une des deux phases, le matériel

détritique ou bien le Th entraîné. Il en résulte qu'avant l'application des isochrones, l'une ou l'autre de ces deux sources doit être éliminée. Les travaux d'Henderson *et al.* (2000 et 2001) ont testé plusieurs méthodes de nettoyage physiques et chimiques pour aboutir à un mélange entre phase biogène et phase entraînée, en éliminant la phase détritique selon plusieurs protocoles détaillés dans le paragraphe V.2.

III.6.2.2. Procédures chimiques et analytiques

Protocole de traitement chimique : purification de l'U et du Th

Le traitement chimique préalable des échantillons permet de séparer l'U et le Th de tous les autres éléments (voir synthèse par Goldstein et Stirling, 1992). Les principes du protocole détaillé ci-dessous sont adaptés d'après Edwards (1987) et Bard *et al.* (1990). Les analyses sur la fraction fine nécessitent la dissolution d'une phase carbonatée et d'une phase non-carbonatée (paragraphe III.6.2.1.) d'après la technique de « dissolution totale de l'échantillon » ou « Total Sample Dissolution (TSD) » (Luo et Ku, 1991). L'ensemble du protocole est schématisé dans la Figure III.16. et brièvement décrit ci-dessous (voir protocole complet dans les thèses de Delanghe, 2001 et Durand, 2005).

L'échantillon (préalablement spiké en ^{229}Th - ^{233}U - ^{236}U) est initialement dissous dans de l'acide nitrique HNO_3 puis on sépare par centrifugation la phase dissoute correspondant au CaCO_3 de la phase détritique non-dissoute, attaquée à part.

Les deux solutions sont alors de nouveau mélangées, et l'U et le Th sont extraits par coprécipitation sur des hydroxydes de Fer ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Le surnageant contenant tous les autres éléments dissous est évacué par des centrifugations successives, avant de solubiliser de nouveau l'U et le Th. La séparation des deux éléments se fait par des passages successifs dans des colonnes en Téflon remplies de résines dont le conditionnement va permettre la capture ou l'élution du Th ou de l'U. La première colonne retient l'U et le Th, puis on procède à l'élution du Th et de l'U. Chaque élément subit alors encore un nettoyage, dans une nouvelle

colonne avant extraction finale. Les produits purifiés sont des sels d'U et de Th dont chacun a un volume d'environ 1 μL .

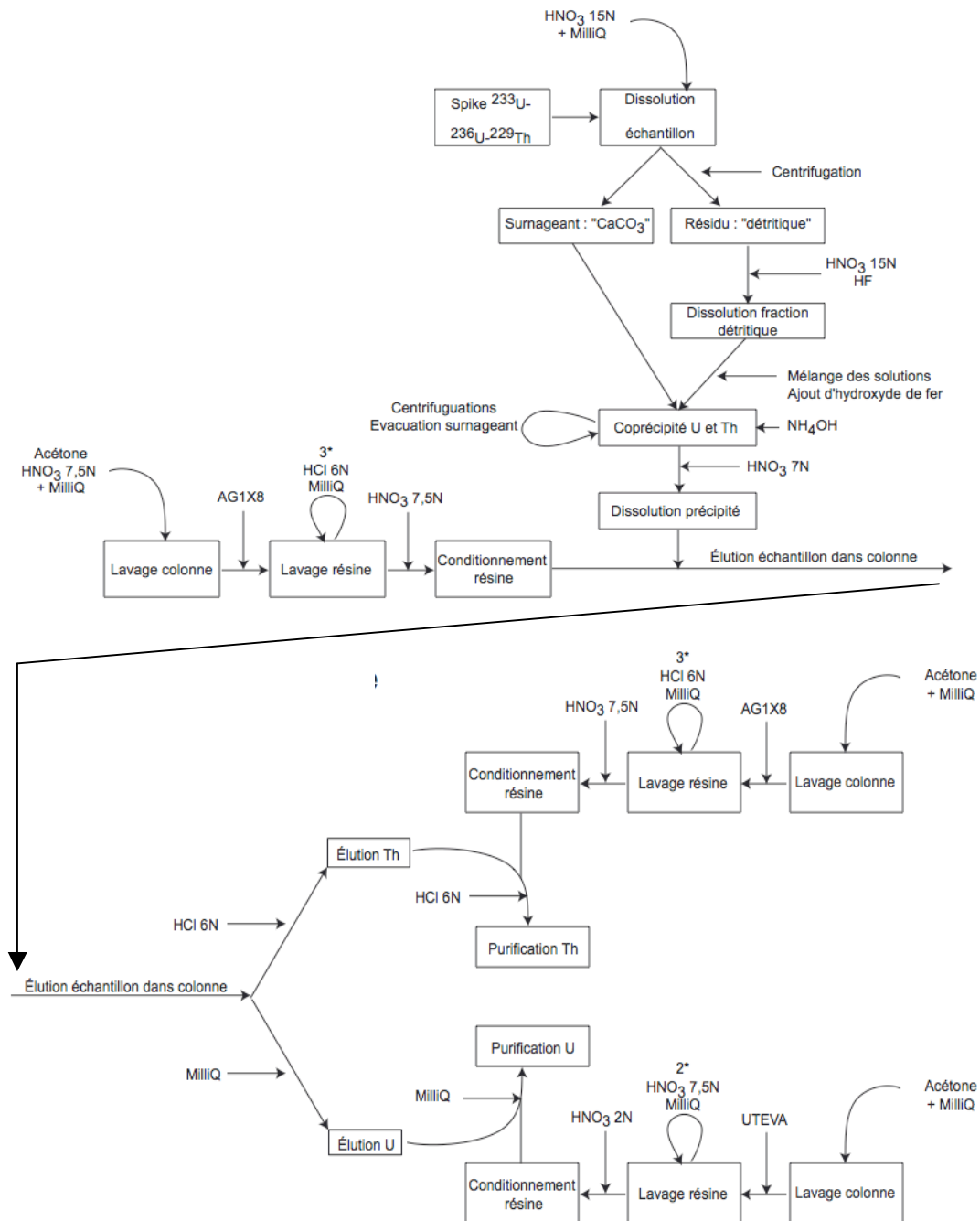


Figure III.16. : Schéma du protocole de traitement chimique des échantillons. Adapté d'après Bard *et al.* (1990).

Figure III.16.: General diagram of the chemical cleaning of samples. Adapted from Bard *et al.* (1990).

Mesure des échantillons par spectrométrie de masse par thermo-ionisation

J'ai effectué les analyses sur un TIMS VG54-30 sur 8 échantillons (détail dans le paragraphe V.2.). Chaque échantillon purifié est déposé sur un filament en Rhénium (Re) nettoyé par dégazage. Quand le nombre d'atomes dans l'échantillon est élevé, la mesure se fait par la technique du triple filament. Dans la source du spectromètre, lors de la mesure, le filament latéral où est déposé l'échantillon est chauffé pour volatiliser les éléments tandis que l'ionisation est assurée par le filament central. Cette technique est essentiellement appliquée à l'U. Lorsque les éléments à mesurer sont moins abondants, on utilise la technique du simple filament (central). Cette méthode est employée pour le Th, mesuré sur des filaments recouverts de graphite. Cette technique permet d'améliorer l'évaporation et l'ionisation du Th, et d'obtenir ainsi de meilleurs rendements (Esat, 1995).

Les mesures sont faites uniquement sur le détecteur Daly grâce à l'utilisation d'un double-spike ^{229}Th - ^{233}U - ^{236}U fabriqué et calibré par Pierre Deschamps pour la dilution isotopique au CEREGE (Deschamps *et al.*, 2003). L'intérêt de cette solution est qu'elle permet de ne faire que des mesures d'atomes peu abondants sur le détecteur Daly :

Rapports isotopiques mesurés :

Analyse U : $^{236}\text{U}/^{233}\text{U}$ - $^{235}\text{U}/^{233}\text{U}$ - $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$ - $^{235}\text{U}/^{236}\text{U}$ - $^{234}\text{U}/^{236}\text{U}$ - $^{235}\text{U}/^{234}\text{U}$

Analyse Th : $^{229}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ - $^{232}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ - $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$

III.7. Mise en âge de la carotte MD03-2628

Plusieurs outils ont été employés afin de déterminer la chronologie de la carotte MD03-2628. La stratigraphie isotopique d'après le $\delta^{18}\text{O}$ de *G. ruber* a permis de déterminer le cadre temporel de l'ensemble de la carotte (longueur : 26,56 m).

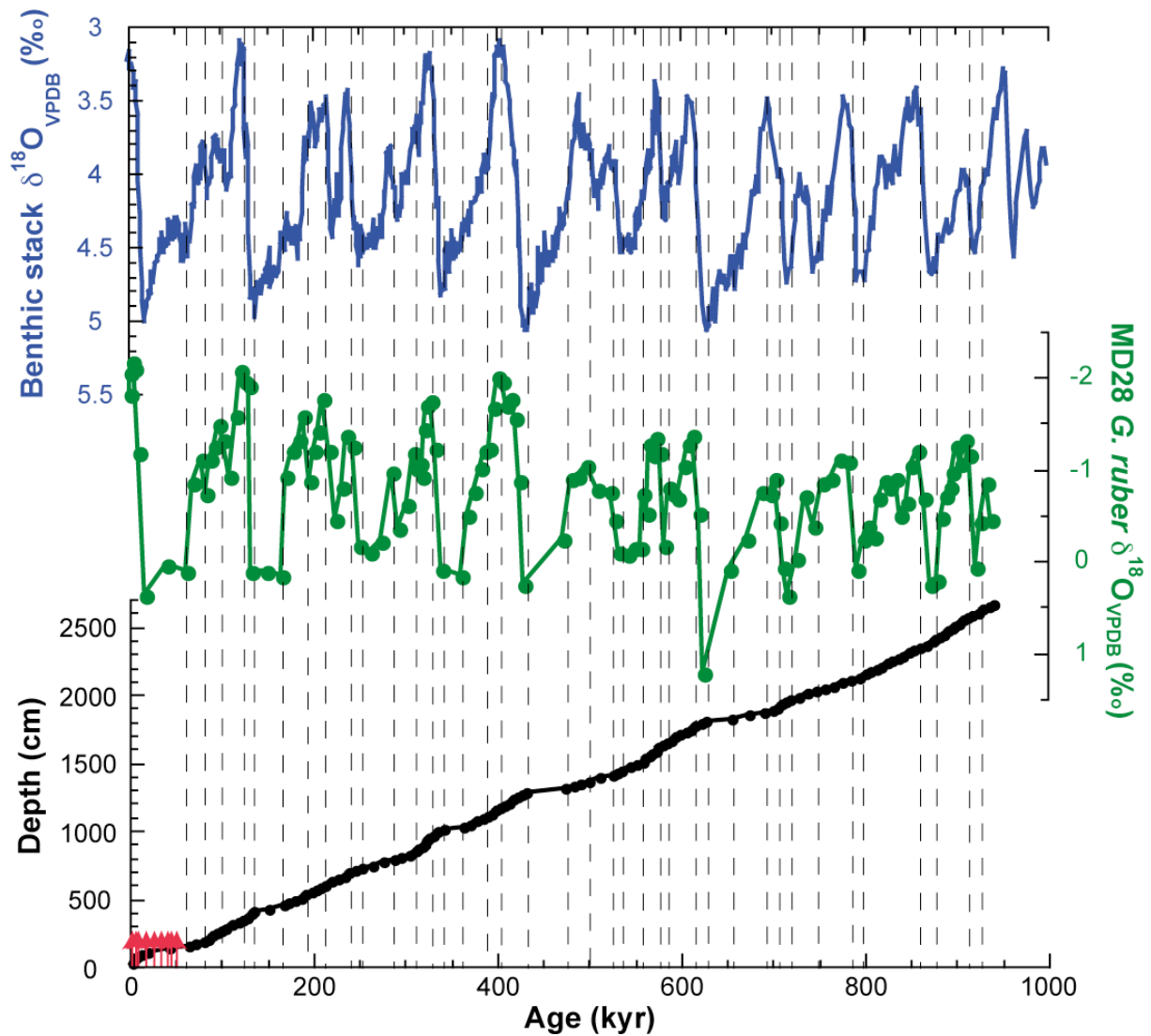


Figure III.17. : Mise en âge de la carotte MD03-2628. a) Enregistrement de référence de $\delta^{18}\text{O}$ mesuré sur foraminifères benthiques (Lisiecki et Raymo, 2005) utilisé pour établir la stratigraphie isotopique. b) Enregistrement de $\delta^{18}\text{O}$ de la carotte MD03-2628 obtenu sur *Globigerinoides ruber*. c) Relation entre profondeur et âge de la carotte MD03-2628. Les lignes noires pointillées représentent les points de corrélation entre a) et b) établis avec le programme Analseries (Paillard *et al.*, 1996). Les flèches rouges montrent les âges calendaires de *Globigerinoides ruber* utilisés pour établir la chronologie de la carotte.

Figure III.17.: Chronological framework of core MD03-2628. a) Reference record of benthic stack $\delta^{18}\text{O}$ (Lisiecki and Raymo, 2005) used for isotopic stratigraphy. b) *Globigerinoides ruber* $\delta^{18}\text{O}$ record of core MD03-2628. c) Age versus depth relationship of core MD03-2628. Black dashed lines indicate the correlation pointers between a) and b) established with the Analseries software (Paillard *et al.*, 1996). Red arrows show the calendar ages of *Globigerinoides ruber* used to construct core MD03-2628 chronology.

L'enregistrement de $\delta^{18}\text{O}$ de la carotte MD03-2628 a été calé sur le stack de $\delta^{18}\text{O}$ de Lisiecki et Raymo (2005, Figure III.17.a) à l'aide du programme Analseries (Paillard *et al.*, 1996) en utilisant 38 points de corrélation courvant l'ensemble de l'enregistrement (Figure

III.17.b). Les âges calendaires de *G. ruber* (voir paragraphes III.6.1. et V.1.) ont également été utilisés entre 10,5 (2 210 ans \pm 180 ans) et 134,5 cm (48 560 ans \pm 900 ans) (Figure III.17.c). Enfin, les données des propriétés magnétiques de la carotte MD03-2628 ont permis d'affiner la chronologie de la carotte entre environ 630 000 et 940 000 ans (voir paragraphe IV.2.). La carotte MD03-2628 représente un enregistrement continu des derniers 940 000 ans jusqu'au stade isotopique 24. Les taux de sédimentation varient fortement entre les stades glaciaires et interglaciaires, avec des valeurs comprises respectivement entre 0.5 et 14 cm/1000 ans, et des moyennes de 2 et 4 cm/1000 ans entre glaciaires et interglaciaires (Figure III.17.c).

IV. CHAPITRE 1 : CARACTÉRISATION
MINÉRALOGIQUE ET GÉOCHIMIQUE DE LA
FRACTION FINE

IV. CHAPITRE 1 : CARACTÉRISATION MINÉRALOGIQUE ET GÉOCHIMIQUE DE LA FRACTION FINE

À l'échelle des temps géologiques, la production, la dissolution et l'accumulation des minéraux en carbonate de calcium, CaCO_3 , dans l'océan sont des processus intervenant dans le cycle global du carbone (voir par exemple Ridgwell et Zeebe, 2005). L'accumulation de CaCO_3 dans les sédiments est déterminée par l'équilibre entre la production dans les eaux sur-saturées et la dissolution dans les eaux sous-saturées. Dans l'océan moderne, la production de CaCO_3 dans les eaux de surface sur-saturées est excédentaire et est compensée par la dissolution dans les masses d'eau profondes sous-saturées (voir synthèse par Broecker, 2003). La profondeur d'eau à laquelle la dissolution est égale à la production est la profondeur de compensation des carbonates (« Carbonate Compensation Depth, CCD ») à partir de laquelle il n'y a plus de CaCO_3 accumulé dans les sédiments. À l'échelle des cycles glaciaires et interglaciaires, la profondeur de la CCD a varié du fait des changements du bilan de masse du CaCO_3 dans l'océan et de la circulation océanique (Farell et Prell, 1989 ; Archer et Martin, 2001). Ces processus agissent sur le cycle du carbone océanique mais aussi sur les échanges entre les différents réservoirs, dont le CO_2 atmosphérique (Archer et Maier-Reimer, 1994 ; Ridgwell et Hargreaves, 2007). Actuellement, l'injection de CO_2 dans l'atmosphère liée aux activités humaines (Figure 1.a de l'avant-propos) modifie la chimie de l'océan, qui constitue un puits majeur pour ce CO_2 excédentaire (Sabine *et al.*, 2004 ; Feely *et al.*, 2004 ; Ridgwell *et al.*, 2007). L'acidification progressive de l'océan perturbe l'équilibre du CaCO_3 océanique en provoquant une diminution de la production et une augmentation de la dissolution du CaCO_3 (Morse *et al.*, 2006 ; Kuffner *et al.*, 2007). Dans ce contexte, l'étude des minéraux carbonatés les plus répandus dans les sédiments marins permet de comprendre les variations

des processus naturels à l'origine de la production et de la dissolution du CaCO_3 ainsi que les conséquences des apports de CO_2 anthropique à l'échelle globale.

Les sédiments de la carotte MD03-2628 sont une boue de périplateforme dont la fraction fine riche en minéraux carbonatés est particulièrement adaptée à l'étude approfondie des variations naturelles de la composition minéralogique et géochimique des CaCO_3 . Par ailleurs, la caractérisation minéralogique et géochimique de la fraction fine est indispensable pour appliquer la méthode de datation U/Th (paragraphe III.6. et VI.2.).

Afin d'obtenir des estimations précises des constituants carbonatés du sédiment, j'ai établi trois calibrations qui déterminent les abondances relatives des quatre minéraux carbonatés les plus répandus (calcite, aragonite, Mg-calcite et dolomite) par diffraction aux rayons X (DRX). La précision des analyses par DRX est un enjeu pour interpréter les variations naturelles de la composition du sédiment, mais aussi pour valider les datations des minéraux carbonatés (Reimer *et al.*, 2006). Afin de choisir la meilleure calibration, plusieurs méthodes de quantification précise de ces différents minéraux en mettant au point des calibrations à partir des surfaces et des intensités des pics sont comparées et la précision et la validité de ces deux méthodes sont discutées. Ces travaux font l'objet d'un article (accepté à la revue *Global and Planetary Change*): "Mineralogical determination of reef and periplatform carbonates: calibration and implications for paleoceanography and radiochronology" constituant le paragraphe V.1. de ce chapitre.

Afin de mieux appréhender les variations de la composition minéralogique à l'échelle des cycles glaciaires et interglaciaires, je me suis intéressée aux variations des sources des différents minéraux carbonatés de la fraction fine de la carotte MD03-2628. En effet, il est important d'identifier les processus naturels qui contrôlent la minéralogie et la géochimie des carbonates, et les origines des différents minéraux en relation avec les changements paléoenvironnementaux au cours du temps doivent être clarifiées. Les travaux précédents

dans le Bassin de Walton sur les derniers 270 000 ans (Glaser et Droxler, 1993 ; Haddad et Droxler, 1996) ont mis en évidence que la composition minéralogique du sédiment dépendait des changements de productivité, de préservation-dissolution du CaCO₃, du processus de dispersion-cimentation et de la dilution par les apports non-carbonatés (Table IV.1. et Figure IV.1.). Ces quatre processus varient à l'échelle des cycles glaciaires et interglaciaires. En période interglaciaire, le haut niveau marin permet l'immersion des plateformes jamaïcaine et du Pedro Bank ce qui augmente la surface disponible pour la productivité néritique (Figure IV.1.). Lorsque le niveau marin diminue pendant un stade glaciaire, la surface disponible pour la productivité néritique est réduite. Pendant les périodes glaciaires, l'espace pour le passage du Courant Caraïbes diminue ce qui augmente l'énergie de ce courant et provoque la dispersion des particules fines (Figure IV.1.). L'augmentation de l'énergie du courant des Caraïbes pendant les stades glaciaires provoque simultanément la précipitation de ciments dans le sédiment.

Table IV.1. : Processus sédimentologiques identifiés dans le Bassin de Walton au cours des derniers 270 000 ans à différentes profondeurs d'eau (Glaser et Droxler, 1993 ; Haddad et Droxler, 1996). N.O. : Non observé.

Table IV.1.: Sedimentological processes identified in the Walton Basin over the last 270 000 years at various water depths (Glaser and Droxler, 1993; Haddad and Droxler, 1996). N.O.: Not observed.

Processus Profondeur	Productivité	Dissolution	Dispersion et cimentation	Dilution par les apports non-carbonatés
>600m	Néritique et pélagique : maximale pendant les interglaciaires	Préservation pendant les interglaciaires	Maximum pendant les glaciaires	Maximale pendant les transitions
950-1000m			N.O.	N.O.
>1100m		Préservation pendant les glaciaires	N.O.	Maximale pendant les glaciaires

Pendant les stades glaciaires, la concentration en CaCO_3 dans le sédiment est alors relativement appauvrie et la teneur en matériel non-carbonaté est plus importante (Figure IV.1.). Du fait des variations globales de la circulation océanique, les changements des masses d'eau pénétrant dans le Bassin de Walton influencent l'état de préservation des CaCO_3 . La dissolution des CaCO_3 est observée pendant les stades interglaciaires et glaciaires pour les profondeurs supérieures et inférieures à 1100m, respectivement (Table IV.1.).

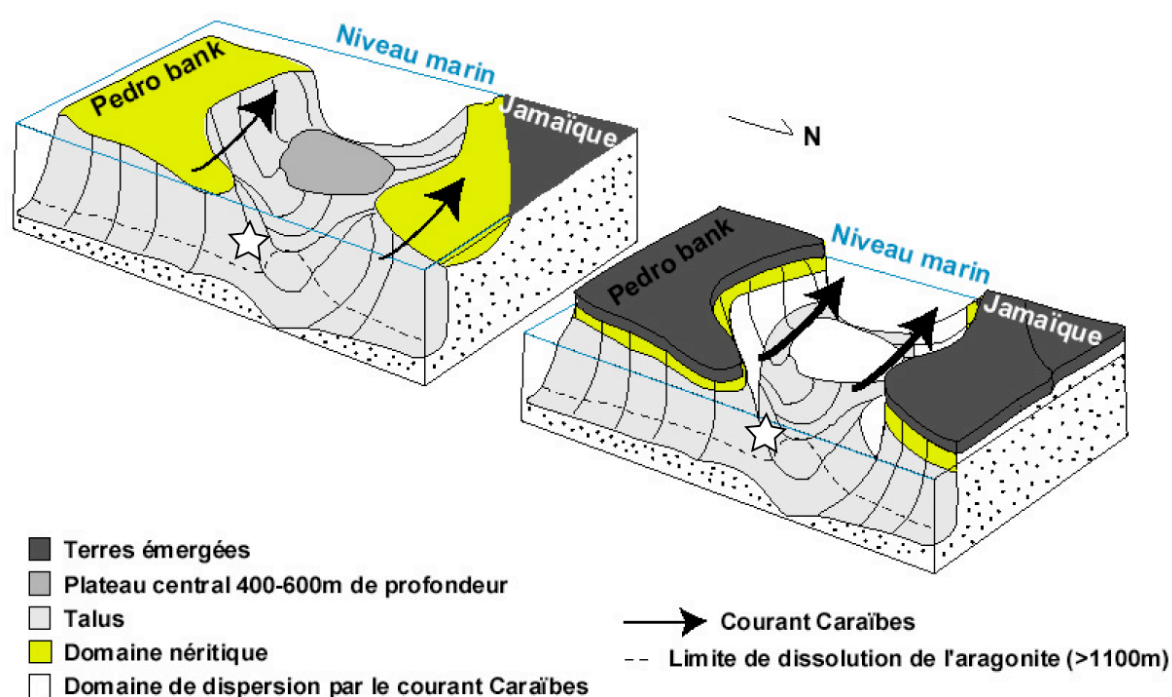


Figure IV.1. : Schéma simplifié des variations des processus sédimentologiques dans le Bassin de Walton à l'échelle des cycles glaciaires et interglaciaires. La position de la carotte MD03-2628 est désignée par une étoile. En période interglaciaire (haut niveau marin, partie gauche de la figure), la plateforme jamaïcaine et le Pedro Bank sont inondés et la productivité néritique (en jaune) est maximale. Pendant un stade glaciaire (bas niveau marin, partie droite de la figure), la surface disponible pour la productivité néritique est réduite (comparer les surfaces gris foncé par rapport aux surfaces en jaune), l'espace pour le passage du Courant Caraïbes (CC) diminue, donc le CC est plus fort et disperse les particules fines (domaine en blanc). Adapté d'après Glaser et Droxler (1993).

Figure IV.1.: Simplified cartoon of the variations of sedimentological processes in the Walton Basin at glacial-interglacial timescale. Core MD03-2628 location is shown by a star. During interglacial stages (sealevel highstand, left panel), the area available for neritic productivity (yellow zones) on the Pedro Bank and on the jamaican platform is maximum. During glacial stages (sealevel lowstand, right panel), this surface is reduced (comparison between dark gray and yellow surfaces) and the passage for the Caribbean Current (CC) circulation decreased, leading to stronger CC and winnowing of fine particles (white areas). From Glaser and Droxler (1993).

Les travaux précédents dans le Bassin de Walton se sont essentiellement basés sur les enregistrements des teneurs des différents minéraux carbonatés. Sur les sédiments de la carotte MD03-2628, j'ai voulu mettre en évidence d'autres processus que ceux décrits précédemment à l'aide de plusieurs traceurs géochimiques. L'originalité de ce travail est l'étude approfondie du minéral le plus métastable, la Mg-calcite, en combinant la minéralogie avec la teneur molaire en Mg de la Mg-calcite (noté mol % MgCO_3). Les résultats font l'objet de l'article à soumettre à la revue *Geochemistry Geophysics Geosystems* : "Preservation state of metastable magnesian calcite in periplatform sediment from the Walton Basin over the last million years" (paragraphe V.2.).

Ces travaux sont complétés par l'étude de la composition géochimique de la fraction fine ainsi que les observations au MEB, ce qui permet de discuter des sources de l'aragonite et d'identifier des différents producteurs de calcite (paragraphe IV.3.). À partir des mesures de la teneur en Carbone organique du sédiment, les variations de productivité pélagique et néritique sont discutées au cours des derniers 940 000 ans (paragraphe IV.3.).

Mineralogical determination of reef and periplatform carbonates: calibration and implications for paleoceanography and radiochronology

Accepted at Global and Planetary Changes

Sophie SEPULCRE*, Nicolas DURAND, Edouard BARD

CEREGE (UMR 6635), Aix-Marseille Université, CNRS, Collège de France

Europôle de l'Arbois, BP80, 13545 Aix-en-Provence, France

(*Corresponding author: E-mail address: sepulcre@cerege.fr

Tel: +33 (0)4.42.97.15.98; Fax: +33 (0)4.42.97.15.95)

ABSTRACT

Detection and precise quantification of the different carbonate minerals is crucial in selecting coral reef samples prior to geochemical and radiochronological measurements, thus helping to interpret changes in the mineralogical composition of geological formations made of reef material and associated sediments such as periplatform oozes. While powder X-ray diffraction (XRD) is a widely used method for mineralogical analysis, precise and accurate quantification of mineral abundance requires a thorough calibration of the instrument and method by means of gravimetric standards. In this study, we optimize a calibration method for the quantitative determination of four widespread Ca and Mg carbonates: calcite, aragonite, Magnesian calcite (Mg-calcite) and dolomite. To detect and quantify very low calcite contents, which provide a crucial screening criterion for coral radiochronology, we perform a detailed survey of analytical precision and limits using two different XRD facilities. Detection and quantification limits ($\approx 0.18\%$ and $\approx 0.9\%$ calcite in a calcite-aragonite mixture, respectively) are shown to be similar between the two instruments. The reproducibility of measurements

clearly demonstrates that it is preferable to use peak area rather than peak height alone to obtain a precise quantification of the abundances of various carbonate minerals.

Keywords: X-ray diffraction; calcium carbonates; mineralogical detection and quantification

1. INTRODUCTION

Tropical shallow marine calcium carbonate sediments, such as coral reef and periplatform oozes, are important paleoclimatic archives to reconstruct sea-level variations and changes in sedimentological processes in the past at different timescales.

Indeed, corals accurately record sea-level changes and may be precisely dated by U-Th and ^{14}C methods (Fairbanks *et al.*, 1989; Bard *et al.*, 1990; Bard *et al.*, 1996). However, rigorous screening criteria need to be applied to select pristine aragonitic samples and avoid those with any post-mortem diagenesis that could modify the original ages (Chappell and Polach, 1972). Thus, the detection and quantification of very small amounts of secondary calcite in the aragonitic coral lattice are crucial to obtain reliable ages (see discussion in Reimer *et al.*, 2004) and establish a precise chronological framework of sea-level variations.

Periplatform oozes are composed of various fine-grained (generally $<63\ \mu\text{m}$) carbonate minerals (aragonite, calcite, Mg-calcite, a solid solution with $>4\ \text{mol \%MgCO}_3$ and dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) that have different sources (Schlager and James, 1978). At glacial-interglacial timescales, the sediment composition has varied due to the interplay between different factors, mainly related to Quaternary sea-level variations (Glaser and Droxler, 1993; Haddad and Droxler, 1996). Therefore, the precise quantification of various carbonate minerals in shallow-sea periplatform sediments provides valuable information for reconstructing the evolution of sedimentological processes through time.

X-ray diffraction is the most convenient and widespread method for the mineralogical characterization of crystallographically structured materials. However, for quantitative analysis, the instrument needs to be calibrated with respect to the studied minerals, otherwise this method only provides qualitative results. Using standard mixtures with fixed proportions, mineral abundances can be estimated by measuring the XRD peak heights or peak areas of the mineralogical constituents. Even though theoretical methods are based on the peak area ratio method (Bish and Post, 1989), no experimental study has yet been undertaken to update the pioneering work performed in the 1970s (Gavish and Friedman, 1973; Milliman, 1973 and 1974). In addition, there is still a debate about which calibration method should be used to quantify very low amounts of secondary calcite (Chiu *et al.*, 2005; Reimer *et al.*, 2006).

In the present study, we consider various forms of calcium and magnesium carbonate: orthorhombic aragonite and rhombohedral calcite, Mg-calcite and dolomite. To determine the most appropriate calibration *i.e.* based on peak height or area, we analysed three kinds of mixtures with variable proportions of calcite and aragonite, Mg-calcite and dolomite. To test the reliability of the calibration to different instruments, we used two different X-ray diffractometers. The discussion is focused on i) the detection and quantification of very low amounts of calcite relative to aragonite, useful for the analysis of coral samples before U-Th and ¹⁴C dating and ii) comparing approaches based on height or area ratio of calcite and aragonite, Mg-calcite and dolomite calibrations, to determine the best quantification method for sedimentological studies.

2. MATERIALS

Inorganic crystals of calcite and dolomite, as well as samples of biogenic aragonite and Mg-calcite, were selected as standards for calibration. The calcite and dolomite standards were ground to powders from two single rhombohedral crystals. The aragonite reference

comes from a modern coral from Moorea (*Porites* species). The Mg-calcite standard is a sample of modern coralline crust from Tahiti (red algae). Reference spectra were measured to check for the purity of the materials as monomineralogical species (Figure 1).

Samples are composed of mixtures of calcite with each of the three other minerals (aragonite, Mg-calcite and dolomite). Standard powders were prepared with varying proportions of the different minerals. 0.5 g samples were weighted with a Sartorius microbalance with a 1 μ g precision. In order to produce homogeneous powders, samples were ground and mixed in an agate mortar for about 15 minutes. The homogeneity of the samples is assessed by the reproducibility of the measurements. The powder was sprinkled with a 100 μ m sieve on circular silicium slides of 3 cm in diameter, in order to obtain a deposit of about 0.5 mm of thickness. To limit the effect of a preferred orientation of grains, we did not use liquid during the preparation and we did not press the powder on the slide. Indeed, numerous tests on multiple slides showed that pressing the powder can lead to irregular or even bimodal distributions of XRD results.

3. METHODS

Measurements were performed on a Philips PW 3710 X-ray diffractometer with a Cobalt $K\alpha$ tube at various instrument settings (30mA-35kV and 40mA-40kV), angle steps (0.02° and 0.05°) and counting times per step (1, 3, 5, 7 and 10 s). The optimal measurement conditions (highest 'signal/ noise' ratio) are found at a 40mA-40kV, with a step size of 0.05° and a counting time per step of 10 s (Table 1). These analytical conditions were also used with a more recent Philips X'PERT Pro X-ray diffractometer (Cobalt $K\alpha$ tube). Both diffractometers are slightly different: PW 3710 has a fixed source and both sample and detector move around it, whereas X'PERT PRO has a fixed sample, with source and detector spinning around it.

X-ray diffractometry data were processed with the PC-APD software (Analytical Powder Diffraction, v.3.6, Philips Electronics).

3.1. Correction for background noise

The background noise for calcite is estimated by analysing the pure aragonite standard over the entire angular window corresponding to various calcites (34° to 35°). Indeed, aragonite is the only mineral without any XRD peak in the calcite angular field (Figure 1a). The background noise is determined by taking the difference between the average background noise between 34° and 35° and the average background noise between 35° and 36° (Figure 2). The correction applied to the peak area is taken as half of the rectangular field from 34° to 35° (Figure 2). The height of the rectangle is the average height value as determined above. Background noise values are calculated at the instrumental settings used and subtracted from all the standard spectra. At these instrumental settings, we obtain values of 14 (counts) for height and 7 (counts/°) for the area on the PW 3710 diffractometer (n=5), and 16 (counts) for height and 8 (counts/°) for the area on the X'PERT PRO diffractometer (n=5).

3.2. Improvement of the instrumental settings

The optimal analytical conditions for measurements were established by calculating the limits of detection (L_D) and determination (or quantification, L_Q) as defined statistically by equations 1a and b (Currie, 1999a and b),

$$L_D = 3 \sigma_B \quad (1a)$$

$$L_Q = 10 \sigma_B \quad (1b)$$

Where σ_B is the standard deviation of the height intensities in the calcite angular field (34° to 35°) measured on a pure aragonite standard.

The height and area values are corrected using the background noise values calculated above. Deconvolution of the calculated peaks, area and height values are also calculated with the PC-APD software (Figure 3).

The ratios used for calibration are given by equation 2:

$$\text{Calcite peak height or area} / (\text{Calcite peak height or area} + \text{Mineral peak height or area}) \quad (2)$$

3.3. Tests of sample preparation procedures

We carried out two kinds of tests of sample preparation on the 50% aragonite-50% calcite standard: the first, by performing 10 XRD analyses of the same slide, and the second by performing independent measurements of 10 different aliquots of the 50%-50% standard (Table 2). Values of the standard deviation are much higher for the second than for the first technique (0.5% vs. 4% for peak area ratios, respectively; 2.5% vs. 5.2% for peak height ratios). Indeed, during analysis, the X-ray beam only scans a limited area on the sample slide. This means that a unique XRD analysis might not be completely representative of the true sample heterogeneity. Consequently, we decided to mix and sieve each sample before making a new XRD slide. We performed at least three analyses per sample in order to determine the reproducibility of XRD determinations.

4. RESULTS

4.1. Aragonite-calcite calibrations

The aragonite-calcite calibrations were established with 19 standards containing from 0.3% to 95% calcite (Figure 4). With PW 3710 X-ray diffractometer, the average values for the area ratios range from 0.007 (1 standard deviation (1SD) of 0.0027 and 1 mean standard deviation ($1\sigma_m$) of 0.0016) at 0.3% calcite to 0.986 (1SD=0.0008, $1\sigma_m$ =0.0005) at 95% calcite (Figure 4a). The height ratios are between 0.001 (1SD=0.0004, $1\sigma_m$ =0.0003) and 0.978 (1SD=0.0037, $1\sigma_m$ =0.0021) for the 0.3% and 95% calcite standards, respectively (Figure 4a).

Reproducibilities (1SD) for the area ratios range from 0.008% to 44%, with an average of 6.9%; the height-ratio reproducibility varies from 0.03% to 52%, with an average of 12% (Figure 4). The calibration data are satisfactorily fitted with a third-order polynomial over the entire range of values (Figures 4a). Up to 3% calcite, ratios can also be approximated with a linear equation (Figure 4c).

Using the X'PERT Pro X-ray diffractometer, area ratio values range from 0.003 (1SD=0.0014, $1\sigma_m=0.0006$) to 0.989 (1SD=0.0018, $1\sigma_m=0.0010$) with calcite contents varying from 0.3% to 95% (Figure 4b). Height ratios vary from 0.008 (1SD=0.0010, $1\sigma_m=0.0005$) at 0.3% calcite to 0.977 (1SD=0.0040, $1\sigma_m=0.0023$) at 95% calcite (Figure 4b). Peak area ratio errors (1SD) range from 0.10% to 43%, with an average of 6.5%. Peak height ratios errors are between 0.40% and 40% (average value of 8.80%). Calcite contents versus both ratios are suitably fitted with third-order polynomials (Figure 4c). Linear equations can be used between 0.3% and 3% calcite (Figure 4d).

Comparisons of the peak area and height ratio calibrations obtained with both diffractometers show very similar results for the entire range of standards (Figure 5a and b for PW 3710 and X'PERT PRO instruments, respectively).

4.2. Mg-calcite-calcite calibration

The Mg-calcite-calcite calibration includes 10 standards between 5% and 90% calcite measured on the PW 3710 diffractometer (Figure 6). Average ratios vary between 0.091 (1SD=0.0053, $1\sigma_m=0.0030$) and 0.901 (1SD=0.0209, $1\sigma_m=0.0120$) for the peak areas (5% to 90% calcite), and between 0.078 (1SD=0.0052, $1\sigma_m=0.0030$) and 0.920 (1SD=0.0141, $1\sigma_m=0.0081$) for the peak heights. Area ratio reproducibility (1SD) ranges from 1.3% to 8.11%, with an average value of 3.92%. Reproducibilities (1SD) for the height ratios are between 1.38% and 5.80%, with an average value of 3.04%. The best correlation between the

ratios and calcite abundance is obtained in both cases with a third-order polynomial fit (Figure 6).

4.3. Dolomite-calcite calibration

The dolomite-calcite calibration is based on 5 standards containing from 5% to 90% calcite analysed on a PW 3710 diffractometer (Figure 7). Area ratios vary from 0.030 (1SD=0.0014, $1\sigma_m=0.0008$) to 0.886 (1SD=0.0344, $1\sigma_m=0.0199$), with an average reproducibility (1SD) of 3.30% (values ranging from 1.14% to 4.78%). Height ratios are comprised between 0.028 (1SD=0.0054, $1\sigma_m=0.0031$) and 0.868 (1SD=0.0410, $1\sigma_m=0.0237$). The average reproducibility (1SD) is 11.80% (varying between 4.73% and 19.6%). The best correlations between the heights and areas ratios and the calcite amount are provided by third-order polynomial fits (Figure 7).

5. DISCUSSION

The aim of this study is to define the most suitable XRD calibrations for quantifying the main carbonate minerals in periplatform sediments and reef carbonates. The results are discussed in view of two objectives: i) determining the analytical limits of XRD instruments to detect and quantify very low calcite contents in reef carbonates that may be dated by ^{14}C and U-Th methods and ii) finding a suitable calibration to quantify carbonate minerals in natural mixtures such as periplatform sediments or coralline algal samples.

5.1. Quantification of very low calcite contents in coral studies

The analytical performances are assessed by means of L_D and L_Q (equation 1a and b). For a better calculation of the relative calcite contents, we used Isoplots software (Ludwig, 2003) to determine linear relationships of the area and height ratios with calcite contents

ranging up to 3% in aragonite-calcite mixtures (Figure 8). The advantage of this software is that it takes all the single result errors into account to calculate a global error envelope on the final correlation.

L_D and L_Q for the peak area are calculated by using the measured background noise variability (equation 1a and b and Table 2). The relationships between the peak height and area ratios for each instrument (Figure 5) are used to obtain L_D and L_Q in terms of equivalent area values, which are then converted into % calcite using the gravimetric calibrations (Figures 8a and c). For both PW 3710 and X'PERT PRO diffractometers, L_D is about 0.18% and L_Q is around 0.9%. We note that this theoretical quantification limit may give a somewhat pessimistic view of the overall analytical performance. Indeed, Figures 8a and 8c clearly show that both diffractometers allow a significant distinction to be made between samples containing 0.3, 0.5 and 1%. The linear fit for these three samples also appears similar to the linear regression calculated with all samples with contents ranging up to 3% calcite.

A recent study based on peak height has provided an evaluation of coral sample screening criteria based on XRD analysis (Chiu *et al.*, 2005). Our results are compatible with the analytical detection limit of about 0.2% calcite reported in this cited work. The reproducibility of these previous analysis seems to be consistent with our observations, although Chiu *et al.* (2005) estimated it by replicating the same slide which overestimates the level of reproducibility (see Table 2 and Section 3.3. Tests of sample preparation procedures).

5.2. Calibration and quantification method for carbonates: Peak height vs. peak area ratio

The precision of the different CaCO_3 quantification methods tested in this work (calcite *vs.* aragonite, Mg-calcite and dolomite) can be evaluated from the reproducibility of the measurements. For nearly all calibrations, the best reproducibilities are obtained with the

peak area ratios (Figure 9). Indeed, natural CaCO_3 crystals may contain various cations (Mg, Sr, etc.) substituted for calcium. Because these ions have radii different from calcium, their inclusion may induce a deformation of the crystallographic lattice resulting in a broadening of the XRD peaks; the phenomenon is well-described for natural calcites and Mg-calcites (Milliman and Bornhold, 1973; Moberly, 1968; Bischoff *et al.*, 1987; Davis *et al.*, 2000). Mg substitution in the lattice of Mg-calcite causes variations in atomic spacing (Bischoff *et al.*, 1983) that displaces and broadens the XRD peak and simultaneously reduces the peak height (Graf and Lamar, 1955; Runnels, 1970; Gavish and Friedman, 1973). Moreover, Mg-calcites are partial solid solutions (Busenberg and Plummer, 1989) between different types of calcite, leading to well-characterized shifts in 2-theta of the XRD peaks. Indeed, this shift has even been used to estimate the Mg content of calcite (Goldsmith and Graf, 1958). The secondary calcite is often heterogeneous and polygenetic, which makes the calcite peaks much broader than those for pure calcite. In some cases, the secondary calcite can be a mixture of Mg-rich and Mg-poor calcite, leading to a rather flat calcite “peak” with a very low height/area ratio.

As a typical example, Figure 10 shows the XRD of the calcite standard compared with coral material containing some secondary calcite. Using only the peak height to quantify the calcite content would result in more than 100% error with respect to the proper quantification based on peak area. Such problems of quantification of minerals in natural sediments containing various amounts of impurity may be avoided by the use of calibrations based on peak areas. This is in line with theoretical treatments of the mineral diffraction patterns (Bish and Post, 1989).

5.3. Multiple-phase mixtures

All calibrations presented in this work are based on binary mixtures with calcite as common mineral. However, our results can still be used to assess the quantification in

multiple-phase mixtures. Indeed, calcite-Mg-calcite (Figure 6) and calcite-dolomite (Figure 7) calibrations are close to straight lines because these minerals are all rhomboedral. Therefore, calibrations between aragonite and a mixture of calcite, Mg-calcite and dolomite can be approximated by using a linear combination of the binary calibrations. This approach simplifies the quantification of the different proportions of calcium carbonates in natural mixtures such as periplatform sediments.

6. CONCLUSIONS

The aim of this study is to determine the best XRD calibration method that can be used in coral analysis to detect and quantify very low amounts of calcite associated with aragonite, thus allowing a precise characterization of changes in the mineralogical composition of periplatform oozes.

The statistical calculation of detection and quantification limits on two different instruments yield similar values of about 0.18 and 0.9% calcite, respectively. The precision of the calculation procedures, as determined by the reproducibility of the measurements, indicates clearly that the optimal method involves measuring XRD peak areas. Moreover, the calibration using peak areas allows to better detect and quantify natural carbonates present in corals, such as secondary calcites that are often heterogeneous and polygenetic.

7. ACKNOWLEDGEMENTS:

This work has been supported by the French MESR and grants from the CNRS. The authors acknowledge Gilbert Camoin and the anonymous reviewer that helps to improve this manuscript. We are grateful to Daniel Borschneck for technical help. Paleoclimate work at CEREGE is supported by grants to EB from the ESF (EuroMARC), the CNRS and the Collège de France.

8. REFERENCES

Bard, E., Hamelin, B., Fairbanks, R.G., 1990. U-Th Ages Obtained by Mass-Spectrometry in Corals from Barbados - Sea-Level During the Past 130,000 Years. *Nature* 346, 456-458.

Bard, E., Hamelin, B., Arnold, M., Montaggioni, L., Cabioch, G., Faure, G., Rougerie, F., 1996. Deglacial sea-level record from Tahiti corals and the timing of global meltwater discharge. *Nature* 382, 241-244.

Bischoff, W.D., Bishop, F.C., Mackenzie, F.T., 1983. Biogenically Produced Magnesian Calcite Inhomogeneities in Chemical and Physical-Properties Comparison with Synthetic Phases. *American Mineralogist* 68, 1183-1188.

Bischoff, W.D., Mackenzie, F.T., Bishop, F.C., 1987. Stabilities of Synthetic Magnesian Calcites in Aqueous-Solution - Comparison with Biogenic Materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 1413-1423.

Bish, D.L., Post, J.E., 1989. Modern powder diffraction. *Reviews in Mineralogy* 20, Mineralogical Society of America.

Busenberg, E., Plummer, L.N., 1989. Thermodynamics of magnesian calcite solid-solutions at 25°C and 1 atm total pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 1189-1208.

Chappell, J., Polach, H.A., 1972. Some effects of partial recrystallisation on ^{14}C dating of late Pleistocene corals and molluscs. *Quaternary Research* 2, 244-252.

Chiu, T.C., Fairbanks, R.G., Mortlock, R.A., Bloom, A.L., 2005. Extending the radiocarbon calibration beyond 26,000 years before present using fossil corals. *Quaternary Science Reviews* 24, 1797-1808.

Currie, L.A., 1999a. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). *Analytica Chimica Acta* 391, 105-126.

Currie, L.A., 1999b. Detection and quantification limits: origins and historical overview. *Analytica Chimica Acta* 391, 127-134.

Davis, K.J., Dove, P.M., De Yoreo, J.J., 2000. The role of Mg^{2+} as an impurity in calcite growth. *Science* 290, 1134-1137.

Fairbanks, R.G., 1989. A 17,000-Year Glacio-Eustatic Sea-Level Record - Influence of Glacial Melting Rates on the Younger Dryas Event and Deep-Ocean Circulation. *Nature* 342, 637-642.

Gavish, E., Friedman, G.M., 1973. Quantitative analysis of calcite and Mg-calcite by X-ray diffraction: effect of grinding on peak height and peak area. *Sedimentology* 20, 437-444.

Glaser, K.S., Droxler, A.W., 1993. Controls and Development of Late Quaternary Periplatform Carbonate Stratigraphy in Walton Basin (Northeastern Nicaragua Rise, Caribbean Sea). *Paleoceanography* 8, 243-274.

Goldsmith, J.R., Graf, D.L., 1958. Relation between lattice constants and composition of the Ca Mg carbonates. *The American Mineralogist* 43, 82-101.

Graf, D.L., Lamar, J.E., 1955. Properties of calcium and magnesium carbonates and their bearing on some uses of carbonate rocks. *Economical Geology* 50th Anniversary Volume, 639-713.

Haddad, G.A., Droxler, A.W., 1996. Metastable CaCO₃ dissolution at intermediate water depths of the Caribbean and western North Atlantic: Implications for intermediate water circulation during the past 200,000 years. *Paleoceanography* 11, 701-716.

Ludwig, K.R., 2003. User's manual for ISOPLOT/EX, version 3. A geochronological toolkit for Microsoft Excel, Berkeley Geochronology Center Special Publication 4.

Milliman, J.D., Bornhold, B.D., 1973. Peak height versus peak intensity analysis of X-ray diffraction data. *Sedimentology* 20, 445-448.

Milliman, J.D., 1974. *Marine carbonates*, Springer Verlag, Berlin.

Moberly, R.J., 1968. Composition of magnesian calcites of algae and pelecypods by electron microprobe analysis. *Sedimentology* 11, 61-82.

Reimer, P.J., Baillie, M.G.L., Bard, E., Bayliss, A., 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., Guilderson, T.P., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kromer, B., McCormac, G., Manning, S., Ramsey, C.B., Reimer, R.W., Remmele, S., Southon, J.R., Stuiver, M., Talamo, S., Taylor, F.W., van der Plicht, J., Weyhenmeyer, C.E., 2004. IntCal04 Terrestrial Radiocarbon Age Calibration, 0–26 Cal Kyr BP. *Radiocarbon* 46, 1029-1058.

Reimer, P.J., Baillie, M.G.L., McCormac, G., Reimer, R.W., Bard, E., Beck, W., Blackwell, P.G., Buck, C.E., Burr, G.S., Edwards, R.L., Friedrich, M., Guilderson, T.P., Manning, S., Southon, J.R., Hogg, A.G., Stuiver, M., Hughen, K.A., van der Plicht, J., Kromer, B., Weyhenmeyer, C.E., 2006. Comment on "Radiocarbon calibration curve spanning 0 to 50,000 years BP based on paired Th-230/U-234/U-238 and C-14 dates on pristine corals" by Fairbanks, R.G., et al. (*Quaternary Science Reviews* 24 (2005) 1781-1796)

and "Extending the radiocarbon calibration beyond 26,000 years before present using fossil corals" by Chiu, T.-C., et al. (*Quaternary Science Reviews* 24 (2005) 1797-1808). *Quaternary Science Reviews* 25, 855-862.

Runnels, D.D., 1970. Errors in X-ray analysis of carbonates due to solid-solution variation in composition of component minerals. *Journal of Sedimentary Petrology* 40, 1158-1166.

Schlager, W., James, N.P., 1978. Low-Magnesian Calcite Limestones Forming at Deep-Sea Floor, Tongue of Ocean, Bahamas. *Sedimentology* 25, 675-702.

9. FIGURES CAPTIONS

Figure 1: X-ray diffractograms of the different carbonate phases analysed for calibration: a) aragonite from a modern coral; b) rhombohedral calcite from a natural single crystal (blue curve) and Mg-calcite from modern coralline algae (red curve); c) dolomite from a natural single crystal. Note the different scales used. Measurements made on the PW 3710 diffractometer with the instrumental settings chosen for the study (40mA-40kV, step size of 0.05° and counting time per step of 10 s, see text for explanation). Colors appear in the online version of this article.

Figure 2: Schematic representation of the method employed to correct the background noise of the XRD spectra. The average difference in height between the 34° - 35° and 35° - 36° angular fields is used to correct peak height values for the background noise. The average values of both angular fields are represented by horizontal double black arrows and the height difference by a vertical double red arrow. The angular window of the main calcite peaks is also indicated. The area value taken to correct the results for the background noise corresponds to half of the rectangle defined by the 34° - 35° angular field and the average height difference (dashed rectangle). Indeed, the main calcite peaks occupy a half-angle value

as shown in Figure 3, where the main calcite peaks are between 34° and 34.5° and Mg-calcite between 34.5° and 35.5° . Colors appear in the online version of this article.

Figure 3: Diffractogram scan of calcite-Mg-calcite standard treated using the PC-APD software; initial scan: black line without dots, calculated peaks in blue for calcite and in red for Mg-calcite. Colors appear in the online version of this article.

Figure 4: Relationships between calcite content and the calcite-aragonite peak height (blue) and area (green) ratios obtained with PW 3710 (squares) and X'PERT PRO (circles) X-ray diffractometers. Results for the entire calibrations on a) PW 3710 and b) X'PERT PRO. Zoom on the lowest calcite contents measured on c) PW 3710 and d) X'PERT PRO. Error bars are given at $1\sigma_m$ or are included in the symbol size. Colors appear in the online version of this article.

Figure 5: Height-areas ratios of the aragonite-calcite mixtures have nearly linear calibrations on a) PW 3710 and b) X'PERT PRO. Error bars are given at $1\sigma_m$ or are included in the symbol size.

Figure 6: Relationship between calcite content and calcite-Mg-calcite peak height (pink curve and squares with diamonds) and area (purple curve and squares with circles) ratios. Measurements performed on PW 3710 diffractometer. Error bars are given at $1\sigma_m$ or are included in the symbol size. Colors appear in the online version of this article.

Figure 7: Relationship between calcite content and calcite-dolomite peak height (grey curve and squares with crosses) and area (black curve and black and white squares) ratios. Measurements performed on PW 3710 diffractometer. Error bars are given at $1\sigma_m$ or are included in the symbol size.

Figure 8: Zoom on the relationships between lowest calcite contents (0.3%-3%) and peak area (green, a and c) and height (blue, b and d) ratios on PW 3710 (squares, a and b) and X'PERT PRO (circles, c and d). Error ellipses and envelopes are calculated with the Isoplot

software (or are included in the symbol size) with initial errors given at $1\sigma_m$ (Ludwig, 2003).

Colors appear in the online version of this article.

Figure 9: Comparison between the reproducibility ($1\sigma_m$, $n \geq 3$) of the height measurements versus the calculated peak area: a) Calcite-aragonite (height in blue, area in green) on PW 3710 X-ray diffractometer and b) on X'PERT Pro diffractometer; c) Calcite-Mg-calcite (height in pink, area in purple); d) Calcite-dolomite (height in grey, area in black).

Colors appear in the online version of this article.

Figure 10: Examples of a standard (20% calcite, 80% aragonite: black curves) exhibiting various peak heights with constant areas compared with a natural sample containing Mg-calcite (pale blue curve). Colors appear in the online version of this article.

Table 1: Detection (L_D) and quantification (L_Q) limits at selected instrument settings on PW3710 and X'PERT PRO X-ray diffractometers

	PW3710	PW3710	X'PERT PRO
Instrument settings	40kV/40mA		
Step (°)	0.05		
Time per step (s)	10		
Average maximum height	4757		3687
Average background noise	83		83
Standard deviation	9		8
Detection (L_D)	27		24
Quantification (L_Q)	90		80
$L_D/(\text{Max. Height} + L_D)$	0.006		0.006
$L_Q/(\text{Max. Height} + L_Q)$	0.019		0.021
n=	5		5

Table 2: Reproducibility of the 50% aragonite-50% calcite weight standard for 10 different slides and the same slide analysed 10 times on PW-3710 X-Ray diffractometer

	Area ratios	Height ratios	Average area ratio	σ (% reproducibility)	σ_n (% reproducibility)	Average height ratio	σ (% reproducibility)	σ_n (% reproducibility)
10 different slides	0.7907	0.78						
	0.7248	0.672						
	0.7633	0.7229						
	0.8333	0.7858						
	0.7492	0.6983	0.7754	0.031 4.00%	0.001 1.27%	0.7380	0.038 5.18%	0.0121 1.64%
	0.7994	0.7153						
	0.7802	0.7475						
	0.7463	0.7561						
	0.7759	0.7223						
	0.7907	0.78						
Same slide analysed 10 times	0.772	0.7625						
	0.7696	0.7562						
	0.774	0.7966						
	0.776	0.7963						
	0.779	0.7927						
	0.7737	0.7988	0.7735	0.004 0.47%	0.0011 0.15%	0.7869	0.019 2.47%	0.0061 0.78%
	0.7663	0.7908						
	0.7764	0.8061						
	0.7756	0.8079						
	0.7729	0.761						

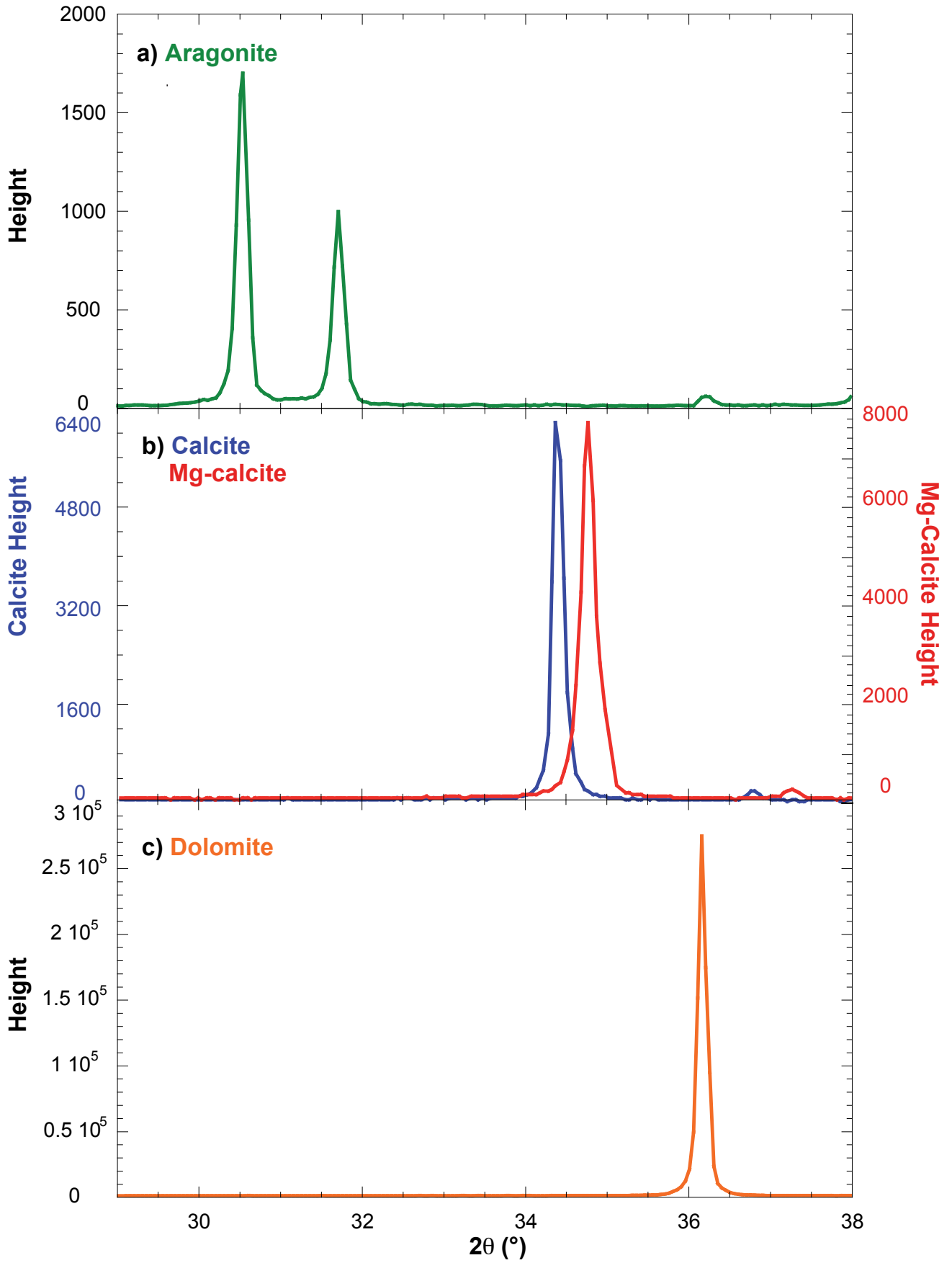


Figure 1

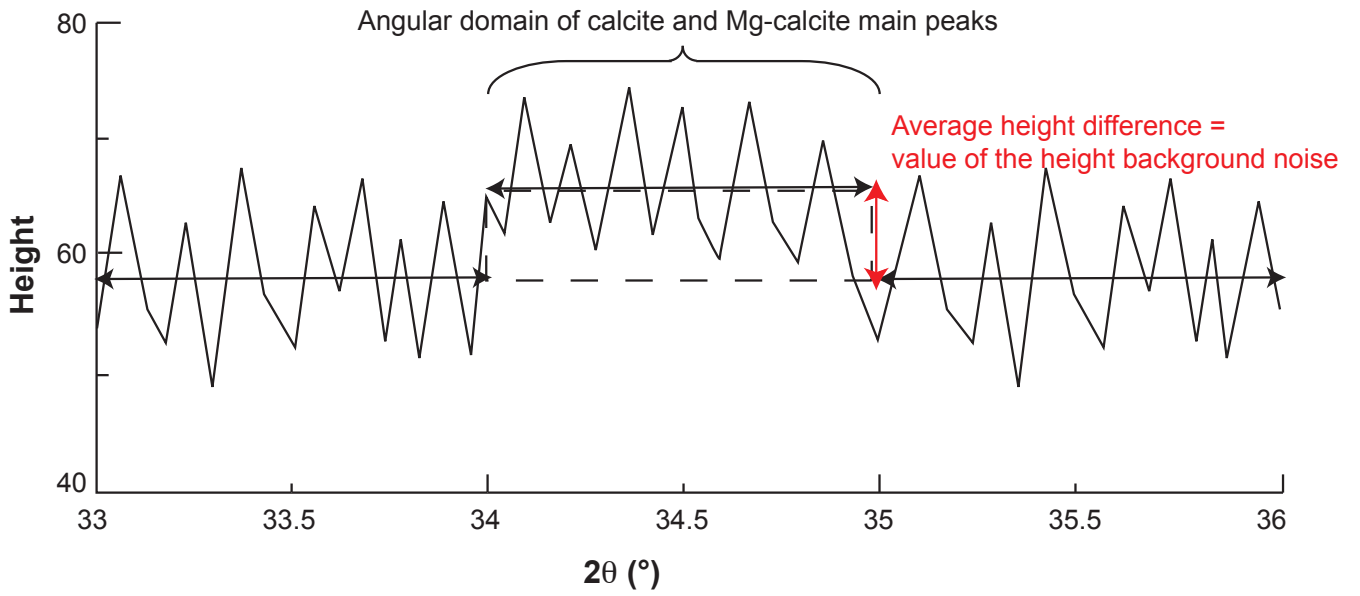


Figure 2

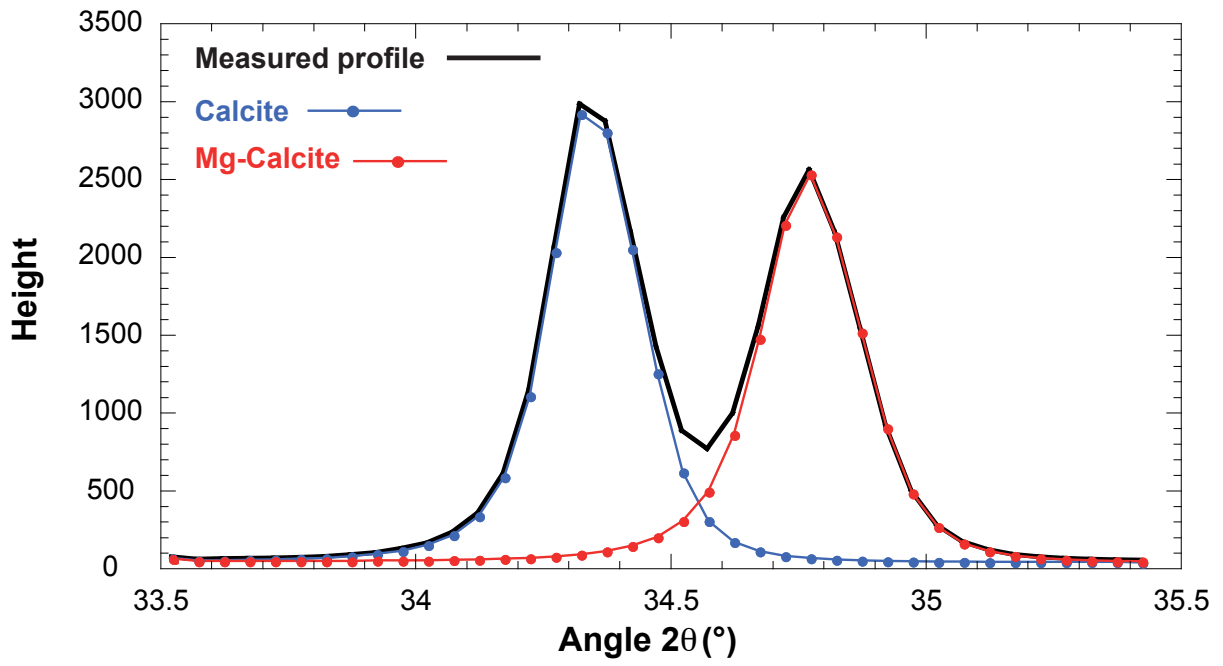


Figure 3

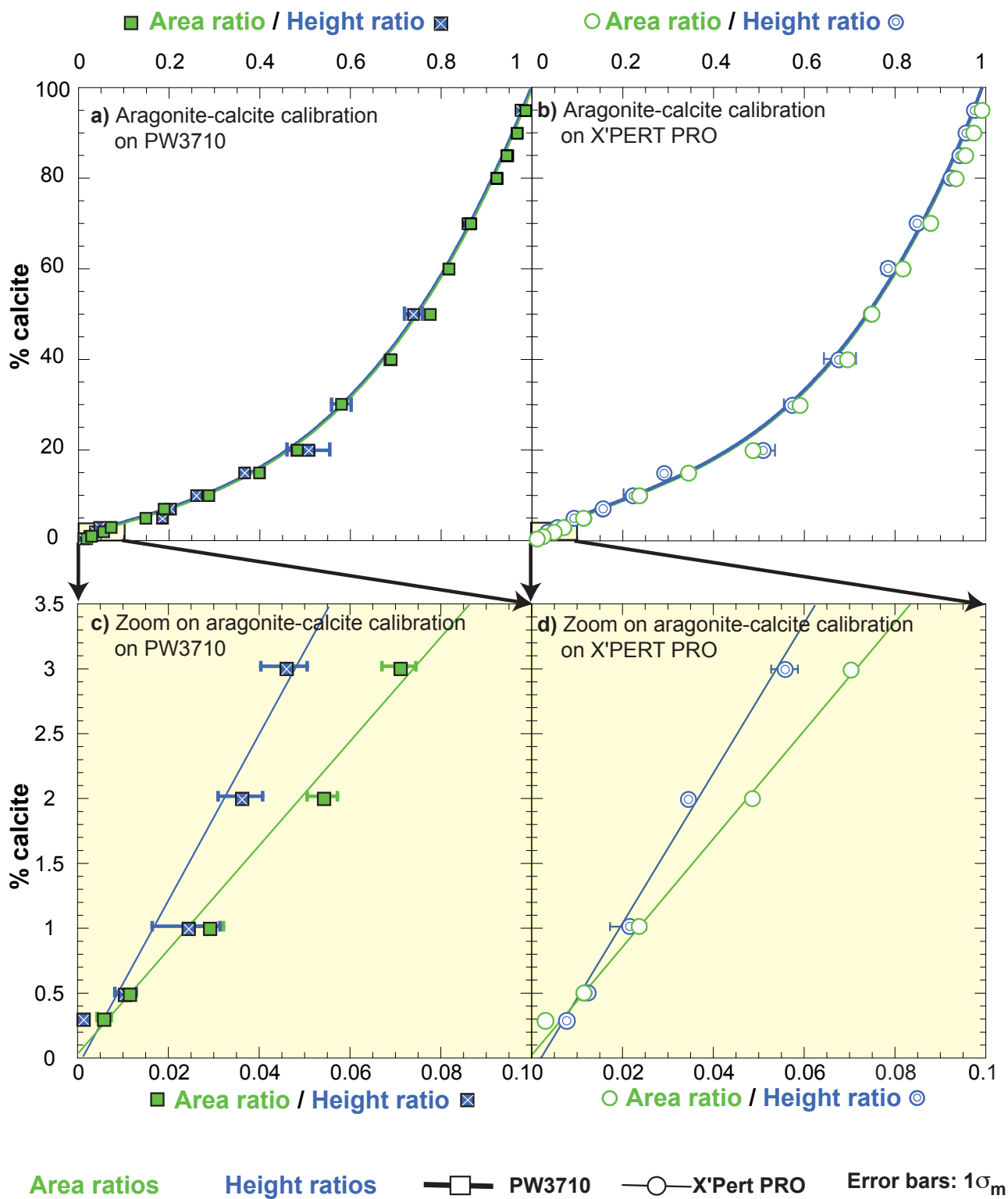


Figure 4

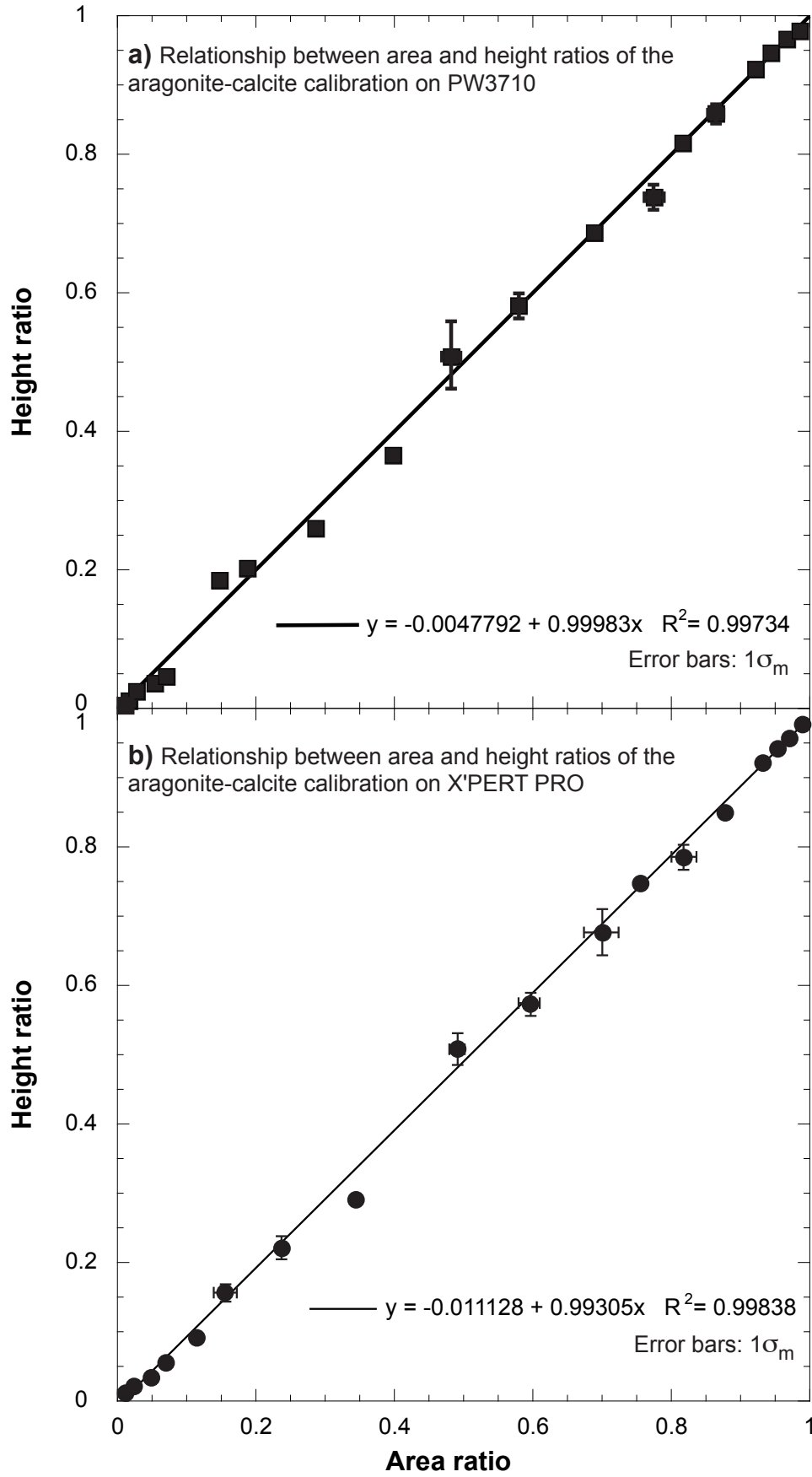


Figure 5

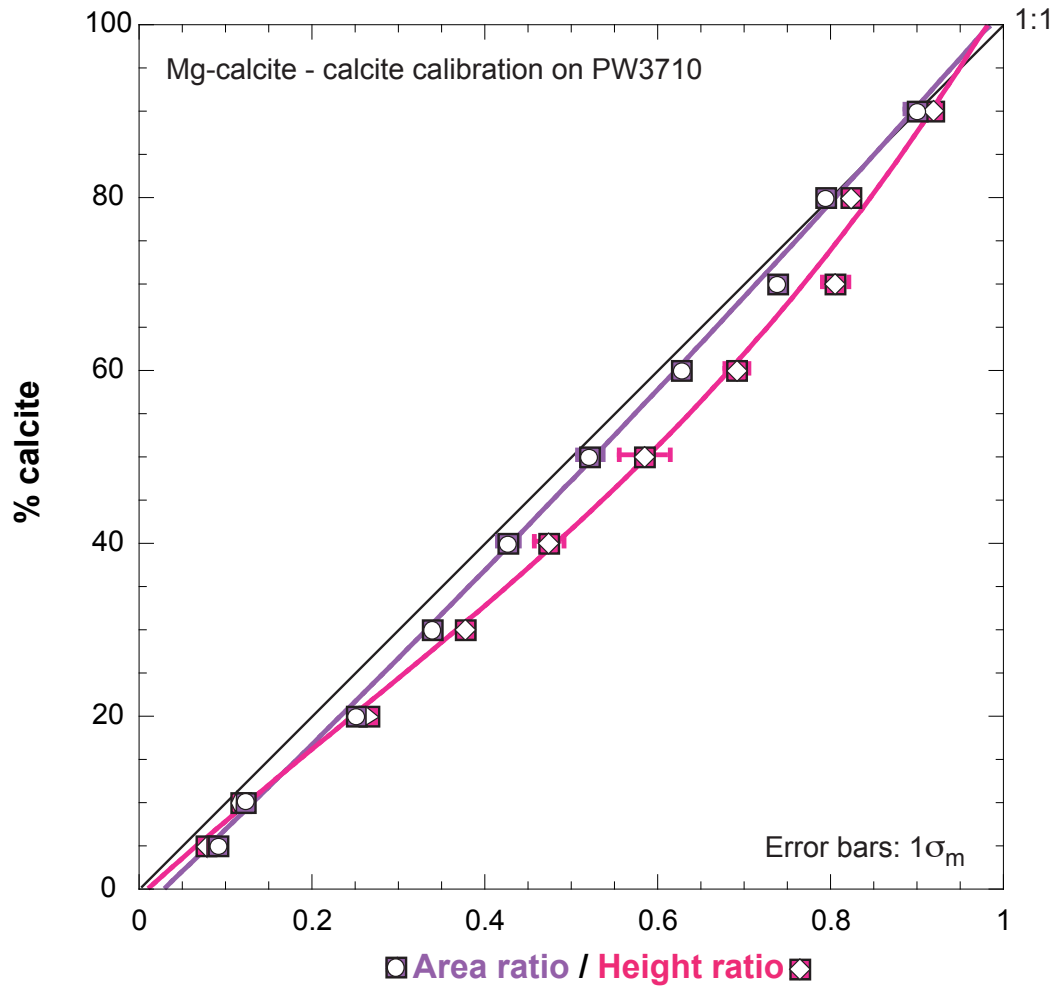


Figure 6

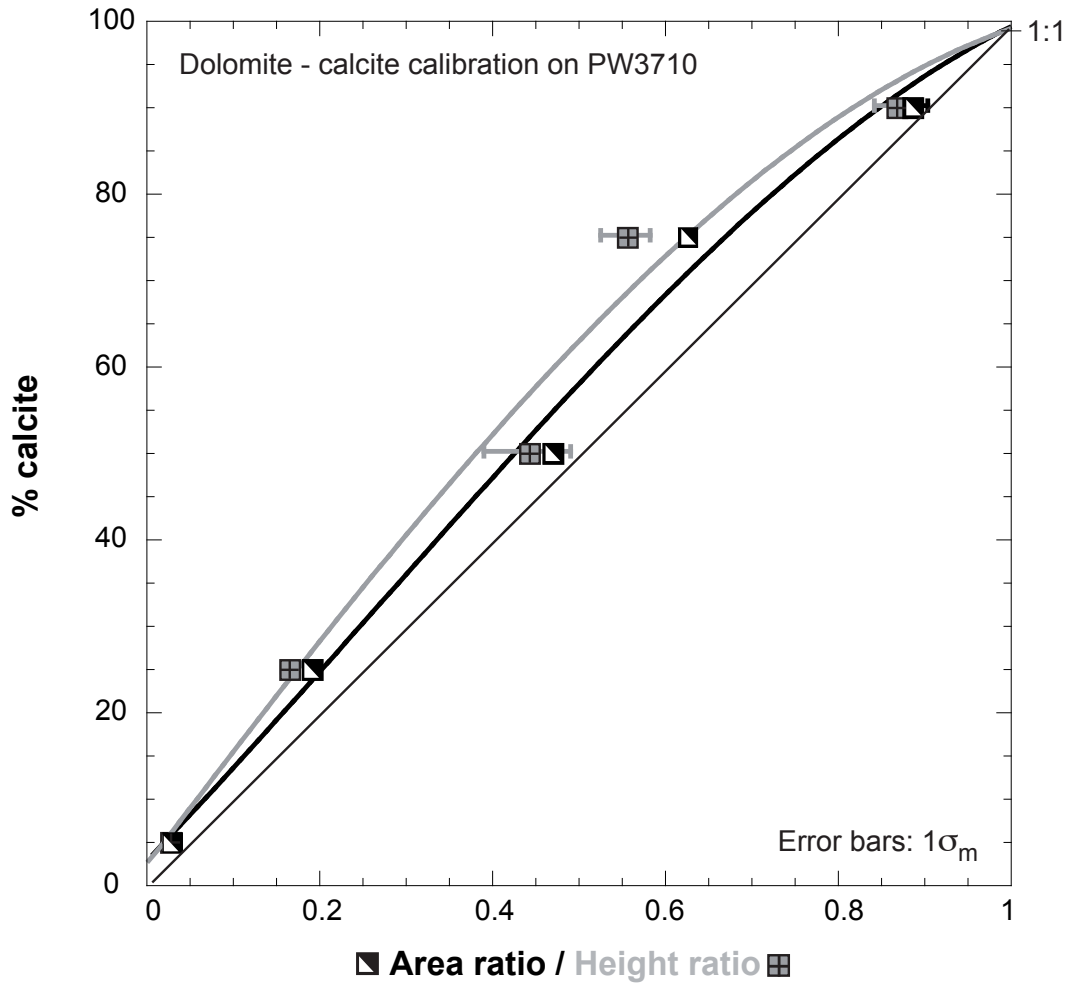


Figure 7

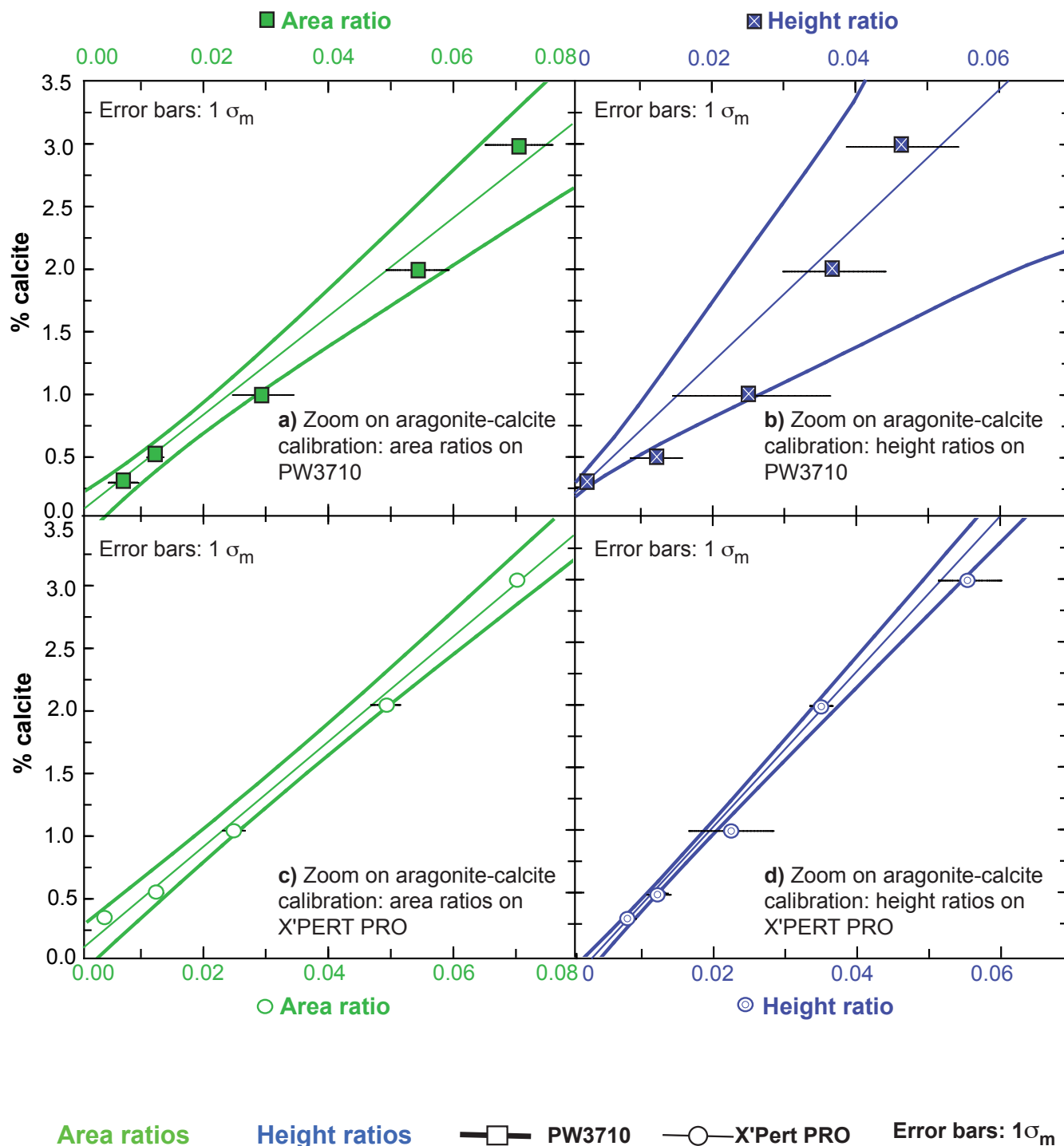


Figure 8

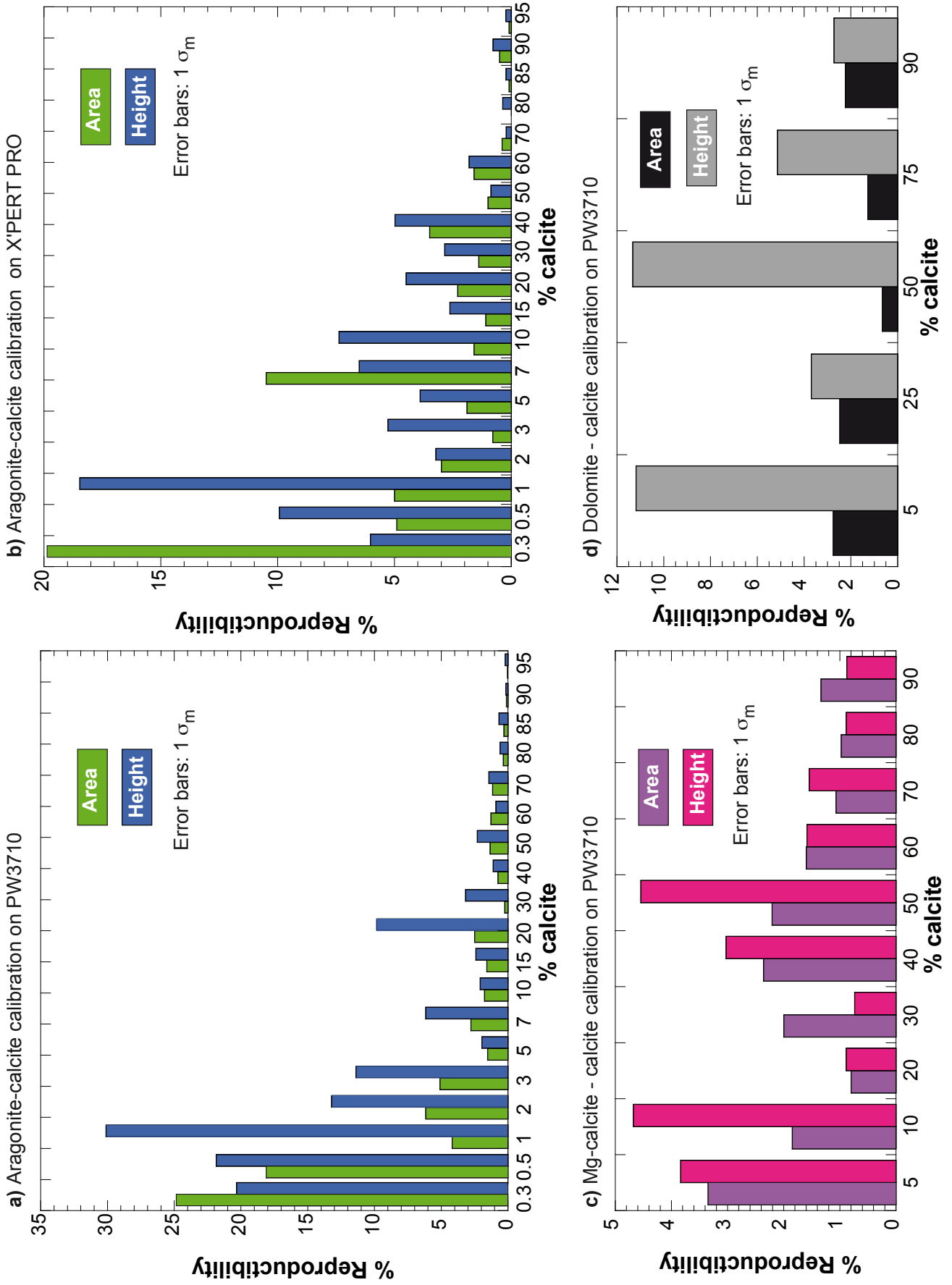


Figure 9

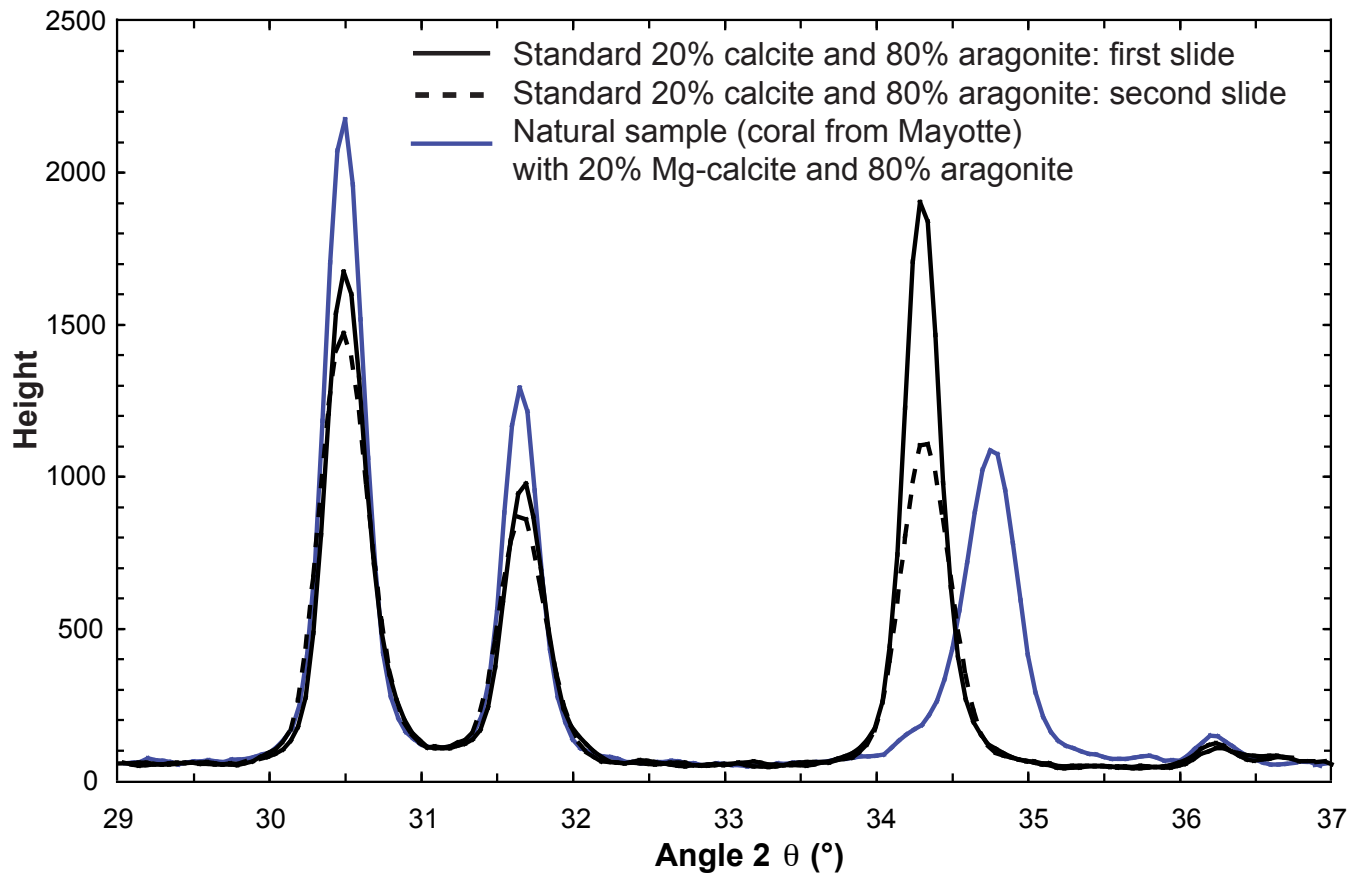


Figure 10

Preservation state of metastable magnesian calcite in periplatform sediments from the Walton Basin over the last million years

