



HAL
open science

Variabilité climatique centre/est Pacifique au cours du dernier millénaire reconstruite à partir d'analyses géochimiques sur des coraux massifs

Melanie Moreau

► **To cite this version:**

Melanie Moreau. Variabilité climatique centre/est Pacifique au cours du dernier millénaire reconstruite à partir d'analyses géochimiques sur des coraux massifs. Climatologie. Université de Bordeaux, 2014. Français. NNT : 2014BORD0213 . tel-01146794

HAL Id: tel-01146794

<https://theses.hal.science/tel-01146794>

Submitted on 29 Apr 2015

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE « SCIENCES et ENVIRONNEMENTS »
SPÉCIALITÉ « SEDIMENTOLOGIE MARINE et PALEOCLIMATS »

Par Mélanie MOREAU

**VARIABILITE CLIMATIQUE CENTRE/EST PACIFIQUE AU COURS DU DERNIER
MILLENAIRE RECONSTRUITE A PARTIR D'ANALYSES GEOCHIMIQUES SUR
DES CORAUX MASSIFS**

Sous la direction de : Thierry CORREGE

Soutenue le 21/11/2014

Membres du jury :

M. CROSTA, Xavier	Directeur de recherche	Université de Bordeaux	Président, Examineur
Mme. BRACONNOT, Pascale	Directeur de recherche	CEA, Paris	Rapporteur
Mme. ELLIOT, Mary	Professeur	Université de Nantes	Rapporteur
Mme. DASSIE, Emilie	Docteur	LSCE, Gif-sur-Yvette	Invitée
Mme. LE CORNEC, Florence	Ingénieur de recherche	IRD, Bondy	Invitée

Remerciements

Je commencerais par remercier Thierry Corrège, mon directeur de thèse, qui m'a permis de réaliser cette thèse. Merci pour cette plongée en eau peu profonde (zone photique, pour la bronzette!) à la découverte des coraux, mémoires des océans et du climat. Merci pour la plongée dans le monde de la géochimie et de la spectrométrie ; ICP-OES, ICP-MS, MC-ICP-MS, IRMS, AMS...ils étaient tous là, j'ai pu tous les admirer! Merci de m'avoir permis d'expérimenter la nage en eaux internationales ; Singapour, La Réunion, Minneapolis, Barcelone, Tucson, San Diego, Vienne et pour clôturer cette thèse en beauté, San Francisco ! Merci de m'avoir encouragé, conseillé, soutenu tout en me laissant avancer en toute autonomie. Merci pour ta patience (surtout quand il s'agissait de corriger mon anglais...). Merci enfin d'avoir été là pour mon dernier plongeon, mon manuscrit de thèse, malgré ton emploi du temps de ministre.

Je continuerais en remerciant toute l'équipe de mon laboratoire d'accueil, EPOC, en particulier Karine et Loïc (désormais ex-membre EPOC) pour m'avoir initié à l'IRMS et à l'ICP-OES respectivement. Merci pour leur patience, pour nos discussions relatives au principe et au fonctionnement complexe de ces machines, merci d'avoir toujours été présent lorsque tous « partait en sucette » (fichus spectro !).

Merci à Bruno Malaizé de m'avoir permis de monter à bord du mythique Marion Dufresne dans le cadre de la mission MONOPOL, d'avoir accepté de faire partie de mon comité de thèse, pour son soutien et ses encouragements.

Merci à Linda et Marie-Hélène pour m'avoir dépanné en acide en tout genre et en sacs plastiques (oui oui, c'est très sérieux, sans ça ma thèse n'aboutissait pas !)

Un grand merci notre team M&Ms (Sophie, Mélanie W et Loïc) pour nos soirées resto/ciné super agréables et rigolotes !! Je voudrais tout particulièrement remercier Soso avec qui j'