To be submitted to Geochemistry Geophysics Geosystems

Sophie Sepulcre, Kazuyo Tachikawa, Laurence Vidal, Nicolas Thouveny and Edouard Bard

CEREGE, Aix-Marseille Université, CNRS (UMR 6635), Collège de France

Europôle de l'Arbois, BP80, 13545 Aix-en-Provence, France

(sepulcre@cerege.fr)

Abstract

Carbonate-rich periplatform sediments represent an active carbon reservoir containing metastable aragonite and magnesian calcite (Mg-calcite, > 4 mol % MgCO₃). Since Mg-calcite is highly soluble, the preservation state of this mineral provides information on past carbonate systems at shallow water depth. The mineralogy and geochemistry of the carbonate-rich fine fraction (< 63 μm) were determined over the last 1000 ka in a sediment core from the Walton Basin (850 m water depth). Mg/Ca ratios in Mg-calcite show clear glacial-interglacial cycles with higher values (12 mol % MgCO₃) during interglacials. The Mg/Ca ratios during glacials are around 8 mol % MgCO₃ for the period from 1000 ka to 400 ka and about 10 mol % MgCO₃ since 400 ka. This Mg/Ca shift is concomitant with preferential loss of Mg-calcite relative to aragonite. The preservation state of Mg-calcite suggests subtle changes in carbonate ion concentration at intermediate water depth in relation with reduced ventilation, especially during glacials.

Keywords: Mg-calcite preservation state; Mg/Ca in Mg-calcite; Caribbean Sea; mid-Pleistocene.

Index terms: 0473 Biogeosciences: Paleoclimatology and paleoceanography (3344, 4900); 1065 Geochemistry: Major and trace elements geochemistry.

1. Introduction

Calcium carbonates in marine sediments form a reactive carbon reservoir that plays an important role in the global carbon cycle [Farrell and Prell, 1989]. Accumulation of CaCO_3 in sediments is determined by equilibrium between biogenic CaCO_3 production in surface waters supersaturated with respect to carbonate minerals and dissolution in undersaturated waters at greater depths. The water depth at which the dissolution rate is equal to the production rate corresponds to the carbonate compensation depth (CCD), therefore CaCO_3 does not accumulate beneath the CCD. The lysocline is shallower than the CCD, separating sediments rich in CaCO_3 from sediments depleted in CaCO_3 . Since CaCO_3 saturation state is mainly controlled by the carbonate ion concentration [CO_3^{2-}] in the bottom water, the lysocline generally co-varies with bottom water [CO_3^{2-}] [Broecker and Takahashi, 1978; Broecker, 2003]. Hence, CaCO_3 dissolution is closely associated with the global mass balance of CaCO_3 , ocean circulation and atmospheric CO_2 content, which in turn interact with global climate changes [Farrell and Prell, 1989; Broecker, 2003]. For instance, bulk CaCO_3 contents in deep-sea sediments vary with glacial-interglacial cycles in global deepwater circulation [Berger, 1976; Farrell and Prell, 1989; Bickert and Wefer, 1996; Archer and Martin, 2001]. Several studies reveal that the recent increase in atmospheric CO_2 has a profound impact on the oceanic carbonate system and this occurs more directly at shallow water depths [Sabine et al., 2004; Feely et al., 2004; Ridgwell and Hargreaves, 2007; Ridgwell et al., 2007].

In contrast with deep-sea carbonate oozes that are essentially composed of calcite, carbonate-rich periplatform sediments contain metastable aragonite and magnesian calcite (Mg-calcite, > 4 mol % MgCO_3) [Schlager and James, 1978]. Since the metastable minerals are more soluble than calcite [e.g., Morse and Arvidson, 2002], the preservation state of aragonite and Mg-calcite may yield supplementary information on the carbonate system at shallow depths [Haddad and Droxler, 1996]. Droxler *et al.* [1983] proposed to use the proportion of aragonite to reconstruct the carbonate system evolution at thermocline and intermediate water depths in the Northern Bahamas during the late Pleistocene. However, the aragonite proportion in periplatform sediments is largely influenced by the neritic production rate, which is itself very sensitive to sea level changes. It is therefore difficult to distinguish the dissolution effect from aragonite production variability at glacial-interglacial timescales [Glaser and Droxler, 1993; Haddad and Droxler, 1996].

Mg-calcite in periplatform sediments is derived from skeletons of organisms such as red algae, benthic foraminifera and sea urchins, as well as direct precipitation of marine cements [Morse *et al.*, 2006]. Solubility of Mg-calcite increases with Mg content, and biogenic Mg-calcite is more soluble than synthetic Mg-calcite [Bischoff *et al.*, 1983, 1987; Paquette and Reeder, 1990]. In modern marine environments, Mg-calcite with > 11 mol % MgCO_3 is more sensitive to dissolution than aragonite [Morse *et al.*, 2006]. Hence, by combining the abundance of Mg-calcite with the Mg content (Mg/Ca ratio) of this mineral, we can gain some insight into subtle changes of the carbonate system at shallow water depth. However, few studies have so far applied this approach for reconstructing past carbonate systems [Malone, 2000; Malone *et al.*, 2001].

In this study, we focus on Mg-calcite in periplatform sediments from the Walton Basin, Northern Caribbean Sea, investigating the preservation state of this mineral in relation to past changes in intermediate water ventilation rate. For the first time, we attempt to use the

combination of Mg-calcite abundance with Mg/Ca in this mineral to study the evolution of a carbonate system. In this case, we selected a sediment core collected at intermediate water depth (850 m) in the Caribbean Sea, providing a 1000-ka-long record that allows a better demonstration of the glacial-interglacial variability trend at intermediate water depth during the late Pleistocene.

2. Sedimentary and modern hydrological settings

2.1. Origin of sediments

Core MD03-2628 was recovered from the Walton Basin (17°21.26N, 77°42.45W, 846 m water depth, Figure 1) during the IMAGES MD132 expedition in 2003. The Walton Basin is in the northeastern part of the Nicaragua rise, which separates the western and eastern parts of the Caribbean Sea. It consists of a deep seaway between the Jamaican shelf and the Pedro Bank, with water depths ranging between 200 m and 2000 m (Figure 1b), corresponding to a rather oligotrophic area with no active coastal upwelling [Glaser and Droxler, 1991; Glaser, 1992].

The Walton Basin sediments are typical periplatform oozes mainly composed of CaCO₃ phases [Schlager and James, 1978] with minor inputs (5-30%) of fine siliciclastics from Jamaica [Glaser and Droxler, 1991]. The enclosed physiography of this basin favors accumulation of the fine fraction (< 63 µm), which contrasts with the southern and the eastern Caribbean Sea where winnowing by the Caribbean current prevents efficient accumulation of fine particles (Figure 1a). The fine carbonate fraction is composed of pelagic calcite, slope-derived biogenic aragonite and Mg-calcite, as well as Mg-calcite formed by in situ cementation [Moberly, 1968; Schlager and James, 1978; Glaser and Droxler, 1993]. The most probable producers of fine calcite are coccolithophorids (pelagic algae) and juvenile foraminifera, while the main source of fine aragonite is the neritic green algae *Halimeda*

[Glaser and Droxler, 1993; Stanley and Hardie, 1998]. The main sources of biogenic Mg-calcite are coralline algae mixed with fragments of various organisms (e.g. benthic foraminifera, echinoderms) from neritic environments [Moberly, 1968; Schlager and James, 1978; Glaser and Droxler, 1993]. The modern surface sediment is composed of 70% aragonite, 15% Mg-calcite and 15% calcite [Glaser and Droxler, 1991].

2.2. Caribbean hydrography and water masses at the core site

The Caribbean surface waters (0-50 m) flow from the southeast toward the northwest together with the Caribbean current (Figure 1a) [Wüst, 1964; Tomczak and Godfrey, 2003]. This water mass is formed by the mixing of South Atlantic waters transported by the Guyana current and equatorial waters from the North equatorial current (Figure 1a) [Schmitz and Richardson, 1991]. Mean annual surface water temperature and salinity are 27.8°C and 35.8 p.s.u., respectively (Figure 2). The surface waters are underlain at depths of between 50 and 300 m by the sub-tropical underwater. This water mass originates from the Sargasso Sea and is characterized by a salinity maximum of 36.7 p.s.u. (Figure 2) [Morrison and Nowlin, 1982]. The Antarctic Intermediate water (AAIW) is found at 300 to 1000 m, and is identified by salinity lower than 35.5 p.s.u. (Figure 2) [Wüst, 1964; Fratantoni et al., 1997]. The AAIW enters almost exclusively through the eastern passage (Figure 1a) [Tomczak and Godfrey, 2003]. The AAIW are mixed when flowing in the Caribbean Sea with deep and CO₂-enriched waters from the Colombian Basin which upwell along the Nicaragua Rise [Droxler et al., 1991]. Bottom seawater temperature (around 900 m) close to the core site is about 6°C (Figure 2). Below 1000 m, the Caribbean Sea is occupied by the Upper North Atlantic Deep water (UNADW) with a salinity of about 35 p.s.u. (not shown in Figure 2) [Wüst, 1964; Fratantoni et al., 1997].

The saturation state of calcite, aragonite and Mg-calcite is expressed by the parameter $\Delta[\text{CO}_3^{2-}]$ (the difference between CO_3^{2-} *in situ* and CO_3^{2-} *saturation*) [McCorkle *et al.*, 1995] (Figure 3). The values of this parameter for calcite and aragonite are directly computed using the CO2SYS software [Lewis and Wallace, 2000] for a WOCE station at 17°N and 66°W close to the core site (Figure 1a). The saturation state of Mg-calcite with various Mg/Ca ratios is estimated using the equation proposed by Brown and Elderfield [1996] (see Figure 3 caption for detail). The obtained saturation profiles show that the water column is supersaturated with respect to calcite, aragonite and Mg-calcite with a Mg/Ca of 50 mmol/mol (4.8 mol % MgCO_3) down to 2000 m (Figure 3). At intermediate water depths of around 1000 m where AAIW is present, undersaturation is nearly reached for aragonite. It results from the high CO_2 content of this water mass due to both the long residence time of AAIW in the Atlantic ocean [Talley, 1996] and the mixing with deep waters along its path in the Caribbean Sea [Droxler *et al.*, 1991]. Mg-calcite with a Mg/Ca of 150 mmol/mol (13 mol % MgCO_3) is estimated to be undersaturated below 500 m (Figure 3). This result is consistent with the observed dissolution of Mg-calcite at depths below 500 m in Caribbean Sea [Droxler *et al.*, 1991].

3. Methods

Core MD03-2628 was sampled every 20 cm and wet-sieved to separate the < 63 μm , 63-150 μm and > 150 μm fractions. All the fractions were dried in an oven at 50°C. The fine fraction was ground in a mortar for better homogeneity before analysis. The planktonic foraminifer *Globigerinoides ruber* (white) (250-350 μm) was hand picked from the > 150 μm fraction. All sample preparations and instrumental measurements were carried out at CEREGE.

$\delta^{18}\text{O}$ measurements were performed on 5 to 10 individuals of *G. ruber* as well as on the fine fraction using a Finnigan Delta Advantage mass spectrometer directly coupled to an

automatic carbonate preparation device calibrated to the international scale (Vienna Pee Dee Belemnite VPDB). The analytical precision of the method is checked against regular standard analysis of NBS19, and is better than 0.04‰ for the $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ (1σ ; n=169).

The natural remanent magnetization (NRM) was measured on the core depth interval from 1797 to 2651 cm (630 to 940 ka), using a DC SQUID magnetometer (2G-760R) equipped with an in-line alternating field (AF) demagnetizer placed inside a magnetically shielded room. The noise signal approaches a magnetic moment of $\sim 10^{-9}\text{Am}^2$; the spatial resolution (length of window recording more than 50% of the centred moment) is equal to ~ 4 cm on the x and y axes and 6 cm on the z axis. Continuous measurements were performed at 2-cm intervals on U-channels sub-sampled in the archive sections. Demagnetization applied at 10, 20, 30 and 40 mT AF allowed us to isolate a fully stable magnetization after the 20 mT step.

The bulk sediment carbonate content was determined from total and organic carbon contents in the bulk sediment measured with a FISON NA 1500 elemental analyzer [see *Verardo et al.*, 1990]. After analysis of total carbon, inorganic carbon was removed with HCl (0.01 M). The uncertainty on the carbonate content determined by this method is estimated at 3% (1σ).

Carbonate mineralogy was determined by X-ray diffraction (XRD) using peak area ratios [*Sepulcre et al.*, accepted]. A calibration equation for aragonite/calcite mixture was established using 19 standards (0.3 to 95% calcite) made from a pure aragonite (modern coral) and a pure calcite (natural mineral). A calibration for Mg-calcite/calcite mixture was established with 10 standards (5 to 90% calcite) made from the same calcite and modern coralline Mg-calcite (red algae, 12.5 mol % MgCO_3). Measurements were carried on a Philips PW 3710 diffractometer with a cobalt $\text{K}\alpha$ tube at 40kV and 40 mA, using a 0.05° step and a counting time of 10 s per step. The areas of the maximum peaks of aragonite, calcite and Mg-

calcite were calculated with the PC-APD program. The uncertainties on the aragonite/calcite and the calcite/Mg-calcite determinations were estimated from the scatter of the calibration curves, and are less than 5%.

The mol % MgCO₃ of Mg-calcite was determined by a radiocrystallographic approach with XRD using the calibration obtained by *Goldsmith and Graf* [1958].

$$\% \text{MgCO}_3 = 1010.2 - 333.1 * d_{(hkl)} \quad (1)$$

The mol % MgCO₃ of Mg-calcite is proportional to the shift in lattice spacing ($d_{(hkl)}$) between a pure calcite and a Mg-calcite containing 0 to 50 mol %MgCO₃ (dolomite) [*Lumsden, 1979*]. The reproducibility of the method, estimated by replicate XRD analysis of a pure Mg-calcite standard, is better than 0.4 mol % MgCO₃.

4. Results

4.1. Core stratigraphy

The age model for core MD03-2628 is obtained by correlating the planktonic $\delta^{18}\text{O}$ record (Figure 4) with a reference record [*Lisiecki et al., 2005*] using the software “Analyseries” [*Paillard et al., 1996*]. The record in core MD03-2628 extends down to Marine Isotope Stage (MIS) 24, spanning the last 1000 ka. The average sedimentation rates for interglacial and glacial periods are 4 and 2 cm/ka with corresponding time resolutions of 5 ka and 10 ka, respectively.

$\delta^{18}\text{O}$ values of *G. ruber* vary between -2.4 (interglacial) and 0.4‰ (glacial, except for MIS 16 at 1.2‰) over the last 500 ka (Figure 4). The results are in good agreement with previous planktonic $\delta^{18}\text{O}$ records from the Caribbean Sea [*Wolff et al., 1998; Schmidt et al., 2004, 2006*]. Amplitudes in the glacial-interglacial $\delta^{18}\text{O}$ variations increased over the period from 1000 to 500 ka. Glacial and interglacial $\delta^{18}\text{O}$ values of the fine fraction are systematically higher than *G. ruber* values by about 0.8‰ and range between -1.5 and 1.9‰ . Amplitudes of

glacial-interglacial changes are about 2‰ and are constant for the last 1000 ka (Figure 4). The $\delta^{18}\text{O}$ profiles of *G. ruber* and the fine fraction vary in phase at the temporal resolution used here to study the 1000-ka record. This synchronicity is important to note since the chronostratigraphy is established from the planktonic foraminifera $\delta^{18}\text{O}$ record of the coarse fraction ($> 150 \mu\text{m}$), while this study is based on the fine fraction ($< 63 \mu\text{m}$). Indeed, we observe a slight outphasing of the $\delta^{18}\text{O}$ records between the two fractions during the last deglacial period at a finer-scale temporal resolution (0.3 ka and 3 ka during interglacial and glacial stages, respectively). This offset is partly explained by bioturbation [*Sepulcre et al.*, 2007].

The paleomagnetic results confirm the stratigraphy of core MD03-2628 over the time interval from 940 to 630 ka. Variations of the NRM inclination between 2700 and 1800 cm consist of oscillating changes of polarity (Figure 5b). The NRM intensity (Figure 5c) is constrained by the intensity of the aligning field vector and by the concentration of pseudo-single to small multi-domain (0.1–10 μm) ferrimagnetic grains. The anhysteretic remanent magnetization (ARM, Figure 5d) is generally associated with small Ti-magnetite grains and represents an appropriate normalization parameter to reconstruct relative paleointensity (RPI) changes (Figure 5e). A diffuse polarity transition occurs between 2140 and 2110 cm, represented by a large amplitude RPI increase of asymmetric shape (abrupt rise, then a progressive fall, Figure 5e) typical of transitional dipole moment variations [*Valet et al.*, 2005]. The polarity transition can be identified as the Brunhes-Matuyama reversal and occurs at the same depth as the transition between MIS 19 and 20, as defined by the $\delta^{18}\text{O}$ record (Figure 5a). A comparison of the MD03-2628 RPI curve (Figure 5e) with a reference record [*Carcaillet et al.*, 2003] allows us to identify other RPI lows at around 2600, 2400 and 1950 cm, which are attributable to the Santa Rosa dipole low (910-920 ka BP), the Kamikatsura dipole low (880 ka BP) and the Delta dipole low (700 ka BP), respectively.

4.2. Mineralogy and geochemistry of the fine carbonate fraction

The proportion of fine fraction in the bulk sediment exhibits remarkable glacial-interglacial cycles (Figure 6a). Over the whole record, the interglacial values are higher than the glacial values, with an average of about 90% from MIS 24 to MIS 11, and about 85% from MIS 9 to the core-top. The fine fraction proportion during glacial periods shows a shift at around 400 ka. The average value is 75% from MIS 24 to MIS 10, whereas it falls to about 60% from MIS 8 to MIS 2 (Figure 6a).

The carbonate content in the bulk sediment varies between 70 and 93% without any clear glacial-interglacial variability (Figure 6b). The record displays a low-frequency cycle with maximum carbonate values centered at 950 ka and nearly 400 ka. The non-carbonate fraction is a minor component corresponding to siliciclastic material, which is consistent with the results of a previous study [*Glaser and Droxler, 1993*].

Fine carbonate fraction is the major constituent of the bulk sediment. The fine carbonate fraction from the core top is composed of 65% aragonite, 15% calcite and 20% Mg-calcite (Figure 6c). This is in good agreement with the mineralogical composition of modern carbonates in the Walton Basin [*Glaser, 1991*]. The aragonite content in the core varies between 72 and 18%, exhibiting a well-developed cyclicity with abrupt increases at glacial-interglacial transitions followed by a steady decrease to lower values during glacial stages (Figure 6c). The glacial-interglacial variability of aragonite content shows an amplitude that remains almost constant throughout the record. The calcite record mirrors the aragonite variations, with contents ranging from 7% (interglacials) to 77% (glacials) (Figure 6c). Superimposed on the glacial-interglacial cyclicity, we observe a long-term gradually falling trend between 40% at 1000 ka and 27% at 400 ka. The Mg-calcite content ranges from 4 to 42% over the whole record, with a higher average value of 22% for the last 400 ka than in the older part of the profile (11%) (Figure 6c).

The mol % MgCO₃ in Mg-calcite determined by XRD ranges from 8 to 12.5% over the entire core, corresponding to Mg/Ca values of 80 to 145 mmol/mol (Figure 7a). It is noteworthy that Mg/Ca values show a very clear glacial-interglacial variability. The Mg/Ca values are systematically higher during interglacial periods, being associated with an average value of about 12 mol % MgCO₃ over the whole record except for MIS 11, where we observe a sharp fall of Mg/Ca to 10 mol % MgCO₃ at around 400 ka. The glacial values remain at about 10 mol % MgCO₃ between MIS 2 and MIS 12, apart from a low value of 8 mol % MgCO₃ at MIS 10. The values are lower for the sediments older than MIS 14, ranging between 7 and 9 mol % MgCO₃.

5. Discussion

Except for the proportion of fine aragonite, which follows a similar trend as the glacial-interglacial variations in δ¹⁸O over the whole core, the fine fraction generally indicates a change in sedimentary regime at around 400 ka (Figures 6a, 6c and 7a). One possible explanation for the observed trend is that a subtle change in carbonate ion concentration at intermediate depths may have influenced the preservation state of Mg-calcite but not aragonite. In the following, we discuss some potential factors influencing Mg-calcite abundance. Then, we propose a possible link between the preservation state of metastable carbonates and ventilation at intermediate depth in the Caribbean Sea.

5.1. Influence of cementation and diagenesis on Mg-calcite abundance

Biogenic Mg-calcite in periplatform sediments is mainly produced in neritic environments [Moberly, 1968; Schlager and James, 1978; Glaser and Droxler, 1993]. Higher productivity is expected during interglacial periods because the slope and shelf are submerged within the photic zone, thus enlarging the surface area available for neritic productivity

[*Glaser and Droxler, 1993*]. In fact, the proportion of aragonite is higher during interglacial than during glacial periods, and the amplitude of the glacial-interglacial variation is maintained for the whole record (Figure 6c). This suggests that neritic productivity related to sea level change stayed the same over the last 1000 ka, and no significant change in productivity occurred at around 400 ka. Mg-calcite abundance does not show clear glacial-interglacial cycles, possibly because of the dominant effect of dilution by aragonite, as well as cement formation, loss of Mg-calcite by dissolution in bottom waters and diagenetic processes.

Marine cement is produced at the sediment-water interface at water depths shallower than 1200 m close to carbonate platforms [*Schlager and James, 1978*]. The existence of cements can be detected by measuring Mg/Ca ratios in Mg-calcite [*Moberly, 1968; Schlager and James, 1978*]. Mg incorporation into abiotic Mg-calcites is predominantly controlled by water temperature [*Burton and Walter, 1987; Mucci, 1987; Hartley and Mucci, 1996*]. Applying the relationship between water temperature and Mg/Ca ratio [*Oomori et al., 1987*] to the observed Mg/Ca values of Mg-calcite (Figure 7a), the water temperature during Mg-calcite formation is estimated at 20 to 35 °C. This temperature range is closer to present-day surface water temperature (27.8°C) than to bottom water temperature (6°C, Figure 2). The estimated high temperature range indicates that Mg-calcite was principally formed in surface waters, since a high proportion of cement would lower the Mg/Ca ratios reflecting the cold seafloor environment. Although the calculated temperatures are higher than the present-day surface temperature, this is likely related to biological influence on Mg incorporation rather than real climate variability.

Burial diagenesis could decrease the Mg-calcite abundance in sediments by transformation of Mg-calcite into more stable calcite during sediment compaction. However, we estimate that the influence of this process has only a minor influence in core MD03-2628

for the following reasons. First, burial diagenesis has a significant impact on extremely long cores typically more than 30 m [Haddad and Droxler, 1996; Lyons *et al.*, 2000; Fantle and DePaolo, 2006 and 2007], whereas core MD03-2628 is shorter than 30 m and the core depth corresponding to 400 ka is only 12 m. Second, compaction should occur continuously with increasing core depth if there are no drastic changes in the nature of the sediments. While core MD03-2628 exhibits a relatively stable sedimentary composition (Figure 6b), we nevertheless observe a rather sudden drop in Mg-calcite abundance at around 400 ka (Figure 6c). Finally, continuous burial diagenesis could not explain the observed variability of Mg/Ca ratios in Mg-calcite, which show a marked decrease during glacial periods from 400 ka to 1000 ka (Figure 7a).

Early diagenesis is another process that might reduce Mg-calcite abundance in sediments [Demicco and Hardie, 1994; Hover *et al.*, 2001]. This process occurs in corrosive pore water undersaturated with respect to Mg-calcite and is related to the presence of organic matter. Since organic carbon concentration is very low in this core (0.08-0.5%) [Sepulcre, 2008], we consider that loss of Mg-calcite by this process has only a minor influence.

Taken together, the principal source of Mg-calcite is biogenic, and *in situ* cementation and diagenetic processes have only limited influence. Hence, variability in Mg-calcite abundance could be explained by preferential dissolution of this mineral in contact with intermediate water. It is possible that dissolved Mg-calcite could have been partly transformed to calcite because the water undersaturated with respect to Mg-calcite was supersaturated toward calcite (Figure 3), whereas total CaCO₃ content does not show the shift at 400 ka (Figure 6b). The proportion of fine fraction in the bulk sediment is higher for sediments older than 400 ka, in particular during glacial periods (Figure 6a). This observation is also consistent with the hypothesis of partial dissolution of Mg-calcite if we take account of the progressive break up of coarse foraminiferal tests (> 150 µm) [Broecker and Clark, 1999].

Even though foraminiferal tests are formed of calcite, their porous structure makes them more soluble than pure calcite [Tachikawa *et al.*, 2008]. The break up of foraminiferal tests increases the proportion of fine fraction, again indicating slightly corrosive conditions later than 400 ka.

5.2. Preservation state of metastable carbonate minerals and ventilation at intermediate water depth in the Caribbean Sea

We examine the extent of change in carbonate ion concentration in intermediate waters by comparing Mg-calcite and aragonite abundances and taking into account the distinct sensitivity of these metastable minerals to carbonate ion concentration (Figure 3). Abundance ratio of Mg-calcite to aragonite in the fine fraction clearly shows a sudden decrease in Mg-calcite at 400 ka, while the glacial values are systematically lower for the record older than 400 ka (Figure 7b). The observed change in carbonate ion concentration at intermediate water depth in the Caribbean Sea is necessarily rather subtle because aragonite does not show any evidence for dissolution over the entire record (Figure 6c). It is noteworthy that the decrease in Mg/Ca ratios during MIS 11 is accompanied by low Mg-calcite/aragonite ratio centred around 400 ka (Figures 7a and b). This observation further supports the usefulness of combining Mg/Ca ratios in Mg-calcite with metastable carbonate abundances, because the results are consistent with the previously reported intense dissolution event during MIS 11 in the Caribbean Sea [Zeigler *et al.*, 2003; Schmidt *et al.*, 2006].

The trend observed for core MD03-2628 suggests that the intermediate water (850 m) in the Walton Basin was slightly more corrosive (lower $[\text{CO}_3^{2-}]$) during glacial periods for the period from 1000 ka to 400 ka. At present, the bottom water at the core site corresponds to AAIW, which is more corrosive than the water masses of northern origin such as UNADW (Figures 2 and 3). Hence, the increased dissolution during glacial periods between 1000 and

400 ka cannot be explained by a change of water mass in contact with the sediments at the core site. Instead, we propose a change in ventilation rate of the intermediate water. Under present-day conditions, AAIW enters the Caribbean Sea as a part of return flow of the global thermocline circulation [Gordon, 1986]. It is generally accepted that the formation of NADW is reduced during glacial periods [Lynch-Stieglitz *et al.*, 2007, and references therein]. Therefore, we can infer that AAIW flow entering the Caribbean Sea might stagnate during glacial periods and that the longer residence time of the intermediate water would induce preferential loss of Mg-rich Mg-calcite leading to a decrease in the Mg/Ca ratio. The relationship between reduced NADW formation and a decrease in AAIW flux into the Caribbean Sea has already been suggested by *Oppo and Fairbanks* [1990].

We can compare the results of core MD03-2628 with cores from different water depths of the Walton Basin to obtain more insight into mechanisms determining Mg-calcite preservation state at different water depths (PC11 from 548m and PC75 from 1200 m by *Glaser and Droxler* [1993], Figure 1b). Unfortunately, Mg/Ca ratios in Mg-calcite are not available for PC11 and PC75, and the records do not extend back more than the last 300 ka. We use the content of fine fraction Mg-calcite in bulk sediments as a common parameter for the three cores (Figures 8a, 8b and 8c). The fine fraction Mg-calcite content of core MD03-2628 varies between 10 and 20% over the whole record (Figure 8b). There is no clear glacial-interglacial trend for the last 400 ka. From 1000 ka to 400 ka, the Mg-calcite content gradually increases to around 10%. Superimposed on this long trend, the Mg-calcite content is slightly reduced during glacial periods between 1000 ka and 400 ka, except for MIS 16 (Figure 8b). This variability in the Mg-calcite content is consistent with the hypothesis of preferential loss of Mg-calcite during the oldest glacial periods. Cores PC11 and PC75 indicate different trend from core MD03-2628, with higher Mg-calcite content during glacial periods for the last 300 ka. In the shallow Walton Basin (Figure 8a), the higher Mg-calcite

during glacials is interpreted by increased cementation because of a stronger glacial Caribbean current favoring the precipitation of cements [Glaser and Droxler, 1993]. Mg-calcite content in the deep Walton Basin (Figure 8c) is strongly influenced by the relative proportion of northern and southern water masses making up the bottom water [Haddad and Droxler, 1996]. During glacial periods, the proportion of less corrosive northern-source water was dominant at 1200 m in the Walton Basin because Glacial North Atlantic Intermediate water (GNAIW) flowed at shallower water depth than UNADW, which facilitated the passage into the Caribbean Sea. This led to a better preservation of Mg-calcite in Caribbean deep-sea sediments during glacial periods [Haddad and Droxler, 1996]. A comparison between the three cores reveals that the water depth of core MD03-2628 is ideal for tracing ventilation of intermediate water because it is deep enough to avoid cementation and shallow enough to avoid the influence of water mass changes.

In the modern ocean, AAIW is considered as a critical carrier of salt and heat from the Indian Ocean to the Arctic, which in turn influences the formation of NADW [Gordon *et al.*, 1992]. Although the proposed change of AAIW ventilation rate in the Caribbean Sea might have a global impact, our dataset does not allow a precise evaluation of the change in ventilation rate. However, this study clearly indicates the potential usefulness of combining carbonate mineralogical composition with Mg/Ca in Mg-calcite to investigate subtle changes in the past carbonate system.

6. Conclusions

We applied a combination of mineralogical and geochemical approaches to periplatform sediments from the Walton Basin in the Caribbean Sea over the last 1000 ka. The most striking feature is clear glacial-interglacial cycle of Mg/Ca ratios in Mg-calcite (> 4 mol % MgCO₃) belonging to the fine fraction (> 63 μm), with higher values (12 mol %

MgCO₃) during interglacials and lower values (8 to 10 mol % MgCO₃) during glacials. The Mg/Ca ratios, the Mg-calcite to aragonite ratio in the fine fraction, as well as the abundance of fine fraction in bulk sediment, all suggest slightly more corrosive intermediate water condition during glacial periods between 1000 ka and 400 ka. The formation of marine cements or diagenetic processes cannot fully explain the observed trend. The most probable explanation is a subtle reduction of ventilation rate at intermediate water depth, leading to slightly more corrosive bottom waters causing preferential dissolution of Mg-calcite, but without any strong change in aragonite. This study emphasizes the potential usefulness of combining carbonate mineralogical composition with Mg/Ca in Mg-calcite to investigate subtle changes in past carbonate systems.

Acknowledgments:

This work has been supported by the French MESR, grants from the CNRS and the ANR-05-BLANC-0312-01, and the IMAGES program. We acknowledge André Droxler for fruitful discussion. We are grateful to Corinne Sonzogni and Daniel Borschneck for technical help.

Reference list:

- Archer, D., and P. Martin (2001), Ocean circulation - Thin walls tell the tale, *Science*, 294, 2108-2109.
- Bassinot, F., L. D. Labeyrie, E. Vincent, X. Quidelleur, N. J. Shackleton, and Y. Lancelot (1994), Astronomical theory of climate and the age of the Brunhes-Matuyama reversal, *Earth and Planetary Science Letters*, 16, 91-108.
- Berger, W. H. (1976), Biogenous deep-sea sediments: production, preservation and interpretation, In *Treatise on Chemical Oceanography*, vol. 5, edited by J. P. Riley and R. Chester, pp. 265-388, Academic Press, London.

- Bickert, T., and G. Wefer (1996), Late Quaternary deep water circulation in the South Atlantic: reconstruction from carbonate dissolution and benthic stable isotopes, In *The South Atlantic: Present and Past Circulation*, edited by G. Wefer, W. H. Berger, G. Siedler and D. Webb, pp. 599-620, Springer, Berlin Heidelberg New York.
- Bischoff, W. D., F. C. Bishop, and F. T. Mackenzie (1983), Biogenically produced magnesian calcite inhomogeneities in chemical and physical-properties comparison with synthetic phases, *American Mineralogist*, 68, 1183-1188.
- Bischoff, W. D., F. T. Mackenzie, and F. C. Bishop (1987), Stabilities of synthetic magnesian calcites in aqueous-solution - comparison with biogenic materials, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 1413-1423.
- Broecker, W. S., and T. Takahashi (1978), The relationship between lysocline depth and *in situ* carbonate ion concentration, *Deep-Sea Research*, 25, 65-95.
- Broecker, W. S., and E. Clark (1999), CaCO₃ size distribution: A paleocarbonate ion proxy?, *Paleoceanography*, 14, 596-604.
- Broecker, W. S. (2003), The oceanic CaCO₃ cycle, in *Treatise on Geochemistry*, vol. 6, edited by H. D. Holland, and K. K. Turekian, pp. 529-549, Elsevier, London.
- Brown, S. J., and H. Elderfield (1996), Variations in Mg/Ca and Sr/Ca ratios of planktonic foraminifera caused by post-depositional dissolution: evidence of shallow Mg-dependent dissolution, *Paleoceanography*, 11, 543-551.
- Burton, E. A., and L. M. Walter (1987), Relative Precipitation Rates of Aragonite and Mg Calcite from Seawater - Temperature or Carbonate Ion Control, *Geology*, 15, 111-114.
- Carcaillet, J., N. Thouveny, and D. L. Bourlès (2003), Geomagnetic moment instability between 0.6 and 1.3 Ma from cosmonucleide evidence, *Geophysical Research Letters*, 30 (15), 1792, doi:10.1029/2003GL017550.

- Demicco, R. V., and L. A. Hardie (1994), *Sedimentary structures and early diagenetic features of shallow marine carbonates*, *SEPM Atlas Series*, vol. 1, 265 pp., Society of Sedimentary Geology, Tulsa, OK.
- Droxler, A. W., W. Schlager, and C. C. Whallon (1983), Quaternary aragonite cycles and Oxygen-isotope record in Bahamian carbonate ooze, *Geology*, *11*, 235-239.
- Droxler, A. W., J. W. Morse, K. S. Glaser, G. A. Haddad, and P. A. Baker (1991), Surface sediment carbonate mineralogy and water column chemistry: Nicaragua Rise versus the Bahamas, *Marine Geology*, *100*, 277-189.
- Fantle, M. S., and D. J. DePaolo (2006), Sr isotopes and pore fluid chemistry in carbonate sediment of the Ontong Java Plateau: Calcite recrystallization rates and evidence for a rapid rise in seawater Mg over the last 10 million years, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *70*, 3883-3904.
- Fantle, M. S., and D. J. DePaolo (2007), Ca isotopes in carbonate sediment and pore fluid from ODP Site 807A: The $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ -calcite equilibrium fractionation factor and calcite recrystallization rates in Pleistocene sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *71*, 2524-2546.
- Farell, J. W., and W. L. Prell (1989), Climatic change and CaCO_3 preservation: an 800 000 years bathymetric reconstruction from the Equatorial Pacific ocean, *Paleoceanography*, *4*, 447-466.
- Feely, R. A., C. L. Sabine, K. Lee, W. Berelson, J. Kleypas, V. J. Fabry, and F. J. Millero (2004), Impact of anthropogenic CO_2 on the CaCO_3 system in the oceans, *Science*, *305*, 362-366.
- Fratantoni, D. M., R. J. Zantopp, W. E. Johns and J. L. Miller (1997), Updated bathymetry of the Anegada-Jungfern Passage complex and implications for Atlantic inflow to the Abyssal Caribbean Sea, *Journal of Marine Research*, *55*, 847-860.

- Glaser, K. S., and A. W. Droxler (1991), High production and highstand shedding from deeply submerged carbonate banks, Northern Nicaragua Rise, *Journal of Sedimentary Petrology*, 61, 128-142.
- Glaser, K. S. (1992), Late Quaternary periplatform sediments and environments on the Northeastern Nicaragua Rise, Caribbean Sea, PhD. Thesis, 244 pp., Rice Univ., Houston, Texas.
- Glaser, K. S., and A. W. Droxler (1993), Controls and development of Late Quaternary periplatform carbonate stratigraphy in Walton Basin (Northeastern Nicaragua Rise, Caribbean Sea), *Paleoceanography*, 8, 243-274.
- Goldsmith, J. R., and D. L. Graf (1958), Relation between lattice constants and composition of the Ca Mg carbonates, *The American Mineralogist*, 43, 82-101.
- Gordon, A. L. (1986), Interocean exchange of thermocline water, *Journal of Geophysical Research*, 91, 5037-5046.
- Gordon, A. L., R. F. Weiss, W. M. Smethie, and M. J. Warner (1992), Thermocline and intermediate water communication between the South-Atlantic and Indian oceans, *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 97 (C5), 7223-7240.
- Haddad, G. A., and A. W. Droxler (1996), Metastable CaCO₃ dissolution at intermediate water depths of the Caribbean and western North Atlantic: Implications for intermediate water circulation during the past 200,000 years, *Paleoceanography*, 11, 701-716.
- Hartley, G., and A. Mucci (1996), The influence of p-CO₂ on the partitioning of magnesium in calcite overgrowths precipitated from artificial seawater at 25 degrees and 1 atm total pressure, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 315-324.
- Hover, V. C., L. M. Walter, and D. R. Peacor (2001), Early marine diagenesis of biogenic aragonite and Mg-calcite: new constraints from high-resolution STEM and AEM analyses of modern platform carbonates, *Chemical Geology*, 175, 221-248.

- Levitus, S., and T. Boyer (1994), World Ocean Atlas, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C., <http://ingrid.ldeo.columbia.edu/SOURCES/.LEVITUS/>
- Lewis, E., and D. Wallace (2000), CO2SYS.EXE, Program developed for CO₂ system calculations, Brookhaven National Laboratory and Institut für Meereskunde, <http://cdiac.esd.ornl.gov/oceans/co2rprt.html>.
- Lisiecki, L. E., and M. E. Raymo (2005), A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic delta O-18 records, *Paleoceanography*, 20, PA1003, doi:10.1029/2004PA001071.
- Lumsden, D. N. (1979), Discrepancy between thin-section and X-Ray estimates of dolomite in limestone, *Journal of Sedimentary Petrology*, 49, 429-436.
- Lynch-Stieglitz, J., J. F. Adkins, W. B. Curry, T. Dokken, I. R. Hall, J. C. Herguera, J. J. M. Hirschi, E. V. Ivanova, C. Kissel, O. Marchal, T. M. Marchitto, I. N. McCave, J. M. McManus, S. Mulitza, U. Ninnemann, F. Peeters, E. F. Yu, and R. Zahn (2007), Atlantic meridional overturning circulation during the Last Glacial Maximum, *Science*, 316, 66-69.
- Lyons, T. W., R. W. Murray, and D. G. Pearson (2000), A comparative study of diagenetic pathways in sediments of the Caribbean Sea: highlights from pore-water results, *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific results*, vol. 165, edited by R. M. Leckie, H. Sigurdsson, G. D. Acton, and G. Draper, pp. 287-298, College station TX (Ocean Drilling Program).
- Malone, R. C. (2000), Data report: geochemistry and mineralogy of periplatform carbonate sediments: sites 1006, 1008, and 1009, in *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific results*, vol. 166, edited by P. K. Swart, G. P. Eberli, M. J. Malone and J. F. Sarg, pp. 145-152, College station TX (Ocean Drilling Program).

- Malone, M. J., N. C. Slowey and G. M. Henderson (2001), Early diagenesis of shallow-water periplatform carbonate sediments, leeward margin, Great Bahama Bank (Ocean Drilling Program Leg 166), *GSA Bulletin*, 113, 881-894.
- McCorkle, D. C., P. A. Martin, D. W. Lea and G. P. Klinkhammer (1995), Evidence of a dissolution effect on benthic foraminiferal shell chemistry - Delta-C-13, Cd/Ca, Ba/Ca, and Sr/Ca Results from the Ontong Java Plateau, *Paleoceanography*, 10, 699-714.
- Moberly, R. J. (1968), Composition of magnesian calcites of algae and pelecypods by electron microprobe analysis, *Sedimentology*, 11, 61-82.
- Morrison, J. M., and W. D. Nowlin (1982), General distribution of water masses within the Eastern Caribbean Sea during the winter of 1972 and fall of 1973, *Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres*, 87, 4207-4229.
- Morse, J. W., and R. S. Arvidson (2002), The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals, *Earth-Science Reviews*, 58, 51-84.
- Morse, J.W., A. J. Andersson, and F. T. Mackenzie (2006), Initial responses of carbonate-rich shelf sediments to rising atmospheric pCO₂ and "ocean acidification": Role of high Mg-calcites, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 5814-5830.
- Mucci, A. (1987), Influence of temperature on the composition of magnesian calcite overgrowths precipitated from seawater, *Geochimimica Cosmochimica Acta*, 51, 1977-1984.
- Oomori, T., H. Kaneshima, Y. Maezato, and Y. Kitano (1987), Distribution Coefficient of Mg²⁺ Ions between Calcite and Solution at 10-50-Degrees-C, *Marine Chemistry*, 20, 327-336.
- Oppo, D. W., and R. G. Fairbanks (1990), Atlantic ocean thermohaline circulation of the last 150,000 years: relationship to climate and atmospheric CO₂, *Paleoceanography*, 5, 277-288.

- Paillard D., L. Labeyrie, and P. Yiou (1996), Macintosh program performs time-series analysis, *EOS Trans. AGU*, 77, 379.
- Paquette, J., and R. J. Reeder (1990), Single-crystal X-Ray structure refinements of 2 biogenic magnesian calcite crystals, *American Mineralogist*, 75, 1151-1158.
- Raisbeck, G. M., F. Yiou, O. Cattani, and J. Jouzel (2006), ¹⁰Be evidence for the Matuyama–Brunhes geomagnetic reversal in the EPICA Dome C ice core, *Nature*, 444, 82-84.
- Reijmer, J. J. G., and N. Andresen (2007), Mineralogy and grain size variations along two carbonate margin-to-basin transects (Pedro Bank, Northern Nicaragua Rise), *Sedimentary Geology*, 198, 327-350.
- Ridgwell, A., and J. C. Hargreaves (2007), Regulation of atmospheric CO₂ by deep-sea sediments in an Earth system model, *Global Biogeochemical Cycles*, 21, GB2008, doi:10.1029/2006GB002764.
- Ridgwell, A., I. Zondervan, J. C. Hargreaves, J. Bijma, and T. M. Lenton (2007), Assessing the potential long-term increase of oceanic fossil fuel CO₂ uptake due to CO₂-calcification feedback, *Biogeosciences*, 4, 481–492.
- Sabine, C. L., R. A. Feely, N. Gruber, R. M. Key, K. Lee, J. L. Bullister, R. Wanninkhof, C. S. Wong, D. W. R. Wallace, B. Tilbrook, B. J. Millero, T. H. Peng, A. Kozyr, T. Ono, and A. F. Rios (2004), The oceanic sink for anthropogenic CO₂, *Science*, 305, 367-371.
- Schlager, W., and N. P. James (1978), Low-Magnesian Calcite Limestones Forming at Deep-Sea Floor, Tongue of Ocean, Bahamas, *Sedimentology*, 25, 675-702.
- Schmidt, M. W., H. J. Spero, and D. W. Lea (2004), Links between salinity variation in the Caribbean and North Atlantic thermohaline circulation, *Nature*, 428, 160-163.
- Schmidt, M. W., M. J. Vautravers, and H. J. Spero (2006), Western Caribbean sea surface temperatures during the late Quaternary, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 7.

- Schmitz, W. J., and P. L. Richardson (1991), On the sources of the Florida current, *Deep-Sea Research*, 38 suppl., 379-409.
- Sepulcre, S., K. Tachikawa, L. Vidal, and E. Bard (2007), Large ^{14}C age offsets between fine aragonite fraction and coexisting planktonic foraminifera in shallow Caribbean sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta, Special Supplement Goldschmidt Conference Abstracts*, 71 (15, S1), A917.
- Sepulcre, S., N. Durand, and E. Bard, Mineralogical determination of reef and periplatform carbonates: calibration and implications for paleoceanography and radiochronology, *Global and Planetary Change*, accepted.
- Sepulcre, S. (2008), Essais de datations absolues et reconstitutions paléoclimatiques en Mer des Caraïbes : approche multi-traceurs sur les foraminifères planctoniques et la fraction fine aragonitique, PhD. thesis, 320pp., Aix-Marseille Universités, France.
- Stanley, S. M., and L. A. Hardie (1998), Secular oscillations in the carbonate mineralogy of reef-building and sediment-producing organisms driven by tectonically forced shifts in seawater chemistry, *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 144, 3-19.
- Tachikawa, K., S. Sepulcre, T. Toyofuku, and E. Bard (2008), Assessing influence of diagenetic carbonate dissolution on planktonic foraminiferal Mg/Ca in the southeastern Arabian Sea over the past 450 ka: Comparison between *Globigerinoides ruber* and *Globigerinoides sacculifer*, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 9, Q04037, doi:10.1029/2007GC001904.
- Tomczak, M., and J. S. Godfrey (2003), *Regional Oceanography: An Introduction*, 2nd ed., 390 pp., 2003.
- Valet, J.-P., L. Meynadier, and Y. Guyodo (2005), Geomagnetic field strength and reversal rate over the past two million years, *Nature*, 435, 802–805.

- Verardo, D. J., P. N. Froelich, and A. McIntyre (1990), Determination of Organic-Carbon and Nitrogen in marine sediments using the Carlo-Erba-Na-1500 Analyzer, *Deep-Sea Research Part a-Oceanographic Research Papers*, 37, 157-165.
- World Ocean Circulation Experiment (WOCE), <http://woce.nodc.noaa.gov/wdiu/>
- Wolff, T., S. Mulitza, H. Arz, J. Patzold, and G. Wefer (1998), Oxygen isotopes versus CLIMAP (18 ka) temperatures: A comparison from the tropical Atlantic, *Geology*, 26, 675-678.
- Wüst, G. (1964), Stratification and Circulation in the Antillean-Caribbean Basins, 201 pp., Columbia University Press, New York.
- Zeigler, K. E., J. P. Schwartz, A. W. Droxler, M. C. Shearer, and L. Peterson (2003), Caribbean carbonate crash in Pedro Channel at subthermocline depth during Marine Isotope Stage 11: a case of Basin-to-Shelf fractionation?, in *Earth's climate and orbital eccentricity: the Marine Isotope Stage 11 question*, *Geophysical Monograph Series*, vol. 137, edited by A. W. Droxler, R. Z. Poore, and L. H. Burckle, pp. 181-204, AGU, Washington, D.C.

Figure captions:

Figure 1: Location of core MD03-2628 (17°21.26N, 77°42.45W, 846 m water depth) in the Caribbean Sea. a) Surface currents (black arrows, NEC: North equatorial current) and Antarctic Intermediate water (AAIW) flow to the Caribbean Sea (white dotted arrow). Carbonate saturation state (Figure 3) is calculated using data from WOCE station at 17°N and 66°W (white circle). Source: <http://www.aquarius.geomar.de>. b) Bathymetric map of the Walton Basin [from *Reijmer and Andresen, 2007*] showing core locations of MD03-2628 (this study), PC11 (17°35N, 78°W, 548 m of water depth) and PC75 (17°N, 77°15W, 1200 m water depth) [*Glaser and Droxler, 1993*].

Figure 2: Depth profiles of present-day annual temperature (gray line and open symbols) and salinity (black line and squares) at 17.5°N 77.5°W (LEVITUS, 1994). Water masses flowing at the core site are also reported (see text for details).

Figure 3: Depth profiles of present-day carbonate saturation state ΔCO_3^{2-} (difference between $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{in situ}}$ and $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{carbonate saturation}}$) at WOCE station (17°N 66°W, Fig. 1a) in the northern Caribbean Sea, for calcite, aragonite and Mg-calcite with various Mg/Ca values: Mg/Ca=50 mmol/mol (4.8 mol % MgCO_3), 100 mmol/mol (9 mol % MgCO_3) and 150 mmol/mol (13 mol % MgCO_3) mmol/mol. ΔCO_3^{2-} values for calcite and aragonite are directly calculated using the CO2SYS software [*Lewis and Wallace, 2000*] and filed data from WOCE station (salinity, temperature, pressure, silicate and phosphate concentrations, as well as total alkalinity and total inorganic CO_2). For Mg-calcite, ΔCO_3^{2-} is estimated using the equation proposed by *Brown and Elderfield [1996]* and taking into account the Mg/Ca ratio: $\Delta\text{CO}_3^{2-} = \Delta(\text{CO}_3^{2-})_{\text{Mg}=0} - 0.39 * \text{Mg/Ca}$ (mmol/mol).

Figure 4: $\delta^{18}\text{O}$ records of *Globigerinoides ruber* and fine fraction. Glacial marine isotopic stages determined by the foraminiferal $\delta^{18}\text{O}$ stratigraphy are shown by gray bars.

Figure 5: Paleomagnetic stratigraphy of the lower part of core MD03-2628. a) Detail of the $\delta^{18}\text{O}$ profile for *Globigerinoides ruber* (bold line and solid circles). b) Inclination (thick line) and c) intensity (thin line) of natural remanent magnetization (NRM). Variations of the NRM inclination between 2700 and 1800 cm consist of shifts from negative to positive inclination, resulting either from magnetic reversals or from excursions, or even from large amplitude secular variation. Therefore, declination shifts are more reliable and are made up of a progressive 180° declination change accompanied by a change of sign of the inclination. However, these shifts are enhanced by large relative paleointensity (RPI) changes that accompany polarity transitions and excursions. d) Anhyseretic remanent magnetization (ARM) as a proxy for magnetite concentration (white circles on black squares and thick curve). In the Caribbean Sea, the detrital magnetic fraction appears to be essentially of volcanic origin and consists of titanomagnetite ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$). The fact that fluctuations in anhyseretic remanent magnetization (ARM) mimic the $\delta^{18}\text{O}$ variations strongly suggests that input of the magnetic fraction is controlled by erosion, river transport and sea-level variations i.e., paleoclimatic changes. The magnetic fraction is more abundant during glacial episodes than during interglacial episodes, when it is diluted by the biogenic carbonate fraction. e) Relative paleointensity given by the NRM intensity normalized by the ARM intensity. The polarity transition recorded here, which can be attributed to the Brunhes-Matuyama (B/M) reversal, occurs at the same depth as the transition between marine isotope stages (MIS) 19 and 20 as defined by the $\delta^{18}\text{O}$ record. The B/M transition is known to have occurred during or at the end of interglacial MIS 19 [Bassinot *et al.*, 1994; Raisbeck *et al.*, 2006]. However, in

porous carbonate-rich sediments, the post-depositional remanent magnetization is often observed to be “locked in” at depths of 20 to 30 cm.

Figure 6: Variations in the chemical and mineralogical composition of sediments: a) Abundance of the fine fraction in the bulk sediment; b) Carbonate content in the bulk sediment calculated from the total carbon and the organic carbon contents according to the relation given by *Verardo et al.* [1990]: % carbonates = $8.33 * (\text{Total Carbon} - \text{Organic Carbon})$; c) Relative proportions of aragonite (dark gray area), calcite (light gray area) and high-magnesian calcite (white area) in the fine carbonate fraction. Marine Isotope Stages are the same as in Figure 4.

Figure 7: Records of metastable carbonate. a) Mg content in Mg-calcite with mol % MgCO_3 and Mg/Ca (mmol/mol) determined by X-Ray diffraction. b) Ratio of Mg-calcite to aragonite in fine fraction. Marine Isotope Stages are the same as in Figure 4.

Figure 8: Comparison of Mg-calcite contents in fine-fraction of bulk sediments from marine cores collected at various depths in the Walton Basin [*Glaser and Droxler, 1993*]. a) PC11, 548 m water depth; b) MD03-2628, 846 m water depth (this study) and c) PC75, 1200 m water depth. Marine Isotope Stages are the same as in Figure 4.

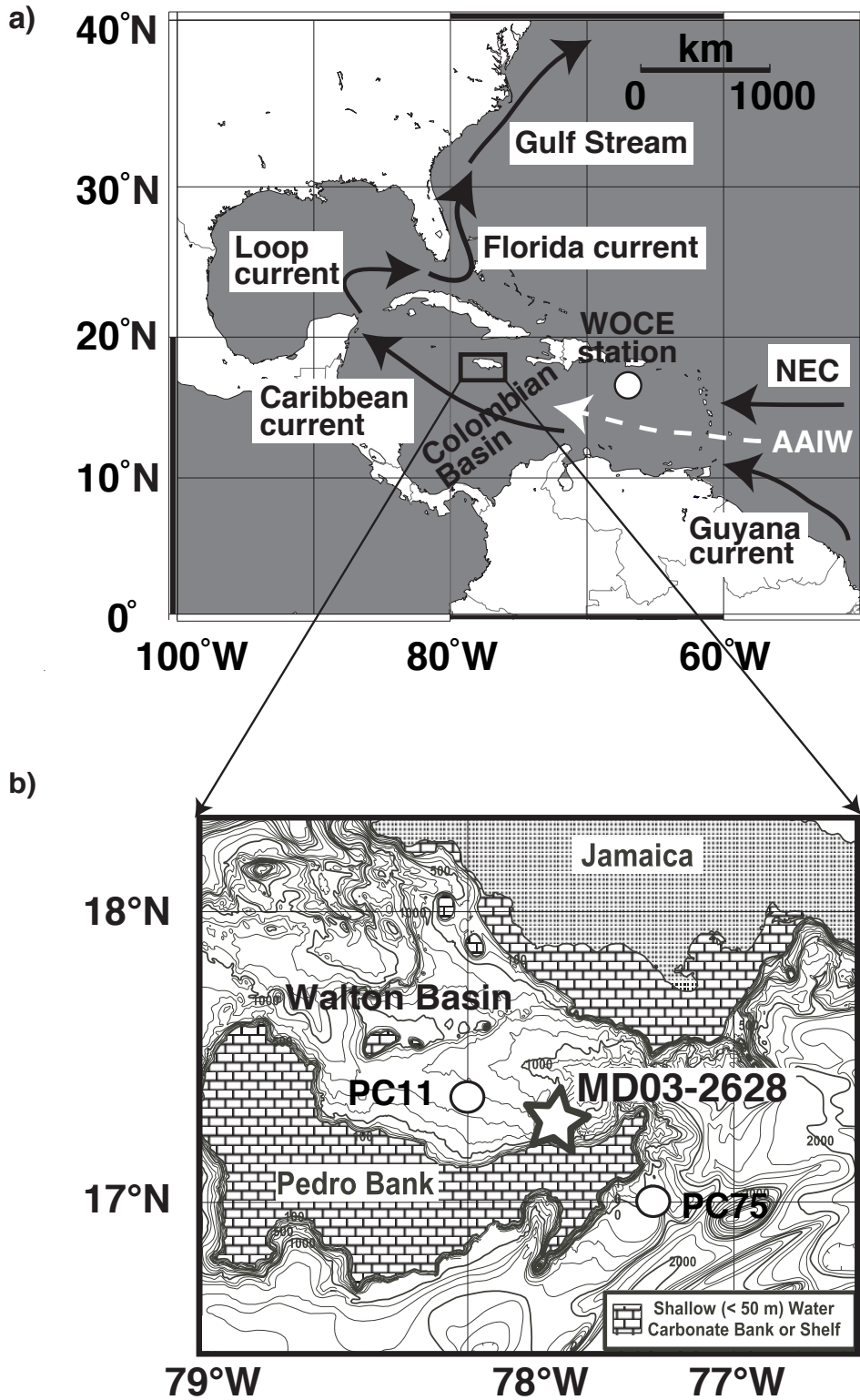


Figure 1

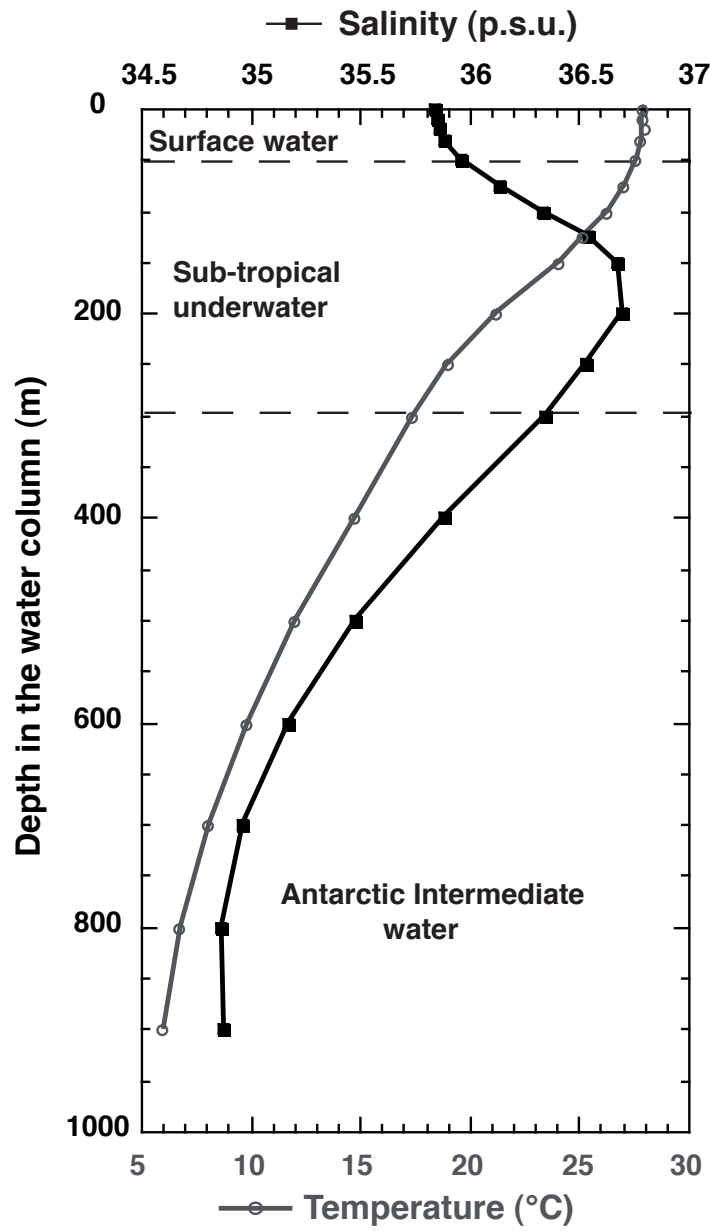


Figure 2

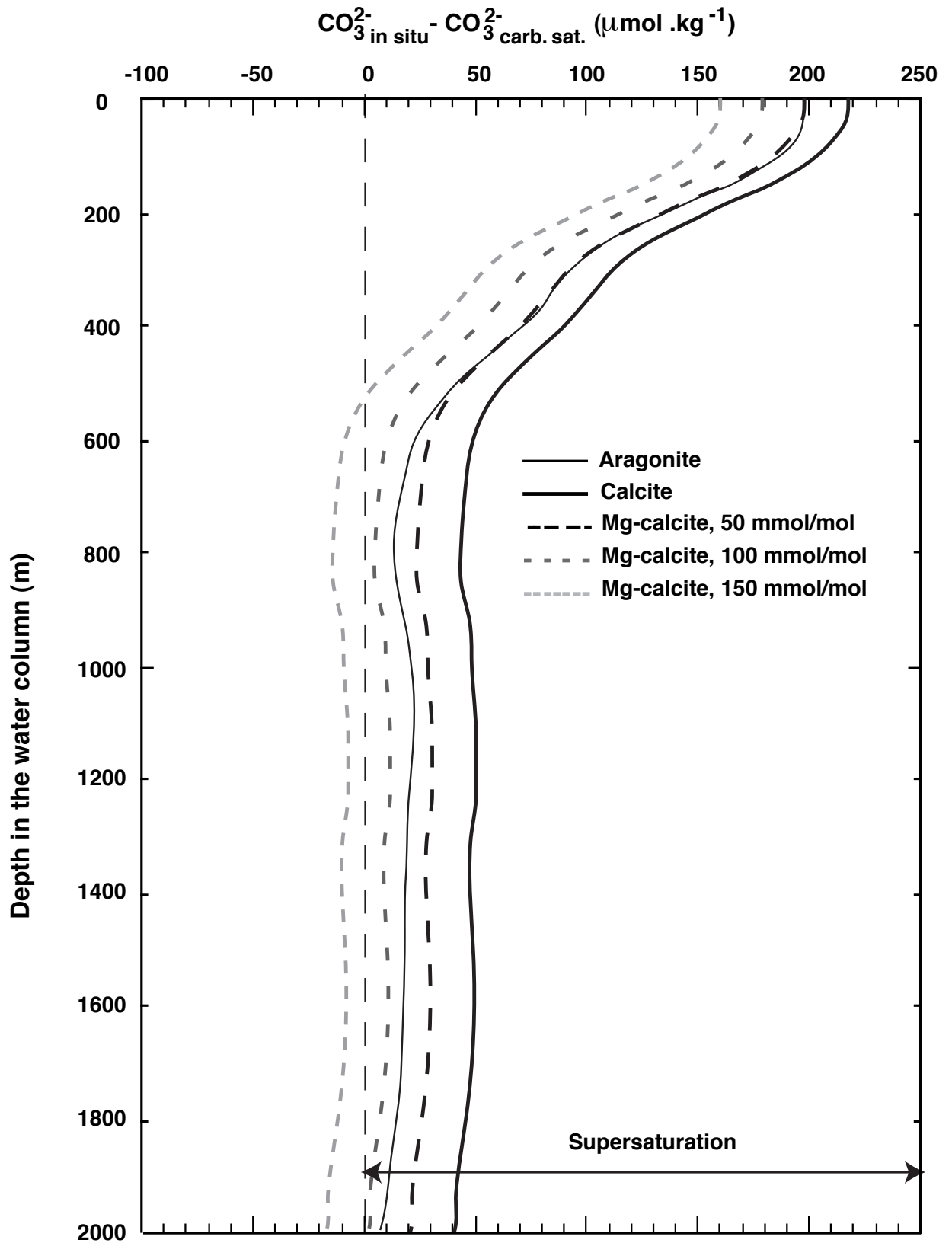


Figure 3

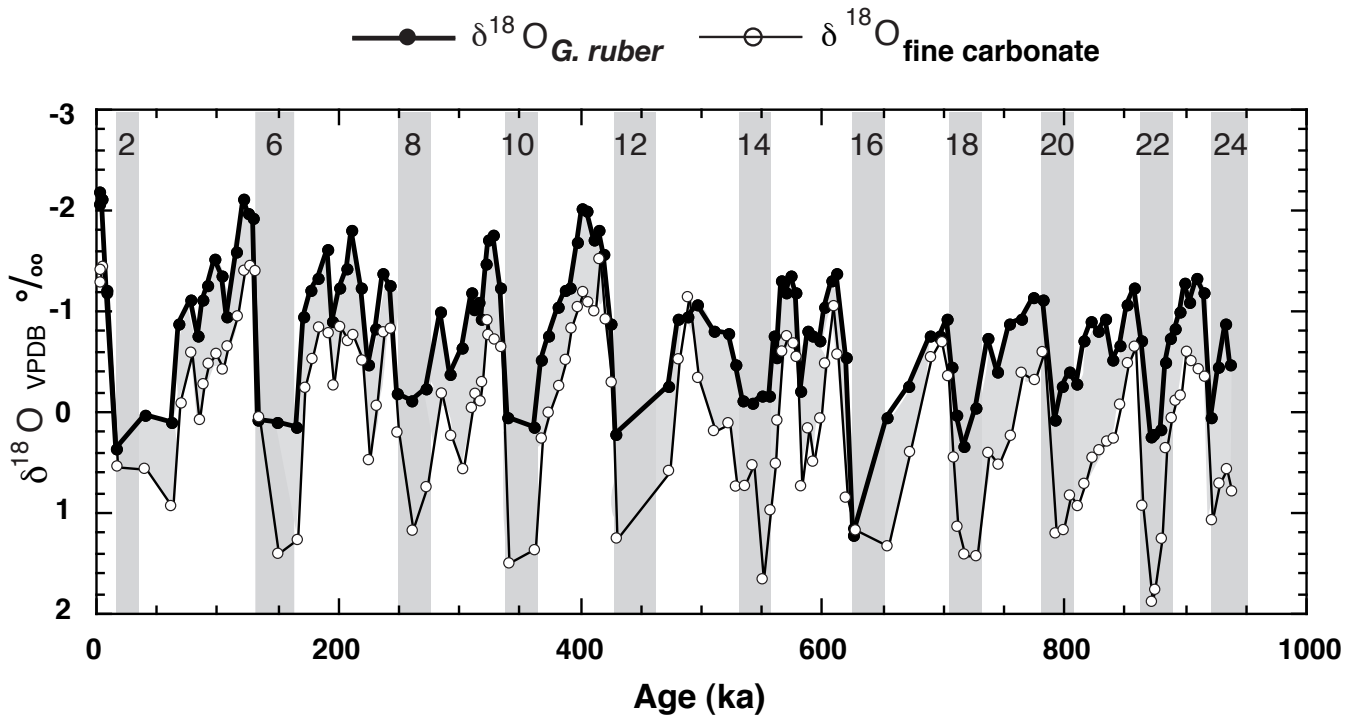


Figure 4

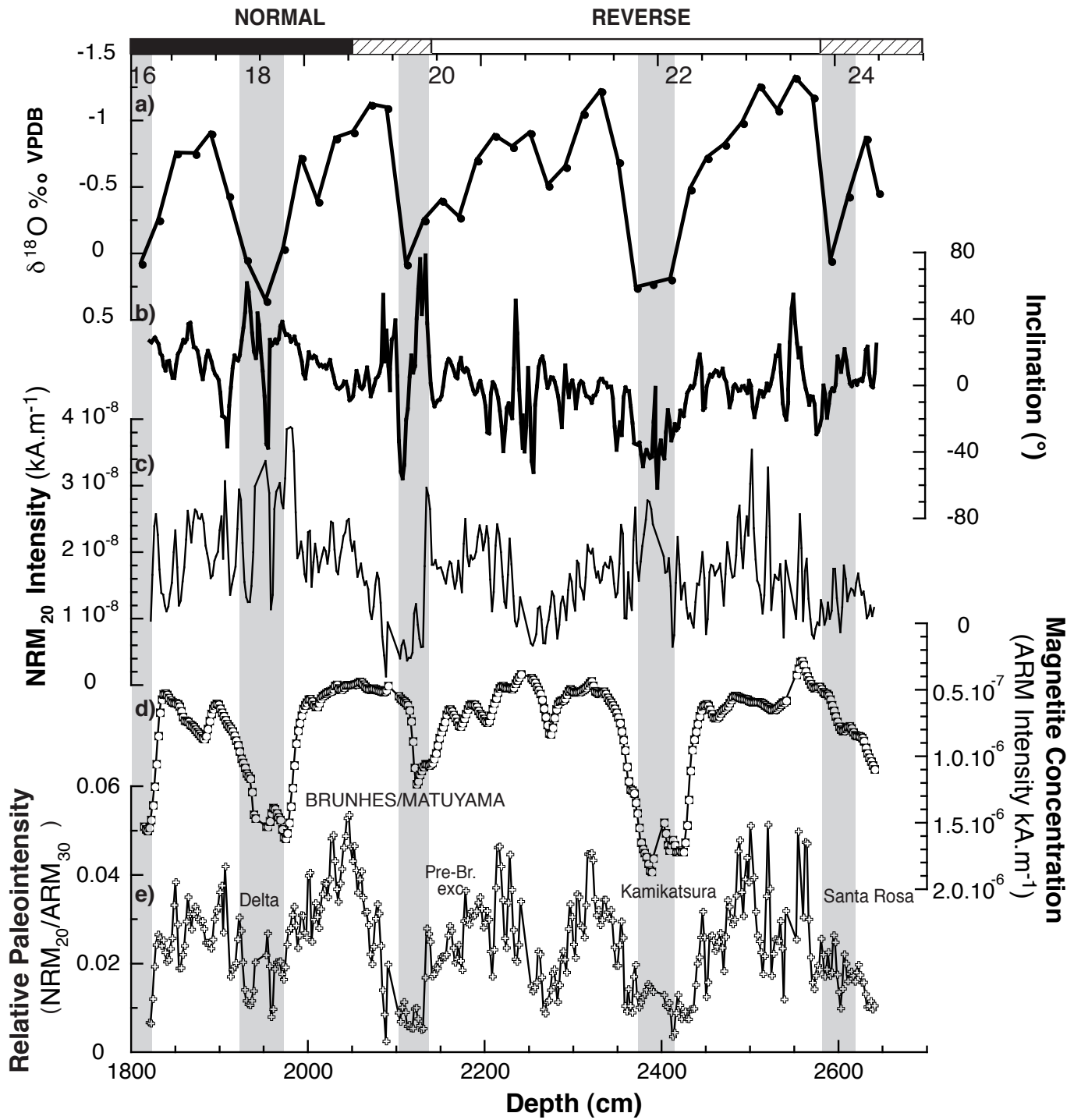


Figure 5

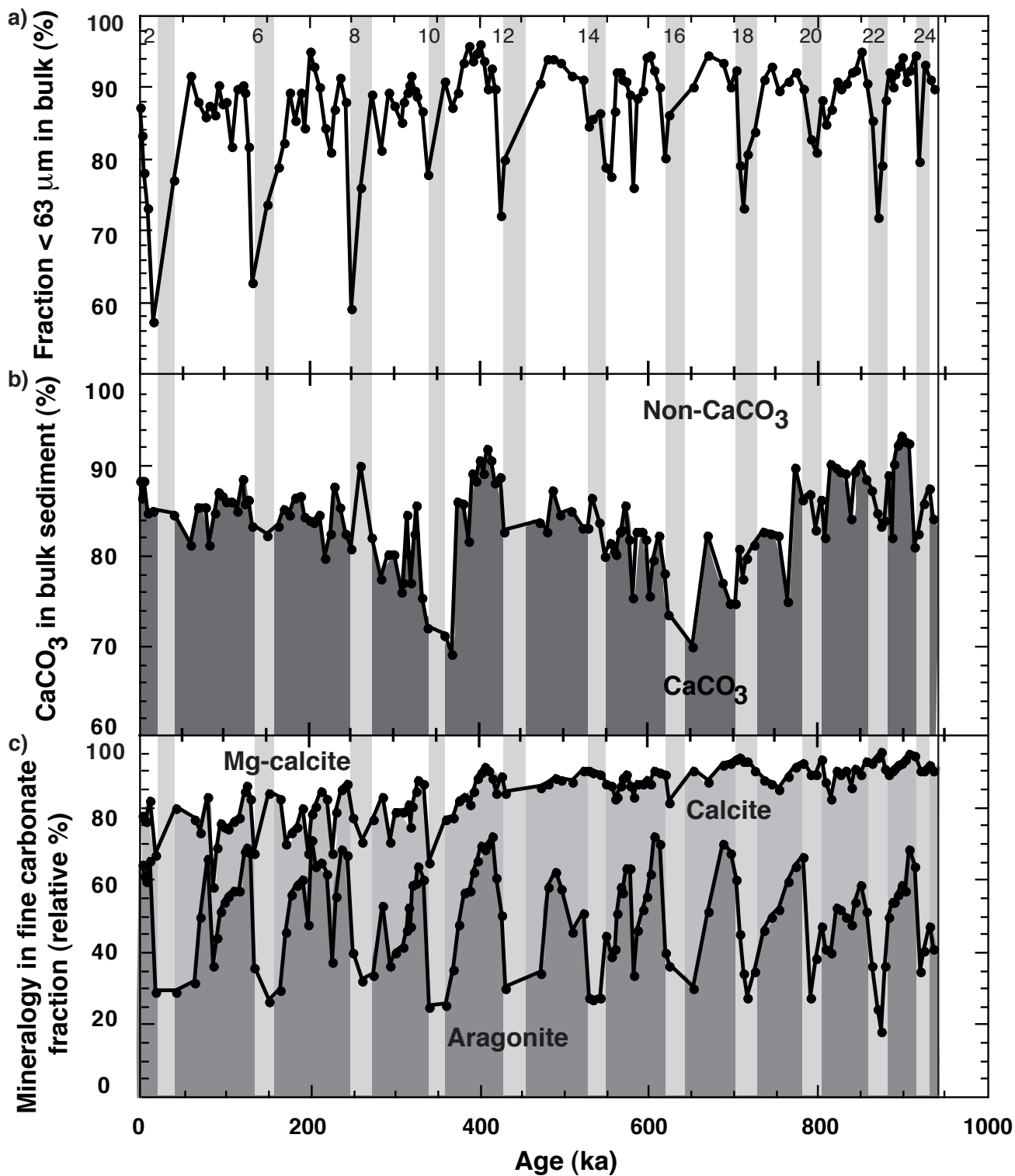


Figure 6

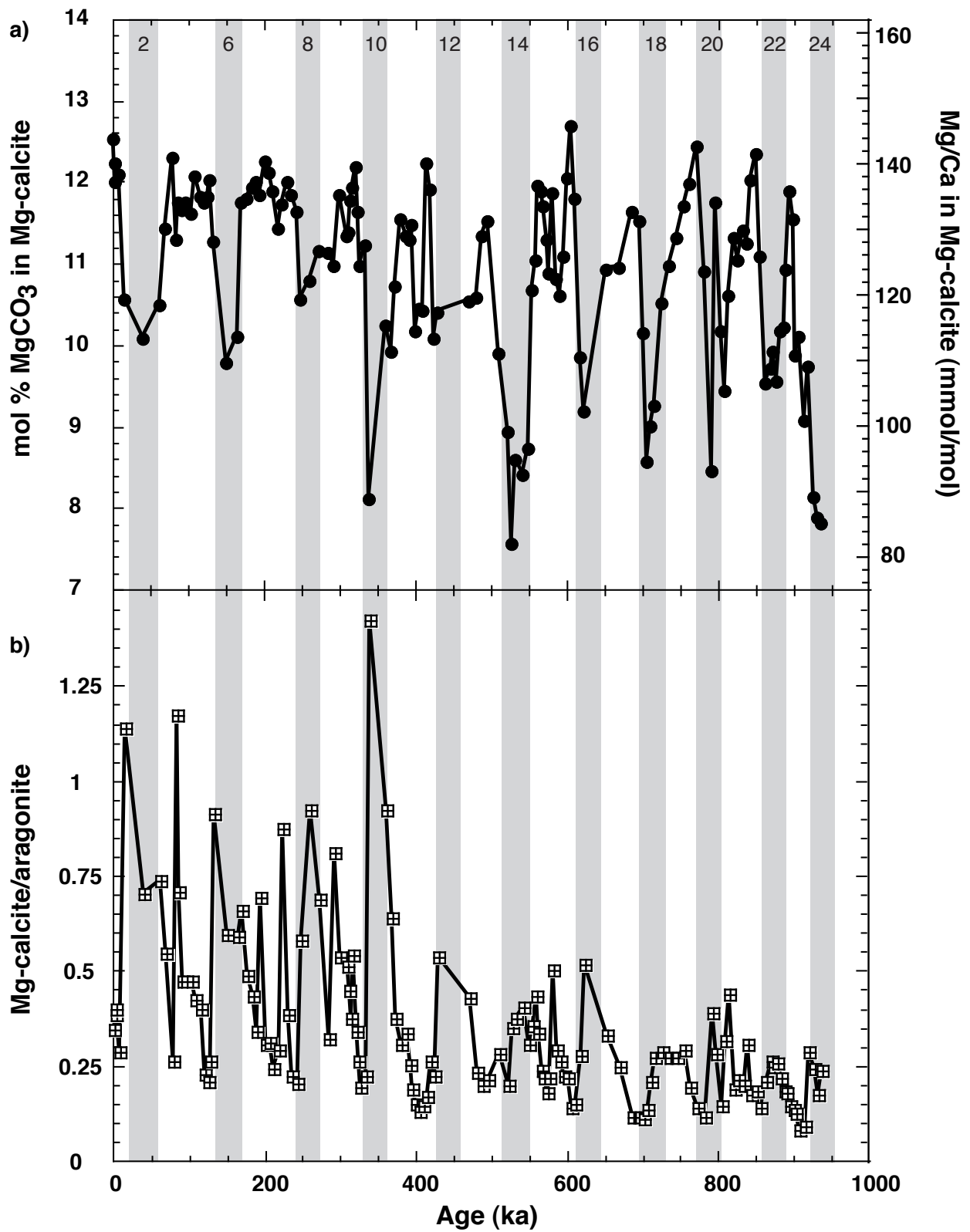


Figure 7

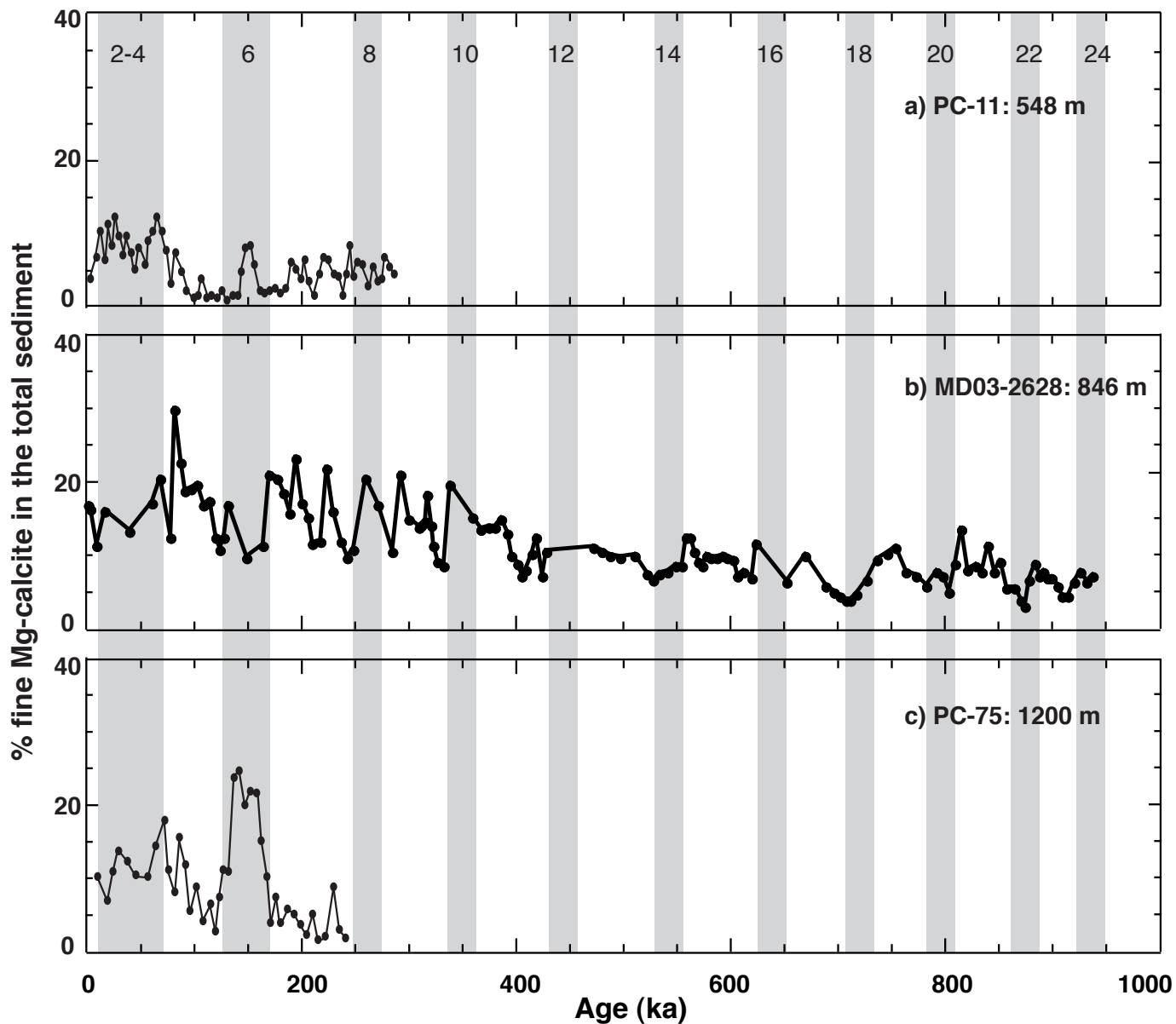


Figure 8

IV.3. Variations de production et de source de l'aragonite et de la calcite fines

Afin de préciser l'origine de la calcite et de l'aragonite fines, les rapports élémentaires Sr/Ca et Mg/Ca de la solution obtenue par la dissolution de la fraction carbonatée ont été mesurés par ICP-OES (voir paragraphe III.1.2.). Bien que les rapports Sr/Ca et Mg/Ca de la fraction carbonatée correspondent à un mélange de différents minéraux, chaque phase a une signature géochimique caractéristique (Moberly, 1968 ; Milliman, 1993 ; Delaney *et al.*, 1996 ; Stoll *et al.*, 2002). Les observations au MEB complètent l'identification des différents constituants de la fraction fine carbonatée. Enfin, les variations de productivité sont estimées d'après les taux d'accumulation de l'aragonite et de la calcite fines et du carbone organique ($C_{org.}$).

IV.3.1. Géochimie de la fraction fine carbonatée et sources des minéraux

Les valeurs du Sr/Ca sont comprises entre 2,52 et 7,34 mmol/mol et le Mg/Ca varie entre 18,6 et 48,1 mmol/mol. L'influence de la fraction non-carbonatée telle que les argiles sur les rapports Mg/Ca et Sr/Ca est minimisée par l'utilisation d'acide faiblement concentré (HNO_3 0,075M) et par la centrifugation des échantillons. La contamination par les argiles est estimée d'après la mesure des rapports Fe/Ca et Mn/Ca (Greaves *et al.*, 2005) qui dans le cas des résultats de la carotte MD03-2628 ne montrent aucune relation avec les rapports Sr/Ca et Mg/Ca. Les rapports Sr/Ca et Mg/Ca de la fraction fine carbonatée covarient avec les teneurs en aragonite et en Mg-calcite, respectivement (Figure IV.2.).

Afin de distinguer les différentes sources, les corrélations entre Sr/Ca et teneur en aragonite, et Mg/Ca et teneur en Mg-calcite ont été calculées (Figure IV.3.).

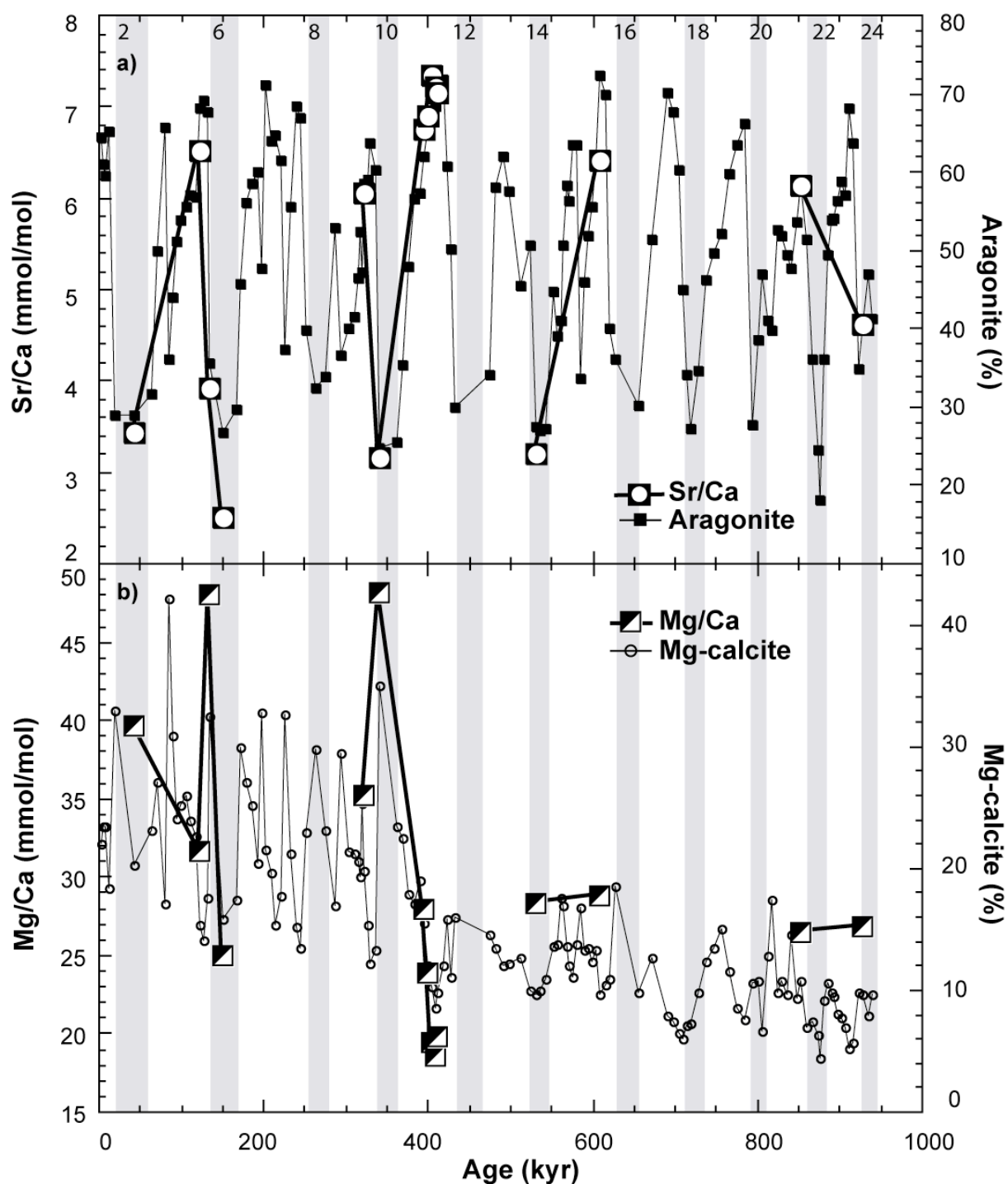


Figure IV.2. : Composition géochimique de la fraction fine carbonatée déterminée par ICP-OES. a) Sr/Ca (cercles dans carrés et courbe épaisse) et proportion d'aragonite (carrés et courbe fine). b) Mg/Ca (carrés noirs et blancs et courbe épaisse) et proportion de Mg-calcite (cercles et courbe fine noirs).

Figure IV.2.: Geochemistry of the fine carbonate fraction measured by ICP-OES. a) Sr/Ca (circles in squares and thick curve) together with the fine aragonite proportion (black squares and thin line). b) Mg/Ca (black and white squares and thick curve) together with the fine Mg-calcite proportion (black empty dots and thin line).

Le rapport Sr/Ca de la fraction fine carbonatée totale présente une forte corrélation avec la teneur en aragonite ($R=0,98$, Figure IV.3.a). À partir de cette relation, le rapport Sr/Ca moyen de l'aragonite est calculé (Figure IV.3.a). La valeur de 9,4 mmol/mol ainsi déterminée est en accord avec les estimations du Sr/Ca mesuré dans des échantillons modernes de l'algue verte d'*Halimeda* (9 à 11 mmol/mol, Moberly, 1968 ; Milliman, 1993 ; Delaney *et al.*, 1996), principal producteur d'aragonite fine dans les sédiments de périplateforme (Schlager et James, 1978 ; Glaser et Droxler, 1993 ; Stanley et Hardie, 1998).

La corrélation entre le Mg/Ca de la fraction fine carbonatée avec la teneur en Mg-calcite est moins bonne ($R=0,92$, Figure IV.3.b.), ce qui indique d'autres sources de Mg que la Mg-calcite à la fraction fine carbonatée. Le Mg/Ca moyen de la Mg-calcite calculé d'après la relation entre Mg/Ca et la proportion de Mg-calcite (Figure IV.3.b) est de 117 mmol/mol, ce qui est proche de la valeur moyenne du Mg/Ca estimée d'après les mesures par DRX (voir paragraphe IV.2. pour une discussion complète sur les sources de la Mg-calcite). En l'absence de Mg-calcite, la valeur du Mg/Ca déduite de l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées fournit un résultat de 13,6 mmol/mol (Figure IV.3.b). Cette valeur devrait correspondre au Mg/Ca moyen du mélange aragonite-calcite, mais les organismes producteurs d'aragonite et de calcite fines n'ont pas de valeur de Mg/Ca aussi élevée. En effet, l'algue verte *Halimeda* et les coccolithophoridés ont un rapport Mg/Ca de 1 mmol/mol (Milliman, 1993 ; Delaney *et al.*, 1996 ; Stoll *et al.*, 2001). Ces résultats peuvent s'expliquer par la diversité des sources de Mg-calcite mises en évidence (paragraphe IV.2.), dont les valeurs de Mg/Ca sont mal contraintes.

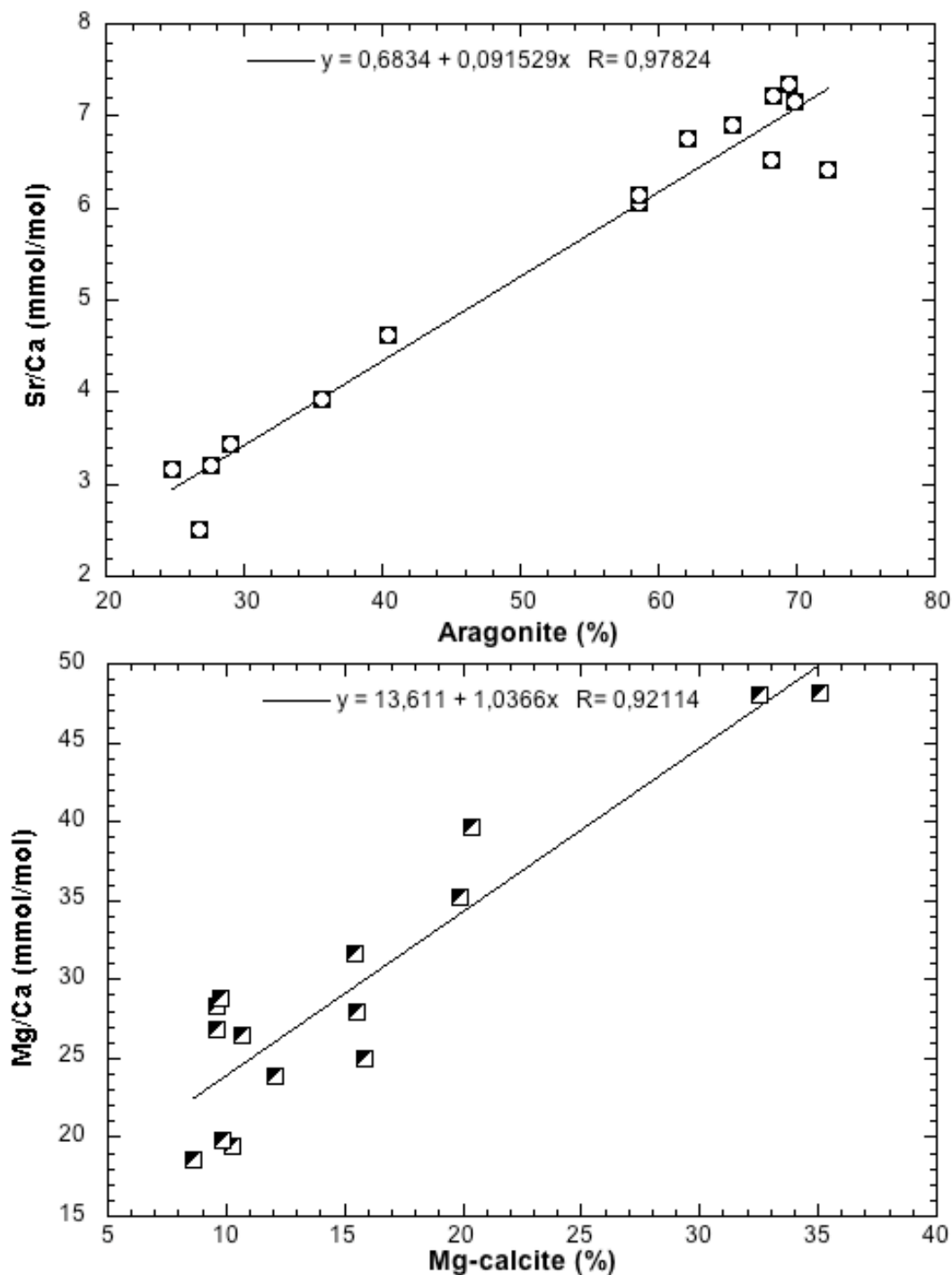


Figure IV.3. : Relations entre la signature géochimique déterminée par ICP-OES et la composition minéralogique de la fraction fine carbonatée. a) Sr/Ca de la fraction fine carbonatée *versus* teneur en aragonite (cercles dans carrés et droite noire). b) Mg/Ca de la fraction fine carbonatée *versus* teneur en Mg-calcite (carrés noirs et blancs et droite noire).

Figure IV.3.: Relationships between the geochemical signature determined by ICP-OES and the mineralogical composition of the fine carbonate fraction. a) Sr/Ca of the fine carbonate fraction *versus* aragonite proportion (circles in squares and straight line). b) Mg/Ca of the fine carbonate fraction *versus* Mg-calcite proportion (black and white squares and straight line).

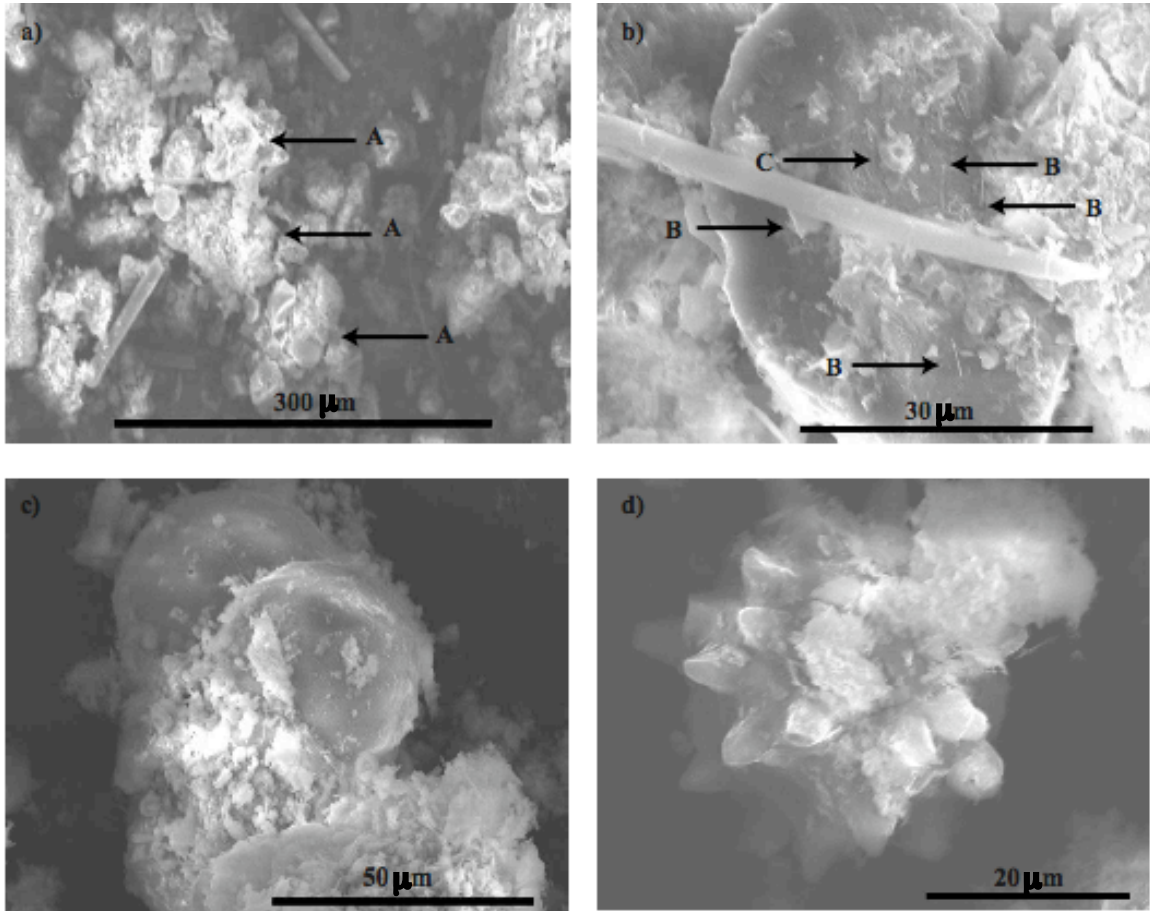


Figure IV.4. : Photographies au MEB de la fraction fine. a) Vue globale de la fraction fine, avec des agrégats d’aiguilles (A) ; b) Cristaux d’aragonite d’*Halimeda* (B) and coccolithophoridés (C) ; c) Foraminifère juvénile ; d) Fragment d’Ascidie.

Figure IV.4.: SEM photographs of the fine fraction: a) General view of the fine fraction with pellet-like needles aggregates (A); b) Aragonite crystals of *Halimeda* (B) and coccolithophorids (C); c) Juvenile foraminifer; d) Ascidian fragment.

Les observations de la fraction fine au MEB (vue générale sur la Figure IV.4.a) permettent d’identifier les aiguilles de l’algue verte *Halimeda* (Figure IV.4.b), les coccolithophoridés (Figure IV.4.b) et les tests de foraminifères planctoniques juvéniles (Figure IV.4.c) et des débris d’autres organismes comme les Ascidies en Mg-calcite (Figure IV.4.d).

Les traceurs géochimiques ainsi que les photographies au MEB montrent donc que la fraction fine carbonatée est un mélange complexe de plusieurs sources. L’aragonite est

essentiellement apportée par l'algue verte *Halimeda* et la calcite fine est constituée par des organismes planctoniques (coccolithophoridés, foraminifères planctoniques).

IV.3.2. Variations de productivité

Les taux d'accumulation des différents minéraux peuvent renseigner sur les variations de productivité d'origines différentes au cours du temps. Ainsi, les calculs des taux d'accumulation d'aragonite et de calcite fine permettent d'appréhender respectivement les variations de productivité néritique et pélagique. Ces deux traceurs sont comparés au taux d'accumulation de carbone organique ($C_{org.}$) dans le sédiment (voir données du $C_{org.}$ en Annexe 1).

Les changements de la teneur en $C_{org.}$ sont dus à des variations de la productivité marine et des apports de matière organique continentale, et à des fluctuations de la préservation dans le sédiment, associées à la chimie des eaux profondes. Dans le contexte de la carotte MD03-2628, les apports continentaux sont mineurs, et ne suivent pas la cyclicité glaciaire-interglaciaire (voir courbe de la teneur en non-carbonates dans le paragraphe IV.2.), ce qui indique que la contribution du $C_{org.}$ terrestre est négligeable. À la profondeur d'eau de la carotte (846m), les changements de circulation océanique suggèrent que les variations de préservation du $C_{org.}$ n'ont pas modifié le signal initial (voir discussion dans le paragraphe IV.2.). Les variations de la teneur en $C_{org.}$ au niveau du site d'étude semblent donc dépendre essentiellement des changements de la productivité marine.

Le calcul des taux d'accumulation (« Mass accumulation rate, MAR ») est fait d'après l'équation IV.1. :

$$MAR \text{ (g.cm}^{-2}\text{.ka}^{-1}\text{)} = \text{Taux de sédimentation (cm.ka}^{-1}\text{)} * \text{Densité (g.cm}^{-3}\text{)} \quad (\text{IV.1.})$$

Les données de densité totale du sédiment n'étant pas disponibles, les proportions et la densité spécifique de chaque phase (calcite (2,71 g.cm⁻³), aragonite (2,93 g.cm⁻³) et Mg-calcite (2,88

g.cm^{-3}) de la fraction fine, fraction grossière (valeur moyenne des différentes CaCO_3 , $2,8 \text{ g.cm}^{-3}$) et fraction non-carbonatée (valeur moyenne de la croûte continentale, $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$) ont été utilisées afin d'estimer la densité totale.

Le MAR de la calcite fine dans le sédiment total varie entre $0,44$ et $6,7 \text{ g.cm}^{-2}.\text{ka}^{-1}$, avec des valeurs maximales autant pendant les stades glaciaires (14, 18, 20 et 22) que durant les stades interglaciaires (1, 9 et 15). Le MAR de l'aragonite fine dans le sédiment total est compris entre $0,27$ et $8,3 \text{ g.cm}^{-2}.\text{ka}^{-1}$ (sauf au sommet de la carotte où les valeurs excèdent $17 \text{ g.cm}^{-2}.\text{ka}^{-1}$), avec une tendance à l'augmentation pendant les stades interglaciaires et à une diminution pendant les stades glaciaires (Figure IV.5.b). Les valeurs du MAR du $\text{C}_{\text{org.}}$ dans le sédiment total (supérieures à $18 \text{ g.cm}^{-2}.\text{ka}^{-1}$ au sommet de la carotte puis comprises entre $0,15$ et $5,6 \text{ g.cm}^{-2}.\text{ka}^{-1}$ pour l'ensemble de l'enregistrement) sont minimales pendant les stades glaciaires et maximales pendant les stades interglaciaires (Figure IV.5.c). Ces résultats montrent que l'accumulation de $\text{C}_{\text{org.}}$ dans le sédiment est essentiellement contrôlée par la productivité sur la plateforme, car les variations du MAR du $\text{C}_{\text{org.}}$ sont parallèles à celles du MAR de l'aragonite fine, dont l'origine est néritique (Sr/Ca caractéristique de l'algue verte *Halimeda*). Les variations du MAR de la calcite fine de la carotte MD03-2628 informent sur la productivité pélagique, mal contrainte par les travaux précédents dans la Mer des Caraïbes ; en effet, des modifications de population de foraminifères (Prell *et al.*, 1976) et de coccolithophoridés (McIntyre *et al.*, 1976) ont été mises en évidence à l'échelle des stades glaciaires et interglaciaires, sans pouvoir quantifier les changements de la production carbonatée. Les résultats de la carotte MD03-2628 apportent donc une nouvelle information sur la productivité pélagique en termes de quantité de calcite fine produite, mais ne définissent pas de tendance globale à l'échelle des cycles glaciaires et interglaciaires.

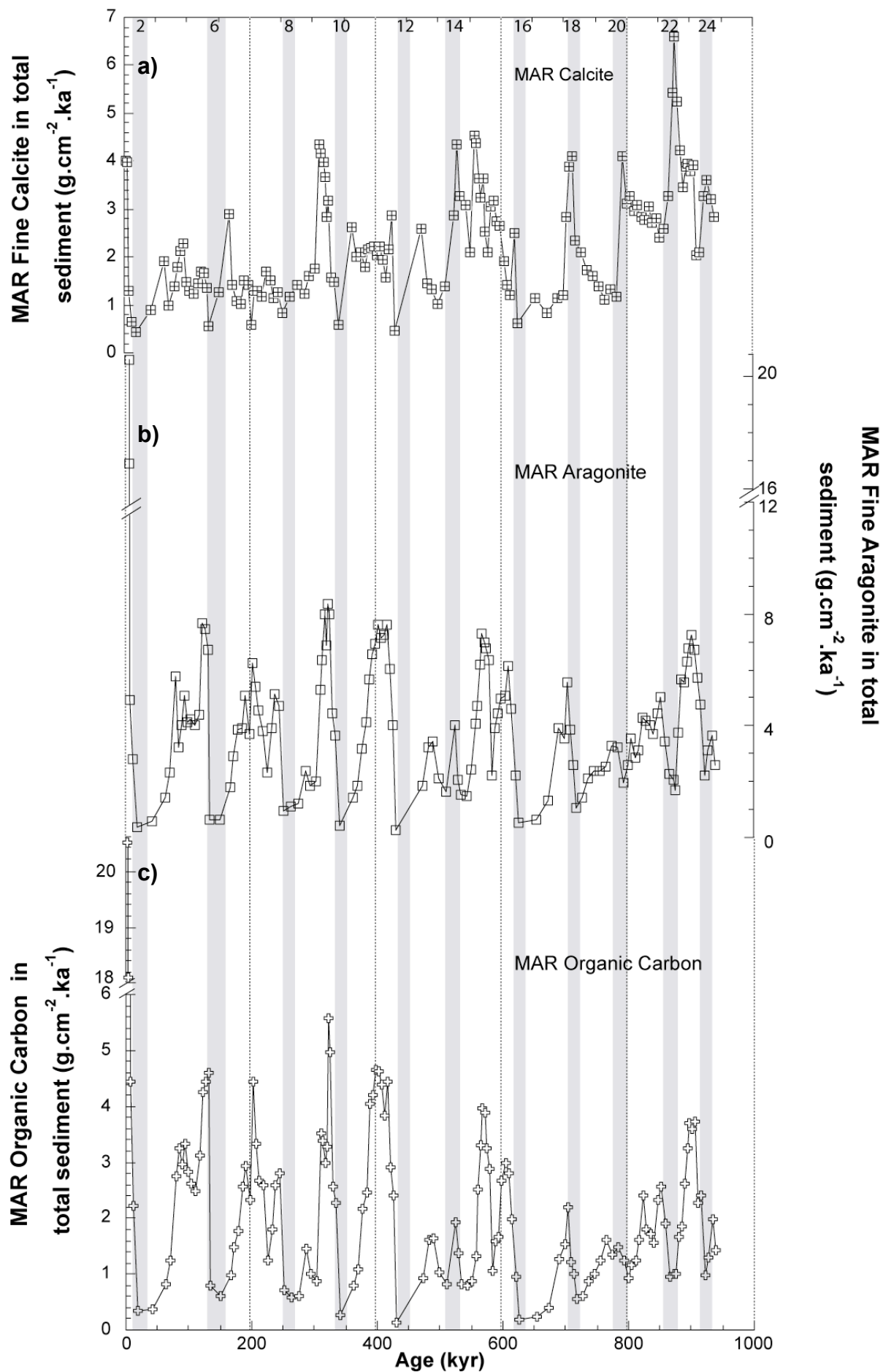


Figure IV.5 : Taux d'accumulation (« Mass Accumulation Rate, MAR ») de a) la calcite fine (carrés avec croix), b) l'aragonite fine (carrés blanc) et c) du carbone organique dans le sédiment total (croix). Voir également Annexe 1.

Figure IV.5: Mass Accumulation Rate (MAR) of a) fine calcite (squares with crosses), b) fine aragonite (white squares) and c) organic carbon in the bulk sediment (crosses). See also Appendix 1.

IV.3.3. Conclusions

Pour résumer, les analyses géochimiques de la fraction fine carbonatée (Mg/Ca et Sr/Ca) et du sédiment total (carbone organique), ainsi que les observations par MEB nous ont permis de mettre en évidence les résultats suivants :

1. La signature géochimique de la fraction fine carbonatée est principalement contrôlée par sa composition minéralogique, avec notamment une forte corrélation entre Sr/Ca et aragonite ;
2. L'origine néritique de l'aragonite fine est mise en évidence grâce au Sr/Ca, caractéristique de l'algue verte *Halimeda* ainsi que les observations des aiguilles du squelette aragonitique de cette algue au MEB ;
3. Plusieurs sources de calcite fine sont identifiées au MEB (coccolithophoridés, foraminifères juvéniles) ;
4. Les taux d'accumulation de l'aragonite et du $C_{org.}$ sont maximum pendant les stades interglaciaires et diminuent pendant les stades glaciaires. Ces résultats montrent que l'accumulation de $C_{org.}$ dans le sédiment est essentiellement contrôlée par la productivité néritique.

V. CHAPITRE 2 : CHRONOLOGIE ABSOLUE DES
CHANGEMENTS CLIMATIQUES

V. CHAPITRE 2 : CHRONOLOGIE ABSOLUE DES CHANGEMENTS CLIMATIQUES

L'apport d'une chronologie absolue aux enregistrements climatiques marins à l'échelle des cycles glaciaires et interglaciaires est un enjeu primordial pour i) valider la théorie astronomique des climats (paragraphe I.2.1.) et ii) préciser les méthodes de datation utilisant l'orbital tuning (paragraphe I.2.2.). La carotte MD03-2628 représente un enregistrement continu des changements climatiques au cours des derniers 940 000 ans, bien que les taux de sédimentation montrent d'importantes variations à l'échelle des cycles glaciaires et interglaciaires. La richesse en aragonite de la fraction fine de ces sédiments offre l'opportunité d'appliquer la méthode de datation U/Th, fournissant des âges absolus au-delà de la limite de datation par le ^{14}C . Trois périodes clé ont été étudiées, la Terminaison I et les stades interglaciaires 5 et 11, et plusieurs méthodes de datation ont été employées, le ^{14}C pour la Terminaison I, et l'U/Th pour les stades 5 et 11. Les datations absolues de la Terminaison I (transition entre le Dernier Maximum Glaciaire et l'actuel) et du stade 5 (avant-dernier interglaciaire avant l'Holocène) dans les précédents travaux ont montré que les relations de phase entre la chronologie absolue et les changements d'insolation à 65°N ne sont pas constantes entre les événements climatiques (voir par exemple, Alley *et al.*, 2002). En effet, la plupart des travaux ayant porté sur la Terminaison I mettent en évidence le changement d'insolation à 65°N en été comme moteur du réchauffement (voir par exemple la synthèse par Arz *et al.*, 2007, et les références citées) tandis que les âges absolus de la Terminaison II (entre le stade glaciaire 6 et le stade interglaciaire 5) précèdent les changements d'insolation (paragraphe I.2.2.2., enregistrement continental : Winograd *et al.*, 1988 et 1992 ; Ludwig *et al.*, 1992 et 1993 ; coraux : Gallup *et al.*, 2002 ; terrasses émergées : Hillaire-Marcel *et al.*, 1996 ; Andrews *et al.*, 2007 ; voir synthèse récente par Waelbroeck *et al.*, 2008). Le stade 11

est la période interglaciaire la plus longue et la plus chaude (voir par exemple, Droxler *et al.*, 2003 ; Berger et Wefer, 2003) enregistrée sur le dernier million d'années par rapport aux autres stades interglaciaires tout en ne montrant pas de changements d'insolation significatifs et de teneurs en CO₂ atmosphérique importantes (Siegenthaler *et al.*, 2005). En particulier, le stade 11 est marqué par des températures de surface de l'océan anormalement élevées (voir par exemple, Lea *et al.*, 2003) et un changement profond du cycles des carbonates (voir synthèses par Howard, 1997 ; Droxler et Farrell, 2000 ; Raynaud *et al.*, 2005). La configuration orbitale du stade 11 étant similaire à l'Holocène, le stade 11 est considéré comme un analogue de la période actuelle, aussi, contraindre sa durée par des méthodes de datation absolue est un enjeu.

Sur la carotte MD03-2628, des mesures de ¹⁴C ont été faites à haute résolution sur la fraction fine du sédiment et l'espèce de foraminifère planctonique *G. ruber* (paragraphe III.6.1.). La datation de ces deux fractions de tailles granulométriques différentes permet de vérifier leur synchronisme temporel ; en effet, les modèles d'âge des enregistrements paléocéanographiques s'appuient en général sur la datation des tests de foraminifères, qui appartiennent à la fraction grossière du sédiment. Or, de nombreux traceurs paléoclimatiques sont mesurés dans des fractions de tailles granulométriques différentes (fraction fine, sédiment total), et des déphasages peuvent exister entre ces fractions (Paull *et al.*, 1991 ; Thomson *et al.*, 1995 ; Henderson *et al.*, 1999 ; Bard, 2001 ; Mollenhauer *et al.*, 2003 et 2005). Ces résultats sont complétés par les analyses à haute résolution de la composition isotopique en Oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) (paragraphe III.4.) et des variations des abondances de ces deux fractions. Les enregistrements obtenus montrent un déphasage temporel partiellement expliqué par un modèle de bioturbation (Bard *et al.*, 1987). D'autres processus doivent être discutés pour expliquer l'écart chronologique observé entre les deux fractions. Ces résultats ont des implications importantes du point de vue de la chronologie absolue des changements

climatiques, car des travaux précédents ont utilisé la fraction fine des sédiments de périplateforme pour appliquer la méthode de datation U/Th (Slowey *et al.*, 1996 ; Henderson et Slowey, 2000 ; Henderson *et al.*, 2000 ; Henderson *et al.*, 2001 ; Robinson *et al.*, 2002; Henderson *et al.*, 2006). Ces résultats ont été présentés lors d'une conférence internationale (Sepulcre *et al.*, 2007) et font l'objet d'un article à soumettre dans une revue de rang A « Large ^{14}C age offsets between fine aragonite fraction and coexisting planktonic foraminifera in shallow Caribbean sediments » (paragraphe V.1.).

J'ai effectué des analyses U/Th sur 2 échantillons provenant des stades 5 et 11, préalablement identifiés par les enregistrements de $\delta^{18}\text{O}$ à haute résolution de *G. ruber* et de la fraction fine. La sélection des échantillons au sein des stades 5 et 11 a été guidée par leur composition minéralogique, et en particulier par leur teneur en aragonite. Des tests analytiques supplémentaires ont été faits sur l'échantillon du stade 5, en fonction de la répartition granulométrique à l'intérieur de la fraction fine. En raison des pannes répétées du spectromètre de masse VG54-30 utilisé au CEREGE (une année d'arrêt des mesures), seules 8 analyses ont été effectuées. En revanche, les résultats obtenus montrent qu'en utilisant un protocole de nettoyage adapté, les sédiments de la carotte MD03-2628 sont susceptibles d'être datés par la méthode U/Th.

Large ^{14}C age offsets between fine aragonite fraction and coexisting planktonic foraminifera in shallow Caribbean sediments

To be submitted

S.Sepulcre, K.Tachikawa, L.Vidal and E.Bard

CEREGE, AIX-MARSEILLE UNIVERSITÉ, CNRS (UMR 6635), COLLÈGE DE FRANCE,

Europôle de l'Arbois, 13545 AIX-EN-PROVENCE, FRANCE

(sepulcre@cerege.fr)

Abstract

Absolute chronologies in paleoceanographic records are often constructed from the ^{14}C dating of coarse fraction foraminifera ($>150\ \mu\text{m}$). However, some time-lags may occur between proxies belonging to different-size fractions. On a core from the Northern Caribbean Sea, we aim at understanding the chronological discrepancies observed between the planktonic foraminifera *Globigerinoides ruber* (250-350 μm) and the fine aragonite fraction ($<63\ \mu\text{m}$) by studying changes in their respective abundances, $\delta^{18}\text{O}$ and ^{14}C ages over the last 45 kyr. Temporal shifts are partly explained by the coupling between bioturbation (with a depth of the mixed-layer of 8 cm) and changes in the fine fraction and *G. ruber* abundances, as indicated by the numerical modelling of bioturbated records from the Last Glacial Maximum to the Holocene. However, additional processes such as size-differential bioturbation and variations in the mineralogical composition of the fine fraction have to be involved to fully account for the observed discrepancies. Core MD03-2628 results have important implications for chronological studies, since the fine aragonite fraction of periplatform sediments may provide absolute U/Th dating of paleoceanographic records.

1. Introduction

^{14}C is a widespread dating tool in paleoceanography. Age models are usually derived from coarse fraction planktonic foraminifera ($>150\ \mu\text{m}$), but many proxies used in paleoclimatic research such as fine aragonite or organic components belong to the fine fraction ($<63\ \mu\text{m}$). Many studies have shown time-lags between records from different granulometric fractions in several environmental settings due to various processes such as size-differential bioturbation (McCave, 1988; Paull *et al.*, 1991; Wheatcroft and Jumars, 1987; Wheatcroft, 1992; Thomson *et al.*, 1995; Bard, 2001; Brown *et al.*, 2001), changes in the sediment composition (Bard *et al.*, 1987; Paull *et al.*, 1991; Henderson *et al.*, 1999) or sources (Mollenhauer *et al.*, 2003 and 2005). Bioturbation is a process that affects marine sediment cores in acting as a low-pass filter by reducing the signal amplitude, displacing it with depth, and smoothing high-frequency signals (*e.g.*, Berger and Heath, 1968; Schiffelbein, 1984; Bard *et al.*, 1987; Henderson *et al.*, 1999). The bioturbation process depends on the sediment granulometry and the fine fraction is usually more affected than coarse particles (McCave, 1988; Paull *et al.*, 1991; Wheatcroft and Jumars, 1987; Wheatcroft, 1992; Thomson *et al.*, 1995; Bard, 2001; Brown *et al.*, 2001), resulting in time-lags between a coarse fraction older than the fine fraction, with age departures ranging from 1 kyr (Thomson *et al.*, 1995) to 5 kyr (Paull *et al.*, 1991). Additional processes may be coupled with bioturbation such as changes in the sediment fractions abundances, with an observed time lead of the fraction which proportion increases through time relative to the fraction which abundance decreases (*e.g.*, Bard *et al.*, 1987). Variations in the sediment source may also induce time leads and lags in paleoceanographic records. The lateral advection that may affect fine particles induces a redeposition of « recycled » sediment generally older than the other components. As an example, ^{14}C measurements on « reworked » alkenones in the Chilean and Namibian margins give higher ages of about 4.5 kyr than for foraminifers (Mollenhauer *et al.*, 2003 and 2005).

In core MD03-2628 from the Walton Basin (Northern Caribbean Sea), we studied the temporal phasing between the coarse and the fine fractions with detailed stratigraphies over the past 45 kyr. $\delta^{18}\text{O}$ and ^{14}C of fine aragonite fraction and planktonic foraminifer *Globigerinoides ruber* (*G. ruber*), and their respective abundances were performed. The stratigraphic departures between the fine aragonite fraction and *G. ruber* are discussed according to several processes such as: i) the bioturbation of both fractions which abundances vary through time, tested with a numerical model (Bard *et al.*, 1987), ii) size-differential bioturbation between the two fractions and iii) changes in sedimentological setting, as indicated by variations in the fine carbonate fraction mineralogy. Core MD03-2628 results have important implications for chronological studies, knowing that the fine aragonite fraction of periplatform sediments may provide absolute ages to paleoceanographic records by applying the Uranium Thorium (U/Th) dating method.

2. Material and Methods

Core MD03-2628 was recovered from the Walton Basin (17°21.26N, 77°42.45W, 846 m water depth, Figure 1) during the IMAGES MD132 expedition, R.V. *Marion Dufresne* in 2003. The sediment in the Walton Basin is a typical periplatform ooze mainly composed by calcium carbonate phases (Schlager and James, 1978) with a high proportion of fine fraction (< 63 μm). Fine fraction is a mixture of pelagic calcite, bank-derived aragonite and magnesian calcite (Mg-calcite, >4 mol % MgCO_3) and to a lesser extent Mg-calcite formed by in situ cementation (Sepulcre *et al.*, *In prep.* and references therein; Sepulcre, 2008).

Core MD03-2828 was sampled every 5 cm from 10.5 to 80.5 cm of core depth and every 2 cm from 80.5 to 134.5 cm. Samples were wet-sieved in the <63 μm , 63-150 μm and >150 μm fractions. All fractions were dried in an oven at 50°C. From the > 150 μm fraction, planktonic foraminifera *G. ruber* (*white*) (250-350 μm) was hand-picked. The fine fraction proportion

corresponds to the weight of the fraction <63 μm relative to the bulk sediment and *G. ruber* abundance is given in numbers of individuals per gram of bulk sediment (ind/g).

$\delta^{18}\text{O}$ measurements were made at CEREGE on 5 to 10 individuals of *G. ruber* and on the fine fraction with a Finnigan Delta Advantage mass spectrometer directly coupled to an automatic carbonate preparation device calibrated to the international scale (Vienna Pee Dee Belemnite VPDB). The analytical precision of the method is controlled with regular standard analyses of NBS19 and is better than 0.04‰ for the $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ (1σ ; n=48).

^{14}C measurements were performed with the French National AMS facility ARTEMIS. For each fraction, 10 depths were analyzed (Table 1) and a blank for each fraction taken at 345.5 cm was used to calculate ^{14}C ages and errors. Foraminiferal tests were ultrasonically cleaned in nitric acid (0.01M) during 15 mins before measurements. No pretreatment was applied on the fine fraction samples.

Carbonate mineralogy was determined by X-ray diffraction (XRD) using the peak-area ratios (Sepulcre *et al.*, accepted). A calibration equation for aragonite-calcite mixture was established using 19 standards (0.3 to 95% calcite) made from a pure aragonite (modern coral) and a pure calcite (natural mineral). A calibration for Mg-calcite/calcite mixture was established with 10 standards (5 to 90% calcite) made from the same calcite and modern coralline Mg-calcite (red algae). Measurements were carried on a Philips PW 3710 diffractometer with a cobalt $K\alpha$ tube at 40kV and 40 mA, with a 0.05° step and a counting of 10 seconds per step. The areas of the maximum peaks of aragonite, calcite and Mg-calcite were calculated with the PC-APD program. The uncertainties on the aragonite/calcite and the calcite/Mg-calcite determinations are estimated from scatter of the calibration curves and are less than 5%.

3. Results versus depth

$\delta^{18}\text{O}$ records permit to identify the Holocene (MIS1), the Last Glacial Maximum (LGM, MIS2) and the MIS3 periods (Figure 2a). $\delta^{18}\text{O}$ values of *G. ruber* vary between -2.2 (MIS1) and 0.4‰ (MIS2) and is about 0‰ during MIS3. The $\delta^{18}\text{O}$ of the fine fraction ranges from -1.5 to 0.6‰ from MIS1 to MIS2, respectively, and is about 0.8‰ during MIS3. $\delta^{18}\text{O}$ records are nearly in phase for both fractions, with a slight lead of the fine fraction during the last deglaciation.

Variations in the *G. ruber* abundance and the fine fraction proportion are inverse from MIS3 to the Holocene (Figure 2b). Indeed, *G. ruber* abundance is highest during MIS2 with 3180 ind/g and decreases over the last deglaciation until 495 ind/g during the Holocene. *G. ruber* abundance is about 1400 ind/g during MIS3. Inversely, the fine fraction proportion is minimum during MIS2 (48%) and reaches maximum values during the Holocene and MIS3 (80 to 85%).

^{14}C results give ages ranging from 2.52 ± 0.03 kyr to 45.6 ± 1.1 kyr and from 2.58 ± 0.03 kyr to 37.1 ± 1.7 kyr from 10.5 to 134.5 cm, for *G. ruber* and the fine fraction, respectively (Table 1). ^{14}C ages are identical for both fractions within errors over the past last 5 kyr. The age difference increases through time with a fine fraction being younger than *G. ruber*. The discrepancies range between 1.33 kyr at the end of the last deglaciation up to 5 kyr during MIS2, and reach 8.5 kyr during MIS3. Calendar ages younger than 16 kyr were calculated using the Marine04 software (Hughen *et al.*, 2004) with a correction for reservoir age of 400 years (± 30 , Broecker and Olsen, 1961) and older ages were calibrated through the Bard *et al.* (2004) polynomial relationship. Radiocarbon and calendar ages are listed in Table 1 and calendar ages are shown in Figure 2c.

4. Modelling experiments

The modelling theory is based on the numerically bioturbation of arbitrary signals to come closer to the experimental results. Full mathematical developments are found in Bard *et al.*

(1987). Values of the depth of the mixed-layer (H), the interpolation calculation (T) and the sedimentation rate (S) are chosen. The calculation conditions are that the values of the non-bioturbated abundance must be greater than 0 and S is constant along the calculation procedure. The steps of calculation are summarized in Figure 3. Briefly, we fix the non-bioturbated carrier abundance record and we calculate a bioturbated record that is compared to the measurements. Then, the non-bioturbated isotopic record is combined with the bioturbated abundance record to calculate the isotopic bioturbated record. At each step of calculation, simulated records are compared with the measurements, to choose the H value that gives results closer to the analysis.

The modelling experiments are applied to the MIS2-Holocene time interval (corresponding to the last deglaciation). The last deglaciation is characterized by inverse changes in the fine fraction proportion and *G. ruber* abundance, a temporal shift between both $\delta^{18}\text{O}$ records, and ages discrepancies between the two fractions, corresponding to the case of the Bard *et al.* (1987) modelling situation. For the calculations, T is fixed at 0.1 cm and several S values were tested (from 1 to 10 cm.kyr^{-1}). In the following, S is taken at 2.9 cm.kyr^{-1} , corresponding to the average sedimentation rate of MIS2 and Holocene periods. Variations in *G. ruber* abundance ranges from 600 to 3200 ind/g and the fine fraction proportion varies from 48 to 85%. The $\delta^{18}\text{O}$ minimum and maximum values are fixed at -2.2 and 0.4‰ , respectively, for *G. ruber*. The fine fraction $\delta^{18}\text{O}$ is comprised between -1.5 and 0.6‰ . The depth of the transition from MIS2 to the Holocene is taken at 87.5 cm according to core MD03-2628 results (Figures 2a and b). Several values for the depth of the mixed-layer were tested to span different situations of bioturbation. Simulations with $H=8$ cm and $H=16$ cm are presented as typical examples of normal and high values of the depth of the mixed-layer, respectively.

Measurements are plotted with the calculated records to attest for the true H value. The bioturbated abundances records are presented in Figure 4. When comparing the calculated records with the measurements, we observed that a value of 16 cm for the depth of the mixed-

layer is clearly too high to explain core MD03-2628 results. The value of 8 cm seems to correspond to both abundances records (Figure 4a, fine fraction proportion and 4b, abundance of *G. ruber*). Using the bioturbated abundance records, we can calculate the corresponding bioturbated $\delta^{18}\text{O}$ for each fraction (Figure 5). A 8 cm value of the mixed-layer depth fits well with the measurements for both fine fraction (Figure 5a) and *G. ruber* (Figure 5b) $\delta^{18}\text{O}$ records. The H value of 16 cm does not provide calculated $\delta^{18}\text{O}$ close to core MD03-2628 records. Finally, calculation of age departures between the two fractions (Figure 6a) give results ranging from 2 to 3.7 kyr at 87.5 cm of core depth (Figure 6b) when H value is 8 and 16 cm, respectively.

5. Discussion

5.1. Comparison of core MD03-2628 records and modelling calculations : effects of changes in abundances and size-differential bioturbation

A good agreement between core MD03-2628 abundances and $\delta^{18}\text{O}$ records and modelling calculations is found at a value for the mixed-layer depth of 8 cm (Figures 5 and 6). At 87.5 cm, the calendar ages obtained on core MD03-2628 exhibit a 2.5 kyr difference between *G. ruber* and the fine fraction (Figure 3c), that is also coherent with the calculated age shift when $H=8$ cm (Figure 6). This value is in good agreement with the bioturbation depths described in the same context as core MD03-2628 (see for exemple the bahamian periplatform sediment study of Henderson *et al.*, 1999). Thus, bioturbation and variations in accumulation rates are likely causes for the observed discrepancies during the last deglaciation (Bard *et al.*, 1987; Wheatcroft, 1992; Bard, 2001).

Nevertheless, the coupling between bioturbation and changes in the fine fraction proportion and *G. ruber* abundance can not explain the whole records. In particular, the fine fraction proportion increases from MIS2 to MIS3 whereas *G. ruber* abundance decreases (Figure 2b). Following the concept of Bard *et al.* (1987) modelling, we thus may observe a lead in the *G.*

ruber $\delta^{18}\text{O}$ record relative to the fine fraction and *G. ruber* ages should gradually become equal or younger than fine fraction. Instead, core MD03-2628 results show that the fine fraction calendar ages are still younger than *G. ruber* from MIS2 to MIS3, meaning that changes in abundance may have not created these stratigraphic discrepancies. Thus, additional processes have to be involved for the MIS2-MIS3 time interval.

The decoupling of signals between fine-size fraction and coarse-size fraction has been described by several works (McCave, 1988; Paull *et al.*, 1991; Wheatcroft and Jumars, 1987; Wheatcroft, 1992; Thomson *et al.*, 1995; Bard, 2001; Brown *et al.*, 2001). The model of bioturbation of Bard *et al.* (1987) may be used to estimate the relative phasing effect due to size-differential bioturbation. Taking a higher bioturbation depth for the fine fraction than for the coarse fraction (of two and three orders), Bard (2001) calculated a time shift between the signal carried by the fine fraction relative to that in the coarse fraction at various sedimentation rates (from 1 to 20 cm/kyr) and for climatic events of different durations (from 1 to 100 kyr). The conclusions are that the time-shift created by size-differential bioturbation is not significant when the sedimentation rate is higher than 10 cm/kyr, and that whatever the sedimentation rate is, the phase shift due to size fraction decoupling is negligible at orbital timescales (> 23 kyr). In the case of core MD03-2628 records, the sedimentation rate is lower than 10 cm/kyr and the duration of the last deglaciation occurs over a 10 kyr interval. Following the calculation of Bard (2001), the time shift due to size-differential bioturbation in core MD03-2628 should be about 1.5 and 2.5 kyr when the fine fraction is bioturbated twice and third order more than the coarse fraction, respectively. So, keeping realistic values of the bioturbation depth, the size-differential bioturbation may not explain the time lags of 5 kyr during MIS2, and 8.5 kyr during MIS3. Thus, changes in the sedimentological processes affecting core MD03-2628 have to be explored.

5.2. Changes in sedimentological processes

Core MD03-2628 fine carbonate fraction is a complex mixture of pelagic calcite, biogenic aragonite and Mg-calcite from neritic producers, and abiotic Mg-calcite (Moberly, 1968; Schlager and James, 1978; Glaser and Droxler, 1999; Sepulcre *et al.*, *In Prep*; Sepulcre, 2008). The most probable producers of fine calcite are coccolithophorids (pelagic algae) and juvenile foraminifera, and the main source of fine aragonite is the neritic green algae *Halimeda* (Glaser and Droxler, 1993; Stanley and Hardie, 1998; Sepulcre, 2008). The main sources of biogenic Mg-calcite are coralline algae, mixed with fragments of various organisms (benthic foraminifera, echinoderms) from neritic environments, and abiotic Mg-calcite is mainly formed by *in situ* cementation (Moberly, 1968; Schlager and James, 1978; Glaser and Droxler, 1993; Sepulcre *et al.*, *In Prep*). Changes in the fine carbonate fraction mineralogical composition are observed from MIS3 to the Holocene (Figure 7). The fine aragonite proportion is maximum during the Holocene, with values of about 60-65% that decreases until 25-30% during MIS2-3. Variations in the calcite content of the fine carbonate fraction are opposite to the aragonite record, with highest and lowest values of around 50-55% during MIS2-3 and 15-20% during MIS1, respectively. The Mg-calcite proportion is about 20% during interglacial stages 1 and 3 and increases until 30% during MIS2. To point out the effect of changes in the fine fraction mineralogical composition on the paleoclimatic records, we calculate the $\delta^{18}\text{O}$ of each mineral by combining the measured fine fraction $\delta^{18}\text{O}$ (Figure 2a) and the proportion of each mineral measured by XRD (Figure 7), knowing the isotopic disequilibrium of aragonite (equation 1a, Tarutani *et al.*, 1969), pelagic fine calcite (equation 1b, Dudley et Goodney, 1979) and Mg-calcite (equation 1c, Tarutani *et al.*, 1969):

$$\delta^{18}\text{O aragonite} = \delta^{18}\text{O equilibrium calcite} + 0.6\text{‰} \quad (1a)$$

$$\delta^{18}\text{O calcite} = \delta^{18}\text{O equilibrium calcite} + 1\text{‰} \quad (1b)$$

$$\delta^{18}\text{O Mg-calcite} = \delta^{18}\text{O equilibrium calcite} + 0.06 * (\text{mol } \% \text{ MgCO}_3)\text{‰} \quad (1c)$$

The mol % MgCO_3 in the Mg-calcite is measured by XRD and calculated following the Goldsmith and Graf (1958) procedure (Sepulcre *et al.*, *In prep.*). Values of the mol % MgCO_3 in the Mg-calcite range from 9.9 to 12.5%, resulting in isotopic disequilibrium values between 0.6 and 0.8‰, respectively. Fine calcite $\delta^{18}\text{O}$ values range from -1 to 1.3‰, the calculated $\delta^{18}\text{O}$ of aragonite varies between -1.2 and 1.3‰ and Mg-calcite minimum and maximum $\delta^{18}\text{O}$ values are -2 and 0.4‰, respectively. Because the $\delta^{18}\text{O}$ of each carbonate mineral clearly differ from one to another, the fine fraction $\delta^{18}\text{O}$ decreasing during the last deglaciation may reflect changes in the mineralogical components. By considering the two most abundant minerals (aragonite and calcite), the deglaciation recorded by the fine fraction $\delta^{18}\text{O}$ may partly reflect the transition from calcite (heavy $\delta^{18}\text{O}$), which proportion is maximum during MIS2, to aragonite (light $\delta^{18}\text{O}$), which abundance is maximum during MIS1 (Figure 7). Thus, the deglaciation recorded by the fine fraction $\delta^{18}\text{O}$ may have been influenced by at least four processes: i) the paleoclimatic signal, ii) bioturbation coupled with variations in abundance, iii) size-differential bioturbation and iv) changes in the mineralogical composition. Core MD03-2628 results highlight the importance of the detailed characterization of different granulometric fractions before the paleoclimatic interpretation of the records. The implications of core MD03-2628 results extend beyond this case study, since periplatform sediments such as core MD03-2628 may be used to establish the absolute chronology of climate changes by applying the U/Th dating method to the aragonite-rich fine fraction (Slowey *et al.*, 1996; Henderson and Slowey, 2000; Henderson *et al.*, 2000; Henderson *et al.*, 2001; Robinson *et al.*, 2002; Henderson *et al.*, 2006). Core MD03-2628 results tend to show that, because of the interplay between different processes, the fine fraction is younger than the coarse fraction during MIS2 and Termination I. Assuming that the same processes involved to explain the time-lags between the different granulometric fractions may have occurred during the glacial-interglacial transitions older than Termination I, the chronology based on the fine fraction U/Th dating for other time-period should be too young. Thus, we

discuss in the following previous approaches about the absolute dating of the fine fraction of periplatform sediments.

5.3. Implications for paleoceanographic studies

The chronological framework of climatic archives is a clue to understand the complex links between external (*i.e.*, the orbital theory of Milankovitch) and internal forcings (*e.g.*, ocean circulation, atmospheric greenhouse gases) and their respective influences on climate change. Marine sediments chronology is generally based on orbital tuning in which records are dated with reference to solar insolation at 65°N following Milankovitch theory. By nature, the tuning is dependant on the assumed model of climate change. The U/Th dating method permits to extend the absolute chronology of marine archives beyond the ¹⁴C limit. This approach has been successfully applied to well-preserved corals (*e.g.*, Bard *et al.*, 1990 and 1996; Gallup *et al.*, 1994) but is limited by i) their diagenesis (*e.g.*, Hamelin *et al.*, 1991; Thompson and Goldstein, 2005), and ii) their occurrence mainly during interglacials. Periplatform sediments which fine fraction is rich in aragonite, a mineral suitable for U/Th dating, offer the opportunity to provide an absolute chronology to continuous records of climate changes. Several works in bahamian periplatform sediments have been performed in this way (Slowey *et al.*, 1996; Henderson and Slowey, 2000; Henderson *et al.*, 2000; Henderson *et al.*, 2001; Robinson *et al.*, 2002; Henderson *et al.*, 2006). These different studies have discussed the agreement between the general theory of orbitally forced climate fluctuations with the absolute dating of several climatic events. In their work, Slowey *et al.*, (1996) concluded that the chronology given by U/Th dating of MIS 5 and MIS 7 was in good agreement with changes in insolation at 65°N, whereas the U/Th age of Termination II recorded by the same marine sediment core published later by Henderson and Slowey (2000) and Henderson *et al.* (2001) was found to be older than Milankovitch prediction. U/Th ages have been provided to the fine aragonite fraction of other periplatform sediment cores

from the Bahamas for MIS 7 (Robinson *et al.*, 2002; Henderson *et al.*, 2006) and MIS 9 (Henderson *et al.*, 2006) periods. The U/Th ages of MIS 7 are in agreement or slightly older than the orbital tuning chronology (Robinson *et al.*, 2002; Henderson *et al.*, 2006) whereas MIS 9 age (Henderson *et al.*, 2006) is greater than the timing of changes in northern hemisphere summer insolation. However, to validate the chronology given by U/Th dating of the fine fraction, some critical assumptions have to be fulfilled: i) the synchronicity of the different granulometric fractions; ii) the significance of the paleoclimatic events recorded and ii) changes in the fine fraction composition. Indeed, U/Th dating of Bahamian cores were performed on the bulk sediment (Slowey *et al.*, 1996; Robinson *et al.*, 2002) or on the 63-250 μm fraction (Henderson and Slowey, 2000; Henderson *et al.*, 2000; Henderson *et al.*, 2001; Henderson *et al.*, 2006), whereas planktonic foraminifera taken to give the isotopic stratigraphy were selected in the > 300 μm fraction (Slowey *et al.*, 1996 and references therein; Robinson *et al.*, 2002). Moreover, planktonic $\delta^{18}\text{O}$ records were interpreted as a global climatic signal for changes in the ice-sheet volume related to variations in insolation at 65°N (Henderson and Slowey, 2000; Henderson *et al.*, 2001), although the $\delta^{18}\text{O}$ of planktonic foraminifera is also influenced by sea-surface temperatures and changes in local hydrography. To finish, the fine fraction composition determined in the <63 μm fraction has changed through time, as attested by the mineralogical study of the dated sediment cores by XRD showing changes in the proportion and sources of the fine fraction components at glacial-interglacial timescales (Slowey *et al.*, 1996 and references therein; Rendle *et al.*, 2000; Malone, 2000; Malone *et al.*, 2001). Thus, the U/Th ages given by these different studies have to be carefully interpreted. Unlike core MD03-2628 Termination I, these different works have found fine fraction ages in agreement with or older than the orbital tuning chronology. This suggests the processes recorded by core MD03-2628 fine fraction during glacial to interglacial transitions may have not affected periplatform sediments from other contexts, such as in the Bahamas. However, other processes may occur and core MD03-2628

results suggest that the phase relationships between the coarse and the fine fractions have to be seriously explored before any paleoclimatic interpretation. The synchronicity between different-size fractions should be attested by the comparison between the independent dating of the fine fraction components and the coarse fraction ages.

6. Conclusions

The detailed study of changes in fine fraction and planktonic foraminifera *G. ruber* abundances, $\delta^{18}\text{O}$ and ^{14}C ages on core MD03-2628 from the Northern Caribbean Sea through the last 45 kyr show chronological discrepancies between the fine and coarse fraction records. Variations in the fine fraction proportion and *G. ruber* abundance are inverse from MIS3 to the Holocene, with a high (low) and low (high) proportion of fine fraction (*G. ruber* abundance) during interglacial and glacial stages, respectively. $\delta^{18}\text{O}$ records of both fractions are nearly in phase, with a slight lead of the fine fraction during the last deglaciation. ^{14}C ages are identical for both fractions within errors over the past last 5 kyr and the age difference increases through time with a fine fraction being younger than *G. ruber* (age departure of 1.33 kyr at the end of the last deglaciation, 5 kyr during the LGM and 8.5 kyr during MIS3). Part of this temporal shift is explained by the numerical modelling of the bioturbation effect coupled with changes in abundances for the MIS2-Holocene time period, when the bioturbation depth is taken at 8 cm. However, other processes have to be involved to interpret the whole records such as size-differential bioturbation and changes in the sedimentological processes. Indeed, the fine carbonate fraction is a complex mixture between aragonite, calcite and Mg-calcite which abundances and sources have changed through time. Thus, establishing the absolute chronology of periplatform sediments by applying the U/Th dating method on the fine aragonite fraction might be done after the detailed characterization of both coarse and fine fractions.

References:

Bard, E., M. Arnold, J. Duprat, J. Moyes, and J.-C. Duplessy, Reconstruction of the last deglaciation: deconvolved records of $\delta^{18}\text{O}$ profiles, micropaleontological variations and accelerator masse spectrometric ^{14}C dating, *Climate Dynamics*, **1**, 101-112, 1987.

Bard, E., B. Hamelin, and R. G. Fairbanks, U-Th Ages Obtained by Mass-Spectrometry in Corals from Barbados - Sea-Level During the Past 130,000 Years, *Nature*, **346**, 456-458, 1990.

Bard, E., B. Hamelin, M. Arnold, L. Montaggioni, G. Cabioch, G. Faure, and F. Rougerie, Deglacial sea-level record from Tahiti corals and the timing of global meltwater discharge, *Nature*, **382**, 241-244, 1996.

Bard, E., Paleoceanographic implications of the difference in deep-sea sediment mixing between large and fine particles, *Paleoceanography*, **16**, 235-239, 2001.

Bard, E., F. Rostek, and G. Menot-Combes, Radiocarbon calibration beyond 20,000 C-14 yr BP by means of planktonic foraminifera of the Iberian Margin, *Quaternary Research*, **61**, 204-214, 2004.

Berger, W. H.W, and G. R. Heath, Vertical mixing in pelagic sediments, *Journal of Marine Research*, **26**, 134-143, 1968.

Broecker, W. S., and E. A. Olson, Lamont radiocarbon measurements VII, *Radiocarbon*, **3**, 176-204, 1961.

Brown, L., Cook, G. T., MacKenzie, A. B., and J. Thomson, Radiocarbon age profiles and size dependency of mixing in Northeast Atlantic sediments, *Radiocarbon*, **43**, 929-937, 2001.

Dudley, W. C., and D. E. Goodney, Oxygen Isotope Content of Coccoliths Grown in Culture, *Deep-Sea Research Part a-Oceanographic Research Papers*, **26**, 495-503, 1979.

Gallup, C. D., R. L. Edwards, and R. G. Johnson, The Timing of High Sea Levels over the Past 200,000 Years, *Science*, **263**, 796-800, 1994.

Glaser, K. S., and A. W. Droxler, Controls and Development of Late Quaternary Periplatform Carbonate Stratigraphy in Walton Basin (Northeastern Nicaragua Rise, Caribbean Sea), *Paleoceanography*, **8**, 243-274, 1993.

Goldsmith, J. R. and D. L. Graf, Relation between lattice constants and composition of the Ca Mg carbonates, *The american mineralogist*, **43**, 82-101, 1958.

Hamelin, B., E. Bard, A. Zindler, and R. G. Fairbanks, U-234/U-238 Mass-Spectrometry of Corals - How Accurate Is the U-Th Age of the Last Interglacial Period, *Earth and Planetary Science Letters*, **106**, 169-180, 1991.

Henderson, G. M., F. N. Lindsay, and N. C. Slowey, Variation in bioturbation with water depth on marine slopes: a study on the Little Bahamas Bank, *Marine Geology*, **160**, 105-118, 1999.

Henderson, G. M., and N. C. Slowey, Evidence from U-Th dating against Northern Hemisphere forcing of the penultimate deglaciation, *Nature*, **404**, 61-66, 2000.

Henderson, G. M., R. H. Rendle, N. C. Slowey, and J. J. G. Reijmer, U-Th dating and diagenesis of pleistocene highstand sediments from the bahamas slope, *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **166**, 23-31, 2000.

Henderson, G. M., N. C. Slowey, and M. Q. Fleisher, U-Th dating of platform and slope sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, 2757-2770, 2001.

Henderson, G. M., L. F. Robinson, K. Cox, and A. L. Thomas, Recognition of non-Milankovitch sea-level highstands at 185 and 343 thousand years ago from U-Th dating of Bahamas sediment, *Quaternary Science Reviews*, **25**, 3346-3358, 2006.

Hughen, K. A., M. G. L. Baillie, E. Bard, J. W. Beck, C. J. H. Bertrand, P. G. Blackwell, C. E. Buck, G. S. Burr, K. B. Cutler, and P.E. Damon, Marine04 Marine Radiocarbon Age Calibration, 0-26 cal kyr BP, *Radiocarbon*, **46** (3), 1059-1086, 2004.

Malone, M. J., Data report: geochemistry and mineralogy of periplatform carbonate sediments: sites 1006, 1008, and 1009, *Proceedings of the ODP, Scientific Results*, **166**, 145-152, 2000.

Malone, M. J., N. C. Slowey, and G. M. Henderson, Early diagenesis of shallow-water periplatform carbonate sediments, leeward margin, Great Bahama Bank (Ocean Drilling Program Leg 166), *GSA Bulletin*, **113**, 2001.

McCave, I. N., Biological pumping upwards of the coarse fraction of deep-sea sediments, *Journal of Sedimentary Geology*, **58**, 148-158, 1988.

Moberly, R. J., Composition of magnesian calcites of algae and pelecypods by electron microprobe analysis, *Sedimentology*, **11**, 61-82, 1968.

Mollenhauer, G., T. I. Eglinton, N. Ohkuchi, R. R. Schneider, P. J. Muller, P. M. Grootes, and J. Rullkotter, Asynchronous alkenone and foraminifera records from the Benguela Upwelling System, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 2157-2171, 2003.

Mollenhauer, G., M. Kienast, F. Lamy, H. Meggers, R. R. Schneider, J. M. Hayes, and T. I. Eglinton, An evaluation of C-14 age relationships between co-occurring foraminifera, alkenones, and total organic carbon in continental margin sediments, *Paleoceanography*, **20**, 2005.

Paull, C. K., S. J. Hills, H. R. Thierstein, G. Bonani, and W. Wolfli, C-14 Offsets and Apparently Nonsynchronous Delta-O-18 Stratigraphies between Nannofossil and Foraminiferal Pelagic Carbonates, *Quaternary Research*, **35**, 274-290, 1991.

Reijmer, J. J. G., and N. Andresen, Mineralogy and grain size variations along two carbonate margin-to-basin transects (Pedro Bank, Northern Nicaragua Rise), *Sedimentary Geology*, **198**, 327-350, 2007.

Rendle R.H., J. J. G. Reijmer, D. Kroon, and G. M. Henderson, Mineralogy and sedimentology of the pleistocene to holocene on the leeward margin of the great bahama bank, *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **166**, 61-76, 2000.

Robinson, L. F., G. M. Henderson, and N. C. Slowey, U-Th dating of marine isotope stage 7 in Bahamas slope sediments, *Earth and Planetary Science Letters*, **196**, 175-187, 2002.

Schiffelbein, P., Effect of benthic mixing on the information content of deep-sea stratigraphical signals, *Nature*, **311**, 651-653, 1984.

Schlager, W., and N. P. James, Low-Magnesian Calcite Limestones Forming at Deep-Sea Floor, Tongue of Ocean, Bahamas, *Sedimentology*, **25**, 675-702, 1978.

Sepulcre, S., Tachikawa, K., Vidal, L., and E. Bard, Preservation state of metastable magnesian calcite in periplatform sediment from the Walton Basin over the last million years, *In preparation*.

Sepulcre, S., Essais de datations absolues et reconstitutions paléoclimatiques en Mer des Caraïbes: approche multi-traceurs sur les foraminifères planctoniques et la fraction fine aragonitique, PhD. thesis, 290pp., Aix-Marseille Universités, France, 2008.

Sepulcre, S., Durand, N., and E. Bard, Mineralogical determination of reef and periplatform carbonates: calibration and implications for paleoceanography and radiochronology, *submitted to Global and Planetary Change*.

Slowey, N. C., G. M. Henderson, and W. B. Curry, Direct U-Th dating of marine sediments from the two most recent interglacial periods, *Nature*, **383**, 242-244, 1996.

Stanley, S. M., and L. A. Hardie, Secular oscillations in the carbonate mineralogy of reef-building and sediment-producing organisms driven by tectonically forced shifts in seawater chemistry, *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **144**, 3-19, 1998.

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

Thomson, J., G. T. Cook, R. Anderson, A. B. Mackenzie, D. D. Harkness, and I. N. McCave, Radiocarbon age offsets in different-sized carbonate components of deep-sea sediments, *Radiocarbon*, 91-101, 1995.

Thompson, W. G. and S. L. Goldstein, Open-system coral ages reveal persistent suborbital sea-level cycles, *Science*, **308**, 401-404, 2005.

Wheatcroft, R. A., and P. A. Jumars, Statistical reanalysis for size dependency in deep-sea mixing, *Marine Geology*, **77**, 157-163, 1987.

Wheatcroft, R. A., Experimental Tests for Particle Size-Dependent Bioturbation in the Deep Ocean, *Limnology and Oceanography*, **37**, 90-104, 1992.

Tables:

Table 1: Radiocarbon and calendar ages of the fine fraction and of *Globigerinoides ruber*.

Figures captions:

Figure 1: Modern settings of the studied zone and core MD03-2628 location. a) Oceanic context of the Caribbean Sea; arrows: surface currents. Source: <http://www.aquarius.geomar.de>.

b) Zoom on the Walton Basin and location of core MD03-2628 (adapted from Reijmer and Andresen, 2007).

Figure 2: Detailed stratigraphy of core MD03-2628 *versus* depth. a) Stable oxygen isotopes $\delta^{18}\text{O}$ obtained on the fine fraction (pink curve and dots) and on *Globigerinoides ruber* (blue curve and dots). b) Fine fraction proportion (pink curve and squares) and *Globigerinoides ruber* abundance (blue curve and squares). c) ^{14}C ages calibrated to calendar ages measured on the fine fraction (pink curve and diamonds) and on *Globigerinoides ruber* (blue curve and diamonds); errors at 2σ are included in the symbol size (see also Table 1). Marine isotope stages (MIS) 1, 2 and 3 are reported. The gray area indicates MIS2.

Figure 3: Schematic diagram of the modelling procedure (adapted from Bard *et al.*, 1987).

Figure 4: Modelling bioturbated records of the carrier abundances at various values of the depth of the mixed-layer (H, in cm). a) Fine fraction proportion: non-bioturbated (red curve), bioturbated with H=8 cm (orange curve) and H=16 cm (dark red curve) and results from core MD03-2628 (pink curve with squares). b) *Globigerinoides ruber* abundance: non-bioturbated (light blue curve), bioturbated with H=8 cm (dark purple curve) and H=16 cm (light purple curve) and results from core MD03-2628 (dark blue curves with squares). Marine isotope stages (MIS) 1 and 2 are reported. The gray area indicates MIS2.

Figure 5: Modelling of bioturbated records of the oxygen stable isotopic $\delta^{18}\text{O}$ at various values of the depth of the mixed-layer (H, in cm). a) Fine fraction $\delta^{18}\text{O}$: non-bioturbated (red

curve), bioturbated with H=8 cm (orange curve) and H=16 cm (dark red curve) and results from core MD03-2628 (pink curve with dots). b) *Globigerinoides ruber* $\delta^{18}\text{O}$: non-bioturbated (light blue curve), bioturbated with H=8 cm (dark purple curve) and H=16 cm (light purple curve) and results from core MD03-2628 (dark blue curves with dots). Marine isotope stages (MIS) 1 and 2 are reported. The gray area indicates MIS2.

Figure 6: Modelling of bioturbated records of the calendar ages at various values of the depth of the mixed-layer (H, in cm). Non-bioturbated ages are represented by the dark bold line. a) Overall calculation. b) Zoom of a). Fine fraction ages bioturbated with H=8 cm and H=16 cm are shown by the orange and dark red curves, respectively. *Globigerinoides ruber* ages bioturbated with H=8 cm and H=16 cm are shown by the dark and light purple curves, respectively.

Figure 7: Relative proportions of aragonite (green area), calcite (yellow area) and high-magnesian calcite (red area) in core MD03-2628 fine carbonate fraction *versus* depth. Marine isotope stages (MIS) 1, 2 and 3 are reported. The gray area indicates MIS2.

Figure 8: Calculated $\delta^{18}\text{O}$ records for fine aragonite (green curve and crosses), calcite (yellow curve and crosses) and Mg-calcite (red curve and crosses). The fine fraction $\delta^{18}\text{O}$ record (pink curve and dots) is shown for comparison. See calculation procedures in the text. Marine isotope stages (MIS) 1, 2 and 3 are reported. The gray area indicates MIS2.

Table 1

Sample	Depth (cm)	¹⁴ C age of <i>G. ruber</i> (kyr)		Calendar age (kyr)			Sample	¹⁴ C age of fine fraction (kyr)		cal age BP			
SacA 5932	10.5	2.52	± 0.03	2.21	± 0.18		SacA 5933	2.58	± 0.03	2.28	± 0.2		
SacA 5934	15.5	2.91	± 0.03	2.7	± 0.2		SacA 5935	2.84	± 0.03	2.6	± 0.2		
SacA 5936	60.5	5.53	± 0.03	5.98	± 0.2		SacA 5937	5.52	± 0.04	5.94	± 0.24		
SacA 5938	80.5	9.56	± 0.05	10.42	± 0.2		SacA 5939	8.23	± 0.06	8.79	± 0.29		
SacA 5940	86.5	13.64	± 0.05	15.74	± 0.53		SacA 5941	11.75	± 0.08	13.25	± 0.22		
SacA 5942	98.5	22.2	± 0.09	26.16	± 0.1		SacA 5943	16.56	± 0.14	19.29	± 0.4		
SacA 5944	104.5	27.54	± 0.15	31.88	± 0.16		SacA 5945	24.02	± 0.33	28.15	± 0.39		
SacA 5946	116.5	37.22	± 0.42	41.33	± 0.39		SacA 5947	30.46	± 0.78	34.85	± 0.89		
SacA 5948	122.5	39.92	± 0.57	43.75	± 0.5		SacA 5949	31.65	± 0.85	36.03	± 0.97		
SacA 5950	134.5	45.6	± 1.1	48.56	± 0.9		SacA 5951	37.1	± 1.7	41.22	± 1.89		
SacA 5952	345.5	Blank						SacA 5953	Blank				

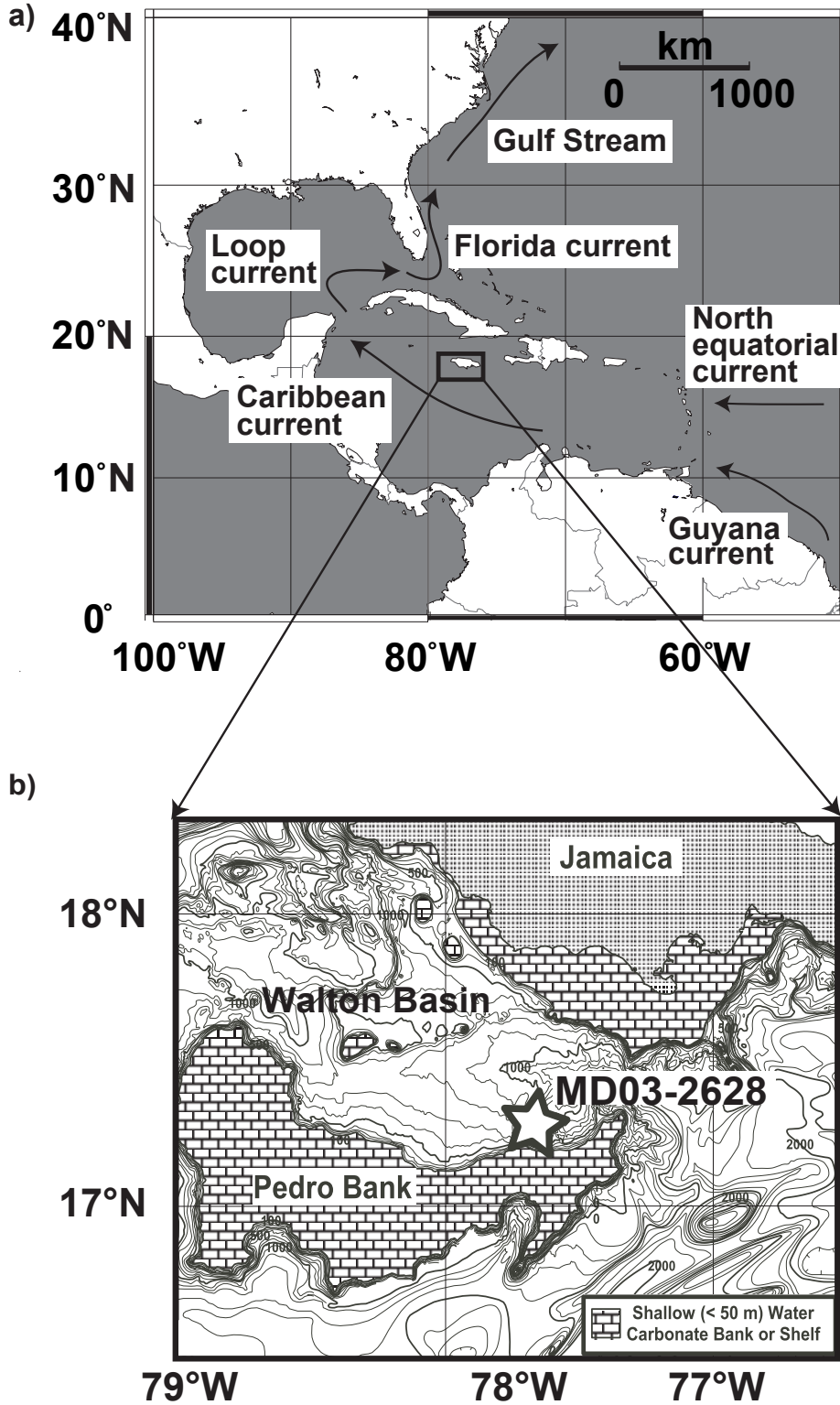


Figure 1

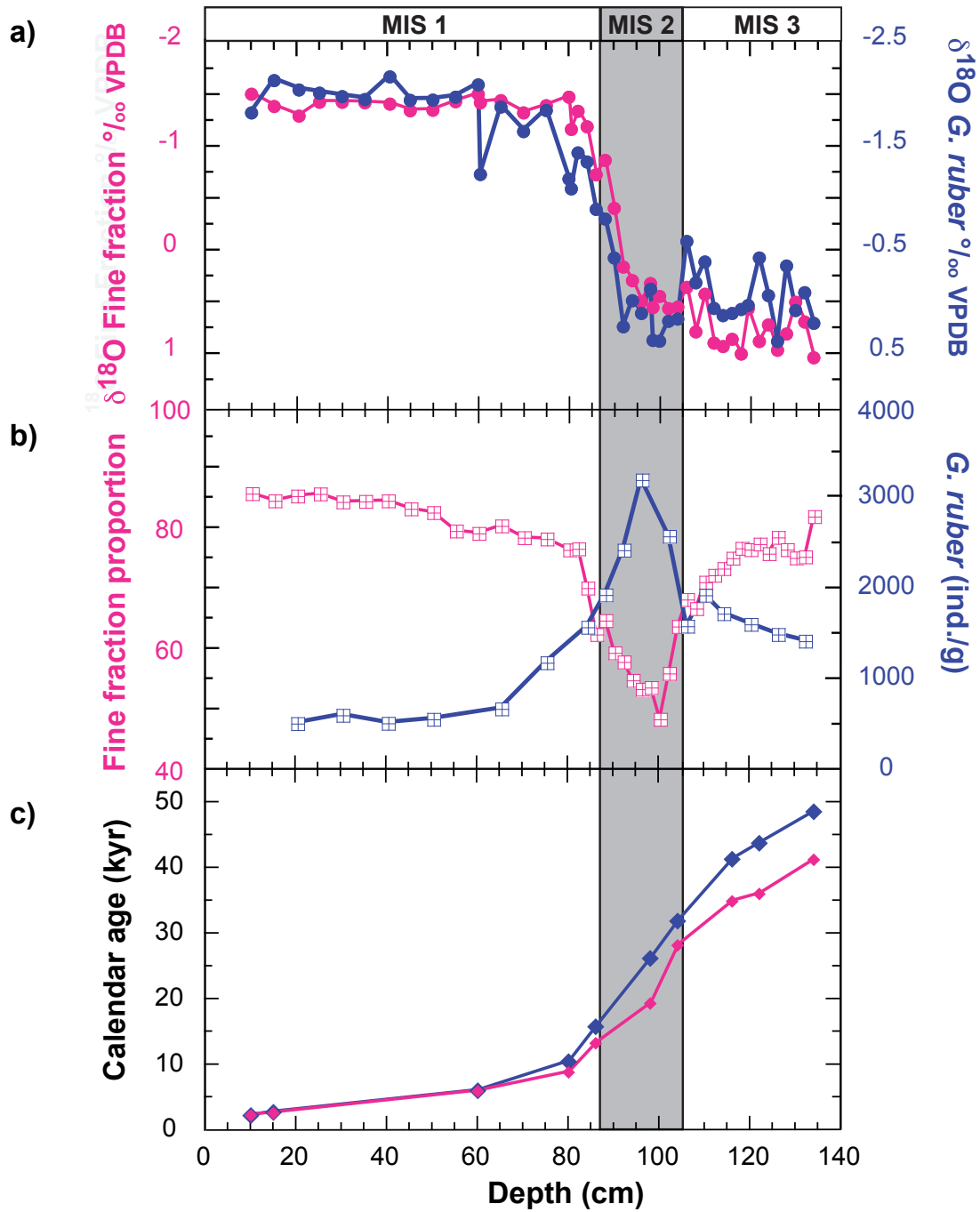


Figure 2

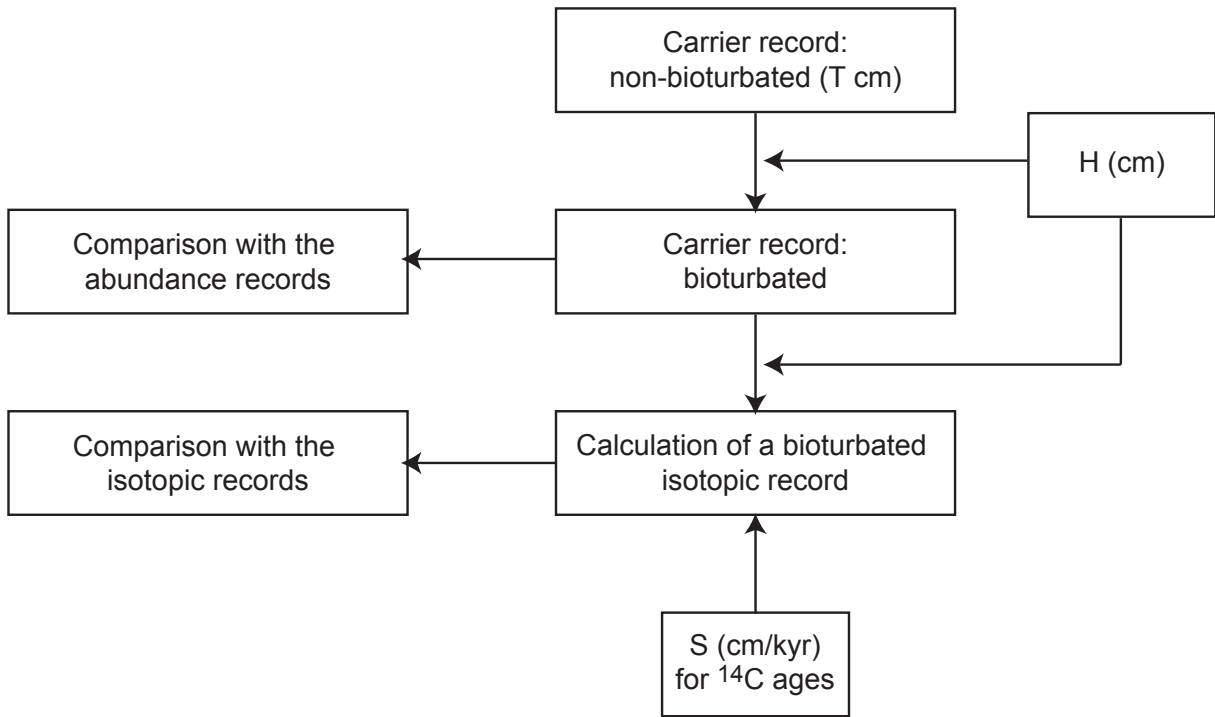


Figure 3

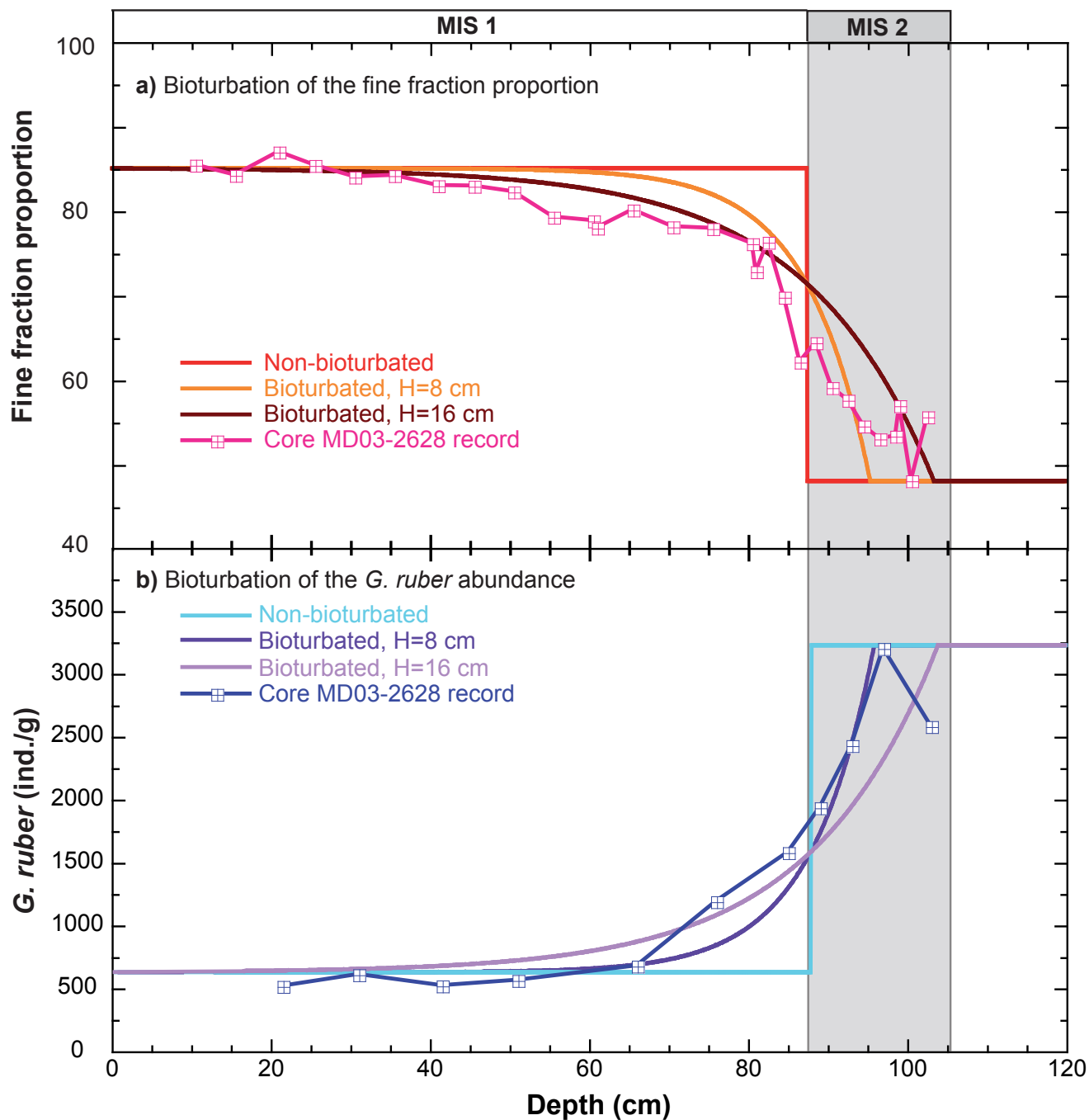


Figure 4

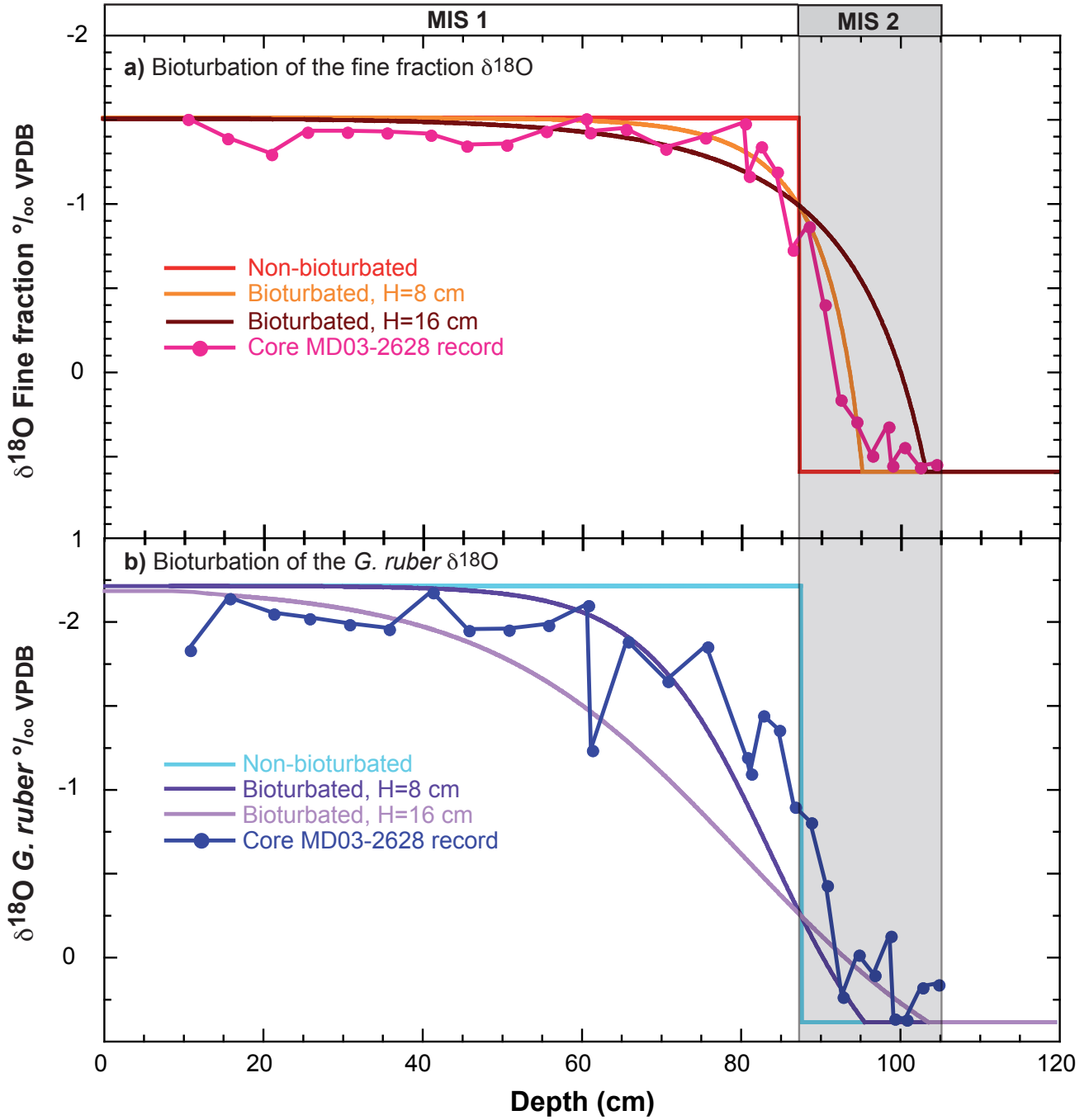


Figure 5

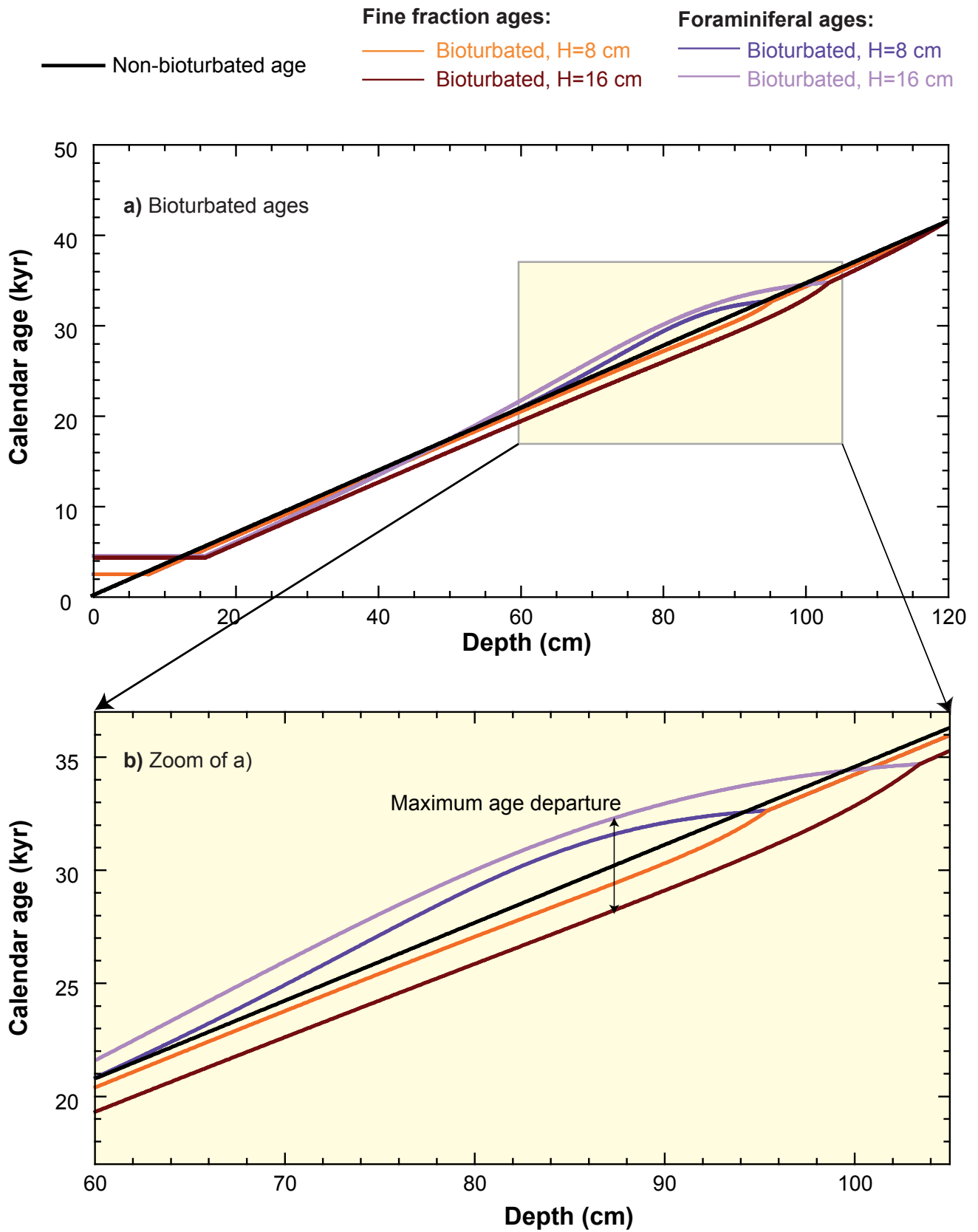


Figure 6

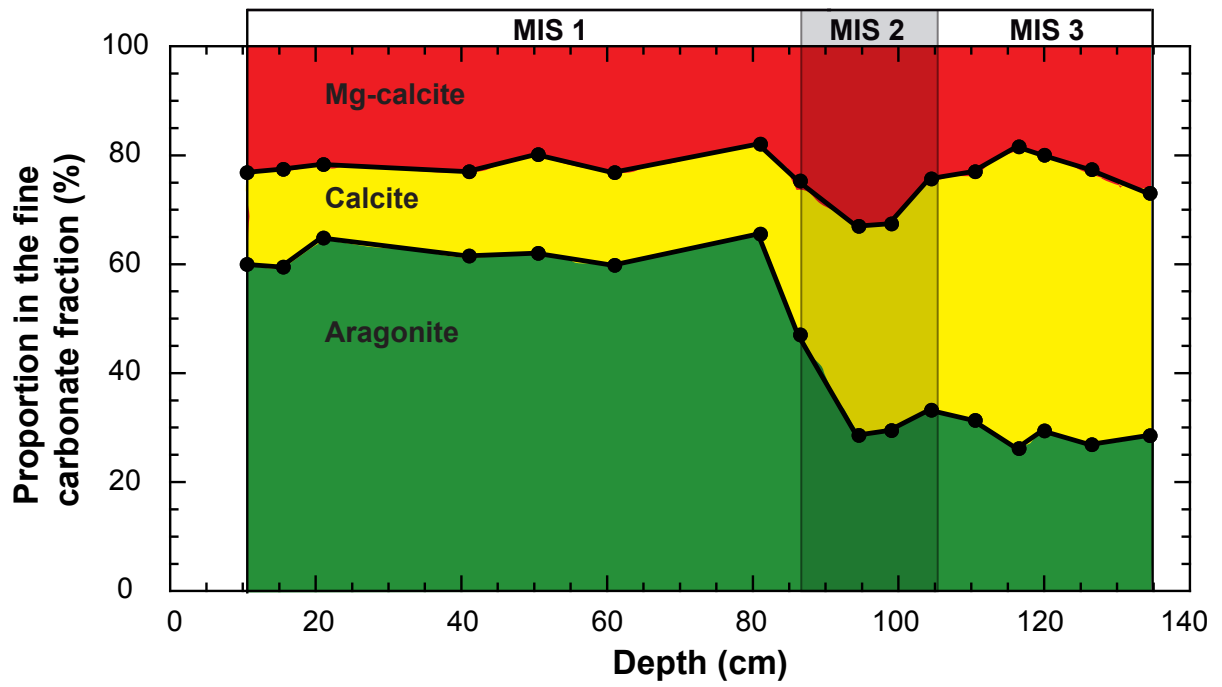


Figure 7

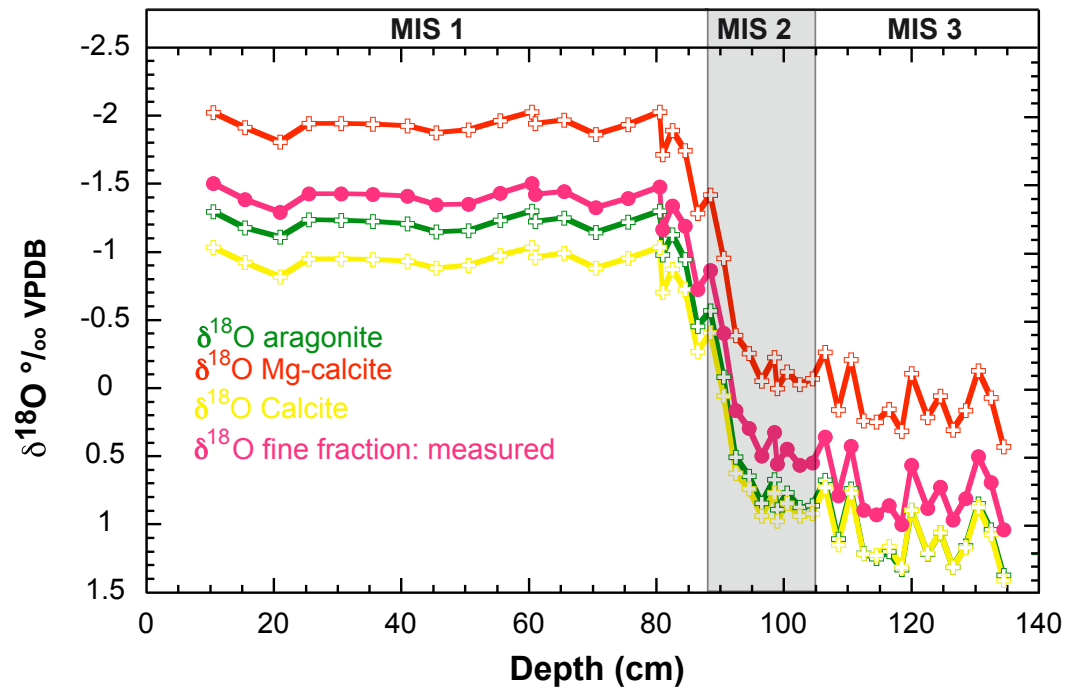


Figure 8

V.2. Radiochronologie par méthode U/Th

V.2.1. Datation des sédiments marins d'après Henderson *et al.* (2001)

Plusieurs protocoles de purification de sédiments marins de périplateforme des Bahamas dont la fraction fine est riche en aragonite ont été testés en vue de leur datation par la méthode U/Th par Henderson *et al.* (2001). Ces travaux ont mis au point une technique de nettoyage résumée ci-dessous.

Le sédiment a été tamisé dans la fraction 63-250 μm pour éliminer la contribution de la fraction grossière, peu adaptée à la méthode de datation U/Th, et limiter la proportion initiale de minéraux argileux, essentiellement contenus dans la fraction $<63 \mu\text{m}$. Le prétraitement physique consiste à effectuer des bains de la fraction fine aux ultra-sons dans de l'eau ultra-pure puis du méthanol, afin de mettre en suspension les minéraux argileux dont la densité est inférieure à celle des carbonates (2,2 à 2,6 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour la densité moyenne des argiles contre 2,71, 2,88 et 2,93 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ respectivement pour la calcite, la Mg-calcite et l'aragonite). Le surnageant contenant les particules argileuses est évacué à chaque étape, jusqu'à l'obtention d'une fraction enrichie en CaCO_3 . Les différents minéraux carbonatés sont ensuite séparés par traitement par des liqueurs de densités variables ($<2,70 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 2,70-2,75 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 2,75-2,82 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et $>2,82 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) préparées à partir de Sodium polytungstate. L'efficacité de cette méthode de séparation est attestée par les analyses aux DRX des différentes sous-fractions où sont concentrées l'aragonite, la calcite et la Mg-calcite. Des analyses ^{14}C de ces différentes sous-fractions pour un échantillon Holocène ont donné des âges similaires en tenant compte de l'influence de la bioturbation, ce qui montre que ces sous-fractions sont cogénétiques. Ce protocole a été appliqué à plusieurs échantillons de l'Holocène (Figure V.1.a et b), du stade interglaciaire 5 (Figure V.1.c), de la Terminaison II (Figure V.1.d) et du stade glaciaire 6 (Figure V.1.e)

Les rapports d'activité ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$), ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) et ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) des sous-fractions cogénétiques ainsi séparées ont été déterminés. Les résultats obtenus sur ces sous-fractions s'alignent selon une droite dans un diagramme ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$; $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) et définissent ainsi une isochrone dont l'ordonnée à l'origine fournit la valeur initiale du rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$). Les valeurs du rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) initial obtenues sont comprises entre 4,6 ($\pm 1,4$) et 11,9 ($\pm 4,3$), ce qui est cohérent avec la valeur du ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) de l'eau de mer, variant selon la profondeur entre 1 (Jamaïque, Rosenheim *et al.*, 2007), $4,3 \pm 1,1$ (Bahamas, Rosenheim *et al.*, 2007) et 18 ± 9 (Slowey et Henderson, 1996 ; Henderson et Slowey, 2000 ; Henderson *et al.*, 2001). Les auteurs montrent que les droites isochrones ainsi définies représentent un mélange entre deux sources de Th, radiogénique d'une part et entraîné par le processus de scavenging d'autre part. En effet, la valeur initiale du rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) déterminé sur ces échantillons est supérieure à la valeur du ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) de la source terrigène (entre 0,6 et 0,7, Kaufman, 1993 ; valeur moyenne des sédiments : 0,7, Andrews *et al.*, 2007). Les isochrones permettent ainsi d'attester de l'efficacité de l'élimination de la source détritique et de corriger la contribution du Th entraîné sur le Th radiogénique.

En revanche, les valeurs du rapport ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) pour les sous-échantillons du stade 5 (Figure V.1.c), de la Terminaison II (Figure V.1.d) et du stade 6 (Figure V.1.e) montrent une importante variabilité par rapport à la valeur attendue calculée d'après l'âge du sédiment (Figure V1.c, d et e). Comme les mesures du rapport ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) sur sédiment total sont cohérentes avec les valeurs attendues (Figure V.1.), les auteurs attribuent la dispersion des valeurs du rapport ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) des sous-échantillons à une redistribution des radionucléides issus de la radioactivité α (^{234}U et ^{230}Th) sous l'effet du recul α .

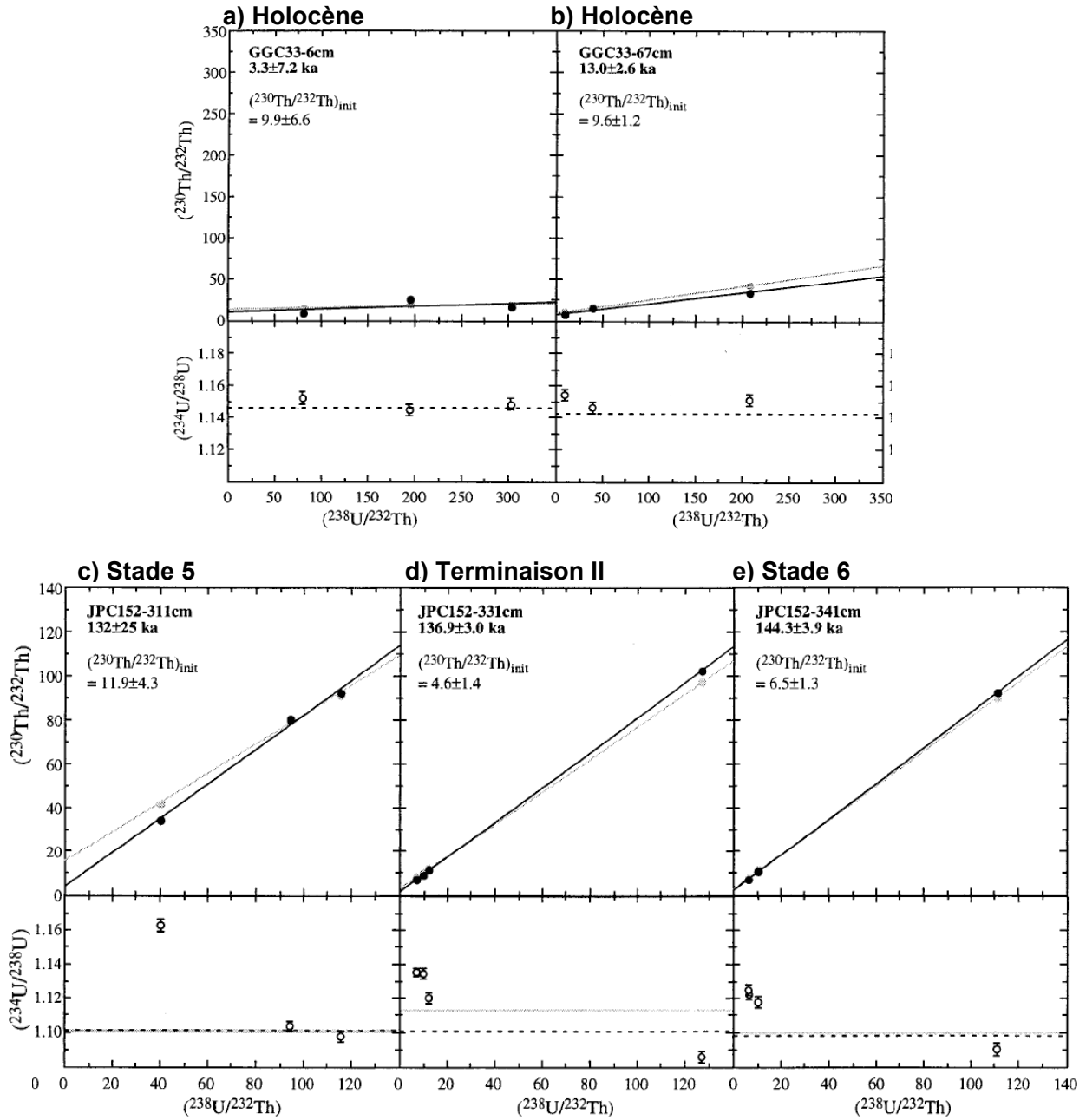


Figure V.1. : Isochrones U/Th obtenues sur les sous-fractions séparées par liqueurs denses dans des sédiments marins des Bahamas (symboles et droites gris, Henderson *et al.*, 2001, voir texte pour les détails). a) et b) Holocène ; c) Stade marin 5 ; d) Terminaison II ; e) Stade marin 6. Les graphiques du haut montrent la répartition du rapport $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ dans les sous-échantillons cogénétiques, et fournissent la valeur du $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ initial. Cette valeur est proche du rapport de l'eau de mer, ce qui montre qu'il n'existe que deux sources de Th dans ces sous-fractions, radiogénique et entraîné par scavenging, et que la source détritique a été éliminée. Les graphiques du bas montrent les valeurs du rapport $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ qui sont très dispersées dans les cas c) d) et e). Les auteurs attribuent cette variabilité à l'effet du recul α (voir texte). Les lignes pointillées indiquent la valeur déterminée sur le sédiment non traité par liqueurs denses. Les données corrigées de l'effet du recul α sont représentées par les symboles et lignes noirs.

Figure V.1.: U/Th isochrons obtained on sub-samples separated by heavy liquids on marine sediments from the Bahamas (gray symbols and lines, Henderson *et al.*, 2001, see text for details). a) and b) Holocene; c) Stage 5; d) Termination II; e) Stage 6. Upper panels indicate the $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ repartition in the cogenetic samples, giving the initial $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ that is close to the modern seawater value, illustrating that these isochrons represent a mixing between radiogenic and scavenged Th, without detrital Th. Lower panels show the $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ results that are scattered within a sample in the c), d) and e) cases. The authors attribute this scattering to the α -recoil effect (see text). Dashed lines indicate the bulk fine fraction values without heavy liquids treatment. Values corrected from the α -recoil effect are reported with black symbols and lines.

À l'échelle des grains, les minéraux les plus riches en ^{238}U « éjectent » des atomes d' ^{234}U pendant la radioactivité α . Les atomes d' ^{234}U vont s'implanter dans d'autres grains, et il en résulte une réorganisation interne des teneurs en ^{234}U , avec des valeurs du rapport ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) qui vont diminuer dans les grains les plus riches en U (essentiellement l'aragonite) et augmenter dans les grains pauvres en U (calcite et Mg-calcite). Comme le ^{230}Th provient de la désintégration de l' ^{234}U , la teneur en ^{230}Th des sous-fractions doit également être corrigée de la redistribution sous l'effet du recul α . Les auteurs proposent un modèle afin de corriger ce processus : pour chaque sous-fraction, la quantité de ^{234}U redistribuée est estimée à partir du rapport ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) mesuré comparé à la valeur de l'($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) de l'eau de mer supposée constante au cours du temps. La quantité de ^{230}Th redistribuée dans chaque sous-fraction est ensuite déterminée en appliquant un coefficient de proportionnalité entre la fraction d' ^{234}U redistribuée et la proportion de ^{230}Th en résultant (Figure V.1.).

Un des objectifs de ce travail était d'adapter l'approche développée par Henderson *et al.* (2001) aux sédiments de la carotte MD03-2628. Des analyses sur la fraction fine totale ont été effectuées, puis différentes sous-fractions du sédiment ont été analysées en adaptant le protocole décrit ci-dessus.

V.2.2. Analyses sur la fraction fine totale de la carotte MD03-2628

Les analyses à haute résolution de la composition isotopique en Oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) de *G. ruber* et de la fraction fine ont permis de caractériser les Terminaisons II et V (Figure V.2.a et c). Les valeurs du $\delta^{18}\text{O}$ de *G. ruber* pour la Terminaison II varient entre $-2,16\text{‰}$ (362,5 cm) et $0,93\text{‰}$ (393,5 cm) respectivement pour les stades 5 et 6 (Figure V.2.a). La Terminaison II enregistrée par le $\delta^{18}\text{O}$ de *G. ruber* montre une déglaciation discontinue, avec une diminution des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ depuis $0,93\text{‰}$ entre le stade 6 à 393,5 cm de profondeur jusqu'à $-1,69\text{‰}$ à 387,5 cm de profondeur, suivie par une réaugmentation du $\delta^{18}\text{O}$ jusqu'à $-0,45\text{‰}$ à 385,5 cm, puis une diminution jusqu'au stade 5. La réalité de ce « pic » de $\delta^{18}\text{O}$ au sein de la

déglaciation a été confirmée par l'analyse entre 377,5 et 395,5 cm du $\delta^{18}\text{O}$ de plusieurs individus de *G. ruber* broyés et mélangés, afin de s'affranchir de l'effet de la variabilité individuelle. En faisant l'hypothèse que les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ de *G. ruber* sont au premier ordre principalement influencées par le volume des glaces, le $\delta^{18}\text{O}$ de *G. ruber* mesuré sur la carotte MD03-2628 indiquerait une remontée du niveau marin discontinue pendant la Terminaison II. Ces accélérations de remontée du niveau marin pendant la Terminaison II ont été décrites dans d'autres zones géographiques (Mer Rouge, Siddall *et al.*, 2006 ; Golfe de Corinthe, Andrews *et al.*, 2007). Ces différents résultats mettent en évidence la discontinuité de la remontée du niveau marin pendant la Terminaison II et montrent que les modalités de la déglaciation selon plusieurs étapes pendant la Terminaison II doivent être explorées. En revanche, l'enregistrement de $\delta^{18}\text{O}$ de la fraction fine carbonatée pendant la Terminaison II montre une déglaciation continue depuis la profondeur 403,5 cm (1,63‰) jusqu'à une valeur moyenne de -1,4‰ pendant le stade 5 (Figure V.2.a). Le $\delta^{18}\text{O}$ de la fraction fine enregistre la déglaciation en avance sur le $\delta^{18}\text{O}$ de *G. ruber* (paragraphe V.1.). Les effets de la bioturbation mis en évidence sur la Terminaison I (paragraphe V.1.) peuvent expliquer le décalage entre les deux enregistrements de $\delta^{18}\text{O}$; par ailleurs, la fraction fine peut être bioturbée de manière différentielle par rapport à la fraction grossière (Bard, 2001), ce qui expliquerait que le $\delta^{18}\text{O}$ de *G. ruber* permette d'observer des événements rapides pendant la déglaciation, contrairement au $\delta^{18}\text{O}$ de la fraction fine.

Des mesures à haute résolution du $\delta^{18}\text{O}$ de *G. ruber* et de la fraction fine ont également été effectuées sur le stade isotopique 11 (Figure V.2.c). Les valeurs du $\delta^{18}\text{O}$ de *G. ruber* sont comprises entre -2,04 ‰ (1221,5 cm) et 0,42 ‰ (1277,5 cm) correspondant respectivement aux stades 11 et 12. Les valeurs du $\delta^{18}\text{O}$ de la fraction fine sont comprises entre -2,53‰ (1231,5 cm) pour le stade 12 et 1,3 ‰ (1275,5 cm) pour le stade 11. Les deux enregistrements de $\delta^{18}\text{O}$ sont en phase pour la Terminaison V.

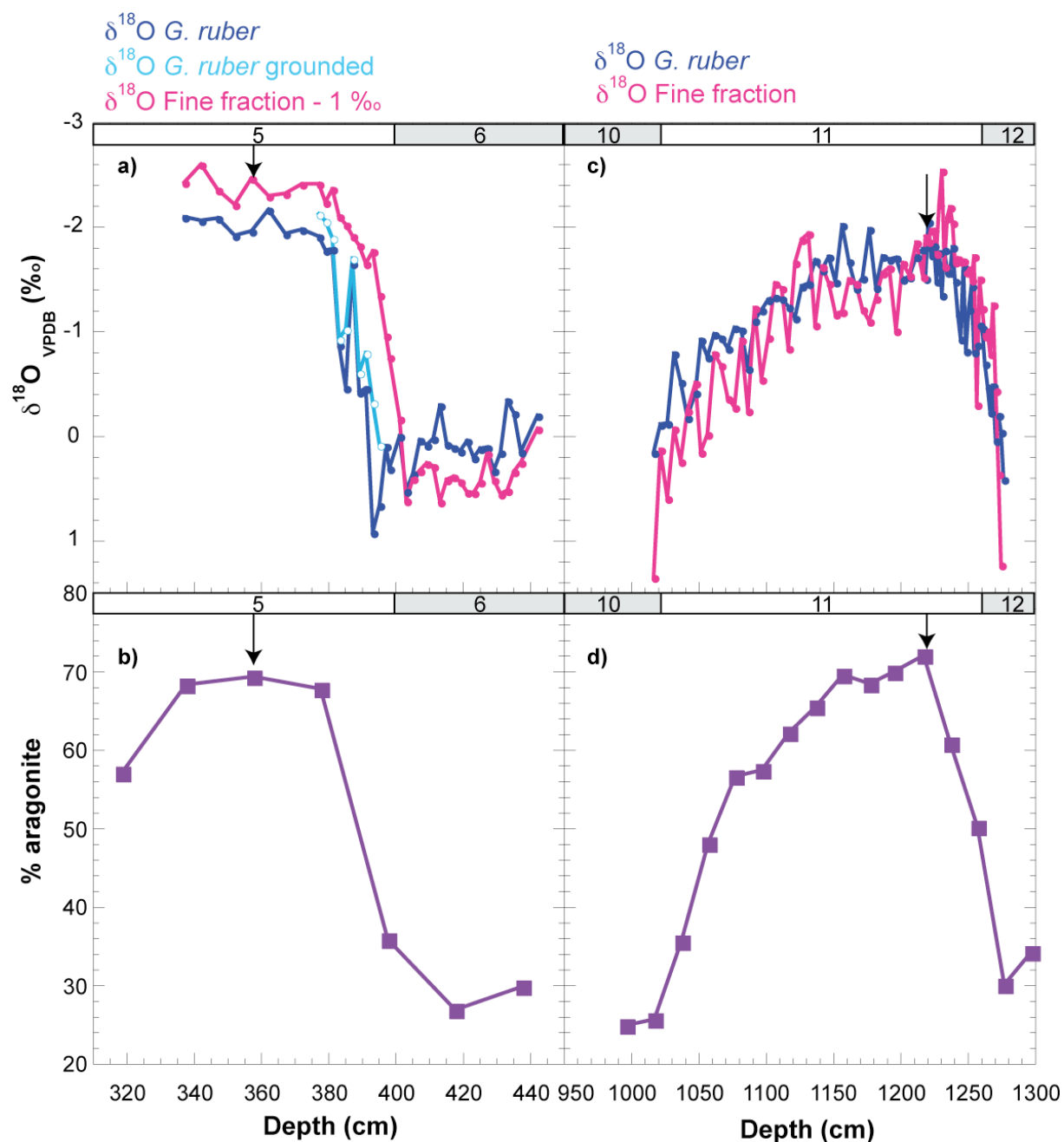


Figure V.2. : Enregistrements de la Termination II (a et b) et du stade isotopique 11 (c et d) et choix des échantillons pour la datation U/Th. a) et c) : Composition isotopique en oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) de la fraction fine (courbes roses) et de *G. ruber* (courbes bleu foncé, mesures sur 5 individus, courbe bleu clair, analyses sur 10 individus broyés et mélangés) à haute résolution. b) et d) Teneur en aragonite de la fraction fine (courbes violettes) à basse résolution. Les flèches indiquent les échantillons choisis pour les datations U/Th. Les stades isotopiques sont également reportés.

Figure V.2.: Paleoclimatic records of the Termination II (a and b) and of the marine isotopic stage 11 (c and d) and selected samples for U/Th dating. a) and c): High resolution records of stable oxygen isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$) of the fine fraction (pink curves) and of *G. ruber* (dark blue curves, measurements on 5 individuals, light blue curve, analysis on 10 individuals grounded and mixed). b) and d) Low resolution records of the aragonite content of the fine fraction (purple curves). Arrows indicate the samples selected for U/Th dating. Isotopic stages are also reported.

Le choix des échantillons propices à la méthode de datation par U/Th a été déterminé par la composition minéralogique de ces échantillons (Figure V.2.b et d). En effet, le minéral le plus adapté à cette méthode de datation étant l'aragonite, les échantillons où la proportion d'aragonite est maximale ont été sélectionnés (Figure V.2.b et d). Les pourcentages maximums d'aragonite sont de 69% à 358 cm et 72% à 1218 cm respectivement pour les stades 5 et 11. Face à ces fortes teneurs en aragonite, la datation directe de la fraction fine totale de ces deux échantillons a été testée (environ 1g nécessaire) suivant les protocoles de préparation et de mesure décrits dans le paragraphe III.6.2. Les résultats des mesures des teneurs en ^{238}U et ^{232}Th , ainsi que les rapports d'activité ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) et ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) des échantillons des stades 5 et 11 sont présentés dans la Table V.1. Les mesures régulières du standard NBS960 faites par Pierre Deschamps et Nicolas Durand permettent de contrôler la précision des analyses et donnent des valeurs de $0,96358 \pm 0,0008$ (2σ , soit une reproductibilité de 0,09%). Les valeurs des blancs de chimie donnent des concentrations de 11,3 pg en U et de 13 pg en Th pour cette série.

Table V.1. : Concentrations, rapports d'activité, âges et rapport initial ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) déterminés à partir d'environ 1g d'échantillon du stade 5 (MIS 5, 358 cm de profondeur) et du stade 11 (1218 cm de profondeur). Les erreurs sont données à 2σ .

Table V.1.: Concentrations, activity ratios, ages and initial ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) measured on stage 5 (MIS 5, 358 cm of core depth) and stage 11 (MIS 11, 1218 cm of core depth) samples (sample size of about 1g). Errors are given at 2σ .

MIS	Concentrations				Rapports d'activité					
	^{238}U p.p.m.		^{232}Th p.p.b.		$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$		$(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$		$(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$	
5	3,656	+/- 0,007 0,2%	495,4	+/- 1,87 0,4%	1,1027	+/- 0,003 0,29%	18,90	+/- 0,058 0,31%	0,8377	+/- 0,004 0,47%
11	4,026	+/- 0,015 0,4%	306,0	+/- 1,19 0,4%	1,0390	+/- 0,011 1,08%	41,62	+/- 0,120 0,29%	1,0387	+/- 0,005 0,51%

MIS	Age (ka)		$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ initial
5	149,3	+/- 1,47 0,98%	1,1568
11	459,4	+/- 106 23%	1,1434

Les concentrations en ^{238}U (3,565 ($\pm 0,007$, 2σ) et 4,026 p.p.m. ($\pm 0,015$, 2σ) respectivement pour les stades 5 et 11) sont cohérentes avec des analyses sur sédiments marins contenant une forte proportion d'aragonite (Slowey et Henderson, 1996; Henderson *et al.*, 2000 et 2001). Les concentrations en ^{232}Th sont élevées (495 ($\pm 1,87$, 2σ) et 306 ($\pm 1,19$, 2σ) p.p.b. respectivement pour les stades 5 et 11) et montrent une contamination des échantillons en Th détritique et entraîné par scavenging (paragraphe III.6.2.1.). Les résultats obtenus sur les échantillons des stades 5 et 11 montrent que la datation directe par méthode U/Th n'est pas adaptée pour la fraction fine de la carotte MD03-2628. Par contre, le calcul de la valeur du rapport initial ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) à partir des âges obtenus est de 1,1568 et de 1,1434 respectivement pour les stades 5 (149,3 kans, $\pm 1,47$ kans) et 11 (459,4 kans, ± 106 kans). Ces valeurs sont proches de la valeur initiale de l'eau de mer, ce qui témoigne de la faisabilité des datations U/Th sur ces sédiments, avec des préparations appropriées.

V.2.3. Analyses des sous-fractions de la carotte MD03-2628

Afin d'identifier la sous-fraction où est concentrée l'aragonite dans la fraction fine du sédiment, des analyses granulométriques des stades interglaciaires 1, 5 et 7 (enrichis en aragonite) et glaciaires 2, 6 et 8 (appauvris en aragonite) ont permis d'identifier la répartition granulométrique au sein de la fraction fine (Figure V.3.). Ces résultats montrent que les abondances des différentes fractions granulométriques varient en fonction des stades glaciaires et interglaciaires, avec une séparation entre les fractions $<25\ \mu\text{m}$ et $25-63\ \mu\text{m}$. Pour optimiser la concentration en aragonite fine, la fraction $<63\ \mu\text{m}$ des échantillons des stades 5 (358 cm) et 11 (1218 cm) a été tamisée dans les tailles $<25\ \mu\text{m}$ et $25-63\ \mu\text{m}$.

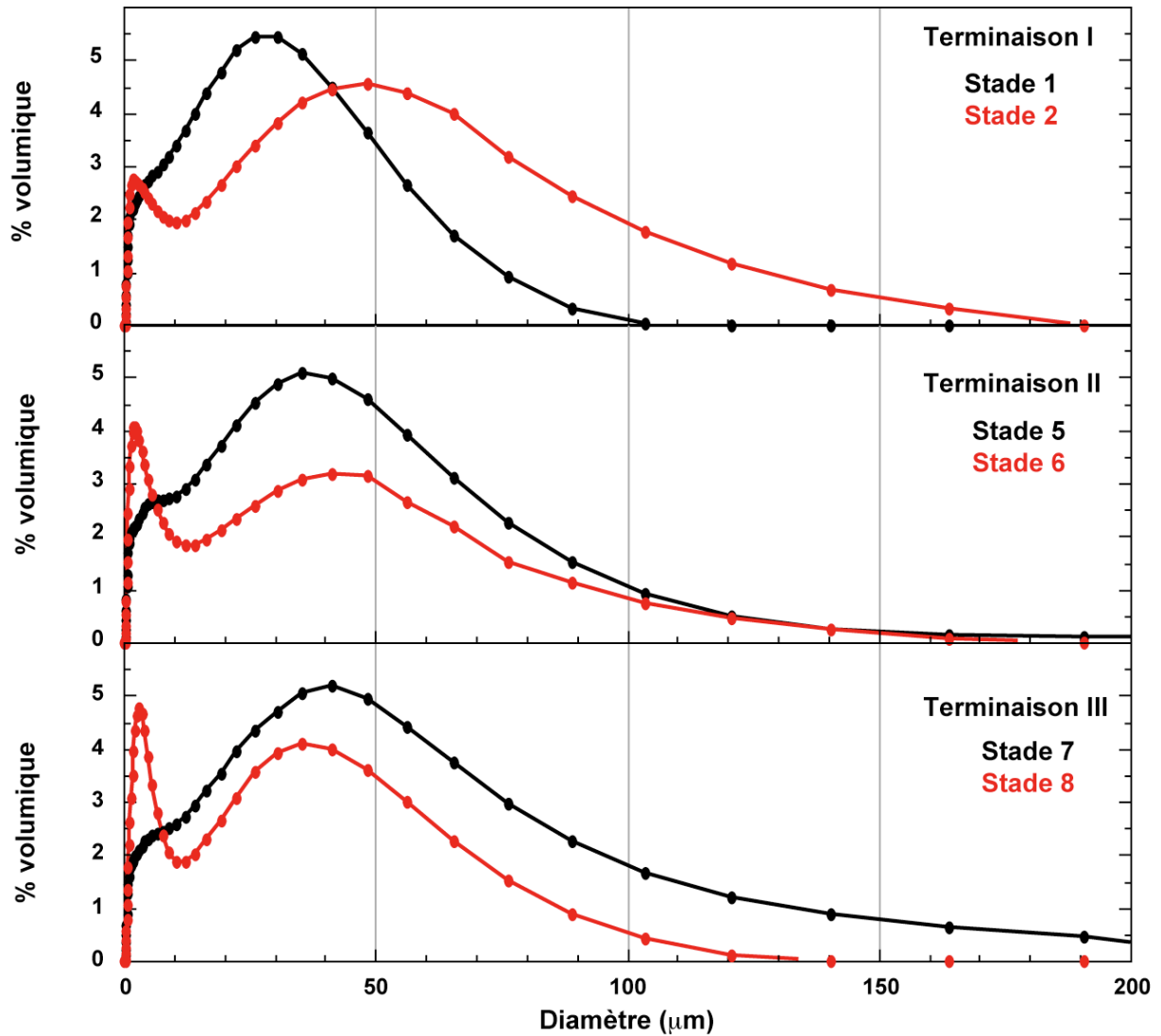


Figure V.3. : Analyses granulométriques de la fraction fine des sédiments de la carotte MD03-2628 pendant les stades interglaciaires 1, 5 et 7 (courbes noires) et glaciaires 2, 6 et 8 (courbes rouges).

Figure V.3.: Granulometric analysis of core MD03-2628 fine fraction samples from interglacial stages 1, 5 and 7 (black curves) and glacial stages 2, 6 and 8 (red curves).

L'analyse par DRX des sous-fractions des échantillons des stades 5 et 11 montrent que la fraction la plus riche en aragonite est comprise entre 25 et 63 µm par rapport aux fractions <25 µm et >63 µm qui sont respectivement enrichies en minéraux argileux et en calcite grossière, ce qui tend à montrer que le tamisage permet de concentrer l'aragonite fine dans une sous-fraction (Figure V.4.).

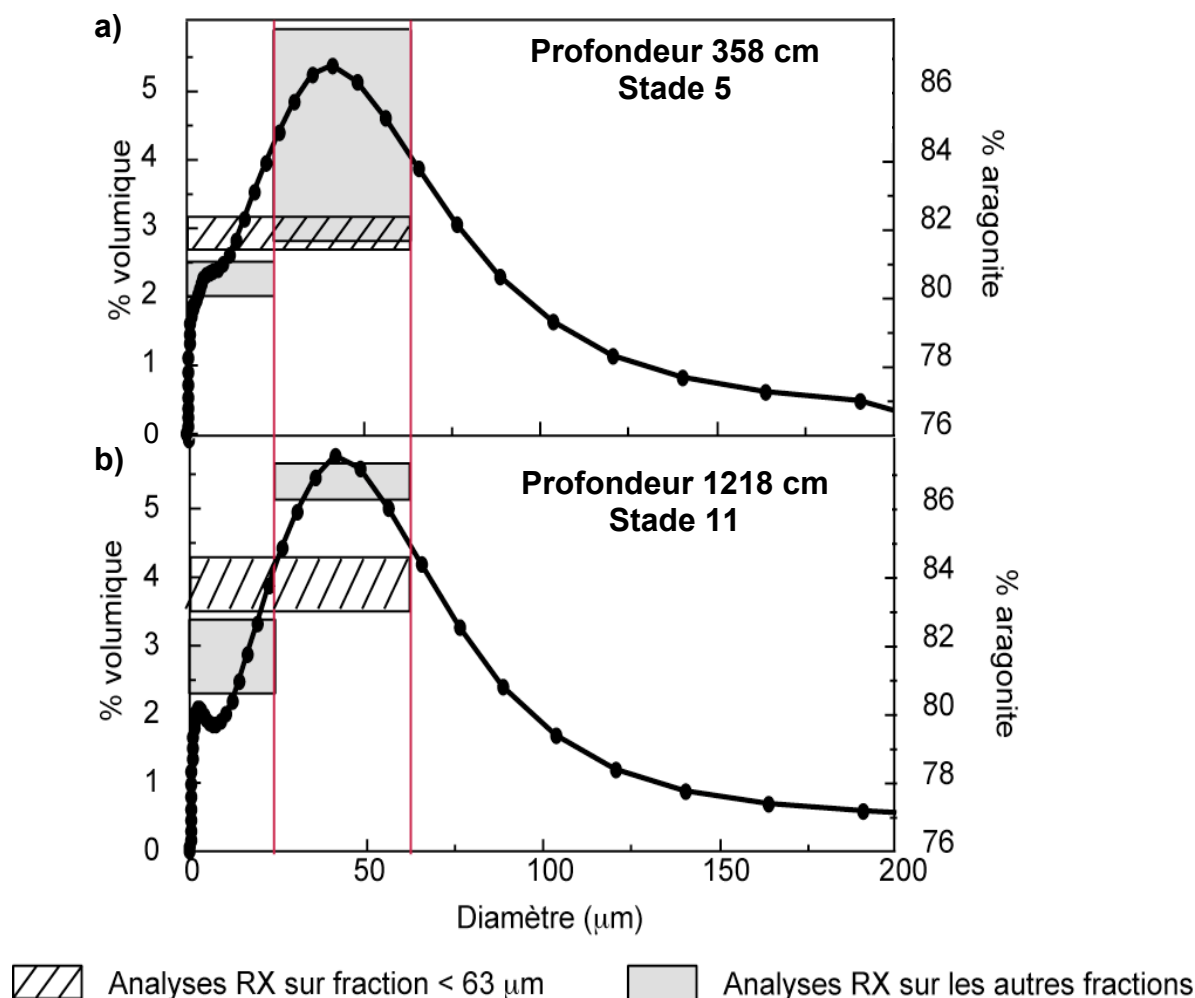


Figure V.4. : Analyses granulométriques (courbes et points noirs) des échantillons du stade 5 (a) et 11 (b) et teneur en aragonite des différentes sous-fractions (<63 µm, zone hachurée, <25 µm et 25-63 µm, zones grisées).

Figure V.4.: Granulometric analysis (black curve and dots) of stages 5 (a) and 11 (b) samples and aragonite proportion of the sub-samples (<63 µm, hatched area, <25 µm and 25-63 µm, gray areas).

Les analyses U/Th ont porté sur l'échantillon du stade 5 (358 cm de profondeur dans la carotte) dans les fractions <25 µm et 25-63 µm. Afin d'étudier la répartition du Th dans les différentes fractions du sédiment, les fractions 63-150 µm et >150 µm ont également été analysées (Table V.2.). Pour éliminer la source détritique, les échantillons ont été nettoyés par plusieurs bains aux ultra-sons des fractions <25 µm et 25-63 µm dans de l'eau ultra-pure et du méthanol (Table V.2.). L'ensemble des sous-fractions a ensuite été traité selon le protocole du paragraphe III.6.1. et les résultats sont présentés dans la Table V.3. et la Figure V.5. Les

valeurs des blancs de chimie donnent des concentrations de 31,1 pg en U et de 34,3 pg en Th pour cette série.

Table V.2. : Sous-fractions de l'échantillon du stade 5 (358 cm de profondeur dans la carotte) et poids analysés.

Table V.2.: Sub-fractions of MIS 5 sample (358 cm of core depth) and analysed weights.

Échantillon							Blanc
I	II	III	IV	V	VI	VII	
Fractions (µm)							
<25		25-63		63-150	>150		
Poids (g)	3,418		3,8899				
	Résidu	Surnageant	Résidu	Surnageant			
Poids (g)	0,8586	0,2683	0,9722	0,0457	0,5243	0,5254	
% récupéré	25,1%	7,85%	25%	1,17%			

Les teneurs en ²³⁸U (Figure V.6.) varient entre 1,284 p.p.m. ($\pm 0,002$, 2σ) et 4,607 p.p.m. ($\pm 0,012$, 2σ), avec une tendance à de plus fortes concentrations dans les fractions < 25 µm (échantillons 1 et 2) et 25-63 µm (échantillons 3 et 4) par rapport aux autres fractions (63-150 µm, échantillon 5 ; > 150 µm, échantillon 6). En revanche, les nettoyages aux ultra-sons dans l'eau ultra-pure et le méthanol ne semblent pas avoir été efficaces pour concentrer l'aragonite dans les résidus par rapport aux mesures faites sur l'ensemble de la fraction < 63 µm (teneur en ²³⁸U de 3,656 p.p.m., $\pm 0,007$, 2σ).

Les concentrations en ²³²Th (Figure V.5.) sont comprises entre 275,1 p.p.b. ($\pm 0,72$, 2σ) et 1152,6 p.p.b. ($\pm 3,79$, 2σ). Les analyses de l'échantillon 2 (surnageant de la fraction < 25 µm) n'ont pas été exploitables, aussi elles ne sont pas reportées dans la Figure V.5.b et la Table V.3. La concentration maximale est atteinte pour l'échantillon 4 (surnageant de la fraction 25-63 µm), ce qui montrerait que les nettoyages ont été efficaces pour concentrer la fraction détritique. Les teneurs les plus faibles sont mesurées dans les échantillons correspondant aux fractions 63-150 µm (échantillon 5) et > 150 µm (échantillon 6).

Table V.3. : Concentrations et rapports d'activités mesurés sur les sous-fractions de l'échantillon du stade 5 (358 cm de profondeur) Voir libellés dans la Table V.2.

Table V.3.: Concentrations and activity ratios measured on the sub-fractions of MIS 5 (358 cm of core depth) sample. See labels in Table V.2.

Éch.	Concentrations						Rapports d'activité								
	^{238}U p.p.m.		^{232}Th p.p.b.		$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$		$(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$		$(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$						
I	3,946	+/-0,005	0,13%	684,9	+/-7,17	1,05%	1,1014	+/-0,001	0,08%	15,10	+/-0,241	1,60%	0,8589	+/-0,015	1,79%
II	4,589	+/-0,006	0,14%				1,0890	+/-0,001	0,10%						
III	3,652	+/-0,005	0,13%	509,7	+/-7,66	1,50%	1,1049	+/-0,001	0,06%	19,09	+/-0,5	2,62%	0,8638	+/-0,025	2,87%
IV	4,607	+/-0,012	0,27%	1152,6	+/-3,79	0,33%	1,0767	+/-0,007	0,64%	12,30	+/-0,142	1,15%	1,0069	+/-0,012	1,20%
V	1,945	+/-0,003	0,15%	202,0	+/-0,56	0,28%	1,1192	+/-0,004	0,36%	23,68	+/-0,166	0,70%	0,8034	+/-0,006	0,75%
VI	1,284	+/-0,002	0,14%	275,1	+/-0,72	0,26%	1,1163	+/-0,003	0,24%	12,45	+/-0,11	0,88%	0,8704	+/-0,008	0,89%

Les tests de nettoyage aux ultra-sons de l'échantillon du stade 5 montrent que cette méthode n'élimine pas complètement la fraction détritique. Aussi, la purification par les liqueurs denses semblent être la phase du protocole établi par Henderson *et al.* (2001) qui permet d'obtenir les minéraux carbonatés, séparés entre eux mais également du reste des minéraux présents dans la fraction fine.

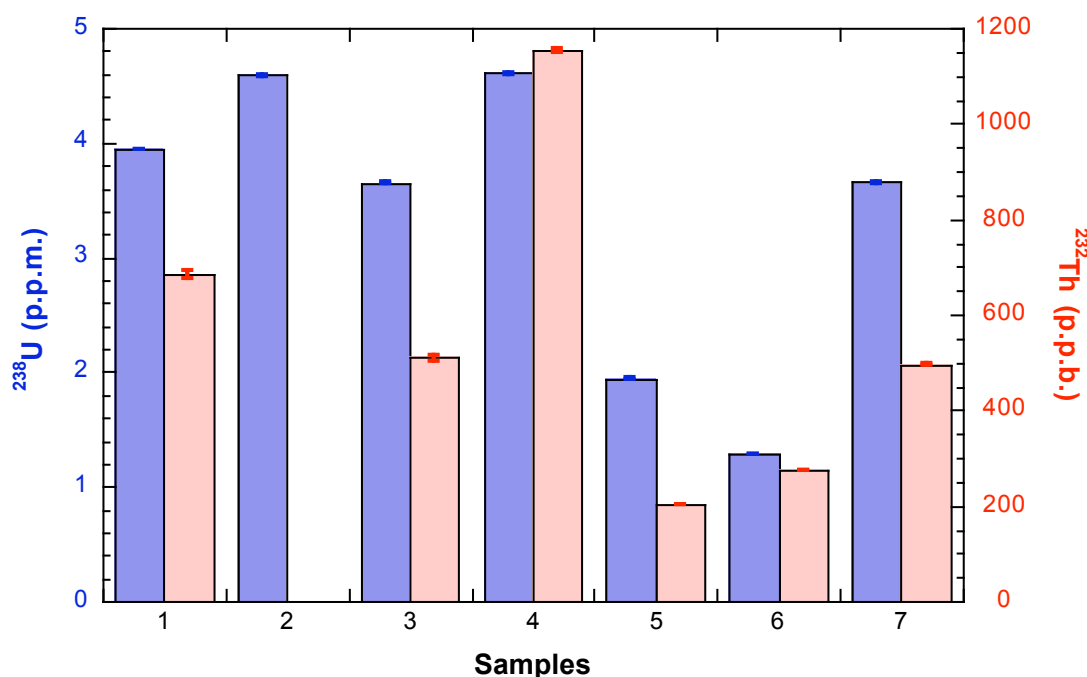


Figure V.5. : Concentrations en ^{238}U (barres bleues) et ^{232}Th (barres rouges) des sous-fractions de l'échantillon du stade 5 (voir Table V.3. pour les données). 1 : résidu de la fraction $<25\mu\text{m}$; 2 : surnageant de la fraction $<25\mu\text{m}$; 3 : résidu de la fraction $25-63\mu\text{m}$; 4 : surnageant de la fraction $25-63\mu\text{m}$; 5 : fraction $63-150\mu\text{m}$; 6 : fraction $>150\mu\text{m}$; 7 : fraction $<63\mu\text{m}$ totale. Les erreurs sont données à 2σ .

Figure V.5: ^{238}U and ^{232}Th concentrations (blue and red columns, respectively) of the sub-samples of stage 5 sample (see Table V.3. for the data). 1: residual of $<25\mu\text{m}$ fraction; 2: floating of $<25\mu\text{m}$ fraction; 3: residual of $25-63\mu\text{m}$ fraction; 4: floating of $25-63\mu\text{m}$ fraction; 5: $63-150\mu\text{m}$ fraction; 6: $>150\mu\text{m}$ fraction; 7: bulk $<63\mu\text{m}$ fraction. Error are given at 2σ .

V.2.4. Conclusions et perspectives

Les différents tests menés sur la fraction fine du sédiment de la carotte MD03-2628 ont montré que i) la datation directe par méthode U/Th était inapplicable, du fait de la contamination importante par les minéraux détritiques et par le Th entraîné, même en période de haut-niveau marin et ii) le traitement physique pour éliminer la fraction détritique par des bains successifs aux ultra-sons n'était pas assez efficace. La purification par le traitement aux liqueurs denses apparaît donc être la seule méthode capable de séparer les différents minéraux en présence. Les perspectives de ces tests méthodologiques sont de traiter les sous-fractions par la méthode des liqueurs denses, avec comme objectifs principaux la datation de la Terminaison II, dont l'âge reste controversé, et du stade marin 11, dont la chronologie absolue est à ce jour indéterminée. Les sédiments de la carotte MD03-2628 sont particulièrement adaptés pour ces futures analyses, parce qu'ils présentent un enregistrement continu de ces périodes clés, et que les sédiments ont été précisément caractérisés au point de vue minéralogique et géochimique (paragraphe IV.).

VI. CHAPITRE 3 : RECONSTITUTIONS
PALÉOENVIRONNEMENTALES AU COURS DU
DERNIER MILLION D'ANNÉES

VI. CHAPITRE 3 : RECONSTITUTIONS PALÉOENVIRONNEMENTALES AU COURS DU DERNIER MILLION D'ANNÉES

La Mer des Caraïbes est une zone clé du système climatique en tant que source des eaux chaudes et salées qui par refroidissement aux hautes latitudes produisent les NADW (voir paragraphe I.I.2. et Figure I.4.). D'après les modèles de circulation océanique, la formation des NADW est plus sensible aux changements de la salinité que de la température des eaux de surface (Rahmstorf *et al.*, 2005 et 2006). Ainsi, de nombreuses reconstitutions paléoclimatiques en Mer des Caraïbes ont permis de tester l'influence des changements du bilan de sel sur la circulation océanique dans l'Atlantique à différentes échelles de temps. Au cours du Pliocène, les changements des conditions de surface en Mer des Caraïbes dus à la fermeture progressive de l'isthme de Panama ont provoqué la réorganisation globale de la circulation profonde dans l'Atlantique entre 2 et 5 millions d'années (Haug et Tiedemann, 1998). À l'échelle des cycles glaciaires et interglaciaires, des maxima de salinité en Mer des Caraïbes pendant les stades glaciaires ont montré un lien étroit avec la diminution de la circulation des NADW dans l'Atlantique (Figure VI.1., Schmidt *et al.*, 2004).

Dans les conditions actuelles, la salinité des eaux de surface de la Mer des Caraïbes est influencée par la position saisonnière de l'ITCZ (paragraphe II.2.2.). Je me suis donc intéressée aux relations pouvant exister entre les variations de salinité au niveau du site de la carotte MD03-2628 et la position de l'ITCZ au cours du temps. Le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer reconstitué au cours des derniers 940 000 ans est utilisé comme un traceur de la salinité des eaux de surface. Cette approche permet de préciser les modalités de la réorganisation des circulations océaniques et atmosphériques consécutives à la MPT. Les résultats que j'ai obtenus font l'objet de l'article à soumettre à la revue *Climate of the Past* « Salinity budget of

the northern Caribbean Sea over the Mid-Pleistocene Transition» présenté dans le premier paragraphe de ce chapitre (paragraphe VI.1.).

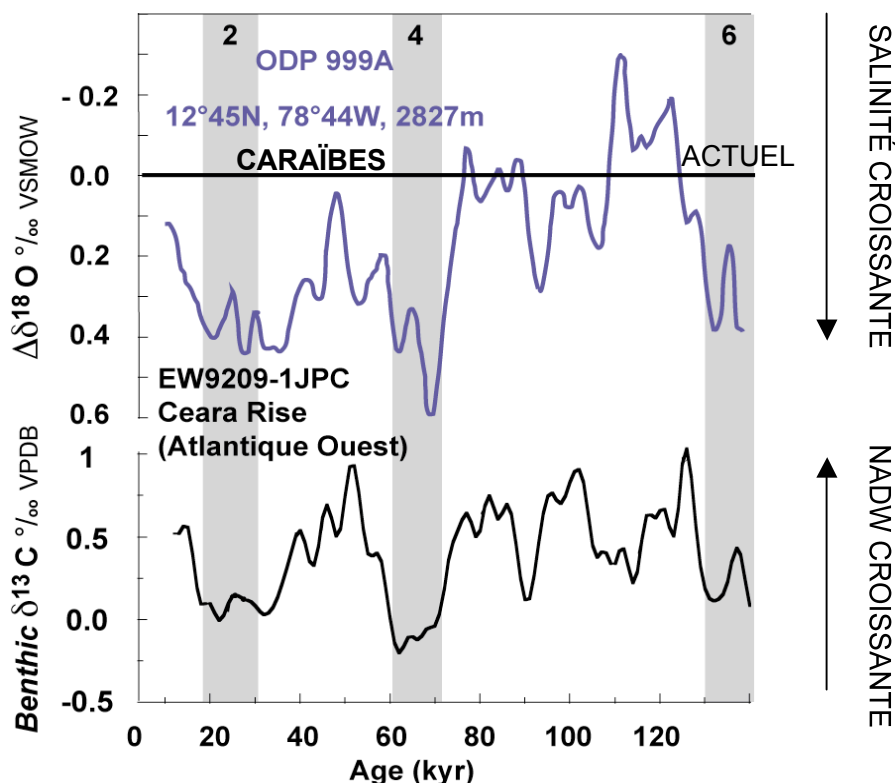


Figure VI.1. : Reconstitution des salinités de surface en Mer des Caraïbes au cours des derniers 120 000 ans (carotte ODP999A, 12°45'N, 78°44'W, 2827 m, Schmidt *et al.*, 2004). a) Écarts de $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer dans le passé (d'après le $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères corrigé de l'effet de température et du volume des glaces) avec la valeur actuelle du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer ($\Delta\delta^{18}\text{O}$) comme traceur des variations de salinité par rapport aux conditions modernes (courbe violette). b) $\delta^{13}\text{C}$ mesuré sur foraminifères benthiques comme traceur de la circulation des NADW dans les eaux profondes de l'Atlantique Ouest équatorial (courbe noire, Curry et Oppo, 1997).

Figure VI.1.: Sea-surface salinity reconstruction in the Caribbean Sea through the last 120 000 years (core ODP999A, 12°45'N, 78°44'W, 2827 m, Schmidt *et al.*, 2004). a) Departure of ice-volume and temperature corrected foraminiferal $\delta^{18}\text{O}$ of sea-water related to the modern sea-water $\delta^{18}\text{O}$ ($\Delta\delta^{18}\text{O}$) as a proxy for changes in local sea surface salinity related to the modern conditions (purple curve). b) Benthic foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ as a proxy for NADW circulation in the deep circulation in the Western equatorial Atlantic (black curve, Curry and Oppo, 1997).

Les eaux de subsurface (« Subsurface underwater, SUW ») de la Mer des Caraïbes, caractérisées par leur salinité élevée (paragraphe II.2.2.), représentent également une source potentielle de sel importante dans l'Atlantique, mais peu de travaux ont reconstitué les changements de circulation de cette masse d'eau au cours du temps (Kameo *et al.*, 2004 ; Martinez *et al.*, 2007). Cette masse d'eau est située au-dessus des « Antarctic Intermediate

Water » (AAIW), qui sont présentes en Mer des Caraïbes à des profondeurs intermédiaires (300 à 1000 m, paragraphe II.2.2.). Le rôle des AAIW dans les transferts de chaleur (Spero *et al.*, 2003 ; Pahnke et Zahn, 2005) et de sel (Rickaby et Elderfield, 2005) à l'échelle des cycles glaciaires et interglaciaires doit être précisé. Les changements de la stratification de la colonne d'eau entre SUW et AAIW dans le passé au niveau du site de la carotte MD03-2628 ont été reconstitués à partir de la composition isotopique en Oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) de trois espèces de foraminifères planctoniques. Ces résultats permettent de mieux comprendre les modalités de circulation de ces masses d'eau au niveau de la zone d'étude et à l'échelle globale car la Mer des Caraïbes reflète les changements de la circulation océanique intermédiaire en Atlantique, le seuil séparant les deux bassins étant à 1800 m. Dans l'Atlantique, pendant les stades glaciaires, la THC est dans un mode de circulation différent de l'actuel (paragraphe I.1.2.) et les NADW sont remplacées par une masse d'eau intermédiaire appelée « Glacial North Atlantic Intermediate Water, GNAIW » circulant à plus faible profondeur d'eau et d'extension latitudinale plus faible (voir par exemple de Vernal et Hillaire-Marcel, 2000 ; Mix *et al.*, 2001 ; Duplessy, 2004 ; Lynch-Stieglitz *et al.*, 2007). La circulation profonde est assurée par la masse d'eau antarctique AABW. La diminution de la contribution des AAIW à la circulation intermédiaire dans la Mer des Caraïbes pendant les stades glaciaires a été mise en évidence par des études sédimentologiques (Haddad et Droxler, 1996 ; Zeigler *et al.*, 2003) et géochimiques (deMenocal *et al.*, 1992 ; Oppo *et al.*, 1995). Les travaux menés sur la carotte MD03-2628 permettent de caractériser la limite supérieure des AAIW à profondeur intermédiaire (300 m de profondeur d'eau), grâce à l'étude de leur interface avec les SUW.

Les changements de la composition isotopique en Carbone ($\delta^{13}\text{C}$) des trois espèces de foraminifères planctoniques de la carotte MD03-2628 au cours des derniers 940 000 ans sont interprétés dans un contexte plus global de caractérisation de la chimie des océans (paragraphe VI.3.). Les reconstitutions des variations du cycle du carbone dans l'océan sont

fondamentales pour comprendre les interactions entre les différents réservoirs de carbone. Au cours du dernier million d'années, des changements profonds du cycle du carbone associés à la Mid-Pleistocene Transition (MPT, environ 1 million d'années) et au Mid-Bruhnes Climatic Event (MBCE, environ 450 000 ans, Jansen *et al.*, 1986) ont été mis en évidence dans les enregistrements paléocéanographiques. Des cycles de dissolution-préservation du CaCO₃ (Bassinot *et al.*, 1994b et 1997 ; Schmieder *et al.*, 2000 ; Gröger *et al.*, 2003 ; Droxler *et al.*, 2003), des fluctuations de la production carbonatée à la surface de l'océan (Barker *et al.*, 2006 ; Rickaby *et al.*, 2007) et des réorganisations de la circulation profonde (Raymo *et al.*, 1997 et 2004 ; Wang *et al.*, 2003 ; Mohtadi *et al.*, 2006) ont été montrés. Plus particulièrement, les variations du $\delta^{13}\text{C}$ du carbone inorganique dissous de l'océan enregistrées par les tests des foraminifères permettent de caractériser les changements globaux du cycle du carbone à l'échelle des cycles glaciaires et interglaciaires (Mulitza *et al.*, 1998 et 1999 ; Spero *et al.*, 2003) et des derniers millions d'années (Kump, 1991 ; Vincent et Berger, 1985 ; Norris et Röhl, 1999). Des travaux à basse latitude (Wang *et al.*, 2003) ont montré des diminutions abruptes du $\delta^{13}\text{C}$ des foraminifères précédant la MPT et le MBCE. D'après des études de modélisation (Hoogakker *et al.*, 2006), ces variations de $\delta^{13}\text{C}$ seraient liées aux changements des taux de production et d'exportation ou de préservation du carbone organique et du carbone inorganique. La plupart des travaux couvrant la MPT se sont basés sur le $\delta^{13}\text{C}$ des foraminifères benthiques (Raymo *et al.*, 1997 et 2004 ; Hoogakker *et al.*, 2006), car le signal qu'ils enregistrent intègre les caractéristiques globales de l'océan profond. Les résultats obtenus sur la carotte MD03-2628 permettent d'aborder les variations de la productivité locale grâce au $\delta^{13}\text{C}$ des foraminifères planctoniques. De plus, les teneurs en carbone organique et en CaCO₃ sont disponibles sur la carotte MD03-2628, ce qui permet de discuter des processus de productivité et de préservation.

Salinity budget of the northern Caribbean Sea over the mid-Pleistocene transition

To be submitted to Climate of the Past

S.SEPULCRE, L.VIDAL, K.TACHIKAWA, F. ROSTEK AND E.BARD

CEREGE, UNIVERSITÉ AIX-MARSEILLE, CNRS, CDF, IRD

Europôle de l'Arbois, BP80, 13545 Aix-en-Provence, France (sepulcre@cerege.fr)

Abstract

The Atlantic Meridional Conveyor (AMC) transports warm and salty waters from the tropical to the North Atlantic. As a consequence the tropical hydrology plays a critical role in stability/instability of the AMC. Using core MD03-2628 from the Northern Caribbean Sea, we aim at evaluating relationship between surface water hydrology and the AMC over the last 940 kyr by combining alkenone thermometer with $\delta^{18}\text{O}$ of planktonic foraminifera *Globigerinoides ruber* (white). Under modern condition, the surface salinity at the studied site is modulated by freshwater inputs in relation with the position of intertropical convergence zone (ITCZ). The calculated surface water $\delta^{18}\text{O}$ reveals that the salinity in the Caribbean Sea was generally higher between 940 kyr and 650 kyr than for the last 450 kyr. Superimposed on this long term trend, a marked glacial/interglacial pattern is documented with higher salinity during glacials. The observed glacial/interglacial salinity changes suggest that the interaction between the AMC and the ITCZ position has been maintained over the last 940 kyr. In addition, we propose that the salinity shift between 650 and 450 kyr could be linked to a northward migration of the ITCZ that accompanied global reorganization of atmospheric circulation following the Mid-Pleistocene Transition. The northern shift of the ITCZ may have enhanced the cross-equatorial heat and salt transport amplifying the establishment of the 100 kyr-cycles in climate records.

1. Introduction

The tropical Atlantic is one of the key areas to investigate the stability of the meridional conveyor that transports warm and salty waters from the tropical Atlantic into the North Atlantic. Deep-sea sediment records indicate that the production of North Atlantic Deep Waters (NADW) started at about 10 Ma and the intensity of the production has increased in parallel to the northern hemisphere cooling (e.g. initiation of the northern hemisphere glaciation) (Wefer *et al.*, 1996). However, the NADW formation is sensitive to temperature and/or salinity changes in the Atlantic basin and can cease if the changes attain threshold values. The NADW strength is determined by a combination of local and regional processes and some of them are linked to the tropical climate dynamic: 1- the seasonal inter tropical convergence zone (ITCZ) migration that affects local salt budget in the tropical Atlantic as well as the amount of freshwater exported toward the Pacific; 2- duration and amplitude of northward shift of the ITCZ that enhances the cross-equatorial transport of salt and heat into the North Atlantic. This effect is clearly observed for meridional heat transports in the oceans, showing an asymmetrical behavior for the Atlantic basin (Trenberth and Caron, 2001); 3- a remote control of the salt amount exported from the Indian ocean to the tropical Atlantic via the South Atlantic through the “Agulhas leakage” under modern and past conditions (Gordon, 1996; Peeters *et al.*, 2004). Estimation of the salt budget in the tropical Atlantic has already been attempted at various time scales, showing indeed that the tropical hydrologic cycle had a direct role in regulating climate and the Atlantic conveyor on long time scales (Haug and Tiedemann, 1998; Haug *et al.*, 2001), during glacial/interglacial climate transitions (Dürkoop *et al.*, 1997) and on rapid climate changes (Schmidt *et al.*, 2004). However, for the last million years, there exists few explanations about the emergence of low-frequency, quasi-periodic climatic cycles of asymmetrical shape associated with the Mid-Pleistocene Transition (MPT). The MPT corresponds to the period that leads to the

dominance of the large 100 kyr glaciations and varies between 1.5 Ma to 650 kyr depending on the paleoceanographic records (Rutherford and D'Hondt, 2000; Clark *et al.*, 2006; de Garidel-Thoron, 2007). In addition to internal feedback mechanisms, it was suggested that the tropical climate is sensitive to this climate transition (Liu *et al.*, 2008) although the evolution of the tropical hydrological balance still needs to be constrained. In fact, the position of the ITCZ and the associated heat, moisture and salt transports from low to high latitudes may also contribute to this large scale climate changes. This is theoretically demonstrated by modeling results showing either the influence of tropical temperature, hydrological and/or seasonality of low latitudes on high latitudes climate (Rind *et al.*, 1998 and 2000; Rutherford and D'Hondt, 2000; Rodgers *et al.*, 2003, 2004).

In this paper, we focus on the reconstruction of hydrological conditions in the northern Caribbean Sea during the last 940 kyr. We present a record of $\delta^{18}\text{O}$ of seawater estimated by combination of oxygen isotopes measured on the surface-dwelling planktonic foraminifer *Globigerinoides ruber* (white) with sea-surface temperatures (SST) obtained from alkenones unsaturation index ($U^{K'_{37}}$) analysis. The two major trends observed are (i) a marked glacial/interglacial pattern over the whole record and (ii) a shift toward decreased surface water salinity since 450 kyr, mainly expressed during interglacials compared to the previous time interval (650 –940 kyr). From these results it is then possible to gain more insight into the role of the low latitudes hydrologic changes over the MPT.

2. Modern climatic and hydrological settings

Core MD03-2628 was retrieved in the Walton Basin (17°21.26'N, 77°42.45'W, 846 m water depth, Figure 1) during the IMAGES MD132 expedition, R.V. *Marion Dufresne* in 2003. The Walton Basin is in the northeastern part of the Nicaragua rise, which separates the Colombian Basin from the Cayman Basin (Figure 1a). It consists of a deep seaway between

the Jamaican shelf and the Pedro Bank, with water depths ranging between 200 m and 2000 m (Figure 1b). Modern climatic and oceanographic data near core MD03-2628 location (Figure 1b) were extracted from the DASILVA dataset (precipitations and evaporation rates at 17.5°N and 77.5°W, da Silva *et al.*, 1994), the NOAA data center (atmospheric temperature at Montego Bay (18.47°N, 77.99°W), Jamaica) and the LEVITUS (1994) dataset (at 17.5°N and 77.5°W).

2.1. Climatology and general hydrological settings

The climate in the Caribbean Sea is typically tropical without a pronounced cooling season (Figure 2a). A maximum of easterly zonal wind at 925 hPa in the Caribbean region is called the Caribbean Low-Level Jet (CLLJ). The CLLJ is maximum in winter (Figure 1a), when the atmospheric temperature gradient between the Caribbean zone and the Tropical North Atlantic is large and the ITCZ is further South (Wang and Lee, 2007). The summer wet period extends from May to November and can be divided in two time intervals (Figure 2b, Taylor *et al.*, 2002). From May to July, precipitations reach 90 mm/month and from August to November, during the hurricane season, values increase up to 130 mm/month because of the ITCZ position (Figures 1a and 2b). The evaporation rates (Figure 2c) exhibit seasonal variations, with maximal values in winter and summer (183 and 144 mm/month in December and July, respectively) and minimal values in spring and fall (120 and 130 mm/month in May and September, respectively). These seasonal changes may be related to the CLLJ strength (see above).

Near core MD03-2628 location, hydrographic conditions show that SST-monthly variations are limited, within a range of 26.5 to 29°C, with trend of high and low values during summer and winter, respectively (Figure 2e). Monthly surface water salinity (SSS) ranges between 35.6 and 36.1 p.s.u. (Figure 2d) and are mainly controlled by the seasonal ITCZ migration (Figure 1a). SSS minimum values from September to December are linked

with the northern location of the ITCZ position during september and the “late” contribution of freshwater supply from the Orinoco basin (see below) whereas, SSS maximum values are reported in july. No clear relationship appears between evaporation rate and SSS at core MD03-2628 location (Figures 2c and 2d).

2.2 Salinity variability and surface-water circulation

The Caribbean Surface Water (0-50m) flows from southeast towards northwest within the Caribbean Current (Figure 1a) (Wüst, 1964; Tomczak and Godfrey, 2003). It results from the mixing of South Atlantic Water from the Guyana current and Equatorial water from the North Equatorial Current (Figure 1a) (Schmitz and Richardson, 1991).

Seasonal SSS variations are determined by the position of ITCZ through both direct inputs of freshwater by local precipitation and advection of low SSS water by surface currents. In March, the ITCZ reaches its southernmost location and provides freshwater to the Amazon Basin (Figure 3a). The freshwater supply to the studied area is limited and the SSS values are 35.9 p.s.u. (Figures 2d and 3e). In June, the ITCZ is located north above the Orinoco Basin (Figure 3b). At that time, the maximum discharge of the Amazon river is observed (Figure 3f, Morrisson and Nowlin, 1982; Müller-Karger *et al.*, 1988; Hernandez-Guerra and Joyce, 2000; Hellweger and Gordon, 2002; Chérubin and Richardson, 2007) although the low SSS waters that are transported northwards through the Guyana current does not attain the northern Caribbean Sea (Figures 2d and 3f). Consequently, SSS value at site location is high (36.1 p.s.u., Figure 2d). The migration of the ITCZ to its northernmost location in September results in high precipitation rates over the studied area (Figures 2b and 3c) and the SSS values decrease to 35.8 p.s.u. (Figures 2d and 3g). Freshwaters originating from the Orinoco river are flowing westward in the Caribbean Sea (Figure 3g, Chérubin and Richardson, 2007). In December, the ITCZ moves southward (Figure 3d) and the Orinoco

freshwaters are reaching the studied area decreasing the SSS until 35.7 p.s.u. (Chérubin and Richardson, 2007) (Figures 2d and 3h).

Finally, SSS seasonal variability is best explained by a northward position of the ITCZ and a “delayed” advection of low SSS surface waters during late summer (September to November), and a southward position of ITCZ does not influence low SSS waters during winter times.

2.3. Oceanic intermediate and deep-water circulations

Below the surface waters, the Subtropical Underwater (SUW) lies between 50 and 300 m. This water mass originates from the Sargasso Sea and is characterized by a salinity maximum of 36.7 p.s.u. (Morrison and Nowlin, 1982). The Antarctic Intermediate Water (AAIW) is found at intermediate water depths (300-1,000 m) and mixed with underlying NADW (Wüst, 1964; Fratantoni *et al.*, 1997; Tomczak and Godfrey, 2003). Deeper than 1,000 m, the Caribbean Sea is occupied by the NADW, with a salinity of about 35 p.s.u. (Wüst, 1964; Fratantoni *et al.*, 1997; Tomczak and Godfrey, 2003).

2.4. Globigerinoides ruber and coccolithophorids distribution in the water column

Even if the Caribbean Sea is an oligotrophic area, the primary productivity (PP) shows a seasonal variability. Maximum PP occurs between February and April when nutrients are carried to the northern Caribbean Sea either from: i) upwelling activity of the Southern part of the Caribbean Sea created by the CLLJ (Müller-Karger *et al.*, 1988; Hu *et al.*, 2004); ii) the river plumes carried by the Guyana current (Martinez *et al.*, 2007 and references therein).

The planktonic foraminifer species *G. ruber* inhabits in the upper part of the water column, between 0 and 20 m (Schmuker and Schiebel, 2002), with corresponding temperature and salinity average values of 27°C and 35.9 p.s.u., respectively (February to April period, Figure 2d and e).

Coccolithophorids that produce the C_{37} alkenones molecules occupy all the photic zone of the Caribbean Sea, corresponding roughly to the depth of the nutricline (Kameo *et al.*, 2004). In the Northern Caribbean Sea, the nutricline fits with the limit between the surface waters and the SUW, *i.e.* the first 50 m of the water column. The average values of temperature and salinity in the February to April period in the first 50 m are 26.8 °C ($\pm 0.12^\circ\text{C}$, 1σ) and 35.9 p.s.u. (± 0.02 p.s.u., 1σ), and could be considered as constant for the first 50 m of the water column.

3. Methods

Core MD03-2828 was sampled every 20 cm for $\delta^{18}\text{O}$ analysis and for U_{37}^{K} determination. The samples for $\delta^{18}\text{O}$ measurements were wet-sieved in the $<63 \mu\text{m}$, $63\text{-}150 \mu\text{m}$ and $>150 \mu\text{m}$ fractions and dried in an oven at 50°C. From the $>150 \mu\text{m}$ fraction, *G. ruber* (250-350 μm) was hand-picked. The samples for the alkenone analysis were freeze-dried and ground in a mortar. All the preparations and instrumental measurements were carried out at CEREGE.

$\delta^{18}\text{O}$ measurements were performed on 5 to 10 individuals of *G. ruber* with a Finnigan Delta Advantage mass spectrometer directly coupled to an automatic carbonate preparation device calibrated to the international scale (Vienna Pee Dee Belemnite VPDB). The analytical precision of the method is controlled with regular standard analyses of NBS19 and is better than 0.04‰ for the $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ (1σ ; $n=169$).

The analytical procedure and the extraction method for the C_{37} alkenones measurements are fully described in Sonzogni *et al.* (1997). The quality of the measurements carried at CEREGE has been confirmed by an international intercalibration study (Rosell-Melé *et al.*, 2001). The analytical accuracy is about 0.01 (1σ). SST have been calculated from the U_{37}^{K} index through the calibration of Sonzogni *et al.* (1997) for the 24-29°C temperature

range, with an uncertainty in the reconstruction of 0.7°C . This calibration is more suitable for high SST values rather than global calibrations such as the compilation of Conte *et al.* (2006).

4. Results

4.1. Stable isotopic record

Core MD03-2628 chronology was based on the *G. ruber* $\delta^{18}\text{O}$ record (Figure 4a) and paleomagnetic measurements and has been fully described elsewhere (Sepulcre *et al.*, in prep.). Briefly, the age model is obtained through the correlation of the $\delta^{18}\text{O}$ with a reference record (Lisiecki and Raymo, 2005) using the software « Analyseries » (Paillard *et al.*, 1996). The isotope correlation is supported by the occurrence of well-identified paleomagnetic events in core MD03-2628, such as Delta (around 685 kyr), Kamikatsura (around 900 kyr), Santa Rosa (around 940 kyr) and the Bruhnes-Matuyama reversal (around 780 kyr). Core MD03-2628 record covers the last 940 kyr, up to MIS 24 (Figure 4a). The average sedimentation rates for interglacial and glacial periods are 4 and 2 cm/kyr, respectively, with corresponding time-resolution of 5 kyr and 10 kyr.

$\delta^{18}\text{O}$ values of *G. ruber* vary between -2.1‰ (interglacial) and 0.3‰ (glacial) for the last 450 kyr (Figure 4a). The results are in good agreement with previous planktonic $\delta^{18}\text{O}$ records from the Caribbean Sea through the last 350 kyr (Wolff *et al.*, 1998; Schmidt *et al.*, 2004; 2006). The duration of the glacial-interglacial cycles and the amplitudes of $\delta^{18}\text{O}$ variations through the Terminations are reduced from 450 to 940 kyr, with nearly constant values of $0-0.4\text{‰}$ for glacials (except for MIS 16 with a value of 1.2‰) but highest values for interglacials (-1 to -1.4‰).

Core top value for $\delta^{18}\text{O}$ of *G. ruber* is -2‰ , very close to the expected value obtained (-2.26‰) when using the equation of Mulitza *et al.* (2003) and modern hydrological data ($\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}} = 1.01\text{‰}$, from the Global Seawater $\delta^{18}\text{O}$ Database (Schmidt *et al.*, 1999) and

mean annual SST = 27.8 °C at core location). This later equation gives a better result than the Bemis *et al.* (1998) equation. Our core top $\delta^{18}\text{O}$ value is close to the calculated value even when considering possible shifts existing between modern and fossil *G. ruber* from Holocene samples (Waelbroeck *et al.*, 2005). In the following we will use the equation of Mulitza *et al.* (2003) to calculate the $\delta^{18}\text{O}$ record of seawater.

4.2. Paleosea-surface temperatures

The SST record of core MD03-2628 exhibits well-defined glacial-interglacial cyclicity, with lowest values during glacials (Figure 4b). The core top SST shows a value of 27.7°C, in good agreement with the modern annual SST (Figures 2e) . SST values range from a minimum value of 24.8 °C (MIS 22) to a maximum value of 28.1°C (MIS 15). Interglacial and glacial stages have an average SST of 27.4°C ($\pm 0.5^\circ\text{C}$, 1σ) and 26°C ($\pm 0.6^\circ\text{C}$, 1σ), respectively. The average amplitude of glacial-interglacial change is about 1.8°C ($\pm 0.6^\circ\text{C}$, 1σ), with values ranging from 0.8°C to 2.8°C (Termination VI and X, respectively).

Since we present the first alkenones-based SST reconstruction available for the Caribbean Sea, our data are compared with previous SST records from the same area obtained from micropaleontological assemblages (Hüls and Zahn, 2000; Schmidt *et al.*, 2006; Martinez *et al.*, 2007) and geochemical proxies (Hastings *et al.*, 1998; Schmidt *et al.*, 2004 and 2006) (Figure 5, ODP core 999A, 12°45'N, 78°44'W, 2827 m of water depth). The SST difference through Termination I is well-documented, showing a glacial to interglacial change ranging from 1.5 to 4°C (Figure 5b and c). The value of 2°C determined in core MD03-2628 (Figure 5a) is in good agreement with the previous reconstitutions. For a longer time interval (the last 350 kyr), all SST records show the similar pattern associated with glacial/interglacial cycles (Figures 5), except for the MIS5e Mg/Ca-SSTs (showing values up to 29.5°C) and MIS3 micropaleontological-SSTs (shown values as low as 23°C). SST variability in core MD03-2628 is less pronounced than in the Mg/Ca-SST record, in particular during the interglacials

periods and Terminations II. On the other hand SSTs from core MD03-2628 show a larger amplitude during Termination IV than Mg/Ca-SSTs from core ODP 999 (Figure 5b). For this later record partial dissolution of foraminiferal tests may have affected the SST reconstruction from 350 kyr down core (Schmidt *et al.*, 2006). In general the lower variability in core MD03-2628 SST reconstructions could be related to the lower temporal resolution of the record. General agreement between the alkenone-SST record of core MD03-2628 and other SST records supports the application of alkenone-SST to estimation of paleohydrological variability in the northern Caribbean Sea.

4.3. Calculation of local surface $\delta^{18}\text{O}$ variability

By combining the $\delta^{18}\text{O}$ of *G. ruber* and the alkenone-SST records of core MD03-2628 in the equation proposed by Mulitza *et al.* (2003), we estimate the $\delta^{18}\text{O}$ seawater at core location (Figure 6a). The glacial-interglacial variability is well-expressed in the past $\delta^{18}\text{O}$ of seawater, with highest values during glacials (values ranging from 1.05 to 4.30‰). On longer timescale, the average $\delta^{18}\text{O}$ is about 2.15‰ ($\pm 0.6‰$, 1σ) from 0 to 450 kyr, and of 2.63‰ ($\pm 0.5‰$, 1σ) from 650 to 940 kyr. Taking into account the uncertainty of SST reconstruction ($\pm 0.7^\circ\text{C}$) leads to a 0.23‰ error on the calculation of the past $\delta^{18}\text{O}$ of seawater. To better demonstrate this longterm trend in the northern Caribbean Sea, we correct global ice volume change as follows.

For the last 430 kyr, the ice volume effect (IVE) reconstructed by Waelbroeck *et al.* (2002) was used (Figure 6b). For the period between 940 kyr and 430 kyr, the IVE is estimated using the global $\delta^{18}\text{O}$ benthic stack of Lisiecki and Raymo (2005). Since the $\delta^{18}\text{O}$ benthic stack may contain a temperature signal, we considered a deep water temperature contribution of about 1.8°C (equivalent to about 0.4‰ in the benthic $\delta^{18}\text{O}$) to be subtracted from benthic stack (Figure 6b). The considered temperature effect is reasonable when compared to the different studies focused on deep water temperature changes (Lear *et al.*,

2000; Skinner *et al.*, 2007). A general good agreement is observed between the IVE curve and the temperature-corrected global oceanic $\delta^{18}\text{O}$ for the last 430 kyr (Figure 6b). The temperature-corrected benthic stack was then used to calculate the $\delta^{18}\text{O}$ of seawater due to ice-sheet volume variations between 430 kyr and 940 kyr. The global $\delta^{18}\text{O}$ sea water was finally subtracted from the calculated local $\delta^{18}\text{O}$ sea water at core MD03-2628 location. For easier comparison, we present here the difference between the $\delta^{18}\text{O}$ of seawater in the past and the $\delta^{18}\text{O}$ of modern seawater (1.01‰), indicated as $\Delta\delta^{18}\text{O}$ (Figure 6c). To fully account for the variability induced by the IVE correction, we used the average $\delta^{18}\text{O}$ of seawater from both IVE reconstructions for the time interval 0-430 kyr (Figure 6b).

Since a conversion of the $\delta^{18}\text{O}$ of seawater into paleo-SSS values might be uncertain (lack of information on temporal evolution of the $\delta^{18}\text{O}$ of seawater / SSS relationship), we prefer to discuss the change in the $\Delta\delta^{18}\text{O}$ as a proxy for variations in SSS relative to modern conditions (Figure 7a). The $\Delta\delta^{18}\text{O}$ values vary from -0.4 to 1.8 ‰, with high and low values during glacial and interglacial stages, respectively (Figure 7a). At glacial-interglacial timescale, variations of the $\Delta\delta^{18}\text{O}$ from -0.25 to 0.6 ‰ have been described for the last 130 kyr in the Caribbean Sea (Schmidt *et al.*, 2004). For the same time interval, the $\Delta\delta^{18}\text{O}$ amplitude in core MD03-2628 is higher since SST variability is less pronounced by comparison with the previous works (Figure 5). However, the same trend is found in both reconstructions with high values during glacials and low values during interglacials.

On longer timescale, we observe a trend of decreasing $\Delta\delta^{18}\text{O}$ throughout the record, with average values of 0.94 ‰ (± 0.3 ‰, 1σ) and 0.67 ‰ (± 0.36 ‰, 1σ) from 940 to 650 kyr and from 450 to 0 kyr, respectively, and a decreasing trend of about 0.0013 ‰/kyr between 650 and 450 kyr.

5. Discussion

Reconstruction of regional $\Delta\delta^{18}\text{O}$ sea water in the Northern Caribbean Sea reveals two major trends: a marked glacial/interglacial pattern and a long term trend expressed by a shift toward lower surface water $\Delta\delta^{18}\text{O}$ from 500 kyr. These results are interpreted in both cases as salinity changes at core location linked to changes in mean position of ITCZ. The climate mechanisms responsible for the ITCZ shifts are discussed.

5.1 Glacial/interglacial $\Delta\delta^{18}\text{O}$ changes

The glacial/interglacial pattern of the $\Delta\delta^{18}\text{O}$ record in core MD03-2628 is clearly documented for the whole record, except for MIS 20 and 22 (Figure 7a). Even if the mean $\Delta\delta^{18}\text{O}$ value has changed over time (see below), glacial/interglacial amplitude of $\Delta\delta^{18}\text{O}$ is similar for the whole record. This suggests that surface water salinity increase in the northern Caribbean Sea during glacial stages was a recurrent feature of the last million years. Similar patterns have already been described for the last glacial/interglacial cycle in the Caribbean Sea (Schmidt *et al.*, 2004) and in the western tropical Atlantic for the last 350 kyr (Dürkoop *et al.*, 1997). Under modern conditions, the freshwater supply to the studied area is mainly controlled by the seasonal shift of the ITCZ (section 2.2. Salinity variability and surface-water circulation). Therefore, the main process to explain the glacial increase in the Caribbean SSS is a southward position of the ITCZ during periods of reduced meridional overturning (Schmidt *et al.*, 2004). A southward ITCZ shift would prevent the freshwater supply into the northern Caribbean Sea, while a general decrease in meridional conveyor is linked to a reduced cross-equatorial flow, keeping warm and salty waters at low latitudes rather than transport them to the high latitudes of the northern Atlantic (Crowley, 1992). The interesting feature is that this process has been mentioned for different time scales corresponding to different modes of the thermohaline circulation (Rahmstorf, 2000): glacial modes (Schmidt *et*

al., 2004; Dürkoop *et al.*, 1997, Mix *et al.*, 1986) and also circulation modes associated with rapid climate changes (e.g. Heinrich events) (Rühlemann *et al.*, 1999; Vidal *et al.*, 1999, Schmidt *et al.*, 2004; Weldeab *et al.*, 2006). The climate variability over the last million years was characterized by the transition from 41kyr-climate cycles to 100 kyr-climate cycles, the MPT, recorded in several climate archives (Imbrie *et al.*, 1993, Lisiecki and Raymo, 2005, Figure 7b). It seems then that the North Atlantic forcing on the ITCZ position during glacials was maintained over the MPT.

The mechanisms responsible for ITCZ migration might be gained from modeling results. A recent study has focused on simulations of the last glacial maximum with special emphasis on the ITCZ (Braconnot *et al.*, 2007). This study shows that a southward shift of the ITCZ resulting from an increased equator to pole temperature gradient associated with glacials boundary conditions is a robust feature since it has been observed in several modeling outputs (Braconnot *et al.*, 2007). The associated oceanic response in the tropical Atlantic is a warming of thermocline waters that results from a decreased strength of northward flowing current in the surface and thermocline waters (Dahl *et al.*, 2005). Warm and salty waters stay in the tropics without being exported to the north (Dahl *et al.*, 2005). As mentioned by Broccoli *et al.* (2006), interhemispheric temperature contrast initiated during the periods of reduced AMC plays an important role in ITCZ displacement. We propose that this glacial/interglacial forcing was acting over the last million years in the tropical Atlantic Ocean.

5.2 Long term $\Delta\delta^{18}O$ shifts

The other remarkable feature in the $\Delta\delta^{18}O$ record of core MD03-2628 is the shift toward lower values occurring between 650 kyr and 450 kyr (Figure 7a). This trend in local salinity of the northern Caribbean Sea is robust and not an artifact produced by the SST reconstruction (Figure 5) and/or by the global oceanic $\delta^{18}O$ (Figure 6). Indeed we have shown

that this trend already exists in the seawater $\delta^{18}\text{O}$ record reconstructed only by correcting the $\delta^{18}\text{O}$ of *G. ruber* for SST without considering the global mean oceanic $\delta^{18}\text{O}$ (Figure 6a). Looking at the SST record in core MD03-2628, no shift is observed between 650 kyr and 450 kyr (Figure 5b). This feature seems to be supported by other tropical SST records of the last million years even if other areas are controlled by different climate processes (de Garidel-Thoron, 2007; Liu *et al.*, 2008). The comparison between core MD03-2628 $\delta^{18}\text{O}$ results with other planktonic records support the fact that the observed trend concerns the Caribbean waters hydrology. The *Globigerinoides sacculifer* $\delta^{18}\text{O}$ record at site ODP 847 in the Eastern Equatorial Pacific (Farrell *et al.*, 1995) does show constant mean values over the last million years (Figure 7c). On the other hand, the *G. sacculifer* $\delta^{18}\text{O}$ record from the southern Caribbean Sea (DSDP 502, Figure 7c) also shows a significant difference (of about 0.4‰) in the mean $\delta^{18}\text{O}$ values between late and early quaternary (Prell, 1982). Therefore we suggest that the observed shift in the $\Delta\delta^{18}\text{O}$ of core MD03-2628 reflects changes in the local salinity of the northern Caribbean Sea, mainly associated with lower values during the past five interglacials: low $\Delta\delta^{18}\text{O}$ values (close to the modern values) are associated with interglacials and the glacial $\Delta\delta^{18}\text{O}$ values for the last 450 kyr are close to the glacial values for the previous time interval (Figure 7a). A northerly migration of the ITCZ during interglacials from the last 450 kyr (compared to the period before 650-940 kyr) might explain this local hydrological changes. A northward position would bring more freshwater to the studied site and cause salinity decrease during interglacials as it is observed during the late summer modern conditions (Figures 2 and 3).

This feature occurs at the end of the MPT when the climate system was entering into the asymmetrical 100 kyr-cycles « world », with large amplitude Terminations associated with pronounced interglacials periods (Raymo and Huybers, 2008). Several climate feedbacks have been proposed to tentatively explain the Pleistocene global climate change (Raymo *et*

al., 1997; Clark *et al.*, 2006; de Garidel-Thoron, 2007). Here we propose that the ITCZ position might correspond to large scale ocean-atmospheric reorganization linked to the MPT. The modern northern ITCZ position is associated with enhanced cross-equatorial oceanic heat transport (Trenberth and Caron, 2001), leading the Atlantic basin to export heat to the north. Modeling studies have shown that reduced conveyor transport during glacial periods tends to vanish this Atlantic asymmetry (Manabe and Stouffer, 1997; Weaver *et al.*, 1999). Thus a northward shift of the ITCZ between 650 kyr and 450 kyr, would have promoted transport of heat, salt and moisture in the northern latitude of the Atlantic basin needed to increase the amplitude of the 100-kyr Terminations. Evidence of enhanced oceanic mass transport can be found in results from the south Atlantic (Peeters *et al.*, 2004). Faunal assemblages in the Cape basin were used to reconstruct the so-called « Agulhas leakage », an index for heat and salt export from the Indian Ocean into the Atlantic Ocean. The temporal evolution of this index clearly shows a marked variability with 100kyr-cycles with increased export of warm and salty waters into the south Atlantic during the past five interglacials (Peeters *et al.*, 2004). Modeling studies have shown that increased mass transport of warm and salty Indian Ocean water into the Atlantic water via the Agulhas system induces an abrupt resumption of interglacial circulation mode (Knorr and Lohmann, 2003). Therefore, the associated atmospheric changes linked to the interhemispheric temperature gradient would have pushed the ITCZ to the north promoting cross-equatorial heat and salt transport and hence amplifying the establishment of the 100 kyr-cycles in climate records.

The results of core MD03-2628 provide new insight into the reorganization of the ocean-atmosphere interactions following the MPT and tends to reinforce the role of the tropics at least in the propagation of the changes associated with the MPT (Rind, 1998; Rind, 2000; Rutherford and D'Hondt, 2000; Rodgers *et al.*, 2003 and 2004; Chiang *et al.*, 2002; Braconnot *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2008).

6. Conclusions

Reconstruction of past hydrological conditions in the Northern Caribbean Sea (Walton Basin) over the last 940 kyr provided new insight about the relationship between Atlantic Meridional Conveyor (AMC) and salinity budget in the tropical area. By combining the SST record with the $\delta^{18}\text{O}$ of *G. ruber*, we obtained the local surface water $\delta^{18}\text{O}$ ($\Delta\delta^{18}\text{O}$) values through the Mid-Pleistocene. The estimated past changes of $\Delta\delta^{18}\text{O}$ were interpreted as a proxy for variations in the surface seawater salinity (SSS) relative to the modern conditions. At glacial-interglacial timescale, variations in the $\Delta\delta^{18}\text{O}$ display a pattern of lower and higher SSS during interglacial and glacial stages, respectively. The observed longer trend is a shift of -0.3‰ from 650 to 450 kyr, corresponding to generally lower SSS for the last 450 kyr compared to 940 kyr-650 kyr. Salinity changes at core location are interpreted as reflecting changes in the ITCZ position through time. We propose that during glacial periods, reduced AMC and a southward position of the ITCZ increased SSS at the studied site and that the interaction between the AMC, the ITCZ position and the salinity budget at the studied site was functioning over the last 940 kyr. On the other hand, the long term ITCZ shift (between 650 and 450 kyr) is linked to a northward shift of the ITCZ close to its modern position. This feature results from global scale atmospheric-oceanic reorganization linked to the MPT. We propose that the establishment of the 100 kyr-cycle in climate records was amplified through an increase mass transport in the Atlantic (from the Indian ocean) associated with a northern shift of the ITCZ enhancing cross-equatorial heat and salt transport.

References

Bemis, B. E., H. J. Spero, J. Bijma, and D. W. Lea, Reevaluation of the oxygen isotopic composition of planktonic foraminifera: Experimental results and revised paleotemperature equations, *Paleoceanography*, **13**, 150-160, 1998.

Braconnot, P., B. Otto-Bliesner, S. Harrison, S. Joussaume, J. Y. Peterchmitt, A. Abe-Ouchi, M. Crucifix, E. Driesschaert, T. Fichefet, C. D. Hewitt, M. Kageyama, A. Kitoh, M. F. Loutre, O. Marti, U. Merkel, G. Ramstein, P. Valdes, L. Weber, Y. Yu, and Y. Zhao, 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, *Climate of the Past*, **3**, 279-296, 2007.

Broccoli, A. J., K. A. Dahl, and R. J. Stouffer, Response of the ITCZ to Northern Hemisphere cooling, *Geophysical Research Letters*, **33**, 2006.

Chérubin, L. M., and P. L. Richardson, Caribbean current variability and the influence of the Amazon and Orinoco freshwater plumes, *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers*, **54**, 1451-1473, 2007.

Chiang, J. C. H., Y. Kushnir, and A. Giannini, Deconstructing Atlantic Intertropical Convergence Zone variability: Influence of the local cross-equatorial sea surface temperature gradient and remote forcing from the eastern equatorial Pacific, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **107**, 2002.

Clark, P. U., D. Archer, D. Pollard, J. D. Blum, J. A. Rial, V. Brovkin, A. C. Mix, N. G. Pisias, and M. Roy, The middle Pleistocene transition: characteristics, mechanisms, and implications for long-term changes in atmospheric pCO₂, *Quaternary Science Reviews*, **25**, 3150-3184, 2006.

Conte, M. H., M. A. Sicre, C. Rühlemann, J. C. Weber, S. Schulte, D. Schulz-Bull, and T. Blanz, Global temperature calibration of the alkenone unsaturation index (U-37(K'))

in surface waters and comparison with surface sediments, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **7**, 2006.

Crowley, T. J., North Atlantic Deep Water cools the Southern Hemisphere, *Paleoceanography*, **7**, 489-497, 1992.

Dahl, K., A. Broccoli, and R. Stouffer, Assessing the role of North Atlantic freshwater forcing in millennial scale climate variability: a tropical Atlantic perspective, *Climate Dynamics*, **24**, 325-346, 2005.

da Silva, A., A. C. Young, and S. Levitus, Atlas of Surface Marine Data 1994, Volume 1: Algorithms and Procedures, *NOAA Atlas NESDIS*, **6**, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C., 1994. <http://iridl.ldeo.columbia.edu/SOURCES/DASILVA/>

de Garidel-Thoron, T., Paleoceanography records, Early Pleistocene, *Encyclopedia of Quaternary Science*, 1785-1793, 2007.

Dürkoop, A., W. Hale, S. Mulitza, J. Patzold, and G. Wefer, Late Quaternary variations of sea surface salinity and temperature in the western tropical Atlantic: Evidence from delta O-18 of *Globigerinoides sacculifer*, *Paleoceanography*, **12**, 764-772, 1997.

Farrell, J. W., D. W. Murray, V. S. McKenna and A. C. Ravelo, Upper ocean temperature and nutrient contrasts inferred from Pleistocene planktonic foraminifer $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ in the Eastern Equatorial Pacific, *Proceedings of Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **138**, 1995.

Fratantoni, D. M., R. J. Zantopp, W. E. Johns, and J. L. Miller, Updated bathymetry of the Anegada-Jungfern Passage complex and implications for Atlantic inflow to the abyssal Caribbean Sea, *Journal of Marine Research*, **55**, 847-860, 1997.

Gordon, A. L., Oceanography - Communication between oceans, *Nature*, **382**, 399-400, 1996.

Hastings, D. W., A. D. Russell, and S. R. Emerson, Foraminiferal magnesium in *Globeriginoides sacculifer* as a paleotemperature proxy, *Paleoceanography*, **13**, 161-169, 1998.

Haug, G. H., and R. Tiedemann, Effect of the formation of the Isthmus of Panama on Atlantic Ocean thermohaline circulation, *Nature*, **393**, 673-676, 1998.

Haug, G. H., R. Tiedemann, R. Zahn, and A. C. Ravelo, Role of Panama uplift on oceanic freshwater balance, *Geology*, **29**, 207-210, 2001.

Hellweger, F. L., and A. L. Gordon, Tracing Amazon River water into the Caribbean Sea, *Journal of Marine Research*, **60**, 537-549, 2002.

Hernandez-Guerra, A., and T. M. Joyce, Water masses and circulation in the surface layers of the Caribbean at 66 degrees W, *Geophysical Research Letters*, **27**, 3497-3500, 2000.

Hu, C. M., E. T. Montgomery, R. W. Schmitt, and F. E. Müller-Karger, The dispersal of the Amazon and Orinoco River water in the Tropical Atlantic and Caribbean Sea: Observation from space and S-PALACE floats, *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography*, **51**, 1151-1171, 2004.

Hüls, M., and R. Zahn, Millennial-scale sea surface temperature variability in the western Tropical North Atlantic from planktonic foraminiferal census counts, *Paleoceanography*, **15**, 659-678, 2000.

Imbrie, J., A. Berger, E. A. Boyle, S. C. Clemens, A. Duffy, W. R. Howard, G. Kukla, J. Kutzbach, D. G. Martinson, A. McIntyre, A. C. Mix, B. Molfino, J. J. Morley, L. C. Peterson, N. G. Pisias, W. L. Prell, M. E. Raymo, N. J. Shackleton, and J. R. Toggweiler, On the Structure and Origin of Major Glaciation Cycles .2. The 100,000-Year Cycle, *Paleoceanography*, **8**, 699-735, 1993.

Kameo, K., M. C. Shearer, A. W. Droxler, I. Mita, R. Watanabe, and T. Sato, Glacial-interglacial surface water variations in the Caribbean Sea during the last 300 ky based on

calcareous nannofossil analysis, *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **212**, 65-76, 2004.

Knorr, G., and G. Lohmann, Southern Ocean origin for the resumption of Atlantic thermohaline circulation during deglaciation, *Nature*, **424**, 532-536, 2003.

Lear, C. H., H. Elderfield, and P. A. Wilson, Cenozoic deep-sea temperatures and global ice volumes from Mg/Ca in benthic foraminiferal calcite, *Science*, **287**, 269-272, 2000.

Levitus, S., and T. Boyer, World Ocean Atlas 1994, U.S. Department of Commerce, Washington D.C., 1994. <http://ingrid.ldeo.columbia.edu/SOURCES/.LEVITUS/>

Lisiecki, L. E., and M. E. Raymo, A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic delta O-18 record, *Paleoceanography*, **20**, PA1003, 2005.

Liu, Z., L. C. Cleaveland, and T. H. Herbert, Early onset of 100-kyr cycles in Pleistocene tropical SST records, *Earth and Planetary Science Letters*, **265**, 703-715, 2008.

Manabe, S., and R. J. Stouffer, Coupled ocean-atmosphere model response to freshwater input: Comparison to Younger Dryas event, *Paleoceanography*, **12**, 321-336, 1997.

Martinez, J. I., G. Mora, and T. T. Barrows, Paleoceanographic conditions in the western Caribbean Sea for the last 560 kyr as inferred from planktonic foraminifera, *Marine Micropaleontology*, **64**, 177-188, 2007.

Mix, A. C., W. F. Ruddiman, and A. McIntyre, Late Quaternary paleoceanography of the tropical Atlantic. I. Spatial variability of annual mean sea-surface temperatures 0-20,000 years BP, *Paleoceanography*, **1**, 43-66, 1986.

Morrison, J. M., and W. D. Nowlin, General Distribution of Water Masses within the Eastern Caribbean Sea During the Winter of 1972 and Fall of 1973, *Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres*, **87**, 4207-4229, 1982.

Mulitza, S., D. Boltovskoy, B. Donner, H. Meggers, A. Paul, and G. Wefer, Temperature: delta O-18 relationships of planktonic foraminifera collected from surface waters, *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **202**, 143-152, 2003.

Müller-Karger, F. E., C. R. McClain, and P. L. Richardson, The Dispersal of the Amazons Water, *Nature*, **333**, 56-59, 1988.

Paillard, D., L. Labeyrie, and P. Yiou, Macintosh program performs time-series analysis, *EOS. Trans. AGU*, **77**, 379, 1996.

Peeters, F. J. C., R. Acheson, G. J. A. Brummer, W. P. M. de Ruijter, R. R. Schneider, G. M. Ganssen, E. Ufkes, and D. Kroon, Vigorous exchange between the Indian and Atlantic oceans at the end of the past five glacial periods, *Nature*, **430**, 661-665, 2004.

Prell, W. L., Oxygen and carbon isotope stratigraphy for the Quaternary of Hole 502B: evidence for two modes of isotopic variability, *Initial Reports of Deep-Sea Drilling Program (DSDP)*, **68**, 455-464, 1982.

Rahmstorf, S., The thermohaline ocean circulation: A system with dangerous thresholds? An editorial comment, *Climatic Change*, **46**, 247-256, 2000.

Raymo, M. E., D. W. Oppo, and W. Curry, The mid-Pleistocene climate transition: A deep sea carbon isotopic perspective, *Paleoceanography*, **12**, 546-559, 1997.

Raymo, M. E., and P. Huybers, Unlocking the mysteries of the ice ages, *Nature*, **451**, 284-285, 2008.

Reijmer, J. J. G., and N. Andresen, Mineralogy and grain size variations along two carbonate margin-to-basin transects (Pedro Bank, Northern Nicaragua Rise), *Sedimentary Geology*, **198**, 327-350, 2007.

Rind, D., Latitudinal temperature gradients and climate change, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **103**, 5943-5971, 1998.

Rind, D., Relating paleoclimate data and past temperature gradients: Some suggestive rules, *Quaternary Science Reviews*, **19**, 381-390, 2000.

Rodgers, K. B., G. Lohmann, S. Lorenz, R. Schneider, and G. M. Henderson, A tropical mechanism for Northern Hemisphere deglaciation, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **4**, 2003.

Rodgers, K. B., S. Charbit, M. Kageyama, G. Philippon, G. Ramstein, C. Ritz, J. H. Yin, G. Lohmann, S. J. Lorenz, and M. Khodri, Sensitivity of Northern Hemispheric continental ice sheets to tropical SST during deglaciation, *Geophysical Research Letters*, **31**, 2004.

Rosell-Mele, A., E. Bard, K. C. Emeis, J. O. Grimalt, P. Muller, R. Schneider, I. Bouloubassi, B. Epstein, K. Fahl, A. Fluegge, K. Freeman, M. Goni, U. Guntner, D. Hartz, S. Hellebust, T. Herbert, M. Ikehara, R. Ishiwatari, K. Kawamura, F. Kenig, J. de Leeuw, S. Lehman, L. Mejanelle, N. Ohkouchi, R. D. Pancost, C. Pelejero, F. Prahl, J. Quinn, J. F. Rontani, F. Rostek, J. Rullkotter, J. Sachs, T. Blanz, K. Sawada, D. Schutz-Bull, E. Sikes, C. Sonzogni, Y. Ternois, G. Versteegh, J. K. Volkman, and S. Wakeham, Precision of the current methods to measure the alkenone proxy U-37(K') and absolute alkenone abundance in sediments: Results of an interlaboratory comparison study, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **2**, 2001.

Ruddiman, W. F., Orbital insolation, ice volume, and greenhouse gases, *Quaternary Science Reviews*, **22**, 1597-1629, 2003.

Ruddiman, W. F., Orbital changes and climate, *Quaternary Science Reviews*, **25**, 3092-3112, 2006.

Rühlemann, C., S. Mulitza, P. J. Muller, G. Wefer, and R. Zahn, Warming of the Tropical Atlantic Ocean and slowdown of thermohaline circulation during the last deglaciation, *Nature*, **402**, 511-514, 1999.

Rutherford, S., and S. D'Hondt, Early onset and tropical forcing of 100,000-year pleistocene glacial cycles, *Nature*, **408**, 72-75, 2000.

Schmidt, G.A., G. R. Bigg and E. J. Rohling, "Global Seawater Oxygen-18 Database". <http://data.giss.nasa.gov/o18data/>, 1999.

Schmidt, M. W., H. J. Spero, and D. W. Lea, Links between salinity variation in the Caribbean and North Atlantic thermohaline circulation, *Nature*, **428**, 160-163, 2004.

Schmidt, M. W., M. J. Vautravers, and H. J. Spero, Western Caribbean sea surface temperatures during the late Quaternary, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **7**, 2006.

Schmitz, W. J., and P. L. Richardson, On the sources of the Florida current, *Deep-Sea Research*, **38** (suppl.), 379-409, 1991.

Schmuker, B., and R. Schiebel, Planktic foraminifers and hydrography of the eastern and Northern Caribbean Sea, *Marine Micropaleontology*, **46**, 387-403, 2002.

Sepulcre, S., K. Tachikawa, L. Vidal, N. Thouveny and E. Bard, Preservation state of metastable magnesian calcite in periplatform sediment from the Walton Basin over the last million years, *In preparation*.

Skinner, L. C., and H. Elderfield, Rapid fluctuations in the deep North Atlantic heat budget during the last glacial period, *Paleoceanography*, **22**, 2007.

Sonzogni, C., E. Bard, F. Rostek, D. Dollfus, A. RosellMele, and G. Eglinton, Temperature and salinity effects on alkenone ratios measured in surface sediments from the Indian Ocean, *Quaternary Research*, **47**, 344-355, 1997.

Taylor, M. A., D. B. Enfield, and A. A. Chen, Influence of the Tropical Atlantic versus the Tropical Pacific on Caribbean rainfall, *Journal of Geophysical Research-Oceans*, **107**, 2002.

Tomczak, M. and J. S. Godfrey, *Regional Oceanography: An Introduction*, Second Edition, 390 pp., 2003.

Trenberth, K. E., and J. M. Caron, Estimates of meridional atmosphere and ocean heat transports, *Journal of Climate*, **14**, 3433-3443, 2001.

Vidal, L., R. R. Schneider, O. Marchal, T. Bickert, T. F. Stocker, and G. Wefer, Link between the North and South Atlantic during the Heinrich events of the last glacial period, *Climate Dynamics*, **15**, 909-919, 1999.

Waelbroeck, C., L. Labeyrie, E. Michel, J. C. Duplessy, J. F. McManus, K. Lambeck, E. Balbon, and M. Labracherie, Sea-level and deep water temperature changes derived from benthic foraminifera isotopic records, *Quaternary Science Reviews*, **21**, 295-305, 2002.

Waelbroeck, C., S. Mulitza, H. Spero, T. Dokken, T. Kiefer, and E. Cortijo, A global compilation of late Holocene planktonic foraminiferal delta O-18: relationship between surface water temperature and delta O-18, *Quaternary Science Reviews*, **24**, 853-868, 2005.

Wang, C. Z., and S. K. Lee, Atlantic warm pool, Caribbean low-level jet, and their potential impact on Atlantic hurricanes, *Geophysical Research Letters*, **34**, 2007.

Weaver, A. J., Millennial timescale variability in Ocean/climate models. in Mechanisms of global climate change at millennial time scales, pp. 285-300, American Geophysical Union, 1999.

Wefer, G., W.H. Berger, T. Bickert, B. Donner, G. Fischer, S. Kemle-von Mücke, G. Meinecke, P.J. Müller, S. Mulitza, H.-S. Niebler, J. Pätzold, H. Schmidt, R.R. Schneider and M. Segl, Late Quaternary Surface Circulation of the South Atlantic: The Stable Isotope Record and Implications for Heat Transport and Productivity, In: G. Wefer, W.H. Berger, G. Siedler and D. Webb (Eds), *The South Atlantic: Present and Past Circulation*, Springer-Verlag, Berlin, 461-502, 1996.

Weldeab, S., R. R. Schneider, and M. Kolling, Deglacial sea surface temperature and salinity increase in the western Tropical Atlantic in synchrony with high latitude climate instabilities, *Earth and Planetary Science Letters*, **241**, 699-706, 2006.

Wolff, T., S. Mulitza, H. Arz, J. Patzold, and G. Wefer, Oxygen isotopes versus CLIMAP (18 ka) temperatures: A comparison from the Tropical Atlantic, *Geology*, **26**, 675-678, 1998.

Wüst, G., *Stratification and Circulation in the Antillean-Caribbean Basins*, Columbia University Press, New York, 1964.

Figures captions

Figure 1: Modern settings of the studied zone and core MD03-2628 location. a) Climatic and oceanic contexts of the Caribbean Sea: purple arrows: surface currents, green arrows: winds, blue hatched zones: seasonal extreme positions of the Inter-Tropical Convergence Zone (ITCZ). b) Zoom on the Walton Basin and location of core MD03-2628 (WBk: Walton Bank). Location of LEVITUS (1994) and DASILVA (da Silva *et al.*, 1994) stations at 17.5°N and 77.5°W and NOAA (station 78388) station (18.47°N, 77.99°W) are also specified on Figure 1b (adapted from Reijmer and Andresen, 2007).

Figure 2: Monthly climatic and sea-surface waters settings. a) Atmospheric temperature from NOAA climatic station 78388. b) Precipitation and c) evaporation rates from DASILVA dataset (da Silva *et al.*, 1994). d) Sea-surface salinity (SSS) and e) temperature (SST) from LEVITUS (1994) dataset.

Figure 3: Maps of the precipitation rates (a-d) and of the sea surface salinities (e-h) during March (a and e), June (b and f), September (c and g) and December (d and h). Core MD03-2628 location is shown by a star and the ITCZ position by the thick beige line. The Orinoco and Amazon rivers are designed by the O and A letters, respectively. Maps constructed on <http://ingrid.ldeo.columbia.edu/> from the DASILVA (da Silva *et al.*, 1994) and the LEVITUS (1994) datasets.

Figure 4: Core MD03-2628 records of: a) $\delta^{18}\text{O}$ of planktonic foraminifera *Globigerinoides ruber* (green curve and dots) and b) Sea-surface temperatures (red curve and squares) determined by the U_{37}^{K} index. Light gray bars and even numbers show the glacial stages as defined by the $\delta^{18}\text{O}$. The yellow area indicates the 650 to 450 kyr time interval when the duration and shape of climatic cycles have changed (see text for details).

Figure 5: Comparison of MD03-2628 sea-surface temperatures (SST) record with other SST reconstructions in the Caribbean Sea. a) Zoom for the last 500 kyr of the SST

results obtained from the U_{37}^K index on core MD03-2628; b) and c): results obtained on ODP core 999A (12°45'N, 78°44'W, 2827m) by b) Schmidt *et al.* (2004 and 2006), Mg/Ca SST results (red curve and dots) and c) Martinez *et al.* (2007), mean annual values of faunal SST reconstructions (pink curve and dots). Light gray bars and even numbers: same as in Figure 4.

Figure 6: Calculation steps of the correction procedure of the MD03-2628 $\delta^{18}O$ of *Globigerinoides ruber*. a) Core MD03-2628 $\delta^{18}O$ record (blue curve and dots) corrected from temperature effect with the sea-surface temperatures (from the U_{37}^K index) and the equation of Mulitza *et al.* (2003). The double arrows indicate the average values for the time-interval considered. b) The global ice-volume effect (IVE) on ocean $\delta^{18}O$; IVE values are derived from Waelbroeck *et al.* (2002) (pink curve) record and Lisiecki and Raymo (2005) benthic $\delta^{18}O$ stack corrected from temperature (purple curve). See text for calculations details. Variation in the duration and shape of the climate cycle from 41 to 100 kyr during the Mid-Pleistocene Transition is shown the gray area with gradual colour changes. c) Variations of the $\delta^{18}O$ of seawater relative to modern values (noticed $\Delta\delta^{18}O$) at core MD03-2628 location calculated with the records in a) and b); black bold line is the average of both IVE corrections, and the standard deviation is indicated by the thin lines. Light gray bars, even numbers and yellow areas in a) and c): same as in Figure 4.

Figure 7: a) Mean variations of the $\delta^{18}O$ of seawater relative to modern values (noticed $\Delta\delta^{18}O$) at core MD03-2628 location as a proxy for past sea-surface salinities. The double arrows indicate the average values for the time-interval considered. b) Global benthic $\delta^{18}O$ record from Lisiecki and Raymo (2005); variation in the duration and shape of the climatic cycle from 41 to 100 kyr during the Mid-Pleistocene Transition is shown by the double arrows and by the gray area with gradual colour changes. c) Comparison between the planktonic $\delta^{18}O$ records of core MD03-2628 (green curve and dots, this study) with $\delta^{18}O$ of *G. sacculifer* records from the Southern Caribbean Sea (DSDP 502, 11°N, 80°W, 3051m of

water depth, Prell, 1982, gray curve and dots) and the Equatorial Pacific (ODP 847, 0°N, 95°W, 3373m of water depth, Farrell *et al.*, 1995, orange curve and dots). Light gray bars, even numbers and yellow areas in a) and c): same as in Figure 4.

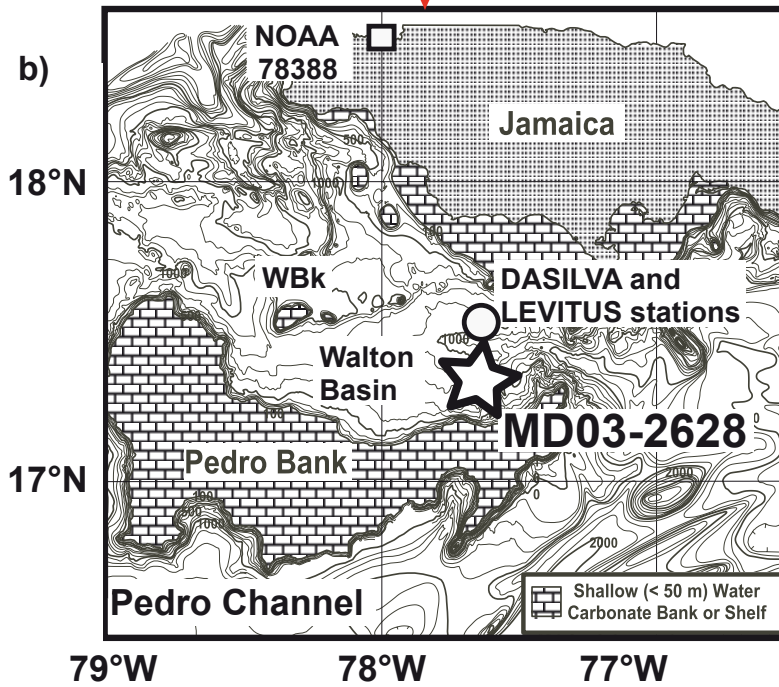
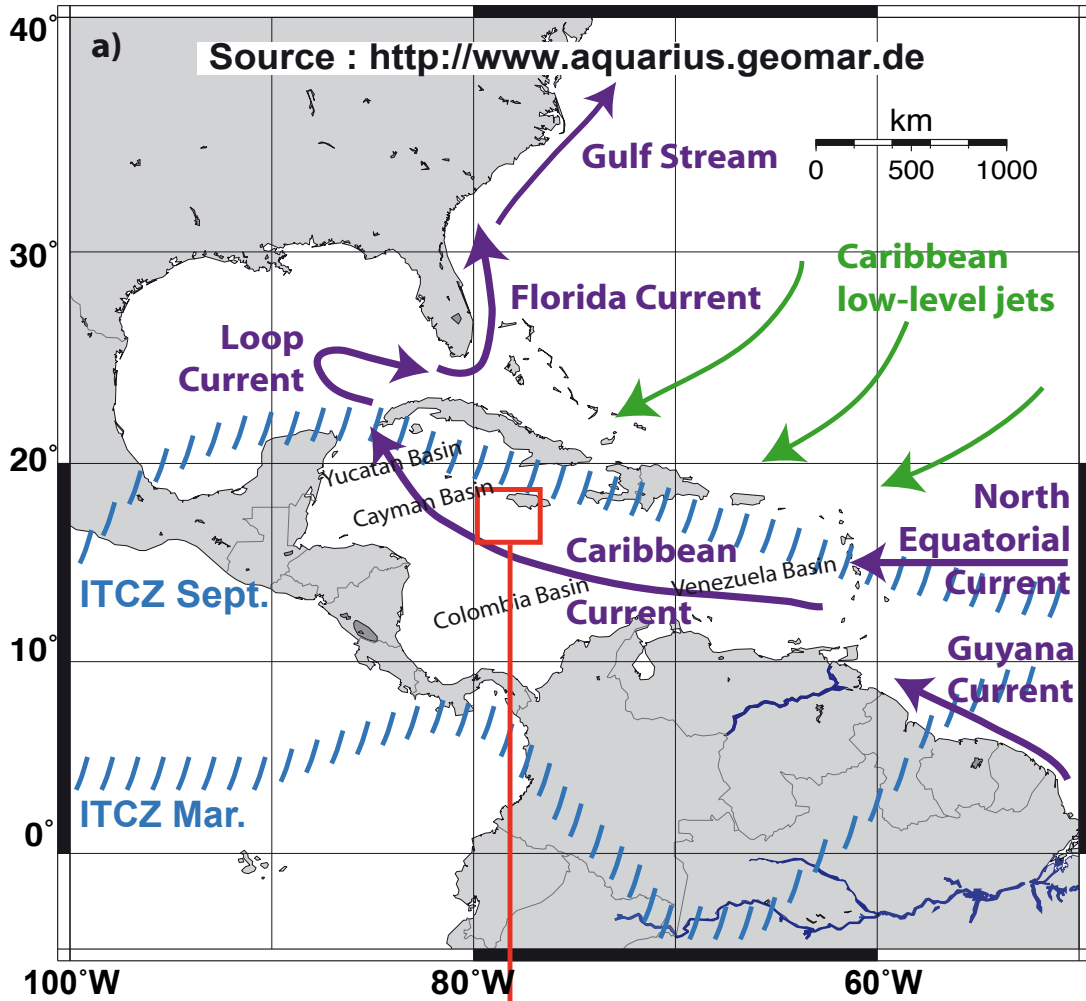


Figure 1

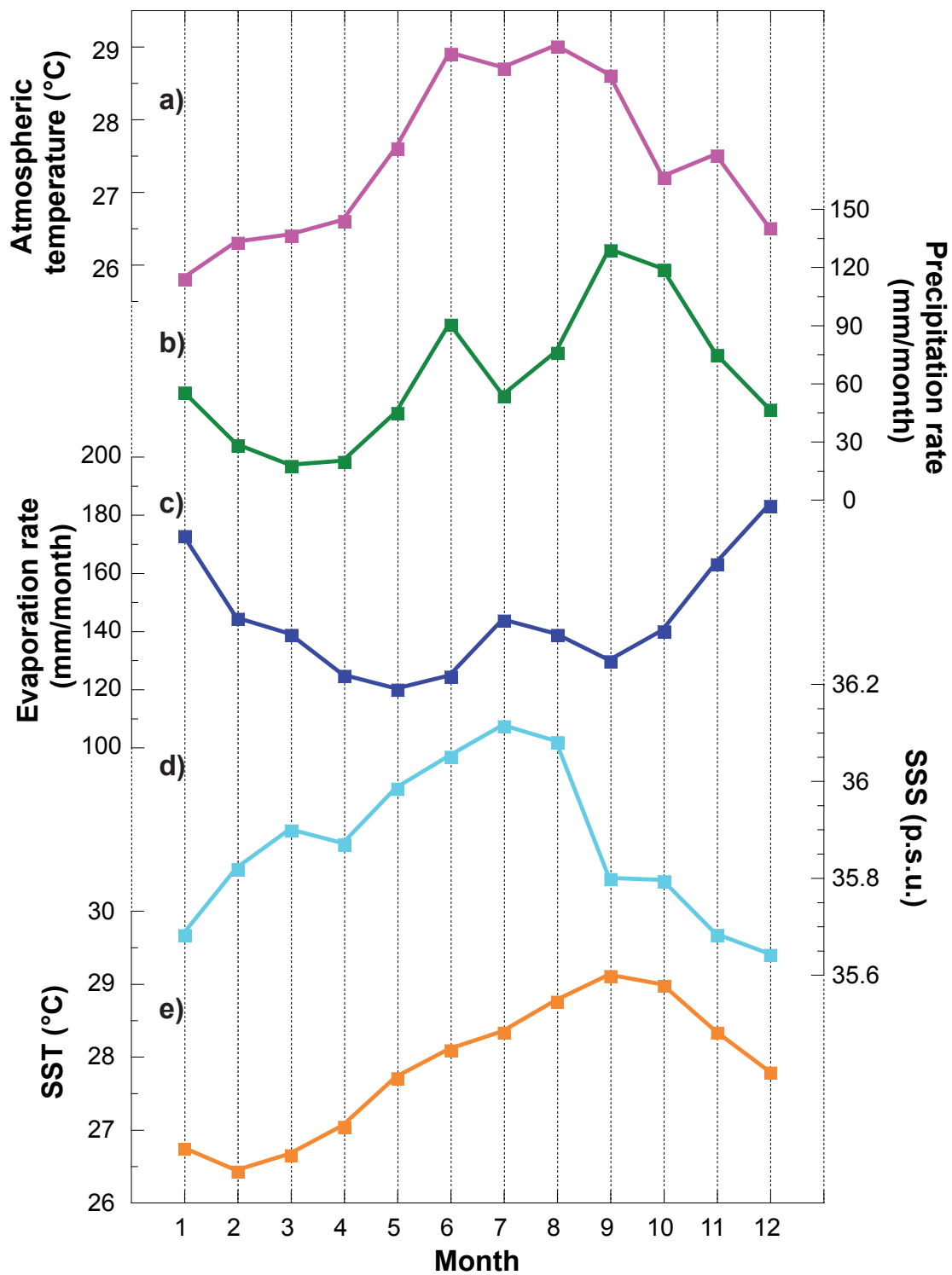


Figure 2

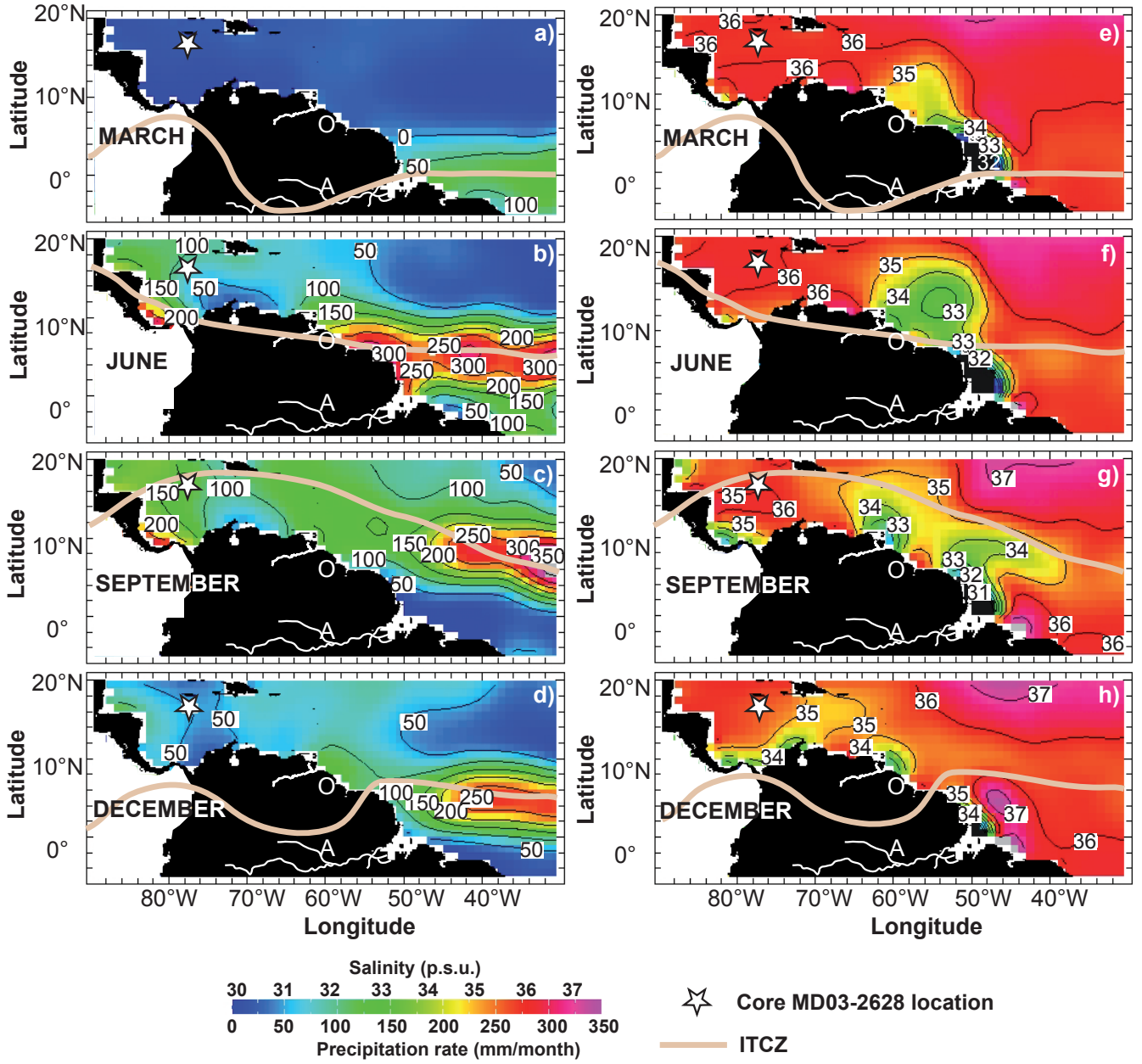


Figure 3

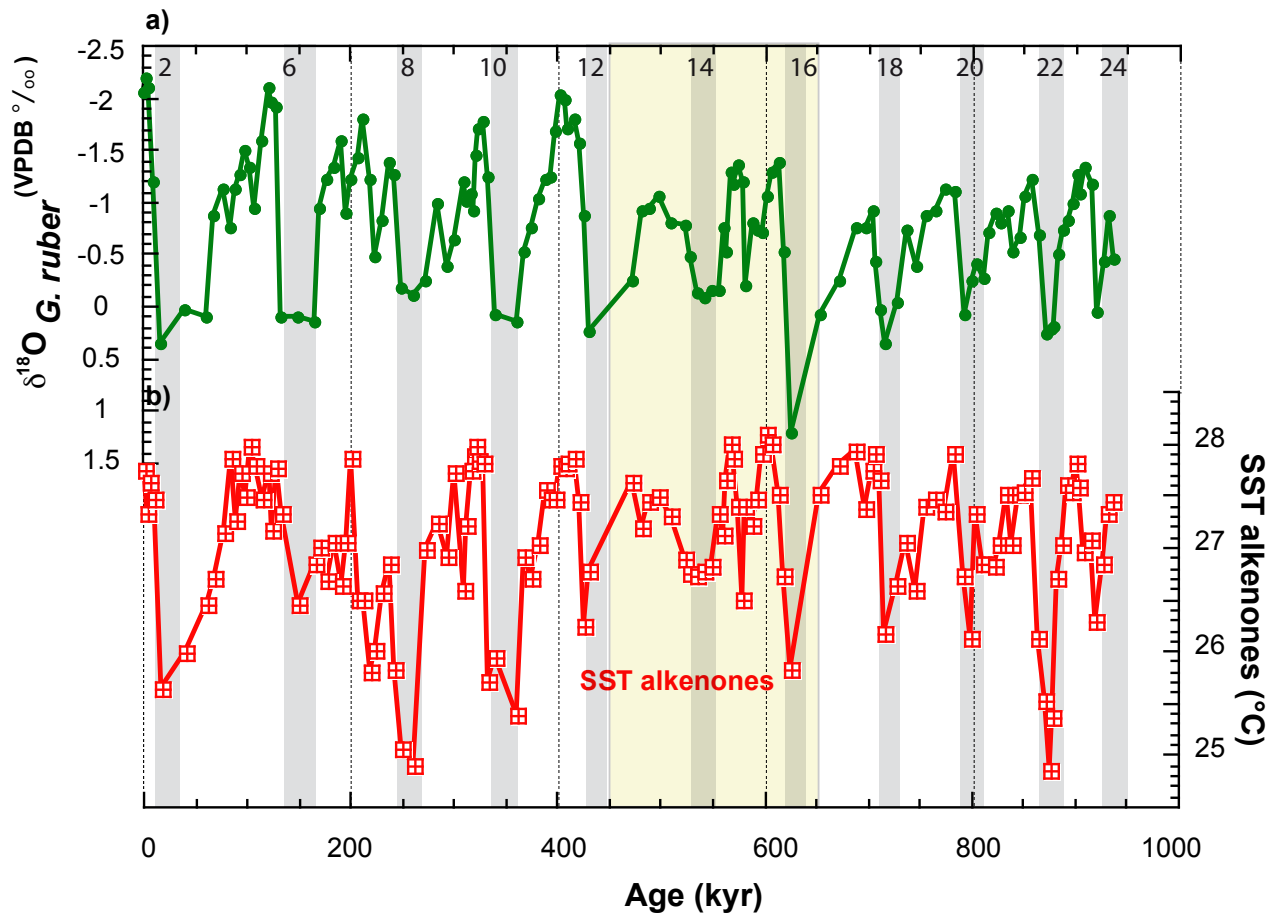
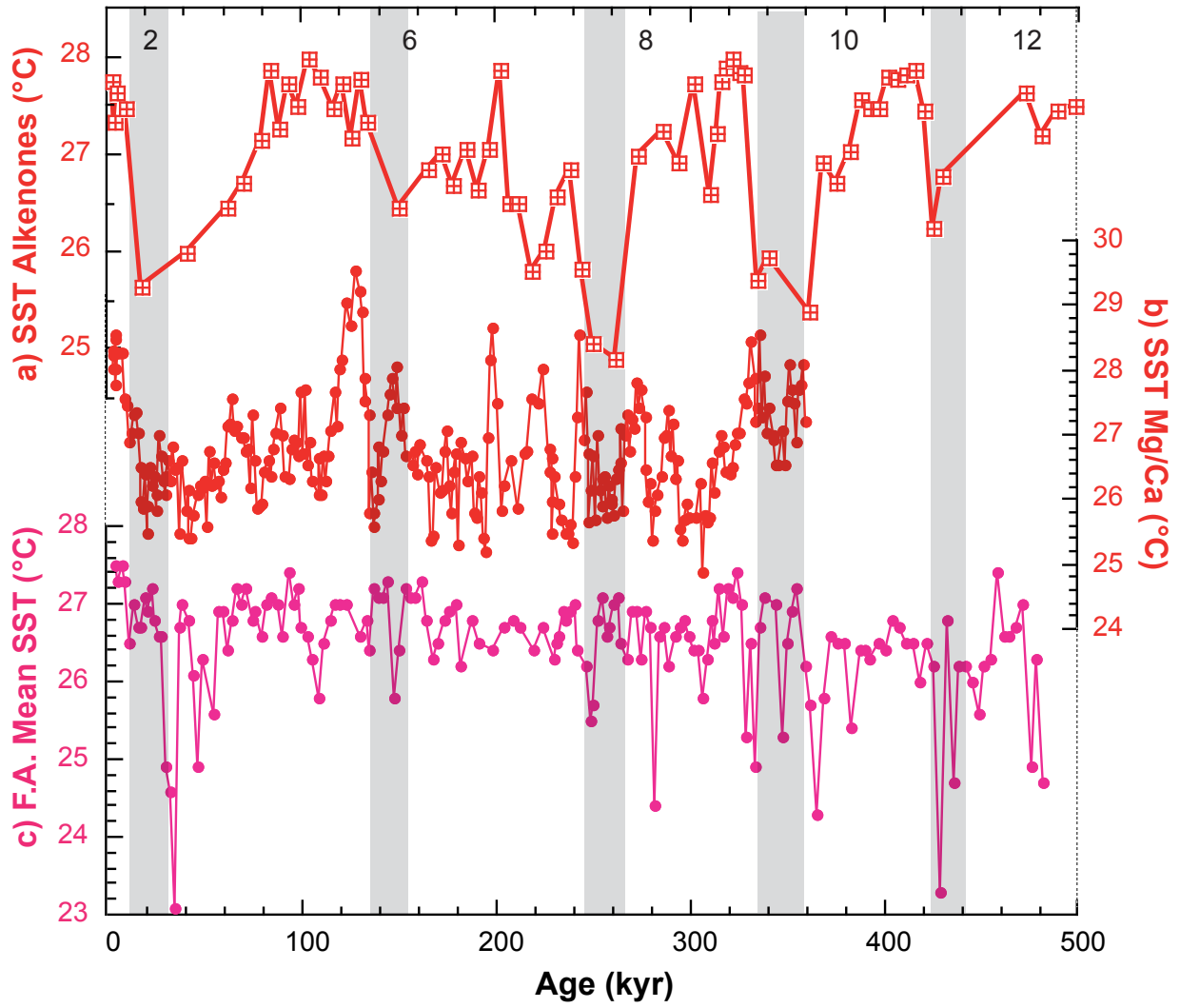


Figure 4



a): MD03-2629
 17°42'N, 77°21'W, 846 m
 This study

b) and c): ODP999A
 12°45'N, 78°44'W, 2827 m
 b): Mg/Ca SST (Schmidt *et al.*, 2006)
 c) Faunal assemblages SST (Martinez *et al.*, 2007)

Figure 5

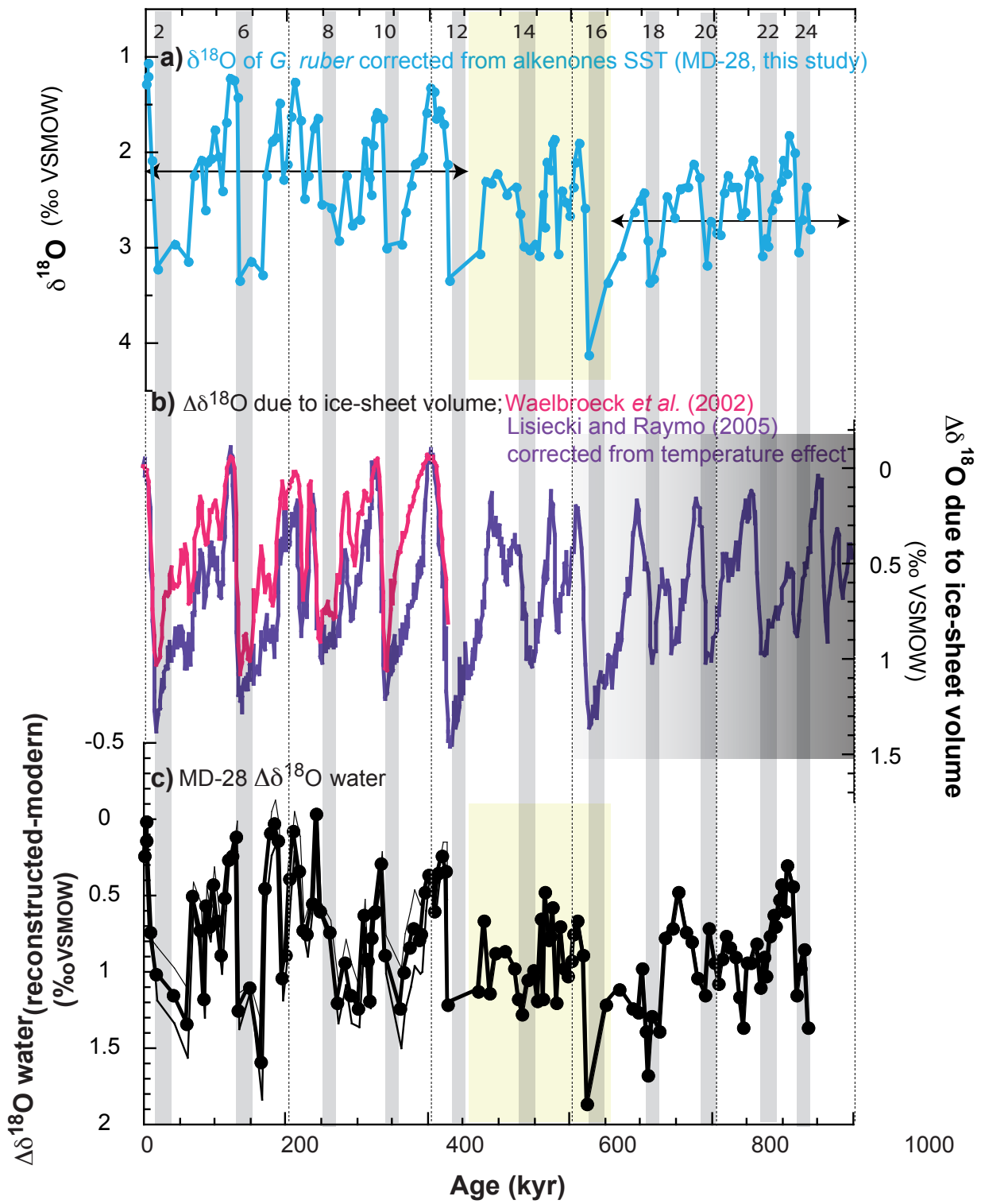


Figure 6

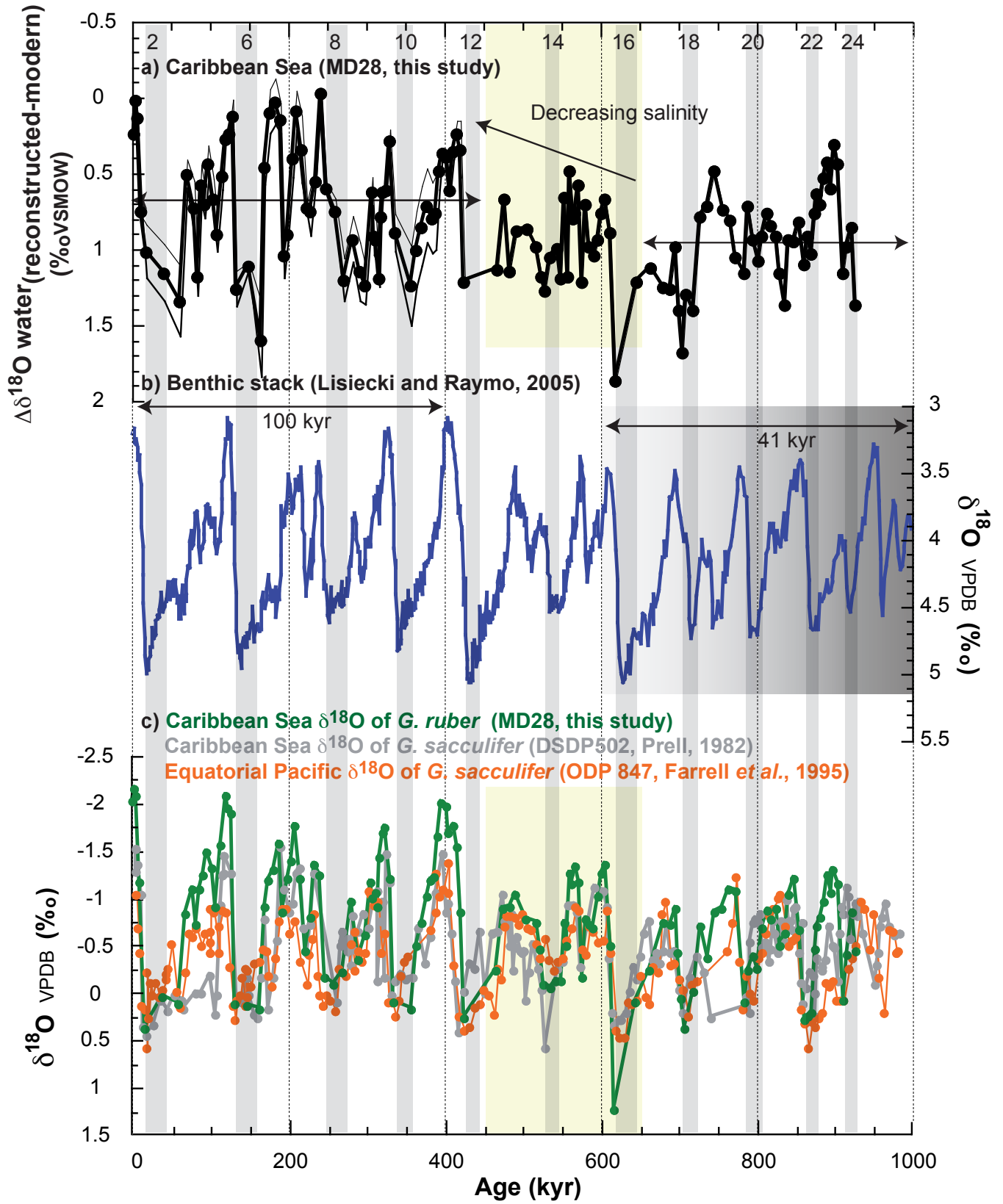


Figure 7

VI.2. Enregistrements isotopiques de subsurface

L'approche géochimique employée sur la carotte MD03-2628 a pour but de reconstituer la stratification des masses d'eau entre 50 et 1000 m au cours du dernier million d'années en utilisant la composition isotopique en Oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) de plusieurs espèces de foraminifères planctoniques vivant à différentes profondeurs dans la colonne d'eau. En effet, des travaux dans l'océan actuel ont montré que le $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères planctoniques est un traceur des différentes masses d'eau en profondeur (Ravelo et Fairbanks, 1992 ; Anand *et al.*, 2003 ; Loncaric *et al.*, 2006 ; LeGrande *et al.*, 2004 ; Cléroux *et al.*, 2007). Ainsi, les variations du $\delta^{18}\text{O}$ établi sur des espèces occupant des masses d'eau distinctes permettent de reconstruire la stratification de la colonne d'eau dans le passé, en reproduisant essentiellement le gradient de température (Wefer *et al.*, 1996 ; Mulitza *et al.*, 1997 et 1998).

Ce travail a porté sur les espèces *Globorotalia truncatulinoides* (*G. truncatulinoides*, enroulement de la coquille à droite, > 350 μm) et *Globorotalia crassaformis* (*G. crassaformis*, enroulement de la coquille à droite, > 350 μm) (paragraphe III.4.3.). La profondeur d'habitat de ces deux espèces, ainsi que la signification du $\delta^{18}\text{O}$ qu'elles enregistrent (changements de salinité ou de température) sont discutées avant d'utiliser les résultats pour reconstituer la structure de la colonne d'eau passée. L'interprétation s'appuie sur les gradients de $\delta^{18}\text{O}$ entre *G. crassaformis* et *G. truncatulinoides* (noté $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{C-T}}$) et entre *Cibicidoides wuellerstorfi* (*C. wuellerstorfi*, foraminifère benthique, > 250 μm) et *G. crassaformis* (noté $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{W-C}}$). Les données de $\delta^{18}\text{O}$ de *C. wuellerstorfi* ont été obtenues sur la carotte ODP core 502 à 11°N, 80°W et 3051 m de profondeur d'eau par deMenocal *et al.* (1992) et Oppo *et al.* (1995). Le $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{C-T}}$ est utilisé comme traceur de la stratification entre SUW et AAIW, et le $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{W-C}}$ pour caractériser les changements entre AAIW et la circulation profonde, assurée par les

« Upper North Atlantic Deep- Water, UNADW » (Figure VI.2., Fratantoni *et al.*, 1997 ; Tomczak et Godfrey, 2003).

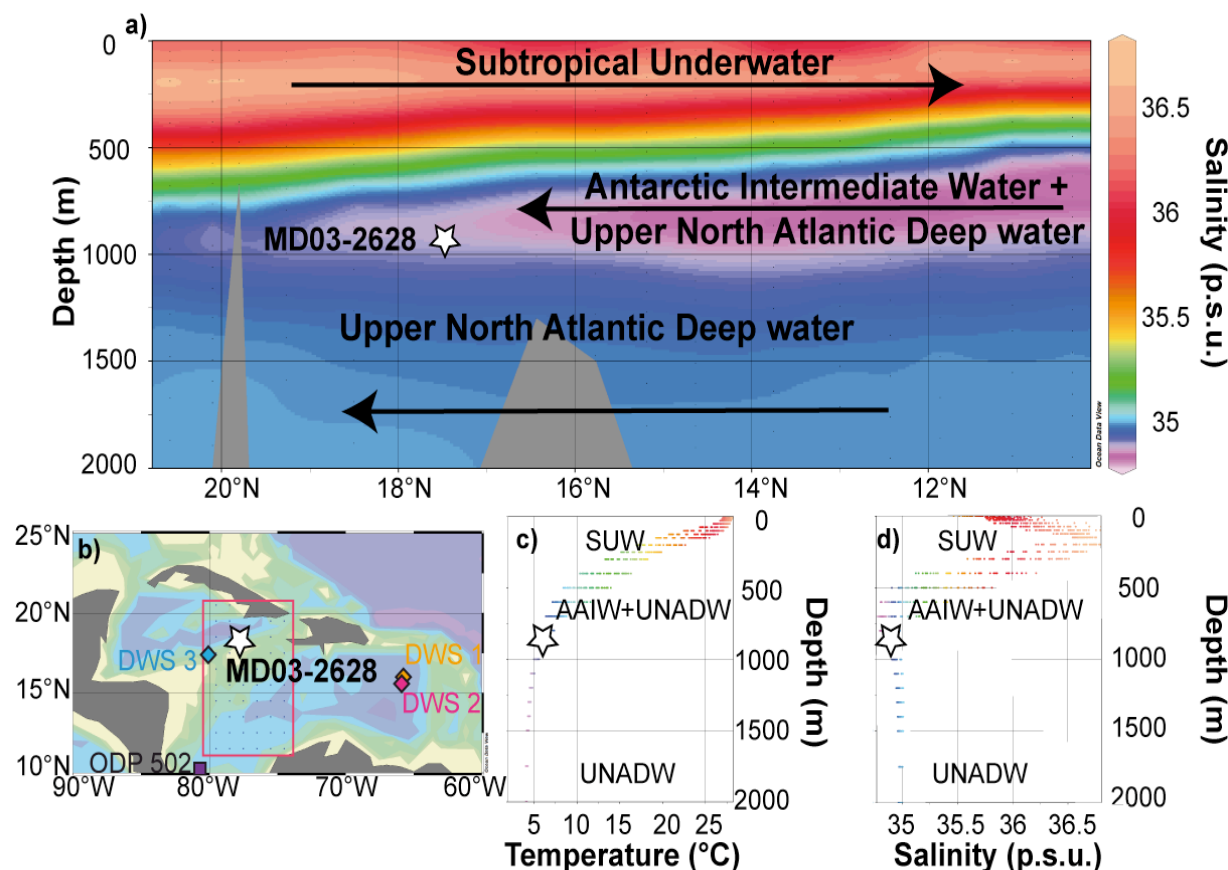


Figure VI.2. : a) Profil de salinité Nord-Sud dans la Mer des Caraïbes (stations montrées sur la carte b) par les points bleus et le rectangle rouge) afin d'identifier les masses d'eau de subsurface (50-300 m), intermédiaires (300-1000 m) et profondes (>1000 m). b) Carte de la zone d'étude et localisation de la carotte MD03-2628 (étoile), des stations dont les données sont montrées en a), c) et d) (points bleus et rectangle rouge), de la carotte ODP 502 (11°N, 80°W et 3051 m, carré violet, deMenocal *et al.*, 1992 ; Oppo *et al.*, 1995) et des stations du Data Water Center (losanges, Schmidt *et al.*, 1999) dont les données sont utilisées dans cette étude. DWS pour « Data Water Station » : 1 : 17,67°N, 65,44°W (orange) ; 2 : 17,04°N, 66°W (rose) et 3 : 16,91°N, 79,39°W (bleu). c) Profil de température de la colonne d'eau d'après les données des stations montrées en b). d) Variations de la salinité dans la colonne d'eau à partir des données des stations montrées en b). La position des masses d'eau SUW (« Subtropical Underwater »), AAIW (« Antarctic Intermediate Water ») et UNADW (« Upper North Atlantic Deep Water ») est également reportée. Figure construite avec Ocean Data View d'après la base de données Reid-Mantyla.

Figure VI.2.: a) North to South salinity transect in the Caribbean Sea (red rectangle and blue stations in b) showing the subsurface (50-300 m), intermediate (300-1000 m) and deep water (>1000 m) masses. b) Map of the studied area with location of core MD03-2628 (star), the stations used for figures a), c) and d) (blue dots and red rectangle), ODP core 502 (11°N, 80°W and 3051 m, purple square, deMenocal *et al.*, 1992; Oppo *et al.*, 1995) and of the Data Water Center stations (diamonds, Schmidt *et al.*, 1999) used in this study. DWS for «Data Water Station»: 1: 17.67°N, 65.44°W (orange); 2: 17.04°N, 66°W (pink) and 3: 16.91°N, 79.39°W (blue). c) Water column temperature from the stations shown in b). d) Salinity transect from the stations shown in b). Depths of the SUW («Subtropical Underwater »), AAIW («Antarctic Intermediate Water ») and UNADW («Upper North Atlantic Deep Water ») are reported. Figure constructed with Ocean Data View from the Reid-Mantyla database.

VI.2.1. Résultats

VI.2.1.1. Sommet de la carotte MD03-2628

Afin de vérifier la profondeur d'habitat de *G. truncatulinoides* et *G. crassaformis* au site de la carotte MD03-2628, les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ du sommet de la carotte (10,5 cm, 2 210 ans \pm 180 ans) sont comparées au $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite à l'équilibre calculé d'après l'équation de Bemis *et al.* (1998) :

$$T(^{\circ}\text{C})=16,5-4,8*[\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}-(\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}-0,27)] \quad (\text{VI.1.})$$

Trois stations dans la Mer des Caraïbes présentent des données de $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau et de salinité (17,67°N, 65,44°W ; 17,04°N, 66°W ; 16,91°N, 79,39°W, Data Water Center, Schmidt *et al.*, 1999, Figure VI.2.b). Ces données ont été utilisées pour calculer la relation entre $\delta^{18}\text{O}$ et salinité (Figure VI.3.a et b). Les relations entre salinité et $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau ont été calculées sur les intervalles 0-50 m, 50-300 m et 300-1200 m (Figure VI.3.b). Les calculs sur les profondeurs 50-300 m et 300-1200 m ne montrent pas de différence significative avec la relation établie sur l'ensemble des données entre 50 et 1200 m (Figure VI.3.b), aussi c'est cette relation globale qui est prise pour calculer le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer pour l'ensemble des profondeurs (sachant que seules les profondeurs 50-1000 m sont discutées dans cette étude). Les valeurs de températures associées aux différentes stations étudiées (Figure VI.2.c) ont permis de calculer le $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite à l'équilibre selon l'équation (VI.1.) (Figure VI.3.c).

Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ mesurées au sommet de la carotte MD03-2628 sont comprises entre 0,86 et 0,90 ‰ (3 analyses) pour *G. truncatulinoides* et de 1,04 ‰ (1 analyse) pour *G. crassaformis*. D'après les calculs du $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite à l'équilibre (Figure VI.3.c), les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ déterminent une profondeur d'habitat comprise entre 150 et 350 m pour *G. truncatulinoides* et entre 300 et 450 m et pour *G. crassaformis* (Figure VI.3.c).

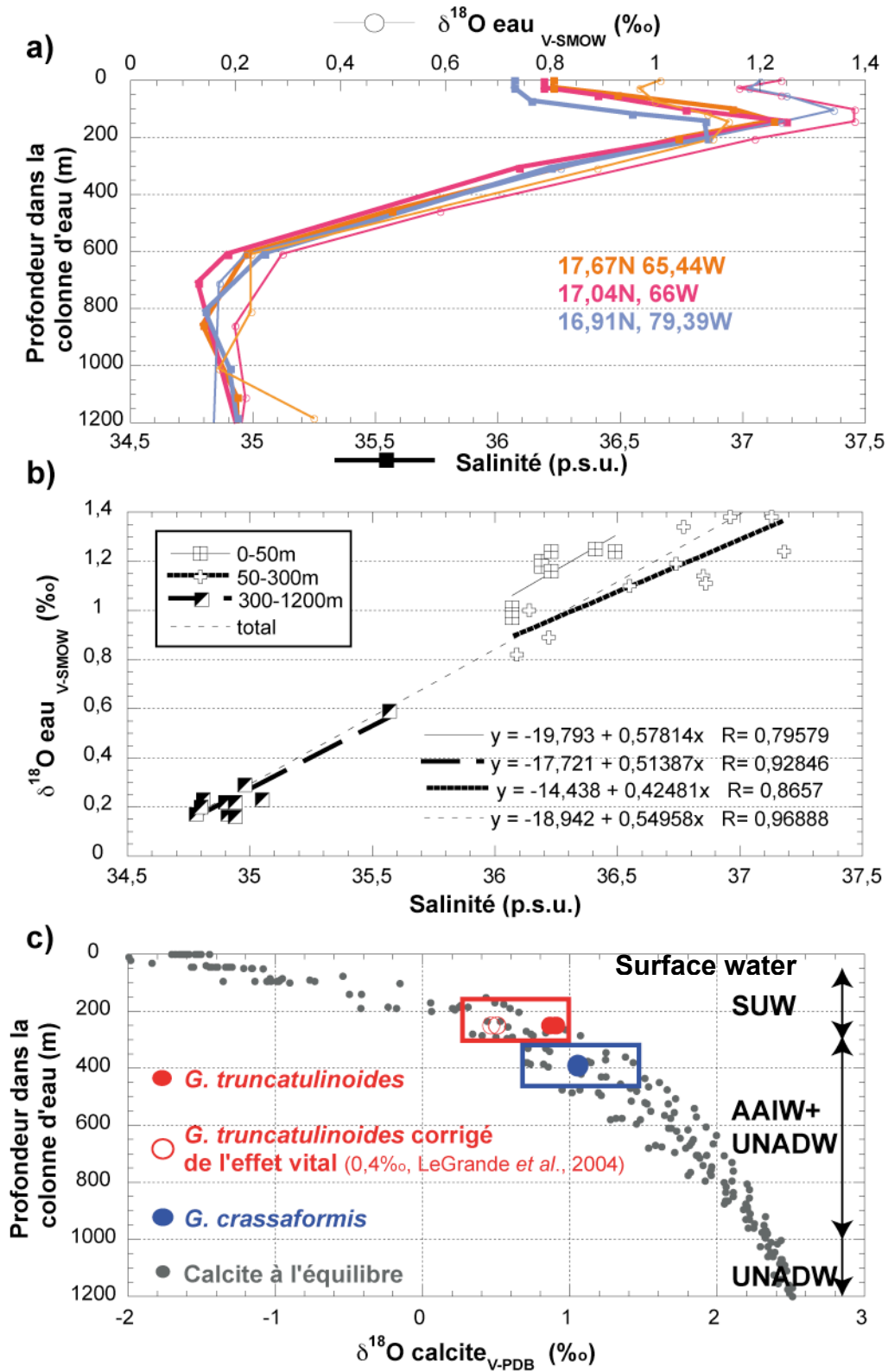


Figure VI.3. : Calculs des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite à l'équilibre et détermination des profondeurs d'habitat de *G. truncatulinoides* et *G. crassaformis*. a) Profils de salinité (courbes épaisses et carrés) et de $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau (courbes fines et cercles) d'après les 3 stations du Data Water Center (Figure VI.2.) utilisées pour déterminer le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de l'ensemble des stations du profil Nord-Sud présenté en Figure VI.2. b) Relations entre salinité et $\delta^{18}\text{O}$ des masses d'eau (mêmes stations qu'en a). Les différents symboles désignent les masses d'eau : surface (0-50 m), carrés avec des croix et ligne fine ; subsurface (50-300 m), croix et ligne épaisse ; intermédiaires (300-1200 m), carrés noirs et blancs et ligne épaisse pointillée. La relation établie sur l'ensemble des données entre 50 et 1200 m est représentée par la ligne fine pointillée. c) Calcul du $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite à l'équilibre pour l'ensemble des stations du profil (points gris) et $\delta^{18}\text{O}$ de *G. truncatulinoides* (cercles rouges) et *G. crassaformis* (cercle bleu) au sommet de la carotte MD03-2628. Les profondeurs d'habitat des deux espèces sont montrées par des rectangles (rouge : *G. truncatulinoides* ; bleu : *G. crassaformis*) et sont discutées dans le texte.

Figure VI.3.: Calculation of the $\delta^{18}\text{O}$ of equilibrium calcite and determination of the depth habitat of *G. truncatulinoides* and *G. crassaformis* in the water column. a) Seawater salinity (thick curves and squares) and seawater $\delta^{18}\text{O}$ (thin lines and empty circles) transects from the three Data Water Center stations (Figure VI.2.) used to determine the seawater $\delta^{18}\text{O}$ of the overall stations of the North-South transect shown in Figure VI.2. b) Salinity- $\delta^{18}\text{O}$ relationships (same data as in a). The different symbols are used to distinguish the water masses: surface (0-50 m), squares with crosses and thin line; subsurface (50-300 m), crosses and thick line; intermediate (300-1200 m), black and white squares with thick dashed line. The overall relationship calculated from the 50 to 1200 m data is shown by the thin dashed line. c) Calculation of the $\delta^{18}\text{O}$ of equilibrium calcite for these stations (gray points) and $\delta^{18}\text{O}$ of *G. truncatulinoides* (red circles) and of *G. crassaformis* (blue circle) from core MD03-2628 top. Water depth habitats are shown by the rectangles (red: *G. truncatulinoides*; blue: *G. crassaformis*) and are discussed in the text.

D'après la littérature, l'espèce *G. truncatulinoides* occupe la base de la thermocline, ce qui représente des profondeurs variant entre 150 et 400 m de profondeur d'eau selon la zone d'étude (Erez et Honjo, 1981 ; Ganssen, 1983 ; Wefer *et al.*, 1996 ; Mulitza *et al.*, 1997 et 1998 ; Kemle-von Mücke et Oberhänsli, 1999 ; Niebler *et al.*, 1999 ; Cléroux *et al.*, 2007). Au niveau du site de la carotte MD03-2628, la profondeur de la thermocline est mal définie, avec des températures diminuant progressivement depuis environ 27°C en surface jusqu'à 6°C à 1000 m de profondeur d'eau (Figure VI.2.c). Une étude micropaléontologique dans la Mer des Caraïbes a montré que la présence de *G. truncatulinoides* était associée à la pénétration de la masse d'eau SUW (Schmuker et Schiebel, 2002). Des travaux récents ont montré que *G. truncatulinoides* pouvait présenter un effet vital de 0,4‰ (LeGrande *et al.*, 2004). Si l'on prend cette valeur en compte dans les résultats de $\delta^{18}\text{O}$ du sommet de la carotte MD03-2628, *G. truncatulinoides* occupe alors une profondeur d'eau de l'ordre de 250 m, au centre de la masse d'eau SUW (Figure VI.3.c). Cette correction de 0,4‰ sera utilisée afin de calculer les gradients de $\delta^{18}\text{O}$ présentés dans la discussion. La plupart des études précédentes sur *G.*

crassaformis montre que cette espèce est retrouvée préférentiellement à partir de 300 m de profondeur d'eau (et jusqu'à 500 m), avec un $\delta^{18}\text{O}$ à l'équilibre (*i.e.*, sans effet vital, Erez et Honjo, 1981 ; Ravelo et Fairbanks, 1992 ; Wefer *et al.*, 1996 ; Kemle-von Mücke et Oberhänsli, 1999 ; Niebler *et al.*, 1999). Les résultats de $\delta^{18}\text{O}$ de *G. crassaformis* du sommet de la carotte MD03-2628 qui placent cette espèce à environ 400 m de profondeur d'eau sont donc cohérents avec les travaux précédents (Figure VI.3.c).

D'après les profondeurs de calcification estimées sur la carotte MD03-2628, *G. truncatulinoides* caractérise la masse d'eau SUW, tandis que *G. crassaformis* se situe à la limite inférieure de cette masse d'eau, dans la zone de mélange avec les AAIW (Figure VI.3.c).

VI.2.1.2. Enregistrements de $\delta^{18}\text{O}$ de *Globorotalia truncatulinoides* et *Globorotalia crassaformis*

Les résultats obtenus sur la carotte MD03-2628 couvrent les derniers 940 000 ans (jusqu'au stade glaciaire 24), avec une résolution temporelle moyenne de 5 000 ans pendant les stades interglaciaires et de 10 000 ans pendant les stades glaciaires (Figure VI.4.).

Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ de *G. truncatulinoides* sont comprises entre 0,15 et 2,33‰ pendant les stades interglaciaires et glaciaires, respectivement (Figure VI.4.). Les cycles climatiques sont bien enregistrés et en phase avec *G. ruber*, hormis la Terminaison IX (entre les stades 20 et 19), où l'absence d'individus dans un échantillon ne permet pas l'identification de cette transition glaciaire-interglaciaire. On n'observe pas de tendance à long terme dans les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ de *G. truncatulinoides*.

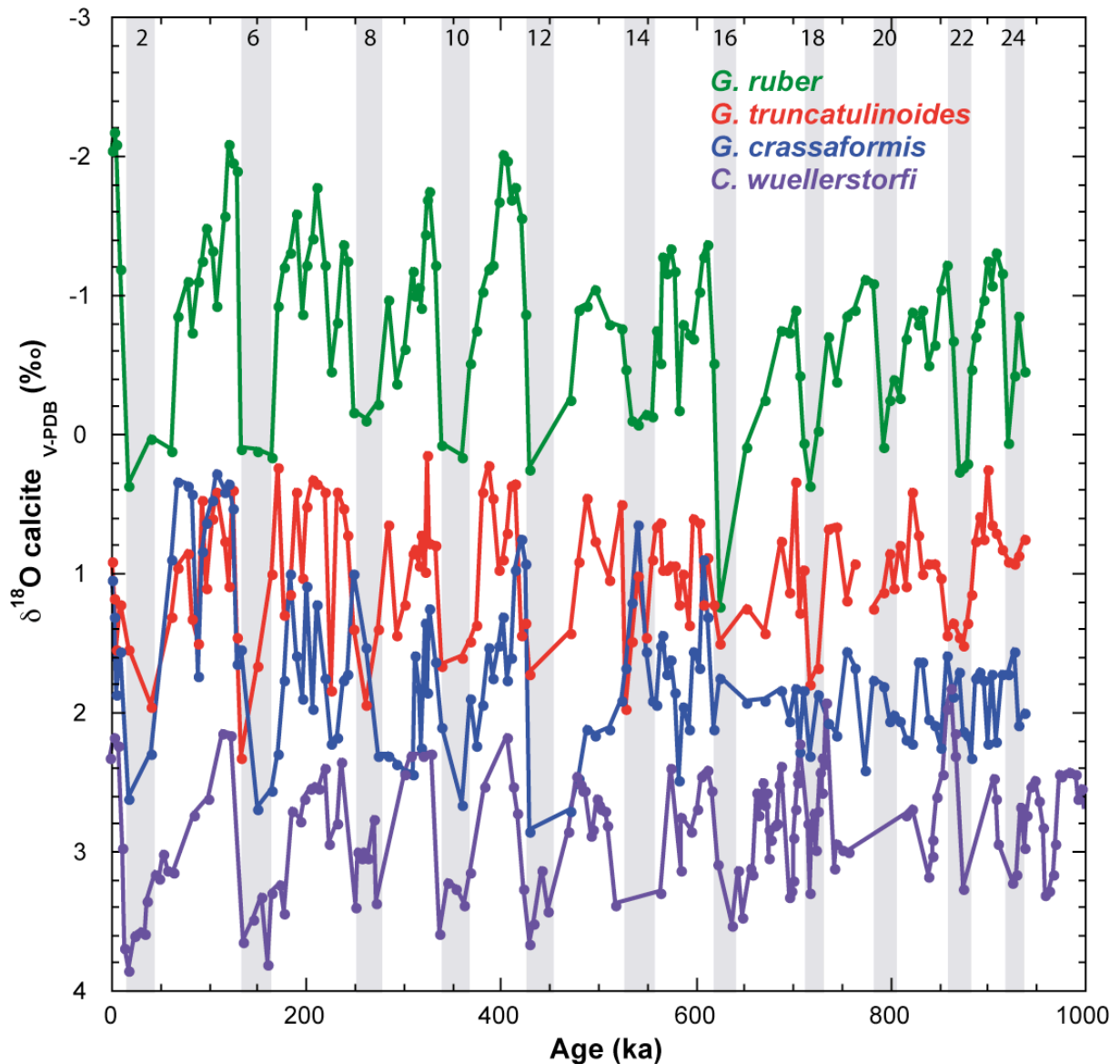


Figure VI.4 : Enregistrements de $\delta^{18}\text{O}$ au cours des derniers 940 000 ans pour *G. truncatulinoides* (rouge) et *G. crassaformis* (bleu) obtenus sur la carotte MD03-2628. Le $\delta^{18}\text{O}$ de *G. ruber* (vert) mesuré sur la carotte MD03-2628 est également reporté comme indicateur de la stratigraphie isotopique. La courbe violette représente le $\delta^{18}\text{O}$ de *C. wuellerstorfi* mesuré dans la carotte ODP 502 utilisé comme référence des eaux profondes (Figure VI.2.b, 11°N, 80°W et 3051 m, deMenocal *et al.*, 1992 ; Oppo *et al.*, 1995). Les barres grises et les chiffres pairs indiquent les stades glaciaires.

Figure VI.4.: $\delta^{18}\text{O}$ records over the last 940 000 years of *G. truncatulinoides* (red) and *G. crassaformis* (blue) obtained on core MD03-2628. The *G. ruber* $\delta^{18}\text{O}$ (green) measured on core MD03-2628 is also reported for the isotopic stratigraphy. The purple curve shows the $\delta^{18}\text{O}$ of *C. wuellerstorfi* from core ODP 502 as a reference of deep-water (Figure VI.2.b., 11°N, 80°W and 3051 m, deMenocal *et al.*, 1992; Oppo *et al.*, 1995). Gray bars and even numbers indicate glacial stages.

Le $\delta^{18}\text{O}$ de *G. crassaformis* varie entre 0,28 et 2,85‰ entre les stades interglaciaires et glaciaires (Figure VI.4.). Les cycles climatiques sont reconnus jusqu'à la Termination VII (transition entre les stades 16 et 15). À partir du stade 17, les cycles climatiques ne sont plus

clairement enregistrés, avec des valeurs oscillant autour de 2‰. En comparant les enregistrements des Terminaisons avec le $\delta^{18}\text{O}$ de *G. ruber* on observe : i) un déphasage avec une faible avance pour les Terminaisons I, II et IV, très marquée pour les Terminaisons III et VI, ii) un synchronisme pour la Terminaison V et iii) un retard pour la Terminaison VII. L'enregistrement de $\delta^{18}\text{O}$ de *G. crassaformis* présente les valeurs les plus fortes jusqu'au stade 5. Entre les stades 5 et 1, les résultats obtenus sont proches de l'enregistrement de *G. truncatulinoides*.

VI.2.2. Discussion : circulation des eaux de subsurface et intermédiaires

La différence de $\delta^{18}\text{O}$ entre les deux espèces peut être attribuée i) au gradient de température et ii) à la différence de salinité entre les deux masses d'eau. Dans la mesure où les deux processus ne peuvent pas être séparés dans l'enregistrement de $\delta^{18}\text{O}$, l'interprétation des résultats s'appuie sur les gradients de $\delta^{18}\text{O}$ entre *G. crassaformis* et *G. truncatulinoides* (noté $\Delta\delta^{18}\text{O}_{C-T}$) et entre *C. wuellerstorfi* et *G. crassaformis* (noté $\Delta\delta^{18}\text{O}_{W-C}$). Lorsque les deux espèces occupent la même masse d'eau (SUW et limite SUW-AAIW), leurs $\delta^{18}\text{O}$ sont proches et le gradient est faible (Figure VI.5.a), et lorsque les deux espèces ne sont plus dans la même masse d'eau, le gradient est élevé (Figure VI.5.b). Cette interprétation est basée sur l'hypothèse que *G. truncatulinoides* caractérise en permanence les SUW et que c'est *G. crassaformis*, à l'interface entre SUW et AAIW, qui est susceptible d'enregistrer les changements de circulation de ces masses d'eau. Les données de $\delta^{18}\text{O}$ de *C. wuellerstorfi* sont utilisées pour tester la validité de cette interprétation ; quand le gradient de $\delta^{18}\text{O}$ entre *G. truncatulinoides* et *G. crassaformis* est faible, la différence de $\delta^{18}\text{O}$ entre *G. crassaformis* et *C. wuellerstorfi* est élevée et inversement lorsque le gradient entre *G. truncatulinoides* et *G. crassaformis* augmente, l'écart de $\delta^{18}\text{O}$ entre *G. crassaformis* et *C. wuellerstorfi* diminue

(Figure VI.5.b). Le $\delta^{18}\text{O}$ de *C. wuellerstorfi* a été obtenu sur la carotte ODP 502 (deMenocal *et al.*, 1992 ; Oppo *et al.*, 1995) et les données sont présentées sur la Figure VI.4.

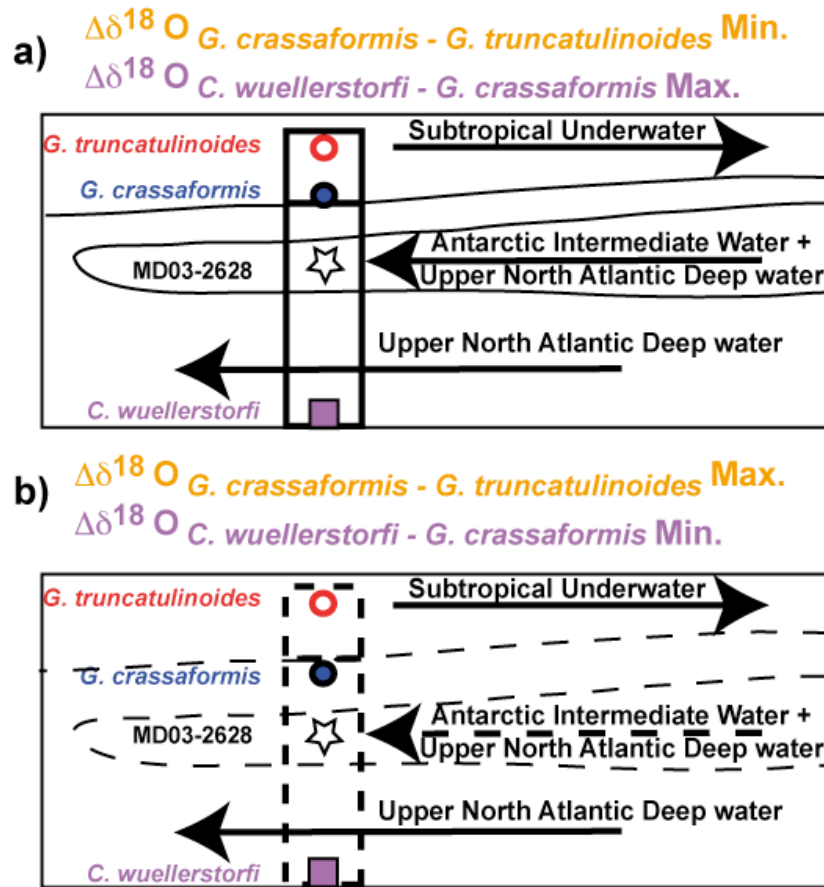


Figure VI.5. : Représentation schématique des habitats des différentes espèces : *G. truncatulinoides* est située dans les SUW, *G. crassaformis* est à l'interface entre les SUW et les AAIW et *C. wuellerstorfi* dans les eaux profondes. Les gradients de $\delta^{18}\text{O}$ permettent de tracer la profondeur d'eau de l'interface entre SUW et AAIW. Les gradients de $\delta^{18}\text{O}$ entre *G. crassaformis* et *G. truncatulinoides* sont minimum quand les deux espèces sont situées dans les SUW (cas a), et maximum quand *G. crassaformis* est dans une autre masse d'eau (cas b). Inversement, le gradient de $\delta^{18}\text{O}$ entre *G. crassaformis* et *C. wuellerstorfi* est maximum dans le cas a et minimum dans le cas b.

Figure VI.5.: Schematic representation of the water depth occupied by the different species: *G. truncatulinoides* is within the SUW, *G. crassaformis* at the SUW-AAIW interface and *C. wuellerstorfi* in the deep water masses. $\delta^{18}\text{O}$ gradient between *G. crassaformis* and *G. truncatulinoides* are minimum when both species are in the SUW (case a), and maximum if *G. crassaformis* is in another water mass (case b). Inversely, the $\delta^{18}\text{O}$ gradient between *G. crassaformis* and *C. wuellerstorfi* is maximum in case a and minimum in case b.

Les données de $\delta^{18}\text{O}$ de *C. wuellerstorfi* ont été interpolées à la résolution de la carotte MD03-2628 afin de pouvoir calculer les gradients de $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{w.c.}}$. Le $\delta^{18}\text{O}$ de *C. wuellerstorfi* a été corrigé de 0,64‰ afin de tenir compte de l'effet vital connu pour cette espèce (Shackleton, 1973 et 1977). L'interprétation des variations des gradients de $\delta^{18}\text{O}$ ne concerne que les

derniers 600 000 ans, car le $\delta^{18}\text{O}$ de *G. crassaformis* n'enregistre pas la variabilité glaciaire-interglaciaire au-delà. L'absence de cyclicité climatique entre 600 000 et 940 000 ans est difficile à expliquer, en revanche, on peut remarquer le $\delta^{18}\text{O}$ de *C. wuellerstorfi* obtenu sur la carotte ODP 502 n'enregistre pas non plus la cyclicité glaciaire-interglaciaire pour cette période (Figure VI.3.).

Les valeurs de $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{C-T}}$ sont comprises entre $-1,31$ et $2,01\text{‰}$ (moyenne de $0,34\text{‰}$ $\pm 0,66\text{‰}$, 1σ) et les résultats de $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{W-C}}$ varient entre $0,5$ et $3,33\text{‰}$ (moyenne de $1,71\text{‰}$, $\pm 0,6\text{‰}$, 1σ) (Figure VI.6.). Les variations du $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{C-T}}$ et du $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{W-C}}$ ne montrent pas clairement de cyclicité glaciaire-interglaciaire. Le $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{C-T}}$ et le $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{W-C}}$ enregistrent plutôt des périodes de changements abrupts, avec des « pics » au-dessus de la moyenne associés aux Terminaisons II, III, V et VI. Les valeurs de $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{C-T}}$ diminuent pendant les Terminaisons. La tendance générale des variations du $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{W-C}}$ est inverse de celles du $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{C-T}}$, avec une augmentation abrupte pendant les Terminaisons.

Les résultats montrent que pendant les Terminaisons, *G. crassaformis* et *G. truncatulinoides* occupent la même masse d'eau, les SUW (Figure VI.5.a). Ainsi, ces pics de $\Delta\delta^{18}\text{O}$ atteste de l'absence des AAIW pendant ces périodes à la profondeur d'eau de *G. crassaformis* ou bien d'un approfondissement de la limite inférieure des SUW. Afin de caractériser la présence des AAIW dans la Mer des Caraïbes, les résultats de la carotte MD03-2628 sont comparés à un enregistrement de gradient de $\delta^{13}\text{C}$ entre l'océan Atlantique Nord (carotte ODP 552A, 56°N , 23°W , 2 301 m, Shackleton et Hall, 1984) et la Mer des Caraïbes (carotte ODP 502) (Figure VI.6.). La différence de $\delta^{13}\text{C}$ entre ces différents sites ($\Delta\delta^{13}\text{C}$) permet de caractériser la présence des AAIW aux profondeurs intermédiaires dans l'océan Atlantique (deMenocal *et al.*, 1992).

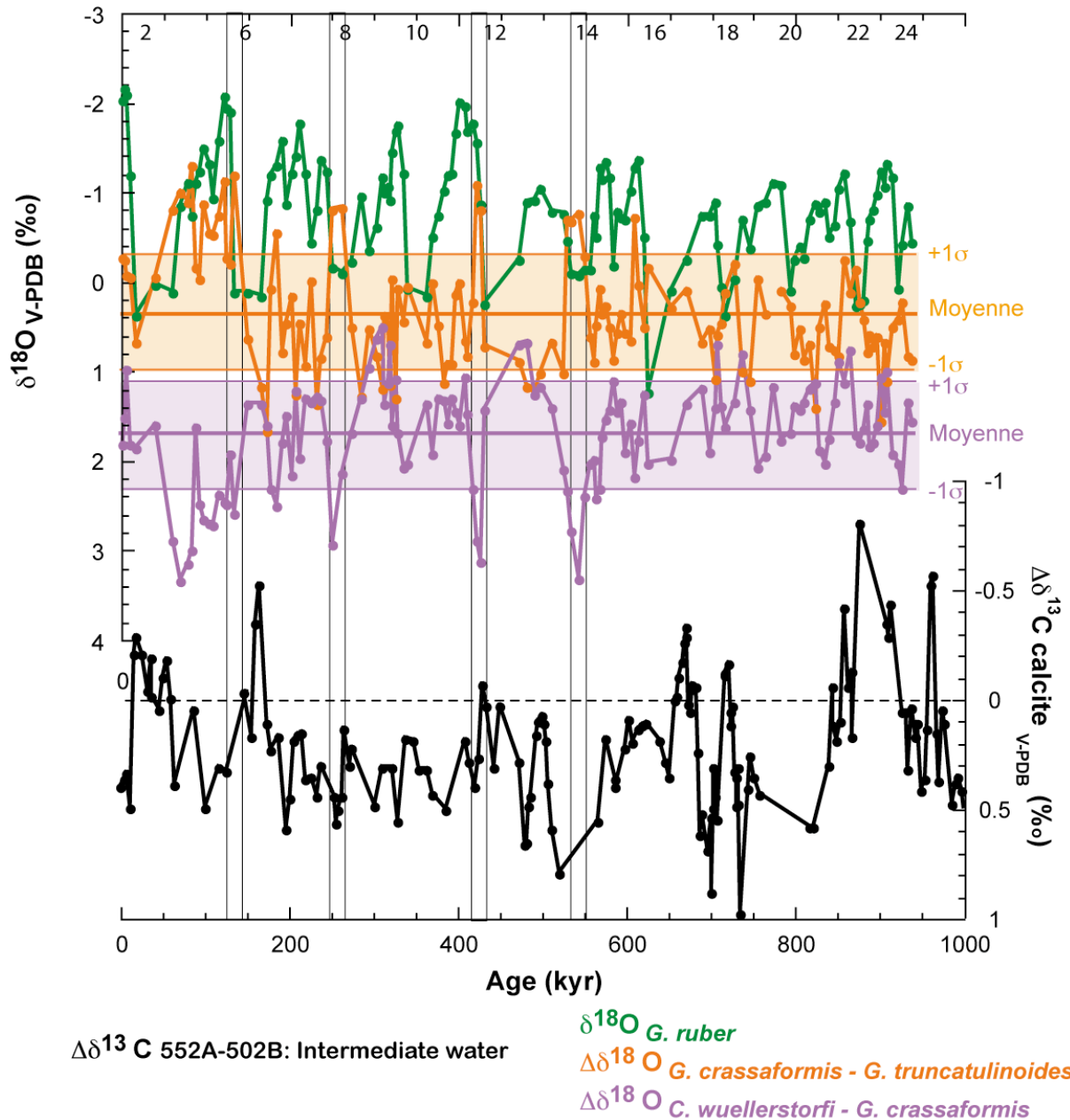


Figure VI.6. : Gradients de $\delta^{18}\text{O}$ au cours des derniers 940 000 ans entre *G. crassaformis* et *G. truncatulinoides* noté $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{C-T}}$ (courbe orange) et *C. wuellerstorfi* et *G. crassaformis* noté $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{W-C}}$ (courbe mauve). Le $\delta^{18}\text{O}$ de *G. ruber* (vert) mesuré sur la carotte MD03-2628 est également reporté comme indicateur de la stratigraphie isotopique. Les rectangles noirs indiquent la position des pics de valeurs du $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{C-T}}$ et du $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{W-C}}$. Ces pics sont significativement au-dessus de la variabilité du $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{C-T}}$ et du $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{W-C}}$ indiquée respectivement par des rectangles orange et mauve (moyenne $\pm 1\sigma$). Les résultats de la carotte MD03-2628 sont comparés avec un enregistrement du gradient de $\delta^{13}\text{C}$ entre la Mer des Caraïbes et l'océan Atlantique Nord (carottes ODP 552A, 56°N, 23°W, 2 301 m, Shackleton et Hall, 1984 et 502, 11°N, 80°W et 3051 m, deMenocal *et al.*, 1992 ; Oppo *et al.*, 1995) comme indicateur de la circulation de masses d'eau intermédiaires dans l'océan Atlantique.

Figure VI.6.: $\delta^{18}\text{O}$ gradients between *G. crassaformis* and *G. truncatulinoides* noticed as $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{C-T}}$ (orange curve), and *C. wuellerstorfi* and *G. crassaformis* noticed as $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{W-C}}$ (light purple curve) obtained on core MD03-2628 over the last 940 000 years. The *G. ruber* $\delta^{18}\text{O}$ (green) measured on core MD03-2628 is also reported for the isotopic stratigraphy. Black rectangles indicate periods of peaks of $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{C-T}}$ and $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{W-C}}$ values. These peaks are significantly larger than the average value $\pm 1\sigma$, as indicated by orange and light purple rectangles, respectively. Core MD03-2628 results are compared with a $\delta^{13}\text{C}$ gradient record between the Caribbean Sea and the North Atlantic ocean (core ODP 552A, 56°N, 23°W, 2 301 m, Shackleton and Hall, 1984, and 502, 11°N, 80°W et 3051 m, deMenocal *et al.*, 1992; Oppo *et al.*, 1995) as a proxy for intermediate water masses circulation in the Atlantic ocean.

Les valeurs négatives de $\Delta\delta^{13}\text{C}$ attestent de la présence des AAIW. Les pics de $\Delta\delta^{18}\text{O}$ enregistrés dans la carotte MD03-2628 correspondent à des périodes où le $\Delta\delta^{13}\text{C}$ est nul ou positif, ce qui tend à montrer la diminution de la contribution des AAIW à la circulation intermédiaire en Atlantique pendant ces intervalles. D'autres travaux ont caractérisé la pénétration des AAIW en Mer des Caraïbes en utilisant des outils sédimentologiques, avec une tendance à la préservation du CaCO_3 pendant les stades glaciaires et inversement en périodes interglaciaires au cours des derniers 200 000 ans (Haddad et Droxler, 1996). Ces cycles de préservation-dissolution sont en relation avec la pénétration des AAIW dans la Mer des Caraïbes, car cette masse d'eau est sous-saturée par rapport aux CaCO_3 . Du fait des changements de circulation globale au cours des stades glaciaires, les AAIW restent confinées dans l'Atlantique Sud, et le CaCO_3 est alors mieux préservé dans les sédiments (deMenocal *et al.*, 1992 ; Oppo *et al.*, 1995 ; Haddad et Droxler, 1996). Les gradients de $\delta^{18}\text{O}$ établis sur la carotte MD03-2628 montrent que pendant les Terminaisons, les AAIW ne sont pas présentes aux profondeurs d'eau intermédiaires. Ainsi, la mise en place de la circulation caractéristique des stades interglaciaires, avec la circulation active des AAIW dans la Mer des Caraïbes, ne se produirait qu'après les Terminaisons glaciaires-interglaciaires.

Les variations de profondeur de la limite inférieure des SUW n'ont jamais été explorées auparavant ; les travaux précédents sur les eaux de subsurface en Mer des Caraïbes ont porté sur la profondeur de la thermocline, définie par la limite entre les eaux de surface et les SUW (Kameo *et al.*, 2004, Martinez *et al.*, 2007). Ces études mettent en évidence une thermocline moins profonde pendant les stades glaciaires, et inversement pendant les stades interglaciaires. Les résultats obtenus sur la carotte MD03-2628 montreraient alors que la limite inférieure des SUW s'approfondirait de manière brusque pendant la transition glaciaire-interglaciaire. À plus long terme, on observe que les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ de *G. truncatulinoides* et *G. crassaformis* deviennent similaires à partir du stade 5 jusqu'au stade 1. Ces résultats

tendent à montrer que la profondeur des SUW est devenue plus importante à partir du stade 5. Kameo *et al.* (2004) ont également montré un changement de la productivité primaire depuis le stade 5, en relation avec des variations de la profondeur de la thermocline. Les résultats obtenus sur la carotte MD03-2628 montrent que ces changements ont également affecté la limite inférieure des SUW.

VI.2.3. Conclusions

Les enregistrements de $\delta^{18}\text{O}$ mesurés sur les espèces *G. truncatulinoides* et *G. crassaformis* ont fourni les résultats suivants :

1. Les résultats de $\delta^{18}\text{O}$ de *G. truncatulinoides* et *G. crassaformis* du sommet de la carotte MD03-2628 donnent des profondeurs d'habitat dans la colonne d'eau pour ces deux espèces de 200 à 300 m et de 300 à 450 m, respectivement. Le $\delta^{18}\text{O}$ de *G. truncatulinoides* semble enregistrer un effet vital de 0,4‰, en accord avec une étude récente sur cette espèce (LeGrande *et al.*, 2004).

2. Le $\delta^{18}\text{O}$ de *G. truncatulinoides* montre la cyclicité glaciaire-interglaciaire au cours des derniers 940 000 ans et *G. crassaformis* jusqu'à la Terminaison VII ; entre 600 000 et 940 000 ans, le $\delta^{18}\text{O}$ de cette espèce ne montre pas de cyclicité bien définie, ce qui est comparable au $\delta^{18}\text{O}$ de *C. wuellerstorfi* enregistré sur la carotte ODP 502 (11°N, 80°W et 3051 m de profondeur d'eau, deMenocal *et al.*, 1992 ; Oppo *et al.*, 1995) en Mer des Caraïbes.

3. Les gradients calculés entre *G. crassaformis* et *G. truncatulinoides* (noté $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{C-T}}$) et entre *C. wuellerstorfi* (ODP 502, deMenocal *et al.*, 1992 ; Oppo *et al.*, 1995) et *G. crassaformis* (noté $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{W-C}}$) sont interprétés comme des indicateurs de la pénétration des AAIW et des variations de la profondeur de la limite inférieure des SUW pour les derniers 600 000 ans. Les gradients $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{C-T}}$ et $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{W-C}}$ ne montrent pas de cyclicité glaciaire-interglaciaire, mais des événements sont enregistrés lors des Terminaisons II, III, V et VI, avec des valeurs minimales de $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{C-T}}$ et maximales de $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{W-C}}$. Ces événements montrent

que la masse d'eau SUW était plus profonde pendant ces Terminaisons, avec une absence des AAIW aux profondeurs intermédiaires, en accord un enregistrement de $\Delta\delta^{13}\text{C}$ comme indicateur de la présence des AAIW dans la Mer des Caraïbes (deMenocal *et al.*, 1992).

VI.3. Enregistrements de $\delta^{13}\text{C}$: cycles de grande amplitude

L'interprétation du $\delta^{13}\text{C}$ des foraminifères planctoniques à une échelle globale nécessite de s'affranchir de l'influence de plusieurs processus : i) effet vital et ii) signaux locaux. Le $\delta^{13}\text{C}$ mesuré dans la calcite biogénique est souvent en déséquilibre par rapport au $\delta^{13}\text{C}$ de la calcite à l'équilibre à cause de l'effet vital (paragraphe II.4.1., Spero et Williams, 1988 ; Spero, 1992). Pour les foraminifères planctoniques, l'effet vital est essentiellement lié à la présence de symbiotes photosynthétiques (Spero et Williams, 1988 ; Wolf-Gladrow *et al.*, 1999). À l'échelle locale, la température, la teneur en ions CO_3^{2-} , le taux de croissance (Spero *et al.*, 1997 ; Bemis *et al.*, 2000) ou la taille des individus (Elderfield *et al.*, 2002 ; Hillaire-Marcel *et al.*, 2004) influencent le $\delta^{13}\text{C}$ enregistré par les foraminifères planctoniques.

Sur la carotte MD03-2628, afin de séparer ces processus du signal global, j'ai travaillé sur trois espèces de foraminifères planctoniques (*Globigerinoides ruber* (250-350 μm), *Globorotalia truncatulinoides* (enroulement de la coquille à droite, >350 μm) et *Globorotalia crassaformis* (enroulement de la coquille à droite, >350 μm) occupant différentes profondeurs dans la colonne d'eau (respectivement 0-20 m, 200-300 m et 300-450 m). En comparant les variations de $\delta^{13}\text{C}$ de plusieurs enregistrements sur une même archive, on peut s'affranchir de la variabilité intraspécifique et de l'effet des processus locaux pour extraire un signal global des changements du $\delta^{13}\text{C}$.

VI.3.1. Résultats

Les enregistrements de $\delta^{13}\text{C}$ des trois espèces de foraminifères planctoniques *G. ruber*, *G. truncatulinoides* et *G. crassaformis* sont présentés dans la Figure VI.5. Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ obtenues varient entre 0,18 et 1,86 ‰, 0,75 et 1,85‰, et 0,63 et 2,06‰ respectivement pour *G. ruber*, *G. truncatulinoides* et *G. crassaformis* (Figure VI.7.).

Les variations glaciaires-interglaciaires ne sont pas bien marquées dans les enregistrements. Les valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ de *G. ruber* sont minimales pendant les stades interglaciaires 5, 7, 15 et 19, pendant les stades glaciaires 10, 16, 18 et 22, et lors des Terminaisons V et VII. Le $\delta^{13}\text{C}$ de *G. truncatulinoides* montre globalement des diminutions pendant les stades glaciaires mais également pendant les stades interglaciaires 1, 5, 15, 17 et 21. Enfin, l'enregistrement obtenu sur *G. crassaformis* présente des valeurs minimales de $\delta^{13}\text{C}$ pour l'ensemble des stades glaciaires ou durant les Terminaisons. Les trois espèces montrent donc des variations différentes les unes des autres.

À l'échelle du dernier million d'années, les variations du $\delta^{13}\text{C}$ des trois espèces montrent une diminution abrupte de l'ordre de 0,5‰ entre 900 000 et 850 000 ans, suivie par une augmentation des valeurs d'environ 1‰ avec des maxima atteints autour de 500 000 ans. Les valeurs diminuent d'environ 0,8‰ entre 500 000 et 150 000 ans environ, avec des minima enregistrés à différentes périodes selon les espèces (120 000 ans pour *G. ruber*, 175 000 ans pour *G. truncatulinoides* et 250 000 ans pour *G. crassaformis*, Figure VI.7.). Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ enregistrent une dernière augmentation de l'ordre de 0,5‰ jusqu'à 70 000 ans, où elles se stabilisent jusqu'à l'actuel.

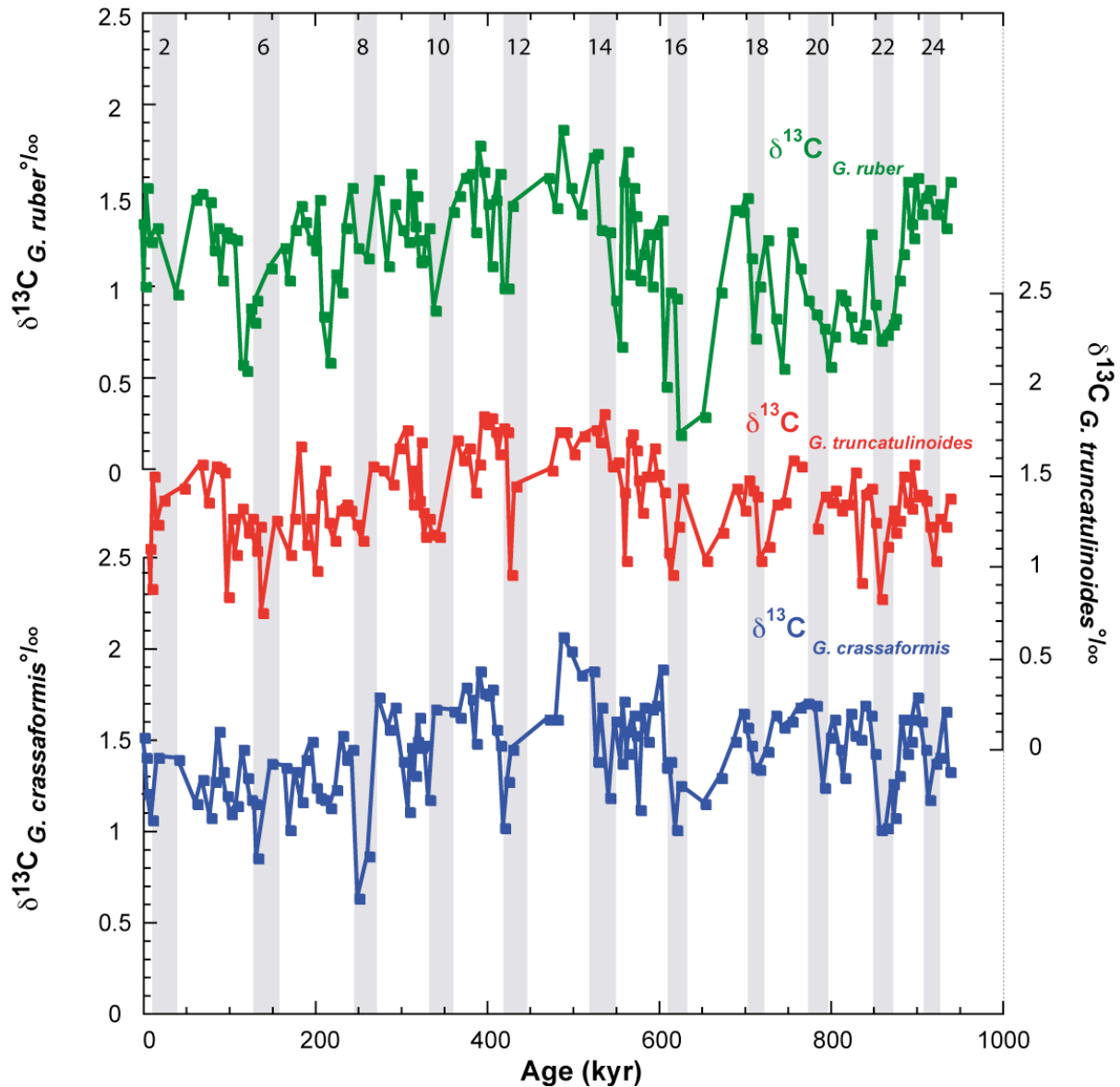


Figure VI.7. : Enregistrements de $\delta^{13}\text{C}$ obtenus sur trois espèces de foraminifères planctoniques de la carotte MD03-2628 vivant à différentes profondeurs dans la colonne d'eau : a) *Globigerinoides ruber* (0-20 m, courbe verte), b) *Globorotalia truncatulinoides* (200-300 m, courbe rouge) et c) *Globorotalia crassaformis* (300-400 m, courbe bleue).

Figure VI.7.: $\delta^{13}\text{C}$ records of three planktonic foraminifera species living at different water depths obtained on core MD03-2628: a) *Globigerinoides ruber* (0-20 m, green curve), b) *Globorotalia truncatulinoides* (200-300 m, red curve) and c) *Globorotalia crassaformis* (300-400 m, blue curve).

VI.3.2. Interprétation et conclusions

Afin de mieux comprendre les variations du $\delta^{13}\text{C}$ à une échelle de temps supérieure aux cycles glaciaire-interglaciaire, la moyenne mobile des trois enregistrements a été calculée (Figure VI.8.). Les trois enregistrements montrent les mêmes tendances à long terme, avec des

amplitudes plus importantes pour *G. ruber* que pour *G. truncatulinoides* et *G. crassaformis*, dont les valeurs sont proches. Les résultats de la carotte MD03-2628 ont été normalisés à la valeur du $\delta^{13}\text{C}$ moderne des sédiments marins (0,38‰, Shackleton, 1977). Les variations à long terme décrites sur la Figure VI.7. sont retrouvées dans les enregistrements normalisés présentés dans la Figure VI.8. Les résultats de la carotte MD03-2628 sont comparés avec une étude des fluctuations du $\delta^{13}\text{C}$ à l'échelle globale, obtenu par compilation des données de $\delta^{13}\text{C}$ mesuré sur foraminifères benthiques dans l'ensemble des bassins océaniques (Hoogakker *et al.*, 2006). Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ de la carotte MD03-2628 sont plus élevées que les résultats présentés pour comparaison car les données de la carotte MD03-2628 ont été obtenues sur foraminifères planctoniques (Figure VI.8.). Néanmoins, les mêmes variations à long terme sont observées.

Les valeurs maximales de $\delta^{13}\text{C}$ sont atteintes à environ 1 million d'années, correspondant à la MPT, à 500 000 ans, pendant le MBCE, et pour la période actuelle, ce qui détermine des cycles d'environ 500 000 ans. La MPT et le MBCE sont précédés par des diminutions importantes du $\delta^{13}\text{C}$ mesurés sur les foraminifères des sédiments marins (Wang *et al.*, 2003). Ces observations suggèrent une réorganisation importante des échanges de carbone entre les différents réservoirs océan, sédiment, atmosphère, cryosphère et biosphère pendant ces deux événements (Jansen *et al.*, 1986 ; Clark *et al.*, 2006 ; de Garidel-Thoron, 2007). Les diminutions abruptes du $\delta^{13}\text{C}$ enregistré par les foraminifères sont induites par un apport de carbone enrichi en ^{12}C à l'océan. Initialement, les diminutions du $\delta^{13}\text{C}$ du carbone inorganique dissous de l'océan ont été interprétées comme pouvant résulter de (Raymo *et al.*, 1997) : i) une augmentation du lessivage et de l'érosion continentaux, ii) un apport de matière organique ou iii) une diminution de la taille de la biosphère ou une restructuration des populations végétales (plantes en C_3 versus C_4). Le processus i) induirait une augmentation de la concentration en éléments nutritifs dans l'océan, ce qui n'est pas observé à l'échelle globale

(Boyle, 1986) et le processus ii) impliquerait une augmentation du gradient de $\delta^{13}\text{C}$ entre bassins océaniques, ce n'a pas été enregistré (Raymo *et al.*, 1997). Enfin, le processus iii) ne peut pas générer des variations de $\delta^{13}\text{C}$ aussi importantes que celles observées (Raymo *et al.*, 1997). Aussi, d'autres scénarios de variations du $\delta^{13}\text{C}$ ont été envisagés et modélisés (Hoogakker *et al.*, 2006). Le modèle qui reproduit les variations de $\delta^{13}\text{C}$ enregistré par les foraminifères est basé sur les fluctuations du flux de carbone organique *versus* carbone inorganique enfouis dans les sédiments. Les changements de ce ratio $\text{C}_{\text{org.}}/\text{CaCO}_3$ sont liés à la variation de la préservation après sédimentation ou aux changements des taux de production-exportation au sédiment au cours du temps. Le rapport $\text{C}_{\text{org.}}/\text{CaCO}_3$ dans l'océan moderne est de 1 : 4. Les travaux de Hoogakker *et al.* (2006) ont mis en évidence que les variations de ce rapport dans des proportions de 1 : 1 pouvaient expliquer les variations du $\delta^{13}\text{C}$ observées. Cependant, les modèles utilisés ne permettent pas de distinguer si ces variations du rapport $\text{C}_{\text{org.}}/\text{CaCO}_3$ sont dues à des changements de productivité ou des conditions de préservation.

Dans le cas de la carotte MD03-2628, les taux d'accumulation de $\text{C}_{\text{Org.}}$ (paragraphe IV.1. et Annexe 1) n'enregistrent pas de tendance à long terme. Aussi, ce serait des changements des conditions de préservation ou production des CaCO_3 dans les sédiments de la carotte MD03-2628 au cours du temps qui pourraient être invoqués. La teneur en CaCO_3 du sédiment total montre des cycles de grande amplitude, avec des maxima pendant la MPT et le MBCE (paragraphe IV.2.). Des augmentations de la productivité carbonatée ont été mises en évidence par de précédents travaux pendant ces deux événements (Barker *et al.*, 2006 ; Rickaby *et al.*, 2007). Les résultats de la carotte MD03-2628 tendraient alors à montrer que les variations à long terme du $\delta^{13}\text{C}$ sont à mettre en relation avec les changements de production du CaCO_3 . En revanche, l'influence des changements de la circulation océanique et des conditions de préservation au niveau du site de la carotte au cours des deux événements MPT et MBCE restent à préciser.

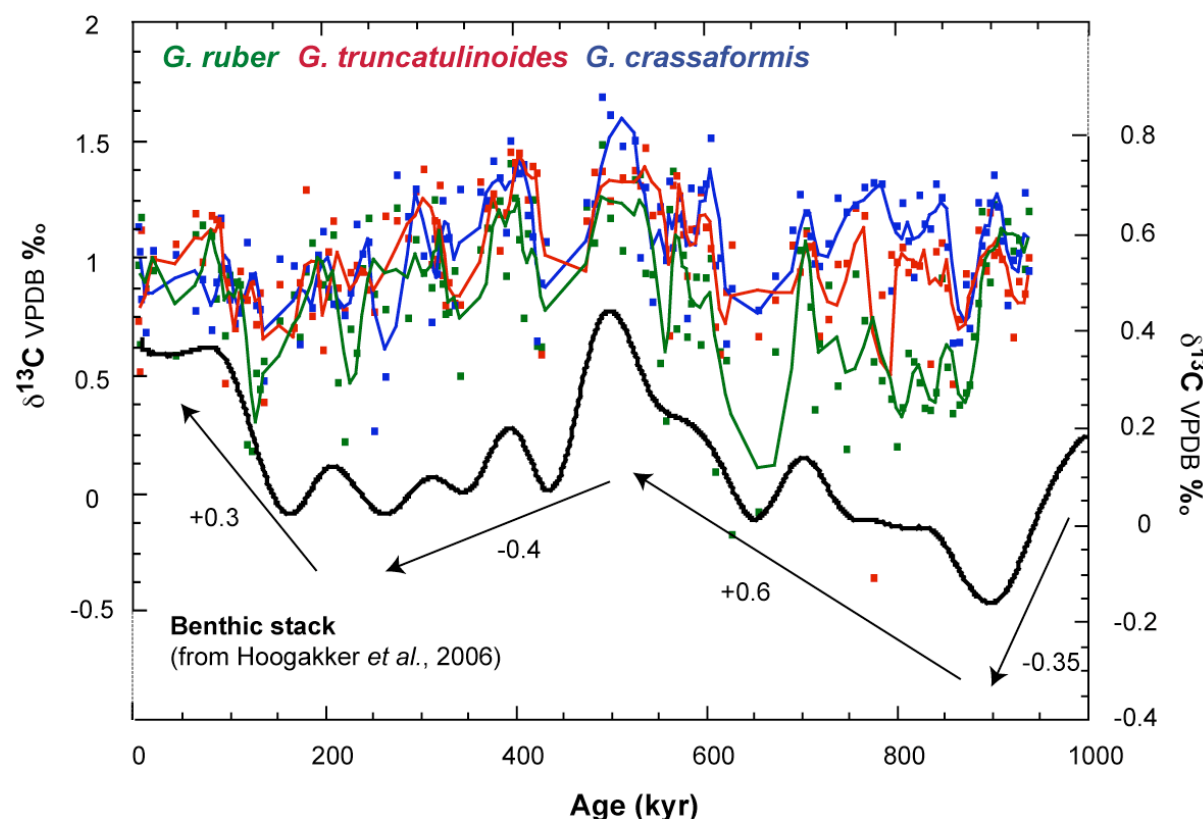


Figure VI.8. : Comparaison des résultats de $\delta^{13}\text{C}$ obtenus sur la carotte MD03-2628 avec un enregistrement des variations globales du $\delta^{13}\text{C}$ dans l'océan au cours du dernier million d'années. Haut : Moyenne mobile sur 3 périodes des enregistrements de $\delta^{13}\text{C}$ obtenus sur la carotte MD-032628 (même légende que la figure VI.7.). Bas : Enregistrement global des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ mesuré sur foraminifères benthiques dans différents bassins océaniques soustraites de la valeur actuelle du $\delta^{13}\text{C}$ dans les sédiments marins (0,38‰, Shackleton, 1982). Adapté de Hoogakker *et al.* (2006).

Figure VI.8.: $\delta^{13}\text{C}$ results of core MD03-2628 compared with a global stack of oceanic $\delta^{13}\text{C}$ changes through the last 1,000 kyr. High panel: Moving average of 3 periods on MD03-2628 $\delta^{13}\text{C}$ records (same legend as Figure VI.7.). Low panel: $\delta^{13}\text{C}$ stack compiled from benthic foraminifera records from different oceanic basins subtracted from the modern sediment core $\delta^{13}\text{C}$ value (0.38‰, Shackleton 1982). From Hoogakker *et al.* (2006).

En conclusion, les enregistrements de $\delta^{13}\text{C}$ des espèces de foraminifères planctoniques *G. ruber*, *G. truncatulinoides* et *G. crassaformis* montrent des cycles de grande amplitude, qui peuvent être mis en relation avec les événements climatiques du « Mid-Bruhnes Climatic Event » (environ 500 000 ans) et de la Mid-Pleistocene Transition » (1 million d'années). Les variations de $\delta^{13}\text{C}$ de la carotte MD03-2628 sont comparées à un enregistrement global des variations du $\delta^{13}\text{C}$, qui sont interprétées selon les changements du rapport $C_{\text{org.}}/\text{CaCO}_3$ enfoui dans le sédiment. Les données de la carotte MD03-2628 tendent à montrer que les variations de ce rapport seraient associées à des variations de production de CaCO_3 .

VII. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

VII. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les travaux menés au cours de cette thèse sont inscrits dans le cadre général de la compréhension des mécanismes des changements climatiques à l'échelle des cycles glaciaires et interglaciaires. L'approche multi-traceurs employée sur la fraction fine du sédiment (< 63 μm) et sur plusieurs espèces de foraminifères planctoniques (> 150 μm) de la carotte MD03-2628 a permis d'établir les reconstitutions paléoenvironnementales au niveau de la zone d'étude et de discuter des changements climatiques au niveau des basses latitudes au cours des derniers 940 000 ans. L'application de plusieurs méthodes de datation absolue a eu pour but d'établir la chronologie des variations paléoenvironnementales déterminées sur la carotte MD03-2628 afin d'appréhender les influences des différents forçages externes et internes du système climatique au niveau du site d'étude. Plus particulièrement, ces travaux ont permis de

- 1) caractériser la fraction fine du sédiment pour y appliquer des méthodes de datation absolue et d'interpréter les changements minéralogiques et géochimiques en fonction des variations paléoenvironnementales,
- 2) préciser les relations temporelles entre la fraction fine et l'espèce de foraminifère planctonique *Globigerinoides ruber* et tester la faisabilité de la méthode de datation U/Th sur ces sédiments et
- 3) établir les changements paléoclimatiques au niveau du site d'étude.

Les résultats principaux mis en évidence dans ces travaux sont :

1. La mise au point de la méthode de quantification précise des principaux minéraux carbonatés (calcite, aragonite, Mg-calcite et dolomite) par diffraction aux rayons X (DRX) montre que l'approche par le calcul des rapports d'aires des principaux minéraux est la plus précise. L'étude des variations naturelles des teneurs en Mg-calcite et de la composition géochimique de ce minéral (teneur molaire en MgCO_3) permet de discuter des différentes sources biogéniques et abiotiques de ce minéral à l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaires et d'apporter une meilleure compréhension des processus de dissolution,

préservation et diagenèse de ce minéral sur le dernier million d'années. La présence de Mg-calcite dans le sédiment est une source de contamination en Mg des foraminifères planctoniques, ce qui empêche l'utilisation du paléothermomètre Mg/Ca sur la carotte MD03-2628. Enfin, les analyses géochimiques et minéralogiques de la fraction fine de la carotte MD03-2628 ont montré que ces sédiments sont riches en aragonite fine d'origine néritique (algue verte *Halimeda*), minéral adapté à la méthode de datation par U/Th, ce qui a permis de choisir les échantillons les plus adaptés pour l'application des méthodes de datation absolue.

2. La chronologie de la Terminaison I d'après les âges calendaires a été déterminée à partir des analyses ^{14}C sur la fraction fine et l'espèce de foraminifère planctonique *G. ruber*. Des déphasages temporels ont été mis en évidence pendant la dernière déglaciation et le Dernier Maximum Glaciaire, avec une fraction fine plus jeune que *G. ruber*. Afin d'expliquer ce décalage, le $\delta^{18}\text{O}$ à haute résolution ainsi que les changements d'abondance des deux fractions ont permis de modéliser l'effet de la bioturbation sur les enregistrements et les calculs montrent que ce processus a pu en partie induire les déphasages observés, bien que d'autres mécanismes doivent être invoqués pour expliquer l'ensemble des décalages temporels. La méthode de datation par U/Th a été appliquée sur la fraction fine de deux échantillons correspondant aux stades interglaciaires 5 et 11. Les résultats obtenus sur l'ensemble de la fraction fine ont montré une contamination importante liée à la présence de Th détritique et entraîné par le processus de scavenging, empêchant d'employer la méthode de datation directe. Aussi, la correction par la méthode des isochrones a été envisagée et des échantillons cogénétiques ont été établis par tamisage de la fraction fine (<25 μm , 25-63 μm) et par des séparations par des nettoyages aux ultrasons. Les protocoles de purification employés n'ont pas été suffisamment efficaces pour apporter des dates absolues aux échantillons de la carotte MD03-2628. Cependant, ces tests étaient un préalable indispensable

avant d'envisager d'autres analyses, et ils montrent la faisabilité de l'approche en utilisant d'autres techniques de purification.

3. La combinaison entre le $\delta^{18}\text{O}$ de *G. ruber* et les températures de surface (« sea-surface temperatures, SST ») calculées d'après l'indice d'insaturation des alcénones U^{K}_{37} a permis le calcul des variations du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer au niveau du site de la carotte MD03-2628 au cours du temps. Le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer corrigé de l'effet du volume des glaces est interprété comme un traceur de la salinité de surface (« sea-surface salinity, SSS »). La diminution graduelle des valeurs du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer enregistrée entre 650 000 et 450 000 ans montre une diminution des SSS au niveau de la zone d'étude. Ces changements de SSS peuvent être associées à la migration de la zone de convergence intertropicale (« Inter Tropical Convergence Zone, ITCZ ») après la Transition Mid-Pléistocène (« Mid-Pleistocene Transition, MPT »).

À l'issue de mes travaux de thèse, certains points nécessitent encore d'être approfondis :

1. Les sédiments de la carotte MD03-2628, dont la fraction fine est riche en aragonite, semblent adaptés à l'application du radiochronomètre U/Th. Les différents tests que j'ai effectués sur les échantillons des stades 5 et 11 ont montré que des protocoles de purification supplémentaires doivent être employés. Je propose de séparer l'aragonite fine du sédiment des autres minéraux qui constituent une contamination sur les âges U/Th par la méthode des liqueurs denses. Ce protocole permet à partir d'une solution de Sodium polytungstate de préparer des liqueurs dont les densités correspondent aux différents minéraux. L'aragonite, dont la densité est supérieure à celle des autres minéraux présents, pourrait ainsi être extraite pour être datée. Cette approche permettrait d'obtenir les âges absolus de périodes dont la chronologie est controversée (Terminaison II), mal définie (Terminaison III) voire inconnue (Stade 11). En outre, ces données complèteraient les

résultats obtenus sur d'autres matériaux, en particulier sur des coraux altérés où les corrections d'âge dépendent du modèle employé.

2. Afin de préciser les processus à l'origine des décalages temporels entre les enregistrements de $\delta^{18}\text{O}$ et les âges ^{14}C de la fraction fine et de *G. ruber* de la Terminaison I, des datations ^{14}C supplémentaires et U/Th sur les différents minéraux carbonatés séparés par les liqueurs denses permettraient d'appréhender les relations temporelles entre les différents constituants au sein de la fraction fine, mais également entre ces minéraux et *G. ruber*. En effet, la fraction fine est un mélange complexe entre plusieurs phases minéralogiques d'origines variables (aragonite néritique, calcite pélagique, Mg-calcite néritique et abiotique) et dont les proportions dans le sédiment sont contrôlées par différents processus (variations de productivité néritique et pélagique liées aux cycles glaciaires et interglaciaires, cimentation à l'intérieur du sédiment, diagenèse).

3. L'approche multi-traceurs appliquée à la fraction fine et aux foraminifères planctoniques des sédiments de la carotte MD03-2628 pourrait être employée au niveau d'autres zones où la composition du sédiment est similaire aux sédiments de la Mer des Caraïbes. Par exemple, l'étude de la Mer Rouge serait particulièrement intéressante, car c'est un bassin semi-fermé, sensible aux changements du bilan évaporation-précipitation, et dont la circulation de surface dépend des connections avec l'Océan Indien. La reconstitution du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer telle que sur la carotte MD03-2628 permettrait d'aborder les variations de salinité de surface à l'échelle des cycles glaciaires et interglaciaires. La Mer Rouge est également caractérisée par la présence de constructions carbonatées du type récifs coralliens, qui peuvent alimenter le sédiment en aragonite pour appliquer la datation absolue U/Th.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Alley, R. B., E. J. Brook and S. Anandakrishnan, A northern lead in the orbital band: north-south phasing of Ice-age events, *Quaternary Science Reviews*, 21, 431-441, 2002.
- Anand, P., H. Elderfield, and M. H. Conte, Calibration of Mg/Ca thermometry in planktonic foraminifera from a sediment trap time series, *Paleoceanography*, 18, 2003.
- Andersen M. B., Stirling C. H., Potter E. K., Halliday A. N., Blake S. G., McCulloch M. T., Ayling B. F., et O'Leary M., High-precision U-series measurements of more than 500,000 year old fossil corals. *Earth and Planetary Science Letters* 265, 229-245, 2008.
- Andrade, C. A., and E. D. Barton, The Guajira upwelling system, *Continental Shelf Research*, 25, 1003-1022, 2005.
- Andrews, J. E., C. Portman, P. J. Rowe, M. R. Leeder, and J. D. Kramers, Sub-orbital sea-level change in early MIS 5e: New evidence from the Gulf of Corinth, Greece, *Earth and Planetary Science Letters*, 259, 457-468, 2007.
- Archer, D., and E. Maier-Reimer, Effect of deep-sea sedimentary calcite preservation on atmospheric CO₂ concentration, *Nature*, 367, 260-263, 1994.
- Archer, D., and P. Martin, Ocean circulation - Thin walls tell the tale, *Science*, 294, 2108-2109, 2001.
- Arz, H. W., F. Lamy, A. Ganopolski, N. Nowaczyk, and J. Patzold, Dominant Northern Hemisphere climate control over millennial-scale glacial sea-level variability, *Quaternary Science Reviews*, 26, 312-321, 2007.
- Bard, E., M. Arnold, J. Duprat, J. Moyes, and J. C. Duplessy, Reconstruction of the last deglaciation: deconvolved records of $\delta^{18}\text{O}$ profiles, micropaleontological variations and accelerator mass spectrometric ^{14}C dating, *Climate Dynamics*, 1, 101-112, 1987.
- Bard, E., B. Hamelin, and R. G. Fairbanks, U-Th Ages Obtained by Mass-Spectrometry in Corals from Barbados - Sea-Level During the Past 130,000 Years, *Nature*, 346, 456-458, 1990.

- Bard, E., R. G. Fairbanks, B. Hamelin, A. Zindler, and C. T. Hoang, U-234 Anomalies in Corals Older Than 150,000 Years, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 2385-2390, 1991.
- Bard, E., M. Arnold, R. G. Fairbanks, and B. Hamelin, Th-230-U-234 and C-14 Ages Obtained by Mass-Spectrometry on Corals, *Radiocarbon*, 35, 191-199, 1993.
- Bard, E., B. Hamelin, M. Arnold, L. Montaggioni, G. Cabioch, G. Faure, and F. Rougerie, Deglacial sea-level record from Tahiti corals and the timing of global meltwater discharge, *Nature*, 382, 241-244, 1996.
- Bard, E., Geochemical and geophysical implications of the radiocarbon calibration, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 2025-2038, 1998.
- Bard, E., Paleoceanographic implications of the difference in deep-sea sediment mixing between large and fine particles, *Paleoceanography*, 16, 235-239, 2001.
- Bard, E., Comparison of alkenone estimates with other paleotemperature proxies, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2, 2001b.
- Bard, E., F. Antonioli, and S. Silenzi, Sea-level during the penultimate interglacial period based on a submerged stalagmite from Argentarola Cave (Italy), *Earth and Planetary Science Letters*, 196, 135-146, 2002.
- Bard, E., F. Rostek, and G. Menot-Combes, Radiocarbon calibration beyond 20,000 C-14 yr BP by means of planktonic foraminifera of the Iberian Margin, *Quaternary Research*, 61, 204-214, 2004.
- Barker, S., M. Greaves, and H. Elderfield, A study of cleaning procedures used for foraminiferal Mg/Ca paleothermometry, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 4, 2003.
- Barker, S., D. Archer, L. Booth, H. Elderfield, J. Henderiks, and R. E. M. Rickaby, Globally increased pelagic carbonate production during Mid-Brunhes dissolution interval and the CO₂ paradox of the MIS 11, *Quaternary Science Reviews*, 25, 3278-3293, 2006.

- Barnes, J. W., and E. J. Lang, Ratio of Ionium to uranium in Coral Limestone, *Science*, 124, 175-176, 1956.
- Bassinot, F. C., L. D. Labeyrie, E. Vincent, X. Quidelleur, N. J. Shackleton, and Y. Lancelot, The astronomical theory of climate and the age of the brunhes-Matuyama magnetic reversal, *Earth and Planetary Science Letters*, 126, 91-108, 1994.
- Bassinot, F. C., L. Beaufort, E. Vincent, L. D. Labeyrie, F. Rostek, P. J. Muller, X. Quidelleur, and Y. Lancelot, Coarse Fraction Fluctuations in Pelagic Carbonate Sediments from the Tropical Indian-Ocean - a 1500-Kyr Record of Carbonate Dissolution, *Paleoceanography*, 9, 579-600, 1994b.
- Bassinot, F. C., L. Beaufort, E. Vincent, and L. Labeyrie, Changes in the dynamics of Western Equatorial Atlantic surface currents and biogenic productivity at the "Mid-Pleistocene Revolution" (930 kyr), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 154, 269-284, 1997.
- Bemis, B. E., H. J. Spero, J. Bijma, and D. W. Lea, Reevaluation of the oxygen isotopic composition of planktonic foraminifera: Experimental results and revised paleotemperature equations, *Paleoceanography*, 13, 150-160, 1998.
- Bemis, B. E., H. J. Spero, D. W. Lea, and J. Bijma, Temperature influence on the carbon isotopic composition of *Globigerina bulloides* and *Orbulina universa* (planktonic foraminifera), *Marine Micropaleontology*, 38, 213-228, 2000.
- Berger, W. H. and G. Wefer, On the dynamics of the ice ages: Stage 11 paradox, Mid-Bruhnes climate shift, and 100-ky cycle, in *Earth's climate and orbital eccentricity: the Marine Isotope Stage 11 question*, edited by Droxler, A. W., R. Z. Poore and L. H. Burckle, *Geophysical Monograph*, 137, 41-59, 2003.
- Bischoff J. L. et Fitzpatrick J. A., U-series dating of impure carbonates: An isochron technique using total-sample dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55(2), 543, 1991.

- Boyle, E. A., Paired Cd and carbon isotope data from benthic foraminifera: implications for changes in Oceanic phosphorus, Ocean Circulation, and Atmospheric CO₂, *Eos*, 66, 292, 1985.
- Boyle, E. A., Paired Carbon Isotope and Cadmium Data from Benthic Foraminifera - Implications for Changes in Oceanic Phosphorus, Oceanic Circulation, and Atmospheric Carbon-Dioxide, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 265-276, 1986.
- Broecker, W. S., and E. A. Olson, Lamont radiocarbon measurements VIII, *Radiocarbon*, 3, 176-204, 1961.
- Broecker, W. S., A preliminary evaluation of Uranium series inequilibrium as a tool for absolute age measurement on marine carbonates, *Journal of Geophysical Research*, 68, 2817-1834, 1963.
- Broecker, W. S., and A. Kaufman, Radiocarbon chronology of lake Lahontan and lake Bonneville II, Great Basin, *Geological Society of American Bulletin*, 76, 537-566, 1965.
- Broecker, W. S., and G. H. Denton, The Role of Ocean-Atmosphere Reorganizations in Glacial Cycles, *Quaternary Science Reviews*, 9, 305-341, 1990.
- Broecker, W. S., The great ocean conveyor, *Oceanography*, 4, 79-89, 1991.
- Broecker, W. S., in *Treatise on Geochemistry*, Holland, H.D., and K.K. Turekian, Eds. Elsevier, London, 6, 1-21, 2003.
- Brown, S. J., and H. Elderfield, Variations in Mg/Ca and Sr/Ca ratios of planktonic foraminifera caused by post-depositional dissolution: evidence of shallow Mg-dependent dissolution, *Paleoceanography*, 11, 543-551, 1996.
- Chen, J. H., H. A. Curran, B. White, and G. J. Wasserburg, Precise Chronology of the Last Interglacial Period - U-234-Th- 230 Data from Fossil Coral Reefs in the Bahamas, *Geological Society of America Bulletin*, 103, 82-97, 1991.
- Cheng, H., R. L. Edwards, J. Hoff, C. D. Gallup, D. A. Richards, and Y. Asmerom, The half-lives of uranium-234 and thorium-230, *Chemical Geology*, 169, 17-33, 2000.

- Cherubin, L. M., and P. L. Richardson, Caribbean current variability and the influence of the Amazon and Orinoco freshwater plumes, *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers*, 54, 1451-1473, 2007.
- Clark, P. U., A. M. McCabe, A. C. Mix, and A. J. Weaver, Rapid rise of sea level 19,000 years ago and its global implications, *Science*, 304, 1141-1144, 2004.
- Clark, P. U., D. Archer, D. Pollard, J. D. Blum, J. A. Rial, V. Brovkin, A. C. Mix, N. G. Pisias, and M. Roy, The middle Pleistocene transition: characteristics, mechanisms, and implications for long-term changes in atmospheric pCO₂, *Quaternary Science Reviews*, 25, 3150-3184, 2006.
- Cleroux, C., E. Cortijo, J. C. Duplessy, and R. Zahn, Deep-dwelling foraminifera as thermocline temperature recorders, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 8, 2007.
- Cochran, J.K., The oceanic chemistry of the uranium and thorium-series nuclides, In *Uranium-series disequilibrium: applications to earth, marine and environmental sciences*, Ivanovich, M. and R.S. Harmon, Oxford University Press, New York, 334-395, 1992.
- Conte, M. H., M. A. Sicre, C. Ruhlemann, J. C. Weber, S. Schulte, D. Schulz-Bull, and T. Blanz, Global temperature calibration of the alkenone unsaturation index (U-37(K')) in surface waters and comparison with surface sediments, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 7, 2006.
- Coplen, T. B., C. Kendall, and J. Hopple, Comparison of Stable Isotope Reference Samples, *Nature*, 302, 236-238, 1983.
- Coplen, T. B., New guidelines for the reporting of stable hydrogen, carbon, and oxygen isotope ratio data, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 3359, 1996.
- Curry, D., J.-C. Duplessy, L. Labeyrie, and S. N., Changes in the distribution of δ¹³C of deep water total CO₂ between the last glaciation and the holocene, *Paleoceanography*, 3, 317-341, 1988.

- Curry, W. B., and D. W. Oppo, Synchronous, high-frequency oscillations in tropical sea surface temperatures and North Atlantic Deep Water production during the last glacial cycle, *Paleoceanography*, 12, 1-14, 1997.
- da Silva, A., A. C. Young, and S. Levitus, Atlas of Surface Marine Data 1994, Volume 1: Algorithms and Procedures, NOAA Atlas NESDIS, 6, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C., 1994. <http://iridl.ldeo.columbia.edu/SOURCES/.DASILVA/>
- de Garidel-Thoron, T., Paleoceanography records, Early Pleistocene, *Encyclopedia of Quaternary Science*, 1785-1793, 2007.
- Delaney, M. L., L. J. Linn, and P. J. Davies, Trace and minor element ratios in Halimeda aragonite from the Great Barrier Reef, *Coral Reefs*, 15, 181-189, 1996.
- Delanghe, D., Niveau marin pendant la dernière déglaciation, Thèse de doctorat, Aix-Marseille Université, 2001.
- Delanghe, D., E. Bard, and B. Hamelin, New TIMS constraints on the uranium-238 and uranium-234 in seawaters from the main ocean basins and the Mediterranean Sea, *Marine Chemistry*, 80, 79-93, 2002.
- deMenocal, P. B., D. W. Oppo, R. G. Fairbanks, and W. L. Prell, Pleistocene $\delta^{13}\text{C}$ variability of North Atlantic Intermediate water, *Paleoceanography*, 7, 229-250, 1992.
- Deschamps P., Doucelance R., Ghaleb B., et Michelot J. L., Further investigations on optimized tail correction and high-precision measurement of Uranium isotopic ratios using Multi-Collector ICP-MS. *Chemical Geology* 201(1-2), 141-160, 2003.
- de Vernal, A., and C. Hillaire-Marcel, Sea-ice cover, sea-surface salinity and halo-/thermocline structure of the northwest North Atlantic: modern versus full glacial conditions, *Quaternary Science Reviews*, 19, 65-85, 2000.

- de Villiers, S., M. Greaves, and H. Elderfield, An intensity ratio calibration method for the accurate determination of Mg/Ca and Sr/Ca of marine carbonates by ICP-AES, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 3, 2002.
- Droxler, A. W., J. W. Morse, K. S. Glaser, G. A. Haddad, and P. A. Baker, Surface sediment carbonate mineralogy and water column chemistry: Nicaragua Rise versus the Bahamas, *Marine Geology*, 100, 277-189, 1991.
- Droxler, A. W., and J. W. Farrell, Marine Isotope Stage 11 (MIS 11): new insights for a warm future, *Global and Planetary Change*, 24, 1-5, 2000.
- Droxler, A. W., R. B. Alley, W. R. Howard, R. Z. Poore, and L. H. Burckle, Unique and exceptionally long interglacial Marine Isotope Stage 11: window into earth warm future climate. in *Earth's climate and orbital eccentricity: the Marine Isotope Stage 11 question*, edited by Droxler, A. W., R. Z. Poore and L. H. Burckle, *Geophysical Monograph*, 137, 1-14, 2003.
- Duplessy, J. C., N. J. Shackleton, R. G. Fairbanks, L. Labeyrie, D. Oppo, and N. Kallel, Deepwater source variations during the last climatic cycle and their impact on the deepwater circulation, *Paleoceanography*, 3, 343-360, 1988.
- Duplessy, J. C., Global ocean circulation and its past variations, *Comptes Rendus Geoscience*, 336, 657-666, 2004.
- Durand, N., Caractérisation et datation U-Th de calcrètes formées sur socle précambrien : reconstruction paléoenvironnementales dans la zone semi-aride de l'Inde péninsulaire, Thèse de doctorat, Aix-Marseille Université, 2005.
- Edwards, R. L., J. H. Chen, and G. J. Wasserburg, U-238 U-234-Th-230-Th-232 Systematics and the Precise Measurement of Time over the Past 500000 Years, *Earth and Planetary Science Letters*, 81, 175-192, 1987.

- Edwards R. L., High precision thorium-230 ages of corals and the timing of sea level fluctuations in the late Quaternary. Ph.D., California Institute of Technology, 1988.
- Edwards, R. L., J. W. Beck, G. S. Burr, D. J. Donahue, J. M. A. Chappell, A. L. Bloom, E. R. M. Druffel, and F. W. Taylor, A large Drop in Atmospheric C-14/C-12 and Reduced Melting in the Younger Dryas, Documented with Th-230 Ages of Corals, *Science*, 260, 962-968, 1993.
- Edwards, R. L., C. D. Gallup, and H. Cheng, Uranium-series dating of marine and lacustrine carbonates. in *Uranium-Series Geochemistry*, pp. 363-405, 2003.
- Edwards R. L., Cutler K. B., Cheng H., et Gallup C. D., Geochemical Evidence for Quaternary Sea-level Changes. In *Treatise on Geochemistry*, Vol. Volume 6: The Oceans and Marine Geochemistry, pp. 343-364, 2004.
- Elderfield, H., M. Vautravers, and M. Cooper, The relationship between shell size and Mg/Ca, Sr/Ca, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of species of planktonic foraminifera, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 3, 2002.
- Emiliani, C., Pleistocene temperatures, *The journal of Geology*, 63, 538-578, 1956.
- Emiliani, C., and J. D. Milliman, Deep-sea sediments and their geological record, *Earth-Science Reviews*, 1, 105-132, 1966a.
- Emiliani, C., Isotopic Paleotemperatures, *Science*, 154, 851-856, 1966b.
- Epstein, S., R. Buchsbaum, H. A. Lowenstam, and H. C. Urey, Revised carbonate-water isotopic temperature scale, *Bulletin of the geological society of America*, 64, 1315-1326, 1953.
- Erez, J., and S. Honjo, Comparison of Isotopic Composition of Planktonic-Foraminifera in Plankton Tows, Sediment Traps and Sediments, *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 33, 129-156, 1981.
- Esat T. M., Charge collection thermal ion mass spectrometry of thorium. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 148(3), 159-170, 1995.

- Esat, T. M., and Y. Yokoyama, Variability in the uranium isotopic composition of the oceans over glacial-interglacial timescales, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 4140-4150, 2006.
- Farell, J. W., and W. L. Prell, Climatic change and CaCO₃ preservation: an 800 000 years bathymetric reconstruction from the Equatorial Pacific ocean, *Paleoceanography*, 4, 447-466, 1989.
- Feely, R. A., C. L. Sabine, K. Lee, W. Berelson, J. Kleypas, V. J. Fabry, and F. J. Millero, Impact of anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the oceans, *Science*, 305, 362-366, 2004.
- Ferguson, J. E., G. M. Henderson, M. Kucera, and R. E. M. Rickaby, Systematic change of foraminiferal Mg/Ca ratios across a strong salinity gradient, *Earth and Planetary Science Letters*, 265, 153-166, 2008.
- Fleischer R. L., Isotopic disequilibrium of uranium; alpha-recoil damage and preferential solution effects, *Science*, 207, 979-981, 1980.
- Frank, M., B. Schwarz, S. Baumann, P. W. Kubik, M. Suter, and A. Mangini, A 200 kyr record of cosmogenic radionuclide production rate and geomagnetic field intensity from Be-10 in globally stacked deep-sea sediments, *Earth and Planetary Science Letters*, 149, 121-129, 1997.
- Fratantoni, D. M., R. J. Zantopp, W. E. Johns, and J. L. Miller, Updated bathymetry of the Anegada-Jungfern Passage complex and implications for Atlantic inflow to the abyssal Caribbean Sea, *Journal of Marine Research*, 55, 847-860, 1997.
- Froelich, P. N., D. K. Atwood, and G. S. Giese, Influence of Amazon River Discharge on Surface Salinity and Dissolved Silicate Concentration in Caribbean Sea, *Deep-Sea Research*, 25, 735-744, 1978.
- Gallup, C. D., R. L. Edwards, and R. G. Johnson, The Timing of High Sea Levels over the Past 200,000 Years, *Science*, 263, 796-800, 1994.

- Gallup, C. D., H. Cheng, F. W. Taylor, and R. L. Edwards, Direct determination of the timing of sea level change during termination II, *Science*, 295, 310-313, 2002.
- Ganopolski, A., S. Rahmstorf, V. Petoukhov, and M. Claussen, Simulation of modern and glacial climates with a coupled global model of intermediate complexity, *Nature*, 391, 351-356, 1998.
- Ganssen, G.M., Dokumentation von küstennahem Auftrieb anhand stabiler Isotope in rezenten Foraminiferen vor Nordwest-Afrika, « Meteor » Forsch Ergbn C37, 1-46, 1983.
- Ganssen, G. M., and D. Kroon, The isotopic signature of planktonic foraminifera from NE Atlantic surface sediments: implications for the reconstruction of past oceanic conditions, *Journal of the Geological Society*, 157, 693-699, 2000.
- Geochemical Ocean Sections Study (GEOSECS), <http://ingrid.ldeo.columbia.edu/>
- Glaser, K. S., and A. W. Droxler, High Production and Highstand Shedding from Deeply Submerged Carbonate Banks, Northern Nicaragua Rise, *Journal of Sedimentary Petrology*, 61, 128-142, 1991.
- Glaser, K. S., Late Quaternary periplatform sediments and environments on the Northeastern Nicaragua Rise, Caribbean Sea, Rice, Houston, 1992.
- Glaser, K. S., and A. W. Droxler, Controls and Development of Late Quaternary Periplatform Carbonate Stratigraphy in Walton Basin (Northeastern Nicaragua Rise, Caribbean Sea), *Paleoceanography*, 8, 243-274, 1993.
- Goldsmith, J. R. and D. L. Graf, Relation between lattice constants and composition of the Ca Mg carbonates, *The American Mineralogist*, 43, 82-101, 1958.
- Goldstein S. J. et Stirling C. H., Techniques for measuring uranium-series nuclides: 1992-2002. *Uranium-Series Geochemistry*, 52, 23-57, 2003.

- Greaves, M., S. Barker, C. Daunt, and H. Elderfield, Accuracy, standardization, and interlaboratory calibration standards for foraminiferal Mg/Ca thermometry, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 6, 2005.
- Gröger, M., R. Henrich, and T. Bickert, Variability of silt grain size and planktonic foraminiferal preservation in Plio/Pleistocene sediments from the western equatorial Atlantic and Caribbean, *Marine Geology*, 201, 307-320, 2003.
- Guyodo, Y., and J. P. Valet, Relative variations in geomagnetic intensity from sedimentary records: The past 200,000 years, *Earth and Planetary Science Letters*, 143, 23-36, 1996.
- Guyodo, Y., and J. P. Valet, Global changes in intensity of the Earth's magnetic field during the past 800 kyr, *Nature*, 399, 249-252, 1999.
- Haddad, G. A., and A. W. Droxler, Metastable CaCO₃ dissolution at intermediate water depths of the Caribbean and western North Atlantic: Implications for intermediate water circulation during the past 200,000 years, *Paleoceanography*, 11, 701-716, 1996.
- Hamelin, B., E. Bard, A. Zindler, and R. G. Fairbanks, U-234/U-238 Mass-Spectrometry of Corals - How Accurate Is the U-Th Age of the Last Interglacial Period, *Earth and Planetary Science Letters*, 106, 169-180, 1991.
- Hastings, D. W., A. D. Russell, and S. R. Emerson, Foraminiferal magnesium in *Globeriginoidea sacculifer* as a paleotemperature proxy, *Paleoceanography*, 13, 161-169, 1998.
- Haug, G. H., and R. Tiedemann, Effect of the formation of the Isthmus of Panama on Atlantic Ocean thermohaline circulation, *Nature*, 393, 673-676, 1998.
- Hays, J. D., J. Imbrie, and N. J. Shackleton, Variations in the earth's orbit: pacemaker of the ice ages, *Science*, 194, 1121-1132, 1976.
- Hellweger, F. L., and A. L. Gordon, Tracing Amazon River water into the Caribbean Sea, *Journal of Marine Research*, 60, 537-549, 2002.

- Hemleben, C., Spindler, M. and O.R. Anderson, *Modern Planktonic Foraminifera*, Springer, 363pp., 1988.
- Henderson, G. M., A. S. Cohen, and R. K. Onions, U-234/U-238 Ratios and Th-230 Ages for Hateruma Atoll Corals - Implications for Coral Diagenesis and Seawater U-234/U-238 Ratios, *Earth and Planetary Science Letters*, 115, 65-73, 1993.
- Henderson, G. M., F. N. Lindsay, and N. C. Slowey, Variation in bioturbation with water depth on marine slopes: a study on the Little Bahamas Bank, *Marine Geology*, 160, 105-118, 1999.
- Henderson, G. M., and N. C. Slowey, Evidence from U-Th dating against Northern Hemisphere forcing of the penultimate deglaciation, *Nature*, 404, 61-66, 2000.
- Henderson, G. M., N. C. Slowey, and M. Q. Fleisher, U-Th dating of carbonate platform and slope sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 2757-2770, 2001.
- Henderson, G. M., Seawater (U-234/U-238) during the last 800 thousand years, *Earth and Planetary Science Letters*, 199, 97-110, 2002.
- Henderson, G. M., L. F. Robinson, K. Cox, and A. L. Thomas, Recognition of non-Milankovitch sea-level highstands at 185 and 343 thousand years ago from U-Th dating of Bahamas sediment, *Quaternary Science Reviews*, 25, 3346-3358, 2006.
- Herbert, T. D., Review of alkenone calibrations (culture, water column, and sediments), *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2, 2001.
- Hernandez-Guerra, A., and T. M. Joyce, Water masses and circulation in the surface layers of the Caribbean at 66 degrees W, *Geophysical Research Letters*, 27, 3497-3500, 2000.
- Hillaire-Marcel C., Gariépy C., Ghaleb B., Goy J. L., Zazo C., et Barcelos J. C., U-series measurements in Tyrrhenian deposits from Mallorca; further evidence for two last-interglacial high sea levels in the Balearic Islands, *Quaternary Science Reviews*, 15, 53-62, 1996.
- Hillaire-Marcel, C., A. de Vernal, L. Polyak, and D. Darby, Size-dependent isotopic composition of planktic foraminifers from Chukchi Sea vs. NW Atlantic sediments - implications for the Holocene

- paleoceanography of the western Arctic, *Quaternary Science Reviews*, 23, 245-260, 2004.
- Hoefs, J., *Stable Isotope Geochemistry*, 4th ed, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 200 pp., 1997.
- Hoogakker, B. A. A., E. J. Rohling, M. R. Palmer, T. Tyrrell, and R. G. Rothwell, Underlying causes for long-term global ocean delta C-13 fluctuations over the last 1.20 Myr, *Earth and Planetary Science Letters*, 248, 15-29, 2006.
- Howard, W. R., A warm future in the past, *Nature*, 388, 418-419, 1997.
- Hu, C. M., E. T. Montgomery, R. W. Schmitt, and F. E. Muller-Karger, The dispersal of the Amazon and Orinoco River water in the tropical Atlantic and Caribbean Sea: Observation from space and S-PALACE floats, *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography*, 51, 1151-1171, 2004.
- Hughen, K. A., M. G. L. Baillie, E. Bard, J. W. Beck, C. J. H. Bertrand, P. G. Blackwell, C. E. Buck, G. S. Burr, K. B. Cutler, and P.E. Damon, Marine04 Marine Radiocarbon Age Calibration, 0-26 cal kyr BP, *Radiocarbon*, 46 (3), 1059-1086, 2004.
- Imbrie, J., J. D. Hays, D. G. Martinson, A. McIntyre, A. Mix, J. J. Morley, N. G. Pisias, W. Prell, and N. J. Shackleton, The orbital theory of pleistocene climate: support from a revised chronology of the marine delta18O record. in *Milankovitch and Climate*, edited by Berger, A. L., pp. 269-305, 1984.
- Imbrie, J., A. McIntyre, and A. Mix, Oceanic response to orbital forcing in the late Quaternary: observational and experimental strategies. in *Climate and Geosciences*, edited by Berger, A., S. Schneider and J. C. Duplessy, 121-164, Kluwer, Boston, 1989.
- Imbrie, J., E. A. Boyle, S. Clemens, A. Duffy, W. R. Howard, and G. E. A. Kukla, On the structure and origin of major glaciation cycles 1. Linear responses to Milankovitch forcing, *Paleoceanography*, 7, 701-738, 1992.
- Imbrie, J., A. Berger, E. A. Boyle, S. C. Clemens, A. Duffy, W. R. Howard, G. Kukla, J. Kutzbach, D. G. Martinson, A. McIntyre, A. C. Mix, B. Molino, J. J. Morley, L. C. Peterson, N. G.

- Pisias, W. L. Prell, M. E. Raymo, N. J. Shackleton, and J. R. Toggweiler, On the Structure and Origin of Major Glaciation Cycles .2. The 100,000-Year Cycle, *Paleoceanography*, 8, 699-735, 1993.
- IPCC report, J. T. Houghton, Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden and D. Xiaosu, Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Cambridge University Press, UK. pp 944.
- Ivanovich M., Latham A. G., et Ku T. L., Uranium-series disequilibrium applications in geochronology. In Uranium-series disequilibrium; applications to Earth, marine, and environmental sciences. (ed. M. Ivanovich et R. S. Harmon), pp. 62-94. Clarendon Press, 1992.
- Jansen, J. H. F., A. Kuijpers, and S. R. Troelstra, A Mid-Brunhes Climatic Event - Long-Term Changes in Global Atmosphere and Ocean Circulation, *Science*, 232, 619-622, 1986.
- Kameo, K., M. C. Shearer, A. W. Droxler, I. Mita, R. Watanabe, and T. Sato, Glacial-interglacial surface water variations in the Caribbean Sea during the last 300 ky based on calcareous nannofossil analysis, *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 212, 65-76, 2004.
- Kaufman, A., and W. Broecker, Comparison of Th-230 and C-14 ages for carbonate materials from lakes Lahontan and Bonneville, *Journal of Geophysical Research*, 70, 4039-4053, 1965.
- Kaufman, A., An evaluation of several methods for determining Th-230/U ages in impure carbonates, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 2303-2317, 1993.
- Kawamura, K., F. Parrenin, L. Lisiecki, R. Uemura, F. Vimeux, J. P. Severinghaus, M. A. Hutterli, T. Nakazawa, S. Aoki, J. Jouzel, M. E. Raymo, K. Matsumoto, H. Nakata, H. Motoyama, S. Fujita, K. Goto-Azuma, Y. Fujii, and O. Watanabe, Northern Hemisphere forcing of climatic cycles in Antarctica over the past 360,000 years, *Nature*, 448, 912-914, 2007.
- Kemle-von- Mücke, S. and H. Oberhänsli, The distribution of living planktic foraminifera in relation to southeast Atlantic oceanography, from Fischer, G. and G. wefer, Use of proxies in

- paleoceanography: examples from the South Atlantic, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 91-115, 1999.
- Khlapin, V. G., Doklady Akademii nauk S.S.S.R., 178, 1926.
- Kigoshi K., Alpha-recoil thorium-234; dissolution into water and the uranium-234/uranium-238 disequilibrium in nature, *Science*, 173, 47-48, 1971.
- Kim, S. T., and J. R. O'Neil, Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 3461-3475, 1997.
- Kuffner, I.B., Andersson, A.J., Jokiel, P.L., Rodgers, K.S. , and Mackenzie, F.T., Decreased abundance of crustose coralline algae due to ocean acidification, *Nature Geosciences*, 1, 114-117, 2007.
- Kump, L. R., Interpreting Carbon-Isotope Excursions - Strangelove Oceans, *Geology*, 19, 299-302, 1991.
- Laj, C., C. Kissel, A. Mazaud, J. E. T. Channell, and J. Beer, North Atlantic palaeointensity stack since 75 ka (NAPIS-75) and the duration of the Laschamp event, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 358, 1009-1025, 2000.
- Laj, C., C. Kissel, and J. Beer, High resolution global paleointensity stack since 75 kyr (GLOPIS-75) calibrated to absolute values, *Timescales of the Paleomagnetic Field*, 145, 255-265, 2004.
- Lal, D., In situ - Produced Cosmogenic Isotopes in Terrestrial Rocks, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 16, 355-388, 1988.
- Lambeck, K., and J. Chappell, Sea level change through the last glacial cycle, *Science*, 292, 679-686, 2001.
- Langmuir D., Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 547-570, 1978.
- Langmuir D., *Aqueous environmental geochemistry*. Prentice Hall, 1997.

- Laskar, J., P. Robutel, F. Joutel, M. Gastineau, A. C. M. Correia, and B. Levrard, A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth, *Astronomy & Astrophysics*, 428, 261-285, 2004.
- Lea, D. W., P. A. Martin, D. K. Pak, and H. J. Spero, Reconstructing a 350 ky history of sea level using planktonic Mg/Ca and oxygen isotope records from a Cocos Ridge core, *Quaternary Science Reviews*, 21, 283-293, 2002.
- Lea, D. W., D. K. Pak, and H. J. Spero, Sea surface temperatures in the Western Equatorial Pacific during Marine Isotope Stage 11, in *Earth's climate and orbital eccentricity: the Marine Isotope Stage 11 question*, edited by Droxler, A. W., R. Z. Poore and L. H. Burckle, *Geophysical Monograph*, 137, 2003.
- LeGrande, A. N., J. Lynch-Stieglitz, and E. C. Farmer, Oxygen isotopic composition of *Globorotalia truncatulinoides* as a proxy for intermediate depth density, *Paleoceanography*, 19, 2004.
- Levitus, S., and T. Boyer, *World Ocean Atlas 1994*, U.S. Department of Commerce, Washington D.C., 1994. <http://ingrid.ldeo.columbia.edu/SOURCES/LEVITUS/>
- Lewis, E., and D. Wallace, CO2SYS.EXE, Program developed for CO₂ system calculations, Brookhaven National Laboratory and Institut für Meereskunde, <http://cdiac.esd.ornl.gov/oceans/co2rprt.html>, 2000.
- Lisiecki, L. E., and M. E. Raymo, A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $\delta^{18}\text{O}$ records, *Paleoceanography*, 20, PA1003, 2005.
- Loncaric, N., F. J. C. Peeters, D. Kroon, and G. J. A. Brummer, Oxygen isotope ecology of recent planktic foraminifera at the central Walvis Ridge (SE Atlantic), *Paleoceanography*, 21, 2006.
- Ludwig K. R., Simmons K. R., Szabo B. J., Winograd I. J., Landwehr J. M., Riggs A. C., et Hoffman R. J., Mass-spectrometric ^{230}Th - ^{234}U - ^{238}U dating of the Devils Hole calcite vein, *Science*, 258, 284-287, 1992.

- Ludwig K. R., Simmons K. R., Szabo B. J., Winograd I. J., et Riggs A. C., Dating of the Devils Hole calcite vein; reply. *Science*, 259, 1626-1627, 1993.
- Ludwig, K. R., and D. M. Titterton, Calculation of Th-230/U Isochrons, Ages, and Errors, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 5031-5042, 1994.
- Luo, S. and T. L. Ku, U-series isochron dating; a generalized method employing total-sample dissolution, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 555-564, 1991.
- Luo, X. Z., Rehkamper, M., Lee, D. C. and A.N. Halliday, High precision Th-230/Th-232 and U-234/U-238 measurements using energy-filtered ICP magnetic sector multiple collector mass spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry*, 171, 105-117, 1997.
- Lynch-Stieglitz, J., J. F. Adkins, W. B. Curry, T. Dokken, I. R. Hall, J. C. Herguera, J. J. M. Hirschi, E. V. Ivanova, C. Kissel, O. Marchal, T. M. Marchitto, I. N. McCave, J. F. McManus, S. Mulitza, U. Ninnemann, F. Peeters, E. F. Yu, and R. Zahn, Atlantic meridional overturning circulation during the Last Glacial Maximum, *Science*, 316, 66-69, 2007.
- Martinez, J. I., G. Mora, and T. T. Barrows, Paleoceanographic conditions in the western Caribbean Sea for the last 560 kyr as inferred from planktonic foraminifera, *Marine Micropaleontology*, 64, 177-188, 2007.
- McCorkle, D. C., Martin, P. A., Lea, D. W., and G. P. Klinkhammer, Evidence of a Dissolution Effect on Benthic Foraminiferal Shell Chemistry - Delta-C-13, Cd/Ca, Ba/Ca, and Sr/Ca Results from the Ontong Java Plateau, *Paleoceanography*, 10, 699-714, 1995.
- McCrea, J. M., On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale, *Journal of Chemical Physics* 18, 849-857, 1950.
- McElhinny, M. W., and W. E. Senanayake, Variations in the Geomagnetic Dipole-1 - the Past 50,000 Years, *Journal of Geomagnetism and Geoelectricity*, 34, 39-51, 1982.

- McIntyre, A., N. G. Kipp, A. W. H. Bé, T. Crowley, T. Kellogg, J. V. Gardner, W. Prell, and W. F. Ruddiman, Glacial north Atlantic 18,000 years Ago: A climap reconstruction, *Geological Society of America Bulletin*, *Memoir 145*, 43-76, 1976.
- Meece, D. E. and K.L. Benninger, The coprecipitation of Pu and other radionuclides with CaCO₃, *Geochimica et Cosmochimica Acta* *57*, 1447-1458, 1993.
- Milankovitch, M., *Théorie Mathématique des Phénomènes Thermiques produits par la Radiation Solaire*, Gauthier-Villars, Paris, 1920.
- Milankovitch, M.M., *Kanon der Erdbestrahlung und Seine Anwendung auf das Eiszeitenproblemen*, R. Serbian Acad. Spec. Publ., 132 33, Belgrade, 484 pp., 1941.
- Milliman, J. D., Production and Accumulation of Calcium-Carbonate in the Ocean - Budget of a Nonsteady State, *Global Biogeochemical Cycles*, *7*, 927-957, 1993.
- Mix, A. C., E. Bard, and R. Schneider, Environmental processes of the ice age: land, oceans, glaciers (EPILOG), *Quaternary Science Reviews*, *20*, 627-657, 2001.
- Mix, A. C., Running hot and cold in the eastern equatorial Pacific, *Quaternary Science Reviews*, *25*, 1147-1149, 2006.
- Moberly, R. J., Composition of magnesian calcites of algae and pelecypods by electron microprobe analysis, *Sedimentology*, *11*, 61-82, 1968.
- Mohtadi, M., D. Hebbeln, S. N. Ricardo, and C. B. Lange, El Nino-like pattern in the Pacific during marine isotope stages (MIS) 13 and 11?, *Paleoceanography*, *21*, 2006.
- Mollenhauer, G., T. I. Eglinton, N. Ohkuchi, R. R. Schneider, P. J. Muller, P. M. Grootes, and J. Rullkotter, Asynchronous alkenone and foraminifera records from the Benguela Upwelling System, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *67*, 2157-2171, 2003.
- Mollenhauer, G., M. Kienast, F. Lamy, H. Meggers, R. R. Schneider, J. M. Hayes, and T. I. Eglinton, An evaluation of C-14 age relationships between co-occurring foraminifera,

- alkenones, and total organic carbon in continental margin sediments, *Paleoceanography*, 20, 2005.
- Morrison, J. M., and W. D. Nowlin, General Distribution of Water Masses within the Eastern Caribbean Sea During the Winter of 1972 and Fall of 1973, *Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres*, 87, 4207-4229, 1982.
- Morse, J. W., and R. S. Arvidson, The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals, *Earth-Science Reviews*, 58, 51-84, 2002.
- Morse, J. W., A. J. Andersson, and F. T. Mackenzie, Initial responses of carbonate-rich shelf sediments to rising atmospheric pCO₂ and "ocean acidification": Role of high Mg-calcites, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 5814-5830, 2006.
- Muhs, D. R., K. R. Simmons, and B. Steinke, Timing and warmth of the Last Interglacial period: new U-series evidence from Hawaii and Bermuda and a new fossil compilation for North America, *Quaternary Science Reviews*, 21, 1355-1383, 2002.
- Mulitza, S., A. Durkoop, W. Hale, G. Wefer, and H. S. Niebler, Planktonic foraminifera as recorders of past surface-water stratification, *Geology*, 25, 335-338, 1997.
- Mulitza, S., C. Ruhlemann, T. Bickert, W. Hale, J. Patzold, and G. Wefer, Late Quaternary δ¹³C gradients and carbonate accumulation in the western equatorial Atlantic, *Earth and Planetary Science Letters*, 155, 237-249, 1998.
- Mulitza, S., H. Arz, S. Kemle-von Mücke, C. Moos, H. S. Niebler, J. Pätzold, and M. Segl, The South Atlantic Carbon Isotope Record of Planktonic Foraminifera, from Fischer, G. and G. wefer, *Use of proxies in paleoceanography: examples from the South Atlantic*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 427-445, 1999.
- Muller, P. J., G. Kirst, G. Ruhland, I. von Storch, and A. Rosell-Mele, Calibration of the alkenone paleotemperature index U-37(K ') based on core-tops from the eastern South Atlantic and the

- global ocean (60 degrees N-60 degrees S), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 1757-1772, 1998.
- Mullerkarger, F. E., C. R. McClain, and P. L. Richardson, The Dispersal of the Amazons Water, *Nature*, 333, 56-59, 1988.
- Mullerkarger, F. E., and R. A. Castro, Mesoscale Processes Affecting Phytoplankton Abundance in the Southern Caribbean Sea, *Continental Shelf Research*, 14, 199-221, 1994.
- Niebler, H.-S., Hubberten H.-W. and R. Gersonde, Oxygen isotope values of planktic foraminifera: a tool for the reconstruction of surface water stratification, from Fischer, G. and G. wefer, *Use of proxies in paleoceanography: examples from the South Atlantic*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 165-186, 1999.
- NOAA Data center, <http://www.ncdc.noaa.gov/oa/ncdc.html>.
- Norris, R. D., and U. Rohl, Carbon cycling and chronology of climate warming during the Palaeocene/Eocene transition, *Nature*, 401, 775-778, 1999.
- Oppo, D. W., M. E. Raymo, G. P. Lohmann, A. C. Mix, J. D. Wright, and W. L. Prell, A $\delta^{13}\text{C}$ Record of Upper North-Atlantic Deep-Water During the Past 2.6-Million Years, *Paleoceanography*, 10, 373-394, 1995.
- Pahnke, K., and R. Zahn, Southern hemisphere water mass conversion linked with North Atlantic climate variability, *Science*, 307, 1741-1746, 2005.
- Paillard, D., L. Labeyrie, and P. Yiou, Macintosh program performs time-series analysis, *EOS. Trans. AGU*, 77, 379, 1996.
- Paull, C. K., S. J. Hills, H. R. Thierstein, G. Bonani, and W. Wolfli, C-14 Offsets and Apparently Nonsynchronous $\delta^{18}\text{O}$ Stratigraphies between Nannofossil and Foraminiferal Pelagic Carbonates, *Quaternary Research*, 35, 274-290, 1991.

- Prahl, F. G., L. A. Muehlhausen, and D. L. Zahnle, Further evaluation of long- chain alkenones as indicators of paleoceanographic conditions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 2303-2310, 1988.
- Prell, W. L., J. V. Gardner, A. W. H. Bé, and J. D. Hays, Equatorial Atlantic and Caribbean foraminiferal assemblages, temperatures, and circulation: interglacial and glacial comparisons. in *Investigation of Late Quaternary Paleoceanography and Paleoclimatology*, edited by Cline, R. M. and J. D. Hays, pp. 247-266, 1976.
- Rahmstorf, S., M. Crucifix, A. Ganopolski, H. Goosse, I. Kamenkovich, R. Knutti, G. Lohmann, R. Marsh, L. A. Mysak, Z. Wang, and A. J. Weaver, Thermohaline circulation hysteresis: A model intercomparison, *Geophysical Research Letters*, 32, L23605, 2005.
- Rahmstorf, S., Thermohaline Ocean Circulation, *Encyclopedia of Quaternary Sciences*, edited by Alias, E., Elsevier, Amsterdam, 2006.
- Ravelo, C., and R. G. Fairbanks, Oxygen isotopic composition of multiple species of planktonic foraminifera: recorders of the modern photic zone temperature Gradient, *Paleoceanography*, 7, 815-831, 1992.
- Raymo, M. E., D. W. Oppo, and W. Curry, The mid-Pleistocene climate transition: A deep sea carbon isotopic perspective, *Paleoceanography*, 12, 546-559, 1997.
- Raymo, M. E., D. W. Oppo, B. P. Flower, D. A. Hodell, J. F. McManus, K. A. Venz, K. F. Kleiven, and K. McIntyre, Stability of North Atlantic water masses in face of pronounced climate variability during the Pleistocene, *Paleoceanography*, 19, 2004.
- Raymo, M. E., and P. Huybers, Unlocking the mysteries of the ice ages, *Nature*, 451, 284-285, 2008.
- Raynaud, D., J. M. Barnola, R. Souchez, R. Lorrain, J. R. Petit, P. Duval, and V. Y. Lipenkov, Palaeoclimatology - The record for marine isotopic stage 11, *Nature*, 436, 39-40, 2005.

- Reimer, P. J., M. G. L. Baillie, E. Bard, A. Bayliss, J. W. Beck, C. J. H. Bertrand, P. G. Blackwell, C. E. Buck, G. S. Burr, K. B. Cutler, P. E. Damon, R. L. Edwards, R. G. Fairbanks, M. Friedrich, T. P. Guilderson, A. G. Hogg, K. A. Hughen, B. Kromer, G. McCormac, S. Manning, C. B. Ramsey, R. W. Reimer, S. Remmele, J. R. Southon, M. Stuiver, S. Talamo, F. W. Taylor, J. van der Plicht, and C. E. Weyhenmeyer, IntCal04 Terrestrial Radiocarbon Age Calibration, 0–26 Cal Kyr BP, *Radiocarbon*, 46, 1029-1058, 2004.
- Reimer, P. J., M. G. L. Baillie, G. McCormac, R. W. Reimer, E. Bard, J. W. Beck, P. G. Blackwell, C. E. Buck, G. S. Burr, R. L. Edwards, M. Friedrich, T. P. Guilderson, S. Manning, J. R. Southon, A. G. Hogg, M. Stuiver, K. A. Hughen, J. van der Plicht, B. Kromer, and C. E. Weyhenmeyer, Comment on "Radiocarbon calibration curve spanning 0 to 50,000 years BP based on paired Th-230/U-234/U-238 and C-14 dates on pristine corals" by R.G. Fairbanks et al. (*Quaternary Science Reviews* 24 (2005) 1781-1796) and "Extending the radiocarbon calibration beyond 26,000 years before present using fossil corals" by T.-C. Chin et al. (*Quaternary Science Reviews* 24 (2005) 1797-1808), *Quaternary Science Reviews*, 25, 855-862, 2006.
- Rickaby, R. E. M. and H. Elderfield, Evidence from the high-latitude North Atlantic for variations in Antarctic Intermediate Water flow during the last deglaciation, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6, 2005.
- Rickaby, R. E. M., E. Bard, C. Sonzogni, F. Rostek, L. Beaufort, S. Barker, G. Rees, and D. P. Schrag, Coccolith chemistry reveals secular variations in the global ocean carbon cycle?, *Earth and Planetary Science Letters*, 253, 89-95, 2007.
- Ridgwell, A., and R. E. Zeebe, The role of the global carbonate cycle in the regulation and evolution of Earth system, *Earth and Planetary Science Letters*, 234, 299-315, 2005.

- Ridgwell, A., I. Zondervan, J. C. Hargreaves, J. Bijma, and T. M. Lenton, Assessing the potential long-term increase of oceanic fossil fuel CO₂ uptake due to CO₂-calcification feedback, *Biogeosciences*, 4, 481-492, 2007.
- Ridgwell, A., and J. C. Hargreaves, Regulation of atmospheric CO₂ by deep-sea sediments in an Earth system model, *Global Biogeochemical Cycles*, 21, 2007.
- Robinson, L. F., G. M. Henderson, and N. C. Slowey, U-Th dating of marine isotope stage 7 in Bahamas slope sediments, *Earth and Planetary Science Letters*, 196, 175-187, 2002.
- Rodgers, K. B., G. Lohmann, S. Lorenz, R. Schneider, and G. M. Henderson, A tropical mechanism for Northern Hemisphere deglaciation, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 4, 2003.
- Rodgers, K. B., S. Charbit, M. Kageyama, G. Philippon, G. Ramstein, C. Ritz, J. H. Yin, G. Lohmann, S. J. Lorenz, and M. Khodri, Sensitivity of Northern Hemispheric continental ice sheets to tropical SST during deglaciation, *Geophysical Research Letters*, 31, 2004.
- Rosell-Mele, A., E. Bard, K. C. Emeis, J. O. Grimalt, P. Muller, R. Schneider, I. Bouloubassi, B. Epstein, K. Fahl, A. Fluegge, K. Freeman, M. Goni, U. Guntner, D. Hartz, S. Hellebust, T. Herbert, M. Ikehara, R. Ishiwatari, K. Kawamura, F. Kenig, J. de Leeuw, S. Lehman, L. Mejanelle, N. Ohkouchi, R. D. Pancost, C. Pelejero, F. Prahl, J. Quinn, J. F. Rontani, F. Rostek, J. Rullkotter, J. Sachs, T. Blanz, K. Sawada, D. Schutz-Bull, E. Sikes, C. Sonzogni, Y. Ternois, G. Versteegh, J. K. Volkman, and S. Wakeham, Precision of the current methods to measure the alkenone proxy U-37(K') and absolute alkenone abundance in sediments: Results of an interlaboratory comparison study, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2, art. no.-2000GC000141, 2001.
- Rosenheim, B. E., P. K. Swart, and A. Eisenhauer, Constraining initial Th-230 activity in incrementally deposited, biogenic aragonite from the Bahamas, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 4025-4035, 2007.

- Rosenthal, Y., S. Perron-Cashman, C. H. Lear, E. Bard, S. Barker, K. Billups, M. Bryan, M. L. Delaney, P. B. deMenocal, G. S. Dwyer, H. Elderfield, C. R. German, M. Greaves, D. W. Lea, T. M. Marchitto, D. K. Pak, G. L. Paradis, A. D. Russell, R. R. Schneider, K. Scheiderich, L. Stott, K. Tachikawa, E. Tappa, R. Thunell, M. Wara, S. Weldeab, and P. A. Wilson, Interlaboratory comparison study of Mg/Ca and Sr/Ca measurements in planktonic foraminifera for paleoceanographic research, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 5, 2004.
- Ruddiman, W. F., Orbital insolation, ice volume, and greenhouse gases, *Quaternary Science Reviews*, 22, 1597-1629, 2003.
- Ruddiman, W. F., Orbital changes and climate, *Quaternary Science Reviews*, 25, 3092-3112, 2006.
- Sabine, C. L., R. A. Feely, N. Gruber, R. M. Key, K. Lee, J. L. Bullister, R. Wanninkhof, C. S. Wong, D. W. R. Wallace, B. Tilbrook, F. J. Millero, T. H. Peng, A. Kozyr, T. Ono, and A. F. Rios, The oceanic sink for anthropogenic CO₂, *Science*, 305, 367-371, 2004.
- Schlager, W., and N. P. James, Low-Magnesian Calcite Limestones Forming at Deep-Sea Floor, Tongue of Ocean, Bahamas, *Sedimentology*, 25, 675-702, 1978.
- Schmidt, G.A., G. R. Bigg and E. J. Rohling, "Global Seawater Oxygen-18 Database". <http://data.giss.nasa.gov/o18data/>, 1999.
- Schmidt, M. W., H. J. Spero, and D. W. Lea, Links between salinity variation in the Caribbean and North Atlantic thermohaline circulation, *Nature*, 428, 160-163, 2004.
- Schmidt, M. W., M. J. Vautravers, and H. J. Spero, Western Caribbean sea surface temperatures during the late Quaternary, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 7, 2006.
- Schmieder, F., T. von Dobeneck, and U. Bleil, The Mid-Pleistocene climate transition as documented in the deep South Atlantic Ocean: initiation, interim state and terminal event, *Earth and Planetary Science Letters*, 179, 539-549, 2000.
- Schmitz, W. J., and P. L. Richardson, On the sources of the Florida current, *Deep-Sea Research*, 38 suppl., 379-409, 1991.

- Schmuker, B., and R. Schiebel, Planktic foraminifers and hydrography of the eastern and northern Caribbean Sea, *Marine Micropaleontology*, 46, 387-403, 2002.
- Schulz, K. G., and R. E. Zeebe, Pleistocene glacial terminations triggered by synchronous changes in Southern and Northern Hemisphere insolation: The insolation canon hypothesis, *Earth and Planetary Science Letters*, 249, 326-336, 2006.
- Sepulcre S., K. Tachikawa, L. Vidal and E. Bard E., Large ^{14}C age offsets between fine aragonite fraction and coexisting planktonic foraminifera in shallow Caribbean sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Special Supplement Goldschmidt Conference Abstracts, 71 (15, S1), A917, Oral communication, 17th Annual V.M. Goldschmidt Conference (Cologne, Germany), 2007.
- Shackleton, N. J., Les méthodes quantitatives d'étude des variations du climat au cours du pléistocène, paper presented at Colloques internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique, Gif-sur-Yvette 5-9 juin 1973, 28/09/04, 1973.
- Shackleton, N. J., Carbon -13 in *Uvigerina*: tropical rainforest history and the equatorial Pacific carbonate dissolution cycles. in *The fate of fossil fuel CO₂ in the oceans*, edited by Andersen, N. R. and A. Malahoff, pp. 401-427, 1977.
- Shackleton, N. J., and A. M. Hall, Oxygen and carbon isotope stratigraphy of deep sea drilling project hole 552A: plio-pleistocene glacial history, *Init. Rep. Deep sea Drill. Prog.*, 81, 599-609, 1984.
- Shackleton, N. J., and J. Imbrie, The $\delta^{18}\text{O}$ Spectrum of Oceanic Deep-Water over a 5-Decade Band, *Climatic Change*, 16, 217-230, 1990.
- Shackleton, N. J., The 100,000-year ice-age cycle identified and found to lag temperature, carbon dioxide, and orbital eccentricity, *Science*, 289, 1897-1902, 2000.
- Siddall, M., E. Bard, E. J. Rohling, and C. Hemleben, Sea-level reversal during Termination II, *Geology*, 34, 817-820, 2006.

- Siegenthaler, U., T. F. Stocker, E. Monnin, D. Luthi, J. Schwander, B. Stauffer, D. Raynaud, J. M. Barnola, H. Fischer, V. Masson-Delmotte, and J. Jouzel, Stable carbon cycle-climate relationship during the late Pleistocene, *Science*, 310, 1313-1317, 2005.
- Slowey, N. C., G. M. Henderson, and W. B. Curry, Direct U-Th dating of marine sediments from the two most recent interglacial periods, *Nature*, 383, 242-244, 1996.
- Sonzogni, C., E. Bard, F. Rostek, D. Dollfus, A. Rosell-Mele, and G. Eglinton, Temperature and salinity effects on alkenone ratios measured in surface sediments from the Indian Ocean, *Quaternary Research*, 47, 344-355, 1997.
- Spero, H. J., and D. F. Williams, Extracting Environmental Information from Planktonic Foraminiferal Delta-C-13 Data, *Nature*, 335, 717-719, 1988.
- Spero, H. J., Do Planktic Foraminifera Accurately Record Shifts in the Carbon Isotopic Composition of Seawater Sigma-Co₂, *Marine Micropaleontology*, 19, 275-285, 1992.
- Spero, H. J., J. Bijma, D. W. Lea, and B. E. Bemis, Effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal carbon and oxygen isotopes, *Nature*, 390, 497-500, 1997.
- Spero, H. J., K. M. Mielke, E. M. Kalve, D. W. Lea, and D. K. Pak, Multispecies approach to reconstructing eastern equatorial Pacific thermocline hydrography during the past 360 kyr, *Paleoceanography*, 18, 2003.
- Stanley, S. M., and L. A. Hardie, Secular oscillations in the carbonate mineralogy of reef-building and sediment-producing organisms driven by tectonically forced shifts in seawater chemistry, *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 144, 3-19, 1998.
- Stirling, C. H., T. M. Esat, M. T. McCulloch, and K. Lambeck, High-Precision U-Series Dating of Corals from Western-Australia and Implications for the Timing and Duration of the Last Interglacial, *Earth and Planetary Science Letters*, 135, 115-130, 1995.

- Stirling, C. H., T. M. Esat, K. Lambeck, and M. T. McCulloch, Timing and duration of the Last Interglacial: evidence for a restricted interval of widespread coral reef growth, *Earth and Planetary Science Letters*, 160, 745-762, 1998.
- Stoll, H. M., J. R. Encinar, J. I. G. Alonso, Y. Rosenthal, I. Probert, and C. Klaas, A first look at paleotemperature prospects from Mg in coccolith carbonate: Cleaning techniques and culture measurements, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2, 2001.
- Stoll, H. M., C. M. Klaas, I. Probert, J. R. Encinar, and J. I. G. Alonso, Calcification rate and temperature effects on Sr partitioning in coccoliths of multiple species of coccolithophorids in culture, *Global and Planetary Change*, 34, 153-171, 2002.
- Tachikawa, K., Sepulcre, S., Toyofuku, T. and E. Bard, Assessing influence of diagenetic carbonate dissolution on planktonic foraminiferal Mg/Ca in the South-eastern Arabian Sea over the past 450 k years: Comparison between *Globigerinoides ruber* and *Globigerinoides sacculifer*, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, , 9, Q04037, doi:10.1029/2007GC001904, 2008.
- Taylor, M. A., D. B. Enfield, and A. A. Chen, Influence of the tropical Atlantic versus the tropical Pacific on Caribbean rainfall, *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 107, 2002.
- Thompson, W. G. and S. L. Goldstein, Open-system coral ages reveal persistent suborbital sea-level cycles, *Science*, 308, 401-404, 2005.
- Thompson W. G. et Goldstein S. L., A radiometric calibration of the SPECMAP timescale, *Quaternary Science Reviews*, 25, 3207-3215, 2006.
- Thomson, J., G. T. Cook, R. Anderson, A. B. Mackenzie, D. D. Harkness, and I. N. McCave, Radiocarbon age offsets in different-sized carbonate components of deep-sea sediments, *Radiocarbon*, 91-101, 1995.
- Tiedemann, R., M. Sarnthein, and N. J. Shackleton, Astronomic Timescale for the Pliocene Atlantic Delta-O-18 and Dust Flux Records of Ocean Drilling Program Site-659, *Paleoceanography*, 9, 619-638, 1994.

- Tomczak, M. and J. S. Godfrey, *Regional Oceanography: An Introduction*, Second Edition, 390 pp., 2003.
- Urey, H. C., The thermodynamic properties of isotopic substances, *Journal of the Chemical Society*, 562–581, 1947.
- Verardo, D. J., P. N. Froelich, and A. McIntyre, Determination of Organic-Carbon and Nitrogen in Marine- Sediments Using the Carlo-Erba-Na-1500 Analyzer, *Deep-Sea Research Part a-Oceanographic Research Papers*, 37, 157-165, 1990.
- Villemant, B. and N. Feuillet, Dating open systems by the U-238-U-234-Th-230 method: application to Quaternary reef terraces, *Earth and Planetary Science Letters*, 210, 105-118, 2003.
- Vincent, E., and W. H. Berger, Carbon dioxide and polar cooling in the miocene: the monterey hypothesis. in *The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural Variations Archean to Present*, Geophysical Monograph 32, 455-468, 1985.
- Visser, K., R. Thunell, and L. Stott, Magnitude and timing of temperature change in the Indo-Pacific warm pool during deglaciation, *Nature*, 421, 152-155, 2003.
- Waelbroeck, C., L. Labeyrie, E. Michel, J. C. Duplessy, J. F. McManus, K. Lambeck, E. Balbon, and M. Labracherie, Sea-level and deep water temperature changes derived from benthic foraminifera isotopic records, *Quaternary Science Reviews*, 21, 295-305, 2002.
- Waelbroeck, C., S. Mulitza, H. Spero, T. Dokken, T. Kiefer, and E. Cortijo, A global compilation of late Holocene planktonic foraminiferal $\delta^{18}\text{O}$: relationship between surface water temperature and $\delta^{18}\text{O}$, *Quaternary Science Reviews*, 24, 853-868, 2005.
- Waelbroeck, C., N. Frank, J. Jouzel, F. Parrenin, V. Masson-Delmotte, and D. Genty, Transferring radiometric dating of the last interglacial sea level high stand to marine and ice core records, *Earth and Planetary Science Letters*, 265, 183-194, 2008.

- Wang, P. X., J. Tian, X. R. Cheng, C. L. Liu, and J. Xu, Carbon reservoir changes preceded major ice-sheet expansion at the mid-Brunhes event, *Geology*, 31, 239-242, 2003.
- Wang, C. Z., and S. K. Lee, Atlantic warm pool, Caribbean low-level jet, and their potential impact on Atlantic hurricanes, *Geophysical Research Letters*, 34, 2007.
- Wefer, G., W. H. Berger, T. Bickert, B. Donner, G. Fischer, S. Kemle-von-Mücke, G. Meinecke, P. J. Müller, S. Mulitza, H.-S. Niebler, J. Pätzold, H. Schmidt, R. R. Schneider, and M. Segl, Late Quaternary surface circulation in the South Atlantic: the stable isotope record and implications for heat transport and productivity, from Wefer, G., Berger, W. H., Siedler, G. and D.J. Webb, *The South Atlantic, present and past circulation*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 461-502, 1996.
- Wheatcroft, R. A., Experimental Tests for Particle Size-Dependent Bioturbation in the Deep Ocean, *Limnology and Oceanography*, 37, 90-104, 1992.
- Winograd I. J., Szabo B. J., Coplen T. B., and Riggs A. C., A 250,000-year climatic record from Great Basin vein calcite; implications for Milankovitch theory, *Science*, 242, 1275-1280, 1988.
- Winograd I. J., Coplen T. B., Landwehr J. M., Riggs A. C., Ludwig K. R., Szabo B. J., Kolesar P. T., and Revesz K. M., Continuous 500,000-year climate record from vein calcite in Devils Hole, Nevada. *Science*, 258, 255-260, 1992.
- Wolf-Gladrow, D. A., J. Bijma and R. E. Zeebe, Model simulation of the carbonate chemistry in the microenvironment of symbiont bearing foraminifera, *Marine Chemistry*, 64, 181-198, 1999.
- World Ocean Circulation Experiment (WOCE), <http://woce.nodc.noaa.gov/wdiu/>.
- Wüst, G., *Stratification and Circulation in the Antillean-Caribbean Basins*, Columbia University Press, New York, 1964.
- Yin, J. H., and D. S. Battisti, The importance of tropical sea surface temperature patterns in simulations of last glacial maximum climate, *Journal of Climate*, 14, 565-581, 2001.

Zachos, J., M. Pagani, L. Sloan, E. Thomas, and K. Billups, Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present, *Science*, 292, 686-693, 2001.

Zeigler, K. E., J. P. Schwartz, A. W. Droxler, M. C. Shearer, and L. Peterson, Caribbean carbonate crash in Pedro Channel at subthermocline depth during Marine Isotope Stage 11: a case of Basin-to-Shelf fractionation? in *Earth's climate and orbital eccentricity: the Marine Isotope Stage 11 question*, edited by Droxler, A. W., R. Z. Poore and L. H. Burckle, 181-204, *Geophysical Monograph*, 2003.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE.....	1
PROBLÉMATIQUE.....	5
I. GÉNÉRALITÉS SUR LE SYSTÈME CLIMATIQUE.....	11
<i>I.1. Climat actuel.....</i>	11
I.1.1. Atmosphère.....	11
I.1.2. Circulation océanique.....	14
<i>I.2. Reconstitutions des climats dans le passé.....</i>	18
I.2.1. Théorie astronomique des climats.....	18
I.2.2. Datation des enregistrements.....	21
<i>I.2.2.1. Méthode par ajustement orbital (ou « orbital tuning »).....</i>	<i>21</i>
<i>I.2.2.2. Datations absolues.....</i>	<i>24</i>
I.2.3. Mécanismes internes du système climatique.....	29

II. PRÉSENTATION DE LA MER DES CARAÏBES.....	31
<i>II.1. Climat.....</i>	31
<i>II.2. Circulation océanique.</i>	33
II.2.1. Conditions de surface.....	33
II.2.2. Circulation intermédiaire et profonde.....	37
<i>II.3. Sédimentation</i>	39
III. MÉTHODOLOGIE.....	43
<i>III.1. Étude de la fraction fine.....</i>	44
III.1.1. Diffraction aux rayons X.....	44
III.1.2. Autres méthodes de caractérisation (MEB, granulométrie et éléments mineurs)	49
<i>III.2. Teneurs en carbonate de calcium et en carbone organique.....</i>	49
<i>III.3. Paléothermométrie.....</i>	51
III.3.1. Analyses élémentaires sur foraminifères planctoniques.....	51
III.3.2. Mesure des alcénones.....	56

<i>III.4. Isotopes stables</i>	59
III.4.1. Notation et principes d'utilisation en paléocéanographie.....	59
III.4.2. Principe de mesure.....	63
III.4.3. Applications à la carotte étudiée (MD03-2628).....	65
<i>III.5. Paléomagnétisme</i>	67
<i>III.6. Datations absolues</i>	68
III.6.1. Méthode du ^{14}C	68
III.6.2. Méthode de datation Uranium-Thorium (U-Th).....	71
<i>III.6.2.1. Principes de la méthode ^{238}U-^{234}U-^{230}Th appliquée aux carbonates</i>	71
<i>III.6.2.2. Procédures chimiques et analytiques</i>	78
<i>III.7. Mise en âge de la carotte MD03-2628</i>	80
IV. CHAPITRE 1 : CARACTÉRISATION MINÉRALOGIQUE ET GÉOCHIMIQUE DE LA FRACTION FINE	83
<i>IV.1. Article#1: "Mineralogical determination of reef and periplatform carbonates: calibration and implications for paleoceanography and radiochronology"</i>	89

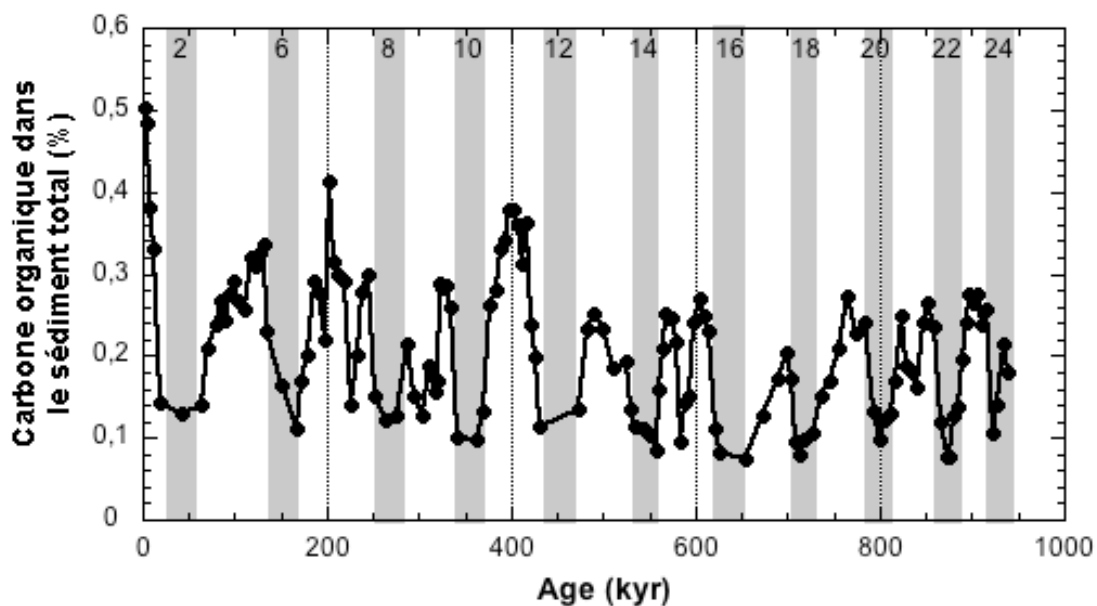
<i>IV.2. Article#2: "Preservation state of metastable magnesian calcite in periplatform sediment from the Walton Basin over the last million years"</i>	119
<i>IV.3. Variations de production et de source de l'aragonite et de la calcite fines</i>	157
IV.3.1. Géochimie de la fraction fine carbonatée et sources des minéraux...	157
IV.3.2. Variations de productivité.....	162
IV.3.3. Conclusions.....	165
V. CHAPITRE 2 : CHRONOLOGIE ABSOLUE DES CHANGEMENTS CLIMATIQUES	167
<i>V.1. Article#3: "Large ¹⁴C age offsets between fine aragonite fraction and coexisting planktonic foraminifera in shallow Caribbean sediments"</i>	171

<i>V.2. Radiochronologie par méthode U/Th</i>	201
V.2.1. Datation des sédiments marins d'après Henderson <i>et al.</i> (2001).....	201
V.2.2. Analyses sur la fraction fine totale de la carotte MD03-2628.....	204
V.2.3. Analyses des sous-fractions de la carotte MD03-2628.....	208
V.2.4. Conclusions et perspectives.....	213
VI. CHAPITRE 3 : RECONSTITUTIONS PALÉOENVIRONNEMENTALES AU COURS DU DERNIER MILLION D'ANNÉES.....	215
<i>VI.1. Article#4: "Salinity budget of the northern Caribbean Sea over the mid-Pleistocene transition"</i>	219
<i>VI.2. Enregistrements isotopiques de subsurface</i>	257
VI.2.1. Résultats.....	259
VI.2.1.1. Sommet de la carotte MD03-2628.....	259
VI.2.1.2. Enregistrements de $\delta^{18}O$ de <i>Globorotalia truncatulinoides</i> et <i>Globorotalia crassaformis</i>	262

VI.2.2. Discussion : circulation des eaux de subsurface et intermédiaires....	264
VI.2.3. Conclusions.....	269
<i>VI.3. Enregistrements de $\delta^{13}C$: cycles de grande amplitude.....</i>	271
VI.3.1. Résultats.....	271
VI.3.2. Interprétation et conclusions.....	273
VII. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	277
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	281
TABLE DES MATIÈRES.....	311
ANNEXES.....	317
<i>Annexe 1 : Enregistrement de Carbone organique dans le sédiment total.....</i>	317
<i>Annexe 2 : Article.....</i>	319

Tachikawa, K., Sepulcre, S., Toyofuku, T., and E. Bard, Assessing influence of diagenetic carbonate dissolution on planktonic foraminiferal Mg/Ca in the South-eastern Arabian Sea over the past 450 k years: Comparison between *Globigerinoides ruber* and *Globigerinoides sacculifer*, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **9**, Q04037, doi:10.1029/2007GC001904, 2008.

ANNEXES



Annexe 1 : Teneurs en carbone organique dans le sédiment total de la carotte MD03-2628. Les concentrations montrent une variabilité glaciaire-interglaciaire avec des valeurs maximales et minimales de 0,5% (0,3% en moyenne) et 0,08% respectivement pendant les stades interglaciaires et glaciaires (chiffres pairs et barres grises).

Appendix 1: Bulk organic carbon concentration of core MD03-2628. The bulk organic carbon concentrations show a glacial-interglacial variability with maximum values of 0.5% (0.3% in average) observed during interglacials and minimum values as low as 0.08% during glacials (even numbers and gray bars).



Assessing influence of diagenetic carbonate dissolution on planktonic foraminiferal Mg/Ca in the southeastern Arabian Sea over the past 450 ka: Comparison between *Globigerinoides ruber* and *Globigerinoides sacculifer*

Kazuyo Tachikawa and Sophie S epulcre

CEREGE, Aix-Marseille Université, CNRS, CDF, IRD Europôle M diterran en de l'Arbois, BP 80, F-13545 Aix en Provence, France (kazuyo@cerege.fr)

Takashi Toyofuku

Research Program for Paleoenvironment, Institute for Research on Earth Evolution, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, Natsushima-cho 2-15, Yokosuka 237-0061, Japan

Edouard Bard

CEREGE, Aix-Marseille Université, CNRS, CDF, IRD Europôle M diterran en de l'Arbois, BP 80, F-13545 Aix en Provence, France

[1] The influence of supralysoclinal calcite dissolution on the Mg/Ca thermometer over the last 450 ka is assessed using *Globigerinoides ruber* and *Globigerinoides sacculifer* from a core site in the eastern Arabian Sea. The studied site is characterized by precession-cycled paleoproductivity changes that have induced calcite dissolution in the sediments, although the core still contains 40–80% CaCO₃. During high-productivity periods, the narrow-sized test weights of both foraminiferal species tend to decrease with increasing Mn/Ca ratio, indicating corrosive pore water conditions. Scanning electron microscope observations show that *G. sacculifer* maintains a better preserved test ultrastructure than *G. ruber*. Microprobe mapping reveals that Mg-rich bands in *G. ruber* chamber walls are preserved despite reduced Ca content. Assuming that the low test weight and offset in Mg/Ca temperature between *G. sacculifer* and *G. ruber* are exclusively produced by calcite dissolution, the bias in Mg/Ca temperature determination can be estimated at around 1°C, comparable to uncertainty of this thermometry. Despite the evidence for test dissolution, foraminiferal Mg/Ca seems to preserve initial temperature signals under the studied conditions.

Components: 7877 words, 10 figures.

Keywords: supralysoclinal calcite dissolution; foraminiferal Mg/Ca; seawater temperature.

Index Terms: 0473 Biogeosciences: Paleoclimatology and paleoceanography (3344, 4900); 0454 Biogeosciences: Isotopic composition and chemistry (1041, 4870).

Received 16 November 2007; **Revised** 24 January 2008; **Accepted** 15 February 2008; **Published** 26 April 2008.

Tachikawa, K., S. S epulcre, T. Toyofuku, and E. Bard (2008), Assessing influence of diagenetic carbonate dissolution on planktonic foraminiferal Mg/Ca in the southeastern Arabian Sea over the past 450 ka: Comparison between *Globigerinoides ruber* and *Globigerinoides sacculifer*, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 9, Q04037, doi:10.1029/2007GC001904.



1. Introduction

[2] Mg/Ca ratios recorded in calcareous planktonic foraminiferal tests are now considered as an established paleothermometer [Barker *et al.*, 2005]. The most notable advantage of this thermometer is that both seawater temperature and $\delta^{18}\text{O}$ are recorded by the same organisms. It is therefore possible to correct the temperature effect on foraminiferal $\delta^{18}\text{O}$ to estimate local and global salinity variations as well as the timing between changes in local seawater temperature and global ice volume [Mashiotto *et al.*, 1999; Lea *et al.*, 2000; Nürnberg, 2000; Lea, 2004].

[3] One of the serious drawbacks of this paleothermometer is due to the partial dissolution of foraminiferal tests, which may bias the Mg/Ca ratios. This problem arises from the heterogeneous distribution of Mg in tests and the higher solubility of Mg-rich calcite [Russell *et al.*, 1994; Brown and Elderfield, 1996; Lea *et al.*, 2000; Sadekov *et al.*, 2005]. Taking into account the dissolution of tests in bottom waters undersaturated with respect to calcite, calibration equations containing a correction term have been proposed using narrow-ranged foraminiferal test weight [Rosenthal and Lohmann, 2002], carbonate saturation state and water depth [Dekens *et al.*, 2002]. However, the foraminiferal test weight is not only a function of postdepositional dissolution but also calcification conditions such as carbonate ion and nutrient concentrations in surface waters and, more generally, the optimal ecological growth conditions [Bijma *et al.*, 1999; Barker and Elderfield, 2002; de Villiers, 2004; Russell *et al.*, 2004]. Carbonate ion concentration in the past is difficult to constrain and its relationship with water depth may vary with time. To date, there is no perfect method of assessing the influence of test dissolution on foraminiferal Mg/Ca due to contact with undersaturated bottom waters.

[4] Furthermore, calcite dissolution occurs even above the lysocline because of the metabolic release of CO_2 into sediment pore waters during organic matter remineralization. Hence, the organic carbon to calcite flux ratio (rain ratio) has a profound effect on the preservation of carbonates in the deep sea. Indeed, changes in the rain rate have been proposed as a potential factor modulating glacial-interglacial variations in atmospheric CO_2 content [Archer and Maier-Reimer, 1994]. However, while supralysocline calcite dissolution could be a widespread process influencing the global carbon cycle, the effect of diagenetic car-

bonate dissolution on foraminiferal Mg/Ca has not yet been examined.

[5] Here, we present an assessment of the potential influence of calcite dissolution mediated by metabolic respiration on planktonic foraminiferal Mg/Ca in the eastern Arabian Sea for the last 450 ka. We selected *Globigerinoides ruber* (white) and *Globigerinoides sacculifer* (without sac), two spinose mixed layer tropical species frequently used for paleoceanographic studies. The studied core MD90-0963 ($5^{\circ}04'\text{N}$, $74^{\circ}53'\text{E}$, 2446 m water depth) shows a high content of CaCO_3 (40–80%) and is characterized by precession-driven productivity that varies over a sixfold range of magnitude [Bassinot *et al.*, 1994a; Rostek *et al.*, 1994, 1997; Beaufort *et al.*, 1997; Cayre *et al.*, 1999; Schulte *et al.*, 1999; Pailler *et al.*, 2002]. Since the core site is above the present lysocline, and no clear change in lysocline or CCD has been reported over glacial-interglacial timescales during the Neogene in the northwestern Indian Ocean, calcite dissolution at this location is considered to have occurred within the sediment by organic matter remineralization [Schulte and Bard, 2003]. We applied a multiproxy approach including the use of narrow-ranged foraminiferal test weights, foraminiferal Mg/Ca and Mn/Ca obtained by conventional bulk measurements on foraminiferal tests and electron probe microanalysis (EPMA), as well as scanning electron microprobe (SEM) images. Loss of foraminiferal tests during cleaning is also quantified as an indicator of test fragility.

[6] Our results indicate that, despite clear evidence for test dissolution, the foraminiferal Mg/Ca values of both species generally maintain their initial temperature signal within uncertainty of temperature estimate at the studied site, except for *G. ruber* during marine isotope stage (MIS) 11 when test loss exceeded 80%. The influence on foraminiferal Mg/Ca may not only vary with paleoproductivity changes but also with the nature of the sediments such as CaCO_3 content [Jahnke and Jahnke, 2004]. To monitor the potential influence of carbonate dissolution on the Mg/Ca thermometer, we thus strongly recommend the routine analysis of test weights, proportion of test loss during cleaning, foraminiferal Mn/Ca ratio and CaCO_3 content in the bulk sediment.

2. Oceanographic Setting of the Core Site

[7] Core MD90-0963 was collected near the Maldives platform in the eastern Arabian Sea (Figure 1a;

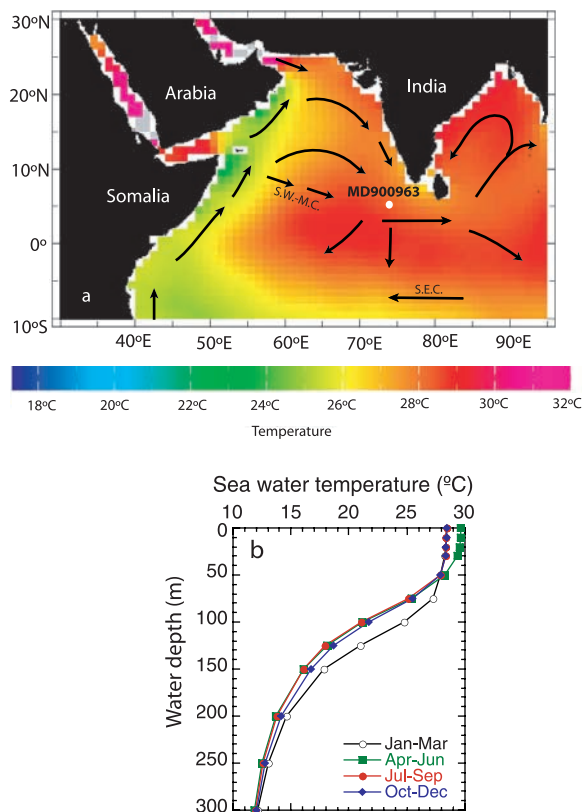


Figure 1. (a) Location map of core site in the Arabian Sea, showing summer (July–September) sea surface temperature and surface ocean currents during the southwest monsoon. SW-MC, southwest monsoon current; SEC, south equatorial current. Adapted by permission from Macmillan Publishers Ltd. [Rostek *et al.*, 1993]. Note that low SST off Somalia and Oman is due to coastal upwelling. (b) Depth profile of modern seasonal seawater temperature at 5.5°N, 73.5°E. Temperature data from WOA98 [Conkright *et al.*, 1998].

5°04'N, 74°53'E, 2446 m water depth). Present-day bottom water at the core site is clearly supersaturated with respect to calcite. The calcite saturation state (Ω) is estimated at 1.10, while the $\Delta\text{CO}_3^{2-} = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{in situ}} - [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{calcite saturation}}$ is 6.8 $\mu\text{mol/kg}$ and the pressure-corrected bottom water carbonate ion concentration, $[\text{CO}_3^{2-}]^* = [\text{CO}_3^{2-}] + 20[z(\text{km}) - 4]$ [Broecker and Clark, 2001] is estimated at 105 $\mu\text{mol/kg}$, on the basis of data from GEOSECS station 418 (6.2°N, 64.4°E) and using the CO2SYS program with GEOSECS option [Lewis and Wallace, 2000].

[8] The Arabian Sea is influenced by Indian Monsoon systems. During summer (June–September), southwest monsoon winds lead to intense upwelling along the coasts of Somalia and Oman (Figure 1a). Even though the core site is not directly influenced

by this upwelling, the highest primary productivity (PP) occurs in September, at the end of the southwest summer monsoon. The present-day PP in the Maldives varies between 120 and 300 $\text{C/m}^2/\text{a}$, which is much lower than in the northwestern Arabian Sea where PP ranges between 200 and 600 $\text{gC/m}^2/\text{a}$ [Antoine *et al.*, 1996]. Sea surface temperature (SST) at the studied site varies between 28.0°C (January) and 30.0°C (May), with a mean annual value of 28.7°C (Figure 1b). During the summer, when PP is high, SST is $28.6 \pm 0.4^\circ\text{C}$ and the seawater temperature gradient in the first 30 m is less than 0.1°C (Figure 1b).

3. Samples and Analytical Procedures

[9] Core MD90-0963 has high carbonate contents (40–80%) and the sedimentation rate is estimated at about 5 cm/ka over the last 450 ka [Bassinot *et al.*, 1994a, 1994b]. Precession-cycled marine PP variability at the core location is confirmed by various tracers: foraminiferal and coccolithophore transfer functions, series of biomarkers, organic carbon content, CaCO_3 size index, foraminiferal test fragmentation and authigenic trace element concentrations [Bassinot *et al.*, 1994a; Rostek *et al.*, 1994, 1997; Beaufort *et al.*, 1997; Cayre *et al.*, 1999; Schulte *et al.*, 1999; Pailler *et al.*, 2002]. According to foraminiferal and coccolithophore assemblages, reconstructed PP ranges from 70 to 390 $\text{gC/m}^2/\text{a}$ over the last 450 ka [Beaufort *et al.*, 1997; Cayre *et al.*, 1999]. Foraminiferal samples for this study were selected from sediment depth intervals corresponding to high or low PP periods, taking into account all the available PP indicators (Figure 2). In the following, foraminiferal tests from these intervals are referred as “high PP” and “low PP” samples.

[10] More than 50 tests of *G. ruber* and *G. sacculifer* were hand picked from 212 to 300 μm and 355–425 μm size fractions, respectively, following [Rosenthal and Lohmann, 2002]. Then, tests were briefly cleaned by ultrasonication taking special care to minimize fragmentation. After drying, 50 tests were weighed using a Sartorius microbalance (Sartorius MC5) at CEREGE to obtain mean individual test weights.

[11] The weighed tests were gently crushed between two glass plates and further cleaned using the multistep “Mg method” [Barker *et al.*, 2003]. As we are interested here in foraminiferal Mn/Ca changes as an indicator of pore water chemistry, we left out a reductive step. In fact, a recent study

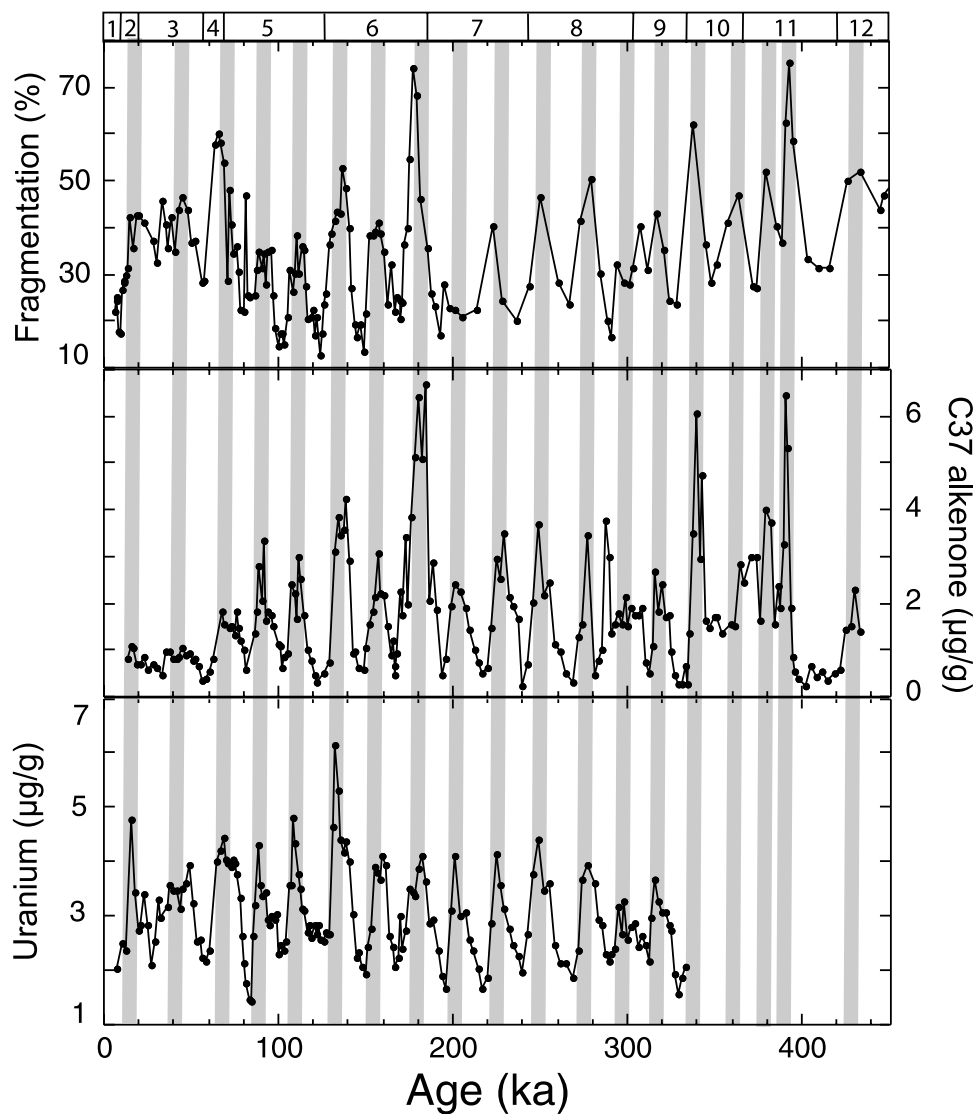


Figure 2. (top) Foraminiferal fragmentation index, (middle) total alkenone concentration, and (bottom) uranium concentration in bulk sediment as indicators of precession-cycled productivity changes observed in core MD90-0963 over the last 450 ka. High-productivity periods are indicated with gray bands. Data from *Bassinot et al.* [1994b], *Pailler et al.* [2002], and F. Rostek (unpublished data, 1998). Chronostratigraphy is based on *Bassinot et al.* [1994a]. Marine isotope stages are indicated in Figure 2 (top).

showed that high foraminiferal Mn/Ca does not influence foraminiferal Mg/Ca at a core site close to the present location ($2^{\circ}40'N$, $78^{\circ}00'E$) [*Saraswat et al.*, 2006]. The cleaned test fragments were dissolved in 0.075 M HNO_3 , and the solutions were centrifuged to remove particulate impurities. The final solutions were diluted with distilled 2% HNO_3 and analyzed for Mg/Ca and Mn/Ca by ICP-OES (Jobin Yvon Ultima C) at CEREGE using the intensity calibration method [*de Villiers et al.*, 2002]. The accuracy of our measurements was confirmed by international calibration [*Rosenthal et al.*, 2004]. The mean external reproducibility and

accuracy of Mg/Ca are better than 0.5%. Mg/Ca data with Fe/Mg more than 0.1 mol/mol were discarded because of potential clay contamination. To estimate test fragility, we calculated the proportion of test loss during cleaning using Ca concentrations obtained by ICP-OES measurements, assuming that the weighed tests were composed of pure $CaCO_3$.

[12] In addition to the batch analyses, microscale measurements were carried out using EPMA (JEOL JXA-8900RL) at JAMSTEC for “high PP” and “low PP” *G. ruber* specimens from

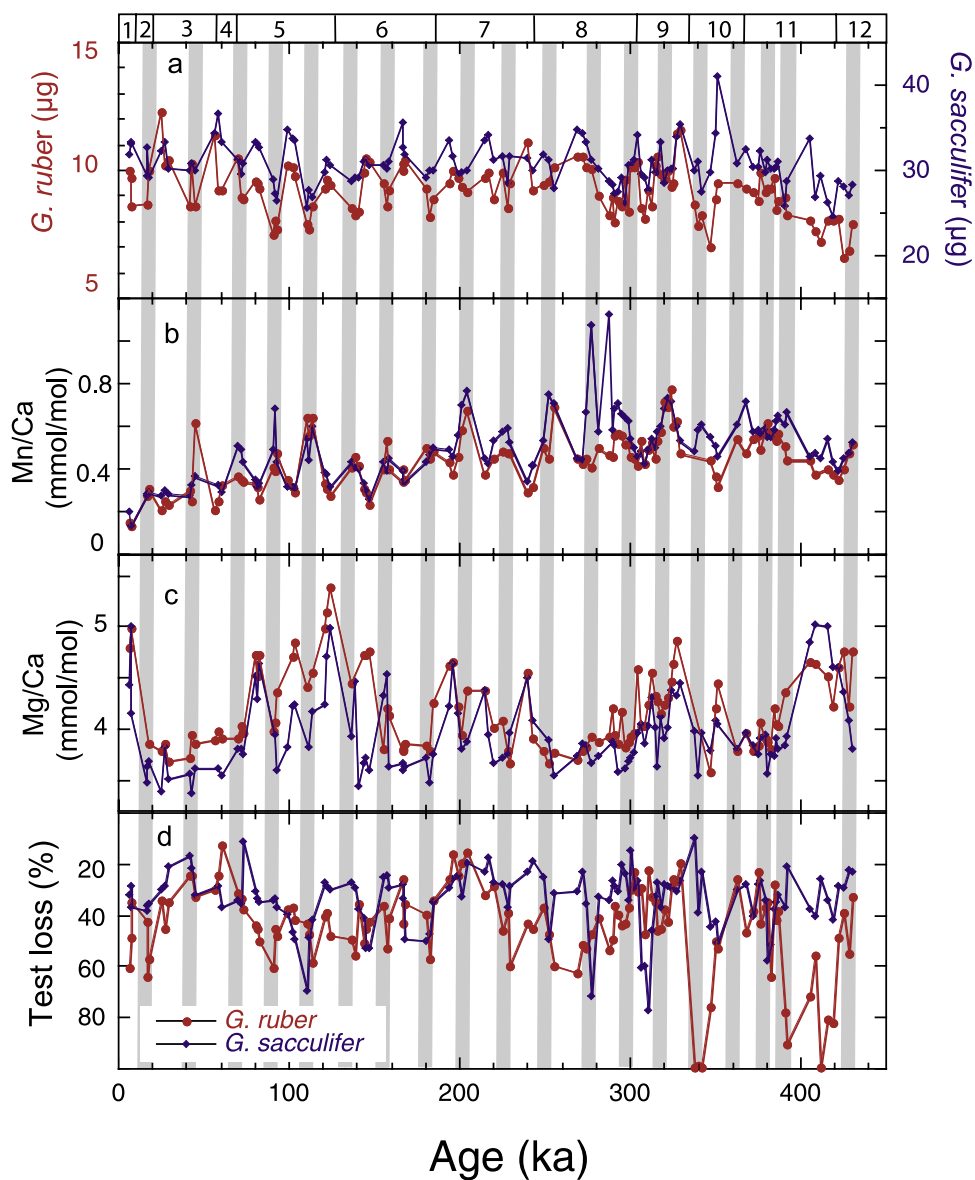


Figure 3. Test weights and chemistry of *G. ruber* (212–300 μm) and *G. sacculifer* (355–425 μm) over the last 450 ka, along with test loss during cleaning by “Mg method.” (a) Individual test weights, (b) foraminiferal Mn/Ca, (c) foraminiferal Mg/Ca, and (d) proportion of test loss during cleaning. Results for *G. ruber* and *G. sacculifer* are indicated in red and blue, respectively. Marine isotope stages and high PP periods are the same as in Figure 2.

MIS 5. Prior to analysis, the specimens were embedded in epoxy resin to fill the chamber cavities and polished to expose the required cross section of the tests. Then, the surface was coated with a 20-nm-thick carbon film by vacuum evaporation. Mg and Ca measurements were performed at an accelerating voltage of 15 kV and a beam current of 300 nA with a dwell time of 50 ms. The electron probe was focused on the measurement surface ($>1 \mu\text{m}$). The resolution of each pixel is $0.5 \mu\text{m}$ by $0.5 \mu\text{m}$ on the elemental map. Homogeneous coral powder JcP-1 was used as a stan-

dard for Ca and Mg quantification [Okai *et al.*, 2001]. We estimated the reproducibility of EPMA measurements by randomly selecting 100 points characterized by similar Mg/Ca values for the sample of this study. The obtained reproducibility (1σ) is 13.4% for each pixel, which corresponds to a relative standard deviation of 1.34%.

[13] Test ultrastructure (state of spine, spine bases, ridges, interpore area and pores [Dittert and Henrich, 2000]) was examined by SEM. Three individual specimens of both species from the

“high PP” and “low PP” samples from MIS 1, 5, 6, 10 and 11 were glued onto a stub, gold-coated and observed using a JEOL JSM6320F instrument (3 kV accelerating voltage) at CRMC2 (Aix-Marseille II University, France).

4. Results

4.1. *Globigerinoides ruber* and *Globigerinoides sacculifer* Test Weights and Elemental Ratios Over the Last 450 ka

[14] Core top test weights are 10.0 μg and 31.9 μg for *G. ruber* and *G. sacculifer*, respectively (Figure 3a). The core top *G. sacculifer* weight is consistent with the value expected from the correlation between pressure-corrected bottom water carbonate ion concentration, $[\text{CO}_3^{2-}]^*$, and test weight established with a large data set including samples from the Indian Ocean [Rosenthal et al., 2000; Broecker and Clark, 2001; Rosenthal and Lohmann, 2002; de Villiers, 2003]. In contrast, the core top *G. ruber* weight is about 3 μg heavier than the value expected from the test weight–carbonate ion relationship based on the equatorial Atlantic data [Rosenthal and Lohmann, 2002]. Both species show a decrease in test weight in relation to productivity over the last 350 ka, whereas no clear trend with productivity is observed between 450 ka and 350 ka. For the whole studied period, there is no trend in relation with glacial-interglacial cycles. *G. ruber* weight ranges between 7.0 and 12.3 μg for the last 350 ka, with a decrease of 1–2 μg for the “high PP” samples, while, from 450 ka to 350 ka, it increases from 6.6 to 9.5 μg . The weight of *G. sacculifer* ranges between 25.6 μg and 36.7 μg over the last 350 ka, with a similar or slightly weaker trend with PP compared to *G. ruber*. From 450 ka to 350 ka, the weight of *G. sacculifer* increases from 24.6 to 34.3 μg , apart from a positive spike of 41.0 μg at 351 ka (Figure 3a).

[15] Mn/Ca ratios for *G. ruber* and *G. sacculifer* generally increase from the core top down into the core from 0.1 to 0.6 mmol/mol (Figure 3b). Superimposed on this long-term trend, the Mn/Ca of both species clearly increases by 0.1 to 0.2 mmol/mol in the “high PP” samples. Since the Mn/Ca of foraminifera devoid of Mn oxide coatings is of the order of 0.1–0.2 mmol/mol, the observed Mn enrichment is due to Mn mobilization related to pore water chemistry. No clear trend is observed on the scale of glacial-interglacial variations.

[16] Mg/Ca curves for *G. ruber* and *G. sacculifer* show very similar glacial-interglacial cycles over the last 450 ka (Figure 3c). Mg/Ca of *G. ruber* is systematically higher than the value for *G. sacculifer*, except for early MIS 11. Mg/Ca for *G. ruber* ranges between 3.58 and 5.38 mmol/mol, whereas for *G. sacculifer*, it ranges between 3.37 and 5.03 mmol/mol. There is no systematic relationship between Mg/Ca and PP. For instance, from MIS 4/5 transition to MIS 2, Mg/Ca does not decrease in relation to PP (Figure 3c). Consequently, there is no positive correlation between Mg/Ca and Mn/Ca. This implies that Mn oxide coatings do not form an important contaminant phase at the studied site.

[17] For the whole studied core record, we estimate $44 \pm 17\%$ and $34 \pm 12\%$ of *G. ruber* and *G. sacculifer* tests are lost because of cleaning, respectively (Figure 3d). The proportion of test loss does not vary in relation to precession-related or glacial-interglacial cycles. On the contrary, foraminiferal test loss increases down core, in particular for *G. ruber* at the end of MIS 10 and MIS 11 where it exceeds 80%.

4.2. Microscale Analyses of Selected *Globigerinoides ruber* and *Globigerinoides sacculifer* Tests

[18] Test ultrastructure degradation is an indicator of carbonate dissolution that can be evaluated by the state of the spine, spine bases, ridges, interpore areas and pores [Dittert and Henrich, 2000]. With advancing dissolution, the spines disappear, spine bases and ridges are reduced, while pores are broadened and interpore cracks appear. We systematically examined the upper chambers of selected foraminifera specimens by SEM. For *G. ruber*, spines are always absent even in the core top material (Figure 4a). For core top *G. ruber*, spine bases are slightly denuded but pores are round and the interpore area is smooth (Figure 4a). “Low PP” *G. ruber* from MIS 6 (145 ka) has slightly denuded spine bases and ridges, but pores are round and the interpore area remains smooth (Figure 4b). By contrast, “high PP” specimens from MIS 11 (393 ka) are characterized by signs of dissolution with reduced spine bases, and broadened and funnel-like pores (Figure 4c). Similar dissolution effects are clearly observed for “high PP” *G. ruber* from MIS 6 (140 ka), but not for the “low PP” specimens, even from the lower part of the core (MIS 10, 350 ka) (not shown in Figure 4). In general, *G. sacculifer* specimens show better preservation compared to *G. ruber*, with intact

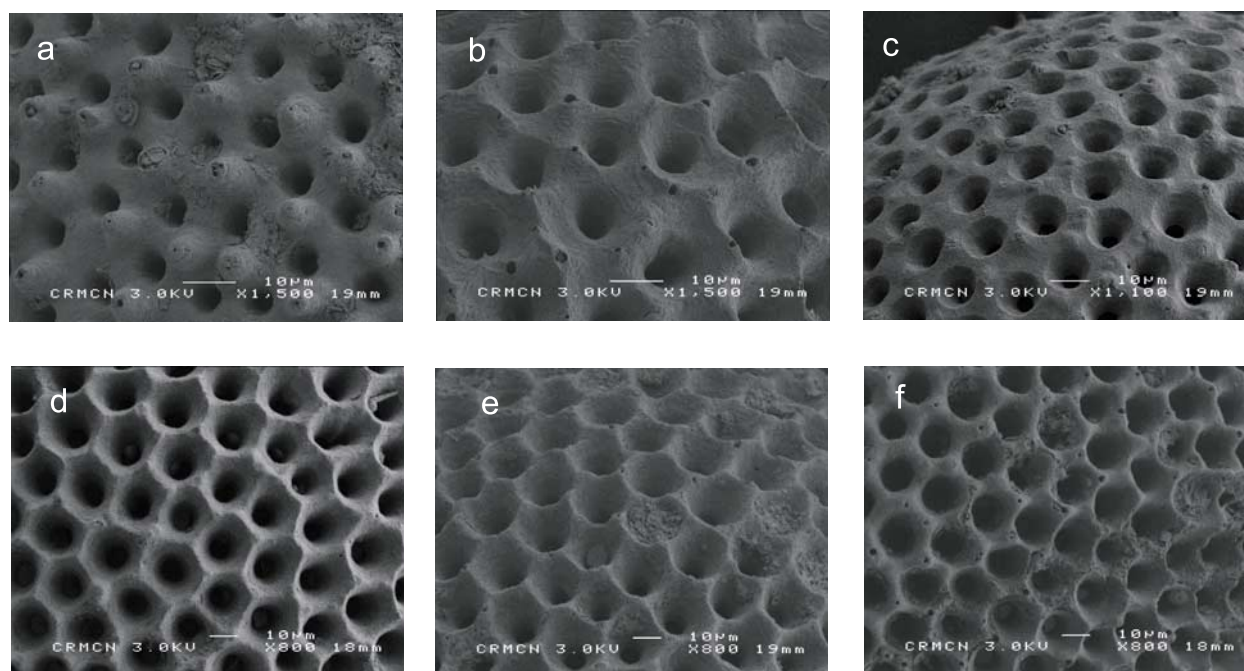


Figure 4. SEM micrographs of *G. ruber* and *G. sacculifer* with detailed images of wall textures. (a) *G. ruber* from core top ($\times 1500$). (b) *G. ruber* from low-productivity period (145 ka, $\times 1500$). (c) *G. ruber* from high-productivity period (393 ka, $\times 1100$). (d) *G. sacculifer* from low-productivity period (81 ka, $\times 800$). (e) *G. sacculifer* from high-productivity period (100 ka, $\times 800$). (f) *G. sacculifer* from low-productivity period (350 ka, $\times 800$).

spine bases and ridges, and round pores for both low- and high-productivity periods of MIS 5 (81 ka and 100 ka; Figures 4d and 4e) and MIS 10 (350 ka; Figure 4f). One noticeable difference related to PP is that spines are observed inside chambers of “low PP” specimens, while they have disappeared from the “high PP” samples (not shown in Figure 4).

[19] We used EPMA to examine the influence of dissolution on microscale elemental distribution in selected *G. ruber* specimens (Figures 5–7). Ca distribution in *G. ruber* chamber sections is clearly different between periods of low PP (MIS 5c, 102 ka) and high PP (MIS 5d, 112 ka). For the “low PP” sample, Ca concentrations are fairly homogeneous and the chamber edge is sharp (Figures 5a and 5b). In contrast, the Ca distribution in the “high PP” test is rather heterogeneous with more area exhibiting lower Ca concentrations (Figure 5c). The edges become irregular, while pores are broader and deeper, leading to reduced test density (Figures 5c and 5d). This observation is consistent with lower test weight for the “high PP” samples (Figure 3a). No systematic trend is observed for test wall thickness under different PP conditions.

[20] Elemental mapping of the chamber sections indicates generally higher Mg/Ca ratios for tests

from warm MIS 5c (lower productivity period, Figure 6a) compared with cool MIS 5d (higher-productivity period, Figure 6b), which is consistent with the bulk analysis (Figures 3c, 6a, and 6b). Mg distribution in the chamber sections is heterogeneous, with Mg-rich bands in both “high PP” and “low PP” samples. The Mg-rich bands are thought to be formed by the vital effects of symbiont-bearing species [Sadekov *et al.*, 2005]. In the present study, we examined the resistance of the bands to artificial oxidation because the bands are related to organic membranes [Hemleben *et al.*, 1988; Eggins *et al.*, 2003]: the “low PP” test (MIS 5c, 102 ka) was gently crushed between two glass plates, then the fragments were treated with 1:1 mixture of 0.1M NaOH and 8% H₂O₂ at 50°C for 18 h. Cleaned fragments were dried, embedded in epoxy resin and treated as described above. Results indicates that the Mg-rich bands persist after the oxidation (Figures 7a–7d), indicating that the Mg enrichment related to intercrystalline organic matter is resistant to oxidation.

5. Discussion

[21] For the “high PP” samples, test weights of both species tend to decrease with increasing for-

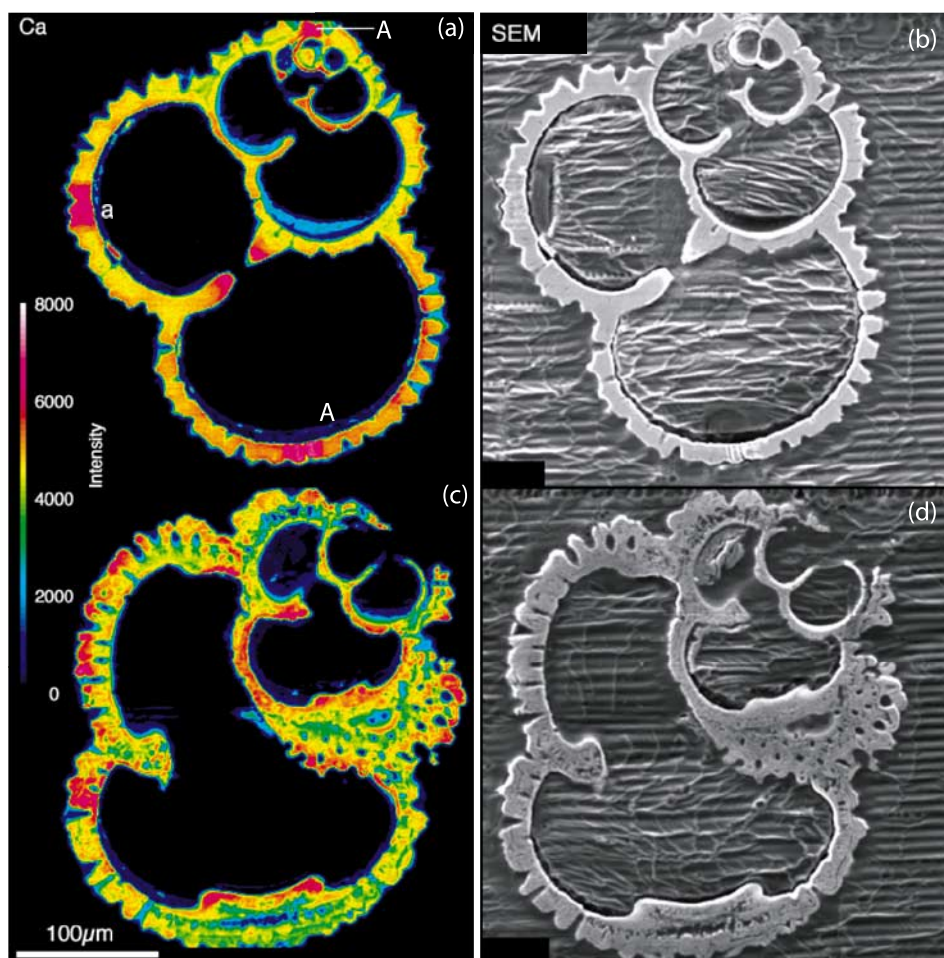


Figure 5. (a and b) *G. ruber* from a low-productivity sediment interval corresponding to cool MIS 5c (102 ka). (c and d) *G. ruber* from a high-productivity sediment interval corresponding to warm MIS 5d (112 ka). Calcium distribution in *G. ruber* chamber wall cross sections obtained by EPMA measurements (Figures 5a and 5c) are shown together with SEM images (Figures 5b and 5d).

miniferal Mn/Ca, indicating a decrease in pH and redox potential (Eh) of pore waters due to metabolic CO₂. Foraminiferal Mg/Ca shows well-characterized glacial-interglacial variability, which overlaps the precession cycles. This makes it difficult to distinguish the effects of temperature from dissolution. SEM analyses indicate that *G. sacculifer* is more dissolution-resistant than *G. ruber*. EPMA measurements show that Mg-rich bands in *G. ruber* tests are preserved in spite of the Ca depletion in the partially dissolved tests. No systematic trend is observed for wall thickness of the “high PP” and “low PP” tests. These microscale observations suggest that calcite dissolution does not fractionate ontogenically distinct test parts.

[22] In the following, we first examine the relationship between foraminiferal test weights and

possible changes in carbonate ion concentration. Then, we quantify the potential Mg/Ca temperature bias due to calcite dissolution assuming that (1) test weight changes are exclusively produced by calcite dissolution and (2) the dissolution correction established for bottom water is valid for supralysocline dissolution. Finally, we compare Mg/Ca between *G. ruber* and *G. sacculifer* to evaluate the temperature bias, since there are distinct differences in dissolution resistance between the two species. Although SST based on alkenone unsaturation index is available for core MD90-0963 [Rostek *et al.*, 1993], we do not undertake here any comparison between proxies. This is because the offset between the SST proxies cannot be interpreted by foraminiferal dissolution alone and it would be necessary to evaluate the impact of seasonality, calcification depth, bioturbation and changes in

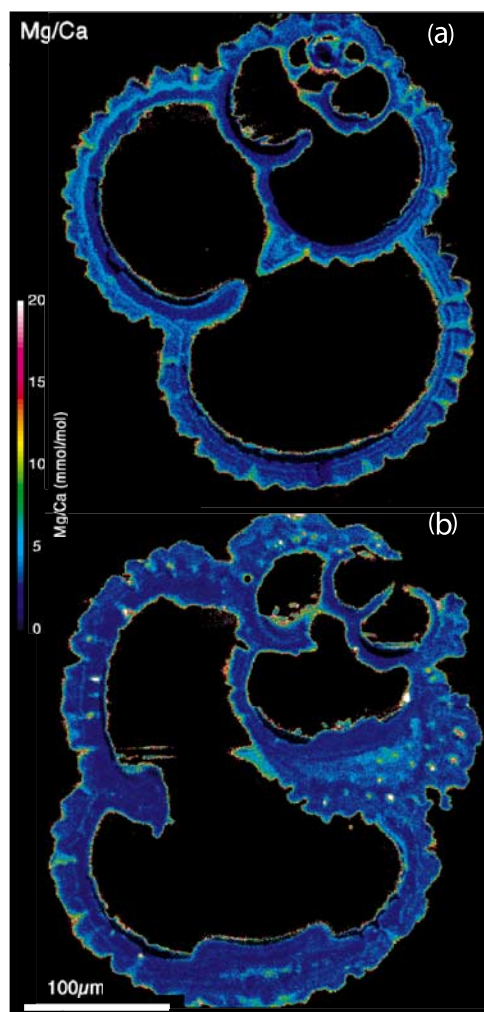


Figure 6. (a and b) Mg/Ca ratios in *G. ruber* chamber wall cross sections of the same specimen shown in Figures 5a and 5c obtained by EPMA.

alkenone producers with time [Muller *et al.*, 1997; Bard, 2001a, 2001b; Andruleit *et al.*, 2003].

5.1. *Globigerinoides ruber* and *Globigerinoides sacculifer* Test Weights and Possible Changes in Carbonate Saturation State

[23] Concomitant changes in test weight and foraminiferal Mn/Ca of the two species (Figures 3a and 3b) indicate that the test weight changes are at least partly controlled by calcite dissolution in pore water. If *G. ruber* and *G. sacculifer* test weights were exclusively controlled by postmortem dissolution, the weights of two species would be strongly correlated with each other. Indeed, the weights of the two species from core MD90-0963

show a significant positive correlation ($R = 0.55$, Figure 8). We thus estimate the past calcite saturation state, ΔCO_3^{2-} , using the test weights provided that the previously established weight–carbonate ion relationship can be applicable to pore water $[\text{CO}_3^{2-}]^*$, and $[\text{CO}_3^{2-}]^*$ calcite saturation is constant with time. Using *G. sacculifer* test weights from core MD90-0963 and the slope of the linear regression between test weight and $[\text{CO}_3^{2-}]^*$, $\Delta\text{wt}_{\text{sacculifer}}/\Delta[\text{CO}_3^{2-}]^* = 0.31$ ($\mu\text{g}/\mu\text{mol.kg}^{-1}$) [Rosenthal *et al.*, 2000; Broecker and Clark, 2001; Rosenthal and Lohmann, 2002; de Villiers, 2003], we obtain ΔCO_3^{2-} for the last 450 ka ranging from -16.7 $\mu\text{mol/kg}$ to 36.2 $\mu\text{mol/kg}$ (Figure 8). The ΔCO_3^{2-} estimation from *G. ruber* test weight is less straightforward because the relationship $\Delta\text{wt}_{\text{ruber}}/\Delta[\text{CO}_3^{2-}]^*$ established for the equatorial Atlantic [Rosenthal and Lohmann, 2002] does not fit the data from the Arabian Sea (section 4.1). We thus deduce $\Delta\text{wt}_{\text{ruber}}/\Delta[\text{CO}_3^{2-}]^*$ from the regression between *G. ruber* and *G. sacculifer* test weights. Considering $\Delta\text{wt}_{\text{sacculifer}}/\Delta\text{wt}_{\text{ruber}} = 1.4$ $\mu\text{g}/\mu\text{g}$ (Figure 8), the estimated $\Delta\text{wt}_{\text{ruber}}/\Delta[\text{CO}_3^{2-}]^* = \Delta\text{wt}_{\text{sacculifer}}/\Delta[\text{CO}_3^{2-}]^*/(\Delta\text{wt}_{\text{sacculifer}}/\Delta\text{wt}_{\text{ruber}}) = 0.31/1.4 = 0.22$ ($\mu\text{g}/\mu\text{mol.kg}^{-1}$). Consequently, *G. ruber* weight variation yields ΔCO_3^{2-} values ranging from -8.7 $\mu\text{mol/kg}$ to 17.1 $\mu\text{mol/kg}$ for the last 450 ka (Figure 8). These ΔCO_3^{2-} values will be used to quantify possible bias of SST estimates in the following section.

5.2. Evaluation of Possible SST Bias Using Test Weight Variations

[24] The possible bias of Mg/Ca temperature $\Delta(T_{\text{corr-not,corr}})$ due to dissolution can be quantified using Mg/Ca calibration equations that take account of test weights [Rosenthal and Lohmann, 2002] and calcite saturation state ΔCO_3^{2-} [Dekens *et al.*, 2002] as correction terms. $\Delta(T_{\text{corr-not,corr}})$ values are calculated by subtracting the uncorrected temperature using core top weight or modern ΔCO_3^{2-} for the whole record from the corrected temperature using weight or ΔCO_3^{2-} at each interval. However, it is important to bear in mind that the dissolution-correction terms may introduce artifacts if test weights are not predominantly controlled by calcite dissolution, in which case the past ΔCO_3^{2-} values are incorrectly estimated.

[25] Seawater temperatures estimated from core top foraminiferal Mg/Ca values using the calibration equation of Rosenthal and Lohmann [2002] are 26.3°C and 28.1°C for *G. ruber* and *G. sacculifer*,

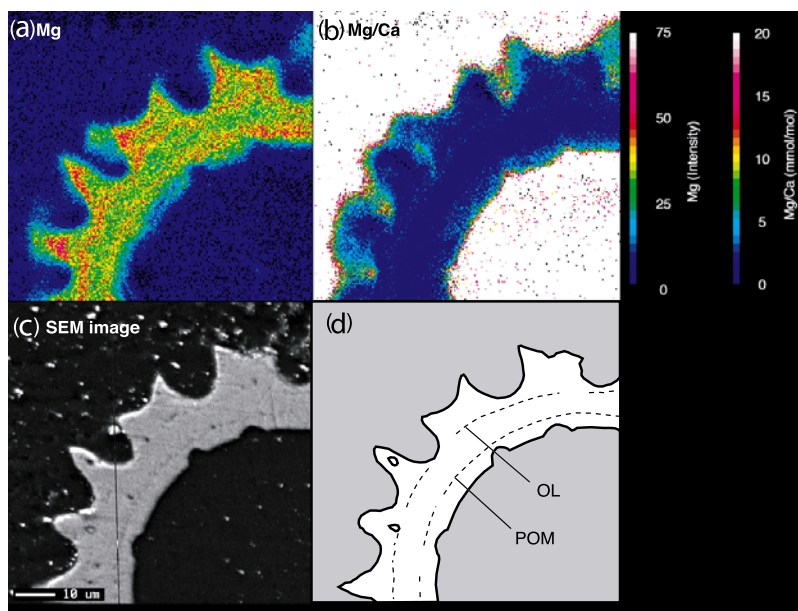


Figure 7. Test fragment (MIS 5c) treated with oxidative cleaning to examine the resistance of high Mg bands (see text for explanation): (a) Mg distribution, (b) Mg/Ca ratios, (c) SEM image, and (d) schematic diagram of test structure. Relatively scattered dark spots in the test wall on the SEM image (Figure 7c) are identified as the outer organic layer (OL) and primary organic membrane (POM) (Figure 7d) [Bé *et al.*, 1980].

respectively. The Mg/Ca temperature for *G. sacculifer* is close to the present mean summer SST of $28.6 \pm 0.4^\circ\text{C}$ (section 2), whereas *G. ruber* yields a significantly lower result. The *G. ruber* Mg/Ca temperatures are systematically lower than those obtained for *G. sacculifer* values for the whole record, with a mean offset of 2°C . *G. ruber* is considered to be the best recorder of sea surface temperature (SST), whereas *G. sacculifer* may show some slight influence from subsurface water (20–30 m) [Hemleben *et al.*, 1988; Dekens *et al.*, 2002]. Both species are warm surface dwellers and expected to occur during similar periods [Hemleben *et al.*, 1988; Kawahata *et al.*, 2002]. Taking into account the present seasonal surface water temperature and vertical temperature profiles at the studied site as well as calcification depths of the species (section 2, Figure 1b), Mg/Ca temperatures for both species should be close to each other at least in the core top samples. The observed temperature offset suggests that the calibration equation is not appropriate for *G. ruber* at the studied site. Estimated $\Delta(T_{\text{corr-not.corr}})$ ranges from -1.5°C to 2.5°C for *G. ruber*, and from -0.6 to 0.9°C for *G. sacculifer* during the last 350 ka when precession-cycled PP changes are clearly observed (Figure 9a). The range of $\Delta(T_{\text{corr-not.corr}})$ for *G. sacculifer* is of the same order as the uncertainty of about 1°C in the foraminiferal Mg/Ca temperature [Barker *et al.*, 2005]. *G. ruber* shows a larger range of $\Delta(T_{\text{corr-not.corr}})$, in

particular for MIS 12 and early MIS 11 when the test loss during cleaning exceeds 80% (Figure 3d). However, $\Delta(T_{\text{corr-not.corr}})$ results for *G. ruber* should be interpreted with caution because the calibration equation is probably not suitable for this species at the studied site.

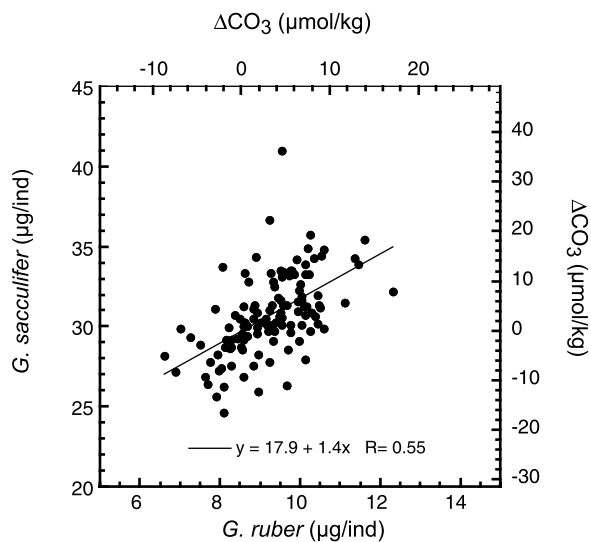


Figure 8. Relationship between individual test weights of *G. ruber* (212–300 μm) and *G. sacculifer* (355–425 μm) over the last 450 ka and estimated variability of past calcite saturation state (ΔCO_3^-) based on *G. ruber* weight (top x axis) and *G. sacculifer* weight (left y axis). See text for explanation.

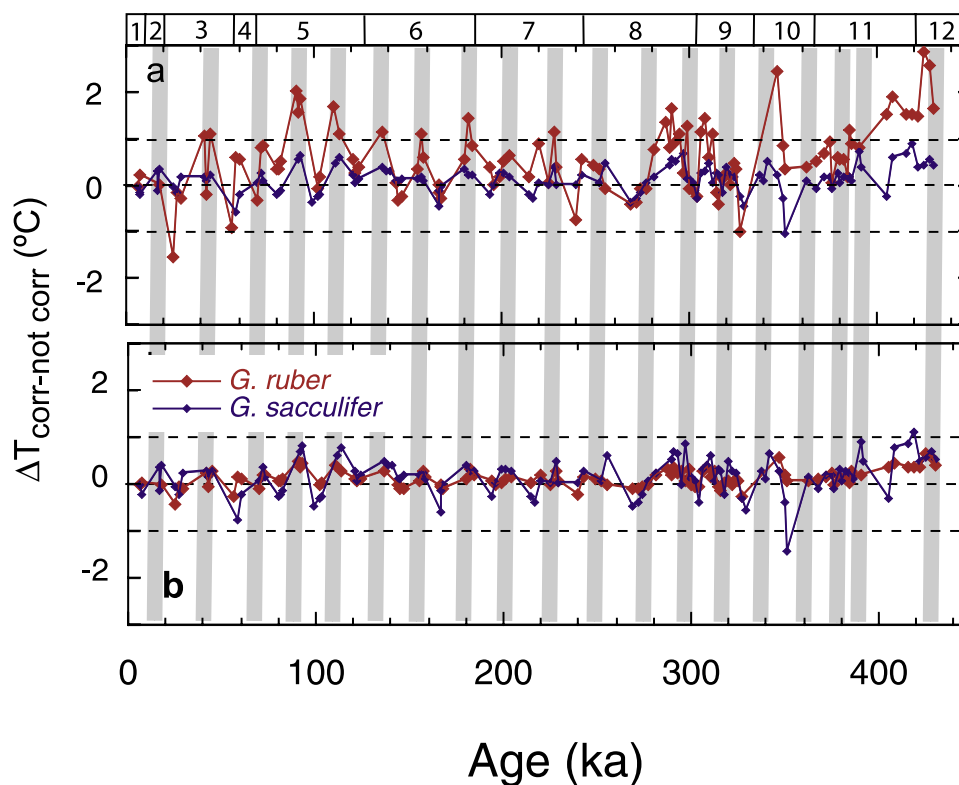


Figure 9. Possible Mg/Ca temperature bias $\Delta(T_{\text{corr-not,corr}})$ due to foraminiferal dissolution over the last 450 ka. (a) Temperature calculated with calibration equations of *Rosenthal and Lohmann* [2002] using foraminiferal weights as a correction term: $(\text{Mg}/\text{Ca})_{\text{ruber}} = (0.025\text{wt} + 0.11)\exp(0.095T)$, $(\text{Mg}/\text{Ca})_{\text{sacc}} = (0.0032\text{wt} + 0.181)\exp(0.095T)$. Corrected temperature is calculated using test weight at each depth interval, whereas uncorrected temperature is calculated using core top weight for the whole record. (b) Temperature calculated with calibration equations of *Dekens et al.* [2002] using ΔCO_3^{2-} as a correction term (see text and Figure 8 for details): $(\text{Mg}/\text{Ca})_{\text{ruber}} = 0.33\exp[0.09(T + 0.042(\Delta\text{CO}_3^{2-}))]$, $(\text{Mg}/\text{Ca})_{\text{sacc}} = 0.31\exp[0.084(T + 0.048(\Delta\text{CO}_3^{2-}))]$. Corrected temperature is calculated using estimated ΔCO_3^{2-} at each interval, whereas uncorrected temperature is calculated using the modern ΔCO_3^{2-} for the whole record. Foraminiferal Mg/Ca values of core MD90-0963 were obtained by “Mg cleaning,” which does not involve a reductive step (section 3), whereas the calibration equations were established using Cd cleaning with the reductive step. Hence, we reduce our foraminiferal Mg/Ca values by 8% to correct for bias related to the different cleaning methods [*Rosenthal et al.*, 2004]. *G. ruber* and *G. sacculifer* results are indicated in red and blue, respectively. Horizontal dashed lines indicate no temperature bias and a $\Delta(T_{\text{corr-not,corr}})$ range of $\pm 1^\circ\text{C}$. Marine isotope stages and high PP periods are the same as in Figure 2.

[26] An alternative estimation of $\Delta(T_{\text{corr-not,corr}})$ is based on the calibration equations of *Dekens et al.* [2002] with ΔCO_3^{2-} as a correction term. Seawater temperatures estimated from core top Mg/Ca values are 28.5°C and 30.3°C for *G. ruber* and *G. sacculifer*, respectively. In this case, the Mg/Ca temperature from *G. sacculifer* is too high. It is noteworthy that the *G. sacculifer* calibration proposed by *Dekens et al.* [2002] was established using the 250–355 μm size fraction, which is finer than that used in this study (355–425 μm). For the whole record, the Mg/Ca temperature from *G. sacculifer* is higher than from *G. ruber* (mean offset of 2°C), indicating the calibration equation might be inap-

propriate for *G. sacculifer*. The estimated $\Delta(T_{\text{corr-not,corr}})$ ranges are from -0.4°C to 0.6°C , and from -0.7°C to 0.9°C during the last 450 ka for *G. ruber* and *G. sacculifer*, respectively (Figure 9b).

[27] A final assessment of the influence of calcite dissolution is based on comparing Mg/Ca temperatures between *G. ruber* and *G. sacculifer*. Since SEM observations indicate that *G. sacculifer* tests are better preserved than *G. ruber* tests, the difference in Mg/Ca temperature between these two species, $\Delta(\text{Mg}/\text{Ca}-T)_{\text{ruber-sacc}}$, could provide some insight into the influence of calcite dissolution without introducing any correction term into the calibration equation. However, the magnitude of $\Delta(\text{Mg}/\text{Ca}-T)_{\text{ruber-sacc}}$

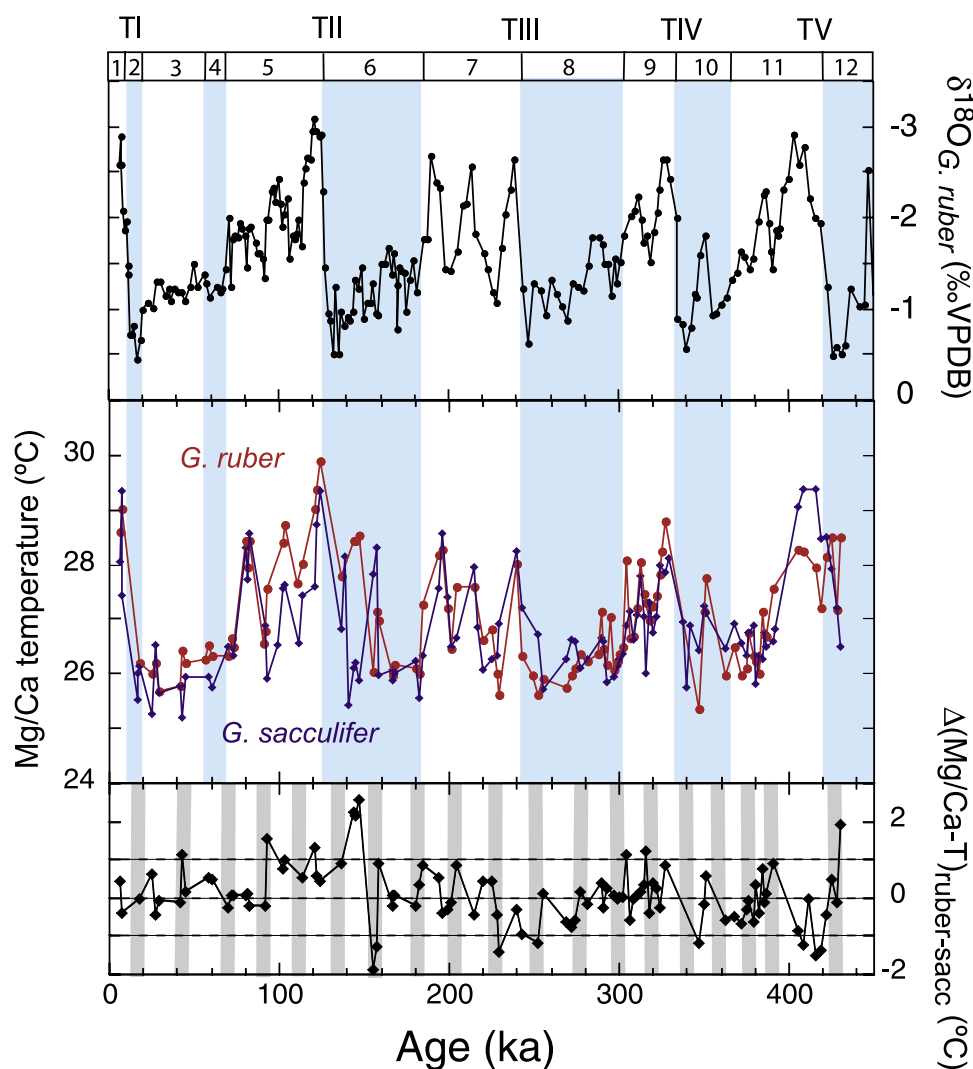


Figure 10. Comparison of *G. ruber* and *G. sacculifer* Mg/Ca temperatures over the last 450 ka together with *G. ruber* $\delta^{18}\text{O}$ of core MD90-0963 [Bassinot et al., 1994a]. *G. ruber* and *G. sacculifer* Mg/Ca values are converted into seawater temperatures using the calibration equations of Dekens et al. [2002] and Rosenthal and Lohmann [2002], respectively, without any dissolution correction. The difference between *G. ruber* and *G. sacculifer* Mg/Ca temperatures, $\Delta(\text{Mg}/\text{Ca}-T)_{\text{ruber-sacc}}$, is indicated at the bottom. Horizontal dashed lines show no temperature bias and $\Delta(\text{Mg}/\text{Ca}-T)_{\text{ruber-sacc}}$ range of $\pm 1^\circ\text{C}$. Marine isotope stages and high PP periods are the same as in Figure 2. Blue bars indicate glacial periods.

may vary with relative changes of calcification depths for the two species. Therefore, we focus here on $\Delta(\text{Mg}/\text{Ca}-T)_{\text{ruber-sacc}}$ variations in relation to PP changes rather than examining absolute $\Delta(\text{Mg}/\text{Ca}-T)_{\text{ruber-sacc}}$ values. Mg/Ca temperatures for *G. ruber* and *G. sacculifer* are respectively calculated using the calibration equations of Dekens et al. [2002] and Rosenthal and Lohmann [2002], because these calibrations yield core top temperatures consistent with modern SSTs.

[28] The Mg/Ca temperatures estimated from the two species generally show very similar glacial-

interglacial cycles as well as almost the same absolute temperature values (Figure 10). We should point out that the foraminiferal Mg/Ca temperature changes of both species are strikingly similar to the $\delta^{18}\text{O}$ variations of *G. ruber* [Bassinot et al., 1994a], which is partly influenced by local seawater temperature. The amplitude of glacial-interglacial temperature changes is 3°C to 4°C for the last five terminations, consistent with SST records covering the same periods from the western and eastern tropical Pacific where past productivity was not influenced by precession cycles [Lea et al., 2000]. From the Holocene to MIS 5, Mg/Ca temper-

atures from *G. ruber* are equivalent or slightly higher than those from *G. sacculifer*. Mg/Ca temperatures derived from *G. ruber* indicates that MIS 5e was warmer than the Holocene, which is also observed at a core site close to MD90-0963 [Saraswat *et al.*, 2006]. Large positive (2°C) and negative $\Delta(\text{Mg}/\text{Ca}-T)_{\text{ruber-sacc}}$ values (-2°C) are observed around 145 ka and 155 ka (MIS 6), respectively (Figure 10). Although these periods correspond to a high- and a low-productivity period, the influence of dissolution is not clear for these intervals because the offset is produced by an anomalously high *G. ruber* Mg/Ca around 145 ka and an anomalously high *G. sacculifer* Mg/Ca around 155 ka. From MIS 7 to MIS 10, *G. ruber* and *G. sacculifer* Mg/Ca temperatures are similar with small positive or negative offsets that are not clearly related to productivity changes. MIS 11 is expected to correspond to an intense long warm interglacial period because of the orbital configuration at that time. Indeed, *G. sacculifer* Mg/Ca shows a long warm interglacial with a maximal temperature attaining 29.4°C . By contrast, the maximal *G. ruber* Mg/Ca temperature during MIS 11 is only 28.3°C , which is lower than values during the Holocene, MIS 5, 7 and 9. Early MIS 11 is characterized by a low *G. ruber* weight (Figure 3a) and a high proportion of test loss (Figure 3d). Taken together, the offset during MIS 11 is due to partial dissolution of *G. ruber*.

[29] Except for the part of MIS 11 showing partial dissolution of *G. ruber*, the two studied foraminifera show highly consistent seawater temperatures, which suggest that initial temperature signals are preserved in spite of calcite dissolution. This result is consistent with EPMA observations showing preservation of Mg-rich parts, even in the case of “high PP” *G. ruber* (section 4.2). Foraminiferal test dissolution could be influenced by both chemical composition and ultrastructure of tests. Porous test structure increases surface/volume ratio facilitating calcite dissolution. SEM (Figure 4) and EPMA (Figures 5–7) observations reveal that dissolution smoothed test surface, broadened and deepened the pores. This process partially removes chamber wall but the influences on Mg-rich layers inside of the chambers seems to be small. We speculate that at the beginning of mild dissolution, modification of foraminiferal Mg/Ca is less or similar amplitude to uncertainty of temperature estimate. Our results indicate that test dissolution does not always lead to a significant reduction of foraminiferal Mg/Ca ratio.

5.3. Paleoceanographic Implications

[30] Although the results of core MD90-0963 indicate negligible effect of supralysoclinal calcite dissolution on the foraminiferal Mg/Ca thermometer, generalization of this result to the whole ocean is still premature and there exists several parameters, which should be considered. Carbonate content in sediments might be one of the most important factors to be considered. Jahnke and Jahnke [2004] have shown that, at sites where sediments contain more than 35% CaCO_3 , the carbonate dissolution rate is much lower than in low- CaCO_3 sediments. Thus, better preservation of the foraminiferal Mg/Ca signal is expected in carbonate-rich sediments. Indeed, core MD90-0963 has a carbonate content ranging between 40 and 80% for the last 460 ka [Bassinot *et al.*, 1994b]. This suggests that the distribution of sedimentary calcite content, such as obtained by calcite content mapping proposed by Archer and Maier-Reimer [1994], could provide a preliminary idea of whether foraminiferal Mg/Ca thermometry can be applied to the core site. The carbonate content in sediments is determined by the interaction between organic carbon and calcite flux ratio, calcite saturation state in bottom water and sedimentation rate. Therefore, oceanic ventilation rate and change in primary producers have a profound effect on the foraminiferal Mg/Ca signal. Another important factor is sediment compaction, which is frequently observed in the lower parts of sediment cores. This is the case for *G. ruber* dissolution during MIS 11, which is characterized by reduced test weight accompanied by high test loss.

[31] To date, there is no universal indicator of good preservation of foraminiferal Mg/Ca. The criteria may vary from site to site, and a single indicator is insufficient to monitor the possible influence of dissolution. Thus, we strongly recommend the routine analysis of a series of indicators including test weight, proportion of test loss during cleaning, foraminiferal Mn/Ca and bulk CaCO_3 content.

6. Conclusions

[32] To study the influence of supralysoclinal calcite dissolution produced by metabolic respiration on the foraminiferal Mg/Ca thermometer, we applied multiproxy approaches to a core collected from the eastern Arabian Sea covering a sedimentary record over the last 450 ka. The studied core contains 40–80% CaCO_3 and is characterized by

precession-cycled paleoproductivity changes leading to calcite dissolution. We obtained data on bulk and microscale chemical composition, narrow-sized weights and test ultrastructure for *Globigerinoides ruber* and *Globigerinoides sacculifer* in selected samples corresponding to periods of high and low productivity.

[33] For samples selected from high-productivity intervals, the test weights of both species tend to decrease with increasing foraminiferal Mn/Ca. This indicates a decrease in pH and Eh due to metabolic CO₂ release. Scanning electron microprobe analyses reveal that test ultrastructure is preserved in *G. sacculifer*, whereas it is partially degraded in *G. ruber* within the high-productivity sample. Electron probe microanalysis show that Ca content in *G. ruber* test decreases in the high-productivity sample, leading to a decrease in test density. In spite of the calcite dissolution, Mg-rich bands are preserved in *G. ruber* chamber sections, suggesting that Mg-rich parts are not always preferentially removed. Assuming that the test weight changes are produced by calcite dissolution, the estimated Mg/Ca temperature bias is of the order of 1°C on the basis of calibration equations due to *Dekens et al.* [2002] and *Rosenthal and Lohmann* [2002] and comparison between *G. ruber* and *G. sacculifer*. Despite strong evidence of test dissolution, foraminiferal Mg/Ca of both species seems to preserve the initial temperature signal under the studied conditions, except in marine isotope stage (MIS) 11 where *G. ruber* test loss by cleaning exceeds 80%.

[34] In the studied core, we find there is a negligible influence of supralysocline calcite dissolution on the foraminiferal Mg/Ca thermometer. This is consistent with the low calcite dissolution rate of sediments with high carbonate content (>35%) underlying supersaturated bottom waters [*Jahnke and Jahnke*, 2004]. However, our results do not imply that supralysocline calcite dissolution can never have any impact on foraminiferal Mg/Ca. Since there is no perfect indicator of foraminifera Mg/Ca preservation, we strongly recommend routine monitoring of a series of indicators including test weight, proportion of test loss during cleaning, foraminiferal Mn/Ca, and CaCO₃ content. Mg/Ca values are not reliable when based on samples with more than 80% test loss by cleaning.

Acknowledgments

[35] The authors thank L. Vidal for fruitful discussions during drafting of an early manuscript. F. Rostek kindly provided

unpublished alkenone concentration data. O. Grauby is thanked for help with SEM analyses and N. Buchet for some foraminifera preparation. Instructive comments made by the editor and two anonymous reviewers improved the manuscript. This work is partly financed by ANR-05-BLANC-0312-01 and KAKENHI 18740330. M.S.N. Carpenter post-edited the English style.

References

- Andrulleit, H., S. Stager, U. Rogalla, and P. Cepek (2003), Living coccolithophores in the northern Arabian Sea: Ecological tolerances and environmental control, *Mar. Micropaleontol.*, *49*(1–2), 157–181, doi:10.1016/S0377-8398(03)00049-5.
- Antoine, D., J.-M. Andre, and A. Morel (1996), Oceanic primary production: 2. Estimation at global scale from satellite (coastal zone color scanner) chlorophyll, *Global Biogeochem. Cycles*, *10*, 57–69, doi:10.1029/95GB02832.
- Archer, D., and E. Maier-Reimer (1994), Effect of deep-sea sedimentary calcite preservation on atmospheric CO₂ concentration, *Nature*, *367*, 260–264, doi:10.1038/367260a0.
- Bard, E. (2001a), Comparison of alkenone estimates with other paleotemperature proxies, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, *2*(1), doi:10.1029/2000GC000050.
- Bard, E. (2001b), Paleooceanographic implications of the difference in deep-sea sediment mixing between large and fine particles, *Paleoceanography*, *16*(3), 235–239, doi:10.1029/2000PA000537.
- Barker, S., and H. Elderfield (2002), Foraminiferal calcification response to glacial-interglacial changes in atmospheric CO₂, *Science*, *297*, 833–836, doi:10.1126/science.1072815.
- Barker, S., M. Greaves, and H. Elderfield (2003), A study of cleaning procedures used for foraminiferal Mg/Ca paleothermometry, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, *4*(9), 8407, doi:10.1029/2003GC000559.
- Barker, S., I. Cacho, H. M. Benway, and K. Tachikawa (2005), Planktonic foraminiferal Mg/Ca as a proxy for past oceanic temperatures: A methodological overview and data compilation for the Last Glacial Maximum, *Quat. Sci. Rev.*, *24*, 821–834, doi:10.1016/j.quascirev.2004.07.016.
- Bassinot, F., L. D. Labeyrie, E. Vincent, X. Quidelleur, N. J. Shackleton, and Y. Lancelot (1994a), The astronomical theory of climate and the age of the Brunhes-Matuyama magnetic reversal, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *126*(1–3), 91–108, doi:10.1016/0012-821X(94)90244-5.
- Bassinot, F. C., L. Beaufort, E. Vincent, L. D. Labeyrie, F. Rostek, P. J. Müller, X. Quidelleur, and Y. Lancelot (1994b), Coarse fraction fluctuations in pelagic sediments from the tropical Indian Ocean: A 1500-kyr record of carbonate dissolution, *Paleoceanography*, *9*(4), 579–600, doi:10.1029/94PA00860.
- Bé, A. W. H., C. Hemleben, O. R. Anderson, and M. Spindler (1980), Pore structures in planktonic foraminifera, *J. Foraminiferal Res.*, *10*, 117–128.
- Beaufort, L., Y. Lancelot, P. Camberlin, O. Cayre, E. Vincent, F. Bassinot, and L. Labeyrie (1997), Insolation cycles as a major control of equatorial Indian Ocean primary production, *Science*, *278*, 1451–1454, doi:10.1126/science.278.5342.1451.
- Bijma, J., H. J. Spero, and D. W. Lea (1999), Reassessing foraminiferal stable isotope geochemistry: Impact of the oceanic carbonate system (experimental results), in *Uses of Proxies in Paleoceanography: Examples From the South Atlantic*, edited by G. Fischer and G. Wefer, pp. 489–512, Springer, Berlin.

- Broecker, W. S., and E. Clark (2001), An evaluation of Lohmann's foraminifera weight dissolution index, *Paleoceanography*, *16*, 531–534, doi:10.1029/2000PA000600.
- Brown, S. J., and H. Elderfield (1996), Variations in Mg/Ca and Sr/Ca ratios of planktonic foraminifera caused by postdepositional dissolution: Evidence of shallow Mg-dependent dissolution, *Paleoceanography*, *11*, 543–551, doi:10.1029/96PA01491.
- Cayre, O., L. Beaufort, and E. Vincent (1999), Paleoproductivity in the equatorial Indian Ocean for the last 260,000 yr: A transfer function based on planktonic foraminifera, *Quat. Sci. Rev.*, *18*, 839–857, doi:10.1016/S0277-3791(98)00036-5.
- Conkright, M., S. Levitus, T. O'Brien, T. Boyer, J. Antonov, and C. Stephens (1998), *World Ocean Atlas 1998 CD-ROM Data Set Documentation*, Tech. Rep. 15, 16 pp., Natl. Oceanogr. Data Cent., Silver Spring, Md.
- Dekens, P. S., D. W. Lea, D. K. Pak, and H. Spero (2002), Core top calibration of Mg/Ca in tropical foraminifera: Refining paleo-temperature estimation, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, *3*(4), 1022, doi:10.1029/2001GC000200.
- de Villiers, S. (2003), A 425 kyr record of foraminiferal shell weight variability in the western equatorial Pacific, *Paleoceanography*, *18*(4), 1080, doi:10.1029/2002PA000801.
- de Villiers, S. (2004), Optimum growth conditions as opposed to calcite saturation as a control on the calcification rate and shell-weight of marine foraminifera, *Mar. Biol.*, *144*, 45–49, doi:10.1007/s00227-003-1183-8.
- de Villiers, S., M. Greaves, and H. Elderfield (2002), An intensity calibration method for the accurate determination of Mg/Ca and Sr/Ca of marine carbonates by ICP-AES, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, *3*(1), 1001, doi:10.1029/2001GC000169.
- Dittert, N., and R. Henrich (2000), Carbonate dissolution in the South Atlantic Ocean: evidence from ultrastructure breakdown in *Globigerina* bulloides, *Deep Sea Res. Part I*, *47*, 603–620, doi:10.1016/S0967-0637(99)00069-2.
- Eggins, S. M., P. De Deckker, and J. Marchall (2003), Mg/Ca variation in planktonic foraminifera tests: implications for reconstructing palaeo-seawater temperature and habitat migration, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *212*, 291–306, doi:10.1016/S0012-821X(03)00283-8.
- Hemleben, C., M. Spindler, and O. R. Anderson (1988), *Modern Planktonic Foraminifera*, Springer, New York.
- Jahnke, R., and D. Jahnke (2004), Calcium carbonate dissolution in deep sea sediments: Reconciling microelectrode, pore water and benthic flux chamber results, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *68*(1), 47–59, doi:10.1016/S0016-7037(03)00260-6.
- Kawahata, H., A. Nishimura, and M. K. Gagan (2002), Seasonal change in foraminiferal production in the western equatorial Pacific warm pool: Evidence from sediment trap experiments, *Deep Sea Res. Part II*, *49*, 2783–2800, doi:10.1016/S0967-0645(02)00058-9.
- Lea, D. W. (2004), The 100 000-yr cycle in tropical SST, greenhouse forcing, and climate sensitivity, *J. Clim.*, *17*, 2170–2179, doi:10.1175/1520-0442(2004)017<2170:TYCITS>2.0.CO;2.
- Lea, D. W., D. K. Pak, and H. J. Spero (2000), Climate impact of late Quaternary equatorial Pacific sea surface temperature variations, *Science*, *289*, 1719–1724, doi:10.1126/science.289.5485.1719.
- Lewis, E., and D. Wallace (2000), Program developed for CO₂ system calculations, *ORNL/CDIAC-105*, Carbon Dioxide Inf. Anal. Cent., Oak Ridge Natl. Lab., U.S. Dep. of Energy Oak Ridge, Tenn. (Available at <http://cdiac.esd.ornl.gov/oceans/co2rp.html>)
- Mashiotta, T. A., D. W. Lea, and H. J. Spero (1999), Glacial-interglacial changes in Subantarctic sea surface temperature and $\delta^{18}\text{O}$ -water using foraminiferal Mg, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *170*, 417–432, doi:10.1016/S0012-821X(99)00116-8.
- Muller, P. J., M. Cepek, G. Ruhland, and R. R. Schneider (1997), Alkenone and coccolithophorid species changes in late Quaternary sediments from the Walvis Ridge: Implications for the alkenone paleotemperature method, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, *135*(1–4), 71–96, doi:10.1016/S0031-0182(97)00018-7.
- Nürnberg, D. (2000), Taking the temperature of past ocean surfaces, *Science*, *289*, 1698–1699, doi:10.1126/science.289.5485.1698.
- Okai, T., A. Suzuki, H. Kawahata, S. Terashima, and N. Imai (2001), Preparation of a new Geological Survey of Japan geochemical reference material: Coral JCp-1, Geostand, *Geoanal. Res.*, *26*(1), 95–99, doi:10.1111/j.1751-908X.2002.tb00627.x.
- Pailler, D., E. Bard, F. Rostek, Y. Zheng, R. Mortlock, and A. Van Geen (2002), Burial of redox-sensitive metals and organic matter in the equatorial Indian Ocean linked to precession, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *66*(5), 849–865, doi:10.1016/S0016-7037(01)00817-1.
- Rosenthal, Y., and G. P. Lohmann (2002), Accurate estimation of sea surface temperature using dissolution-corrected calibration for Mg/Ca, *Paleoceanography*, *17*(3), 1044, doi:10.1029/2001PA000749.
- Rosenthal, Y., G. P. Lohmann, K. C. Lohmann, and R. M. Sherrell (2000), Incorporation and preservation of Mg in *Globigerinoides sacculifer*: Implication for reconstructing the temperature and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ of seawater, *Paleoceanography*, *15*, 135–145, doi:10.1029/1999PA000415.
- Rosenthal, Y., et al. (2004), Interlaboratory comparison study of Mg/Ca and Sr/Ca measurements in planktonic foraminifera for paleoceanographic research, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, *5*, Q04D09, doi:10.1029/2003GC000650.
- Rostek, F. G., G. Ruhland, F. C. Bassinot, P. J. Müller, L. D. Labeyrie, Y. Lancelot, and E. Bard (1993), Reconstructing sea surface temperature and salinity using $\delta^{18}\text{O}$ and alkenone records, *Nature*, *364*, 319–321, doi:10.1038/364319a0.
- Rostek, F., G. Ruhland, F. C. Bassinot, L. Beaufort, P. J. Muller, and E. Bard (1994), Fluctuations of the Indian monsoon regime during the last 170,000 years: Evidence from sea surface temperature, and salinity and organic carbon records, in *Global Precipitations and Climate Change*, edited by M. Besbois and F. Desalmand, pp. 27–51, Springer, Heidelberg.
- Rostek, F., E. Bard, L. Beaufort, C. Sonzogni, and G. Ganssen (1997), Sea surface temperature and productivity records for the past 240 kyr in the Arabian Sea, *Deep Sea Res. Part II*, *44*, 1461–1480, doi:10.1016/S0967-0645(97)00008-8.
- Russell, A., S. Emerson, B. K. Nelson, J. Erez, and D. W. Lea (1994), Uranium in foraminiferal calcite as a recorder of seawater uranium concentrations, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *58*, 671–681, doi:10.1016/0016-7037(94)90497-9.
- Russell, A., B. Honisch, H. J. Spero, and D. W. Lea (2004), Effects of seawater carbonate ion concentration and temperature on shell U, Mg, and Sr in cultured planktonic foraminifera, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *68*, 4347–4361, doi:10.1016/j.gca.2004.03.013.
- Sadekov, A. Y., S. M. Eggins, and P. De Deckker (2005), Characterization of Mg/Ca distributions in planktonic foraminifera species by electron microprobe mapping, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, *6*, Q12P06, doi:10.1029/2005GC000973.
- Saraswat, R., R. Nigam, S. Weldeab, A. Mackensen, and P. D. Naidu (2006), A first look at past sea surface temperatures in the equatorial Indian Ocean from Mg/Ca in foraminifera, *Geophys. Res. Lett.*, *32*, L24605, doi:10.1029/2005GL024093.



Schulte, S., and E. Bard (2003), Past changes in biologically mediated dissolution of calcite above the chemical lysocline recorded in Indian Ocean sediments, *Quat. Sci. Rev.*, 22, 1757–1770, doi:10.1016/S0277-3791(03)00172-0.

Schulte, S., F. Rostek, E. Bard, J. Rullkötter, and O. Marechal (1999), Variations of oxygen-minimum and primary productivity recorded in sediments of the Arabian Sea, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 173, 205–221, doi:10.1016/S0012-821X(99)00232-0.

Essais de datation absolue et reconstitutions paléoclimatiques en Mer des Caraïbes : approche multi-traceurs sur les tests de foraminifères planctoniques et sur la fraction fine aragonitique.

La datation absolue des archives climatiques est essentielle pour comprendre les mécanismes du climat. Cette étude a porté sur la fraction fine (<63 μm) riche en aragonite (adaptée à la datation U/Th) et sur les tests de foraminifères planctoniques (>150 μm) d'une carotte de sédiments marins de la Mer des Caraïbes couvrant le dernier million d'années, en utilisant une approche minéralogique et des traceurs géochimiques. Les objectifs sont : 1) évaluer le synchronisme entre le $\delta^{18}\text{O}$ et les âges absolus de deux fractions de tailles différentes et 2) reconstruire les paléoenvironnements de la zone. La minéralogie de la fraction fine est contrôlée par les changements du niveau marin à l'échelle glaciaire-interglaciaire. Les décalages temporels entre le $\delta^{18}\text{O}$ et le ^{14}C des deux fractions durant la Terminaison I sont en partie expliqués par un modèle de bioturbation. Les essais de datation U/Th sur la fraction fine des Terminaisons II et V ont montré une contamination par du Th non-radiogénique, nécessitant des développements analytiques. Les reconstitutions des variations de $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer suggèrent une diminution de la salinité de surface à la fin de la Transition Mid-Pléistocène, associée à la position de l'ITCZ au niveau de la Mer des Caraïbes.

Attempt of absolute dating and reconstitutions of climate changes in the Caribbean Sea: multi-proxy approaches to planktonic foraminiferal tests and fine aragonitic fraction.

Absolute dating of climate archives is essential to better understand climate mechanisms. A marine sediment core from the Caribbean Sea enriched in fine-grained aragonite (suitable to U/Th dating) has been studied for both planktonic foraminiferal tests (>150 μm) and fine fraction (<63 μm) over the last one million years using mineralogical and geochemical approaches. This study aims at i) examining lead/lag of $\delta^{18}\text{O}$ and radiometric ages of the different-size fractions and ii) reconstructing paleoenvironment in the area. The fine fraction mineralogy is strongly influenced by glacial-interglacial sea level changes. The offset of $\delta^{18}\text{O}$ and ^{14}C ages between the fine and foraminiferal fractions during Termination I is partly explained by a bioturbation model. Attempt of U/Th dating to Termination II and V reveals that the fine fraction contains non-radiogenic Th, which needs further analytical development. Reconstructed surface water $\delta^{18}\text{O}$ changes suggest a decrease in surface water salinity at the end of Mid-Pleistocene Transition related to ITCZ position over the Caribbean Sea.

Mots-clés :

Aragonite fine, foraminifères planctoniques, isotopes stables, bilan de sel, minéralogie, Mer des Caraïbes, chronologie absolue (U/Th et ^{14}C), Zone de convergence inter tropicale, Transition Mid-Pléistocène.

Keywords:

Fine aragonite, planktonic foraminifera, stable isotopes, salinity budget, mineralogy, Caribbean Sea, absolute chronology (U/Th and ^{14}C), Inter Tropical Convergence Zone, Mid-Pleistocene Transition.

Discipline :

Géosciences de l'environnement

Centre de Recherche :

CEREGE

Europôle de l'Arbois BP 80

13545 Aix en Provence Cedex 04 (France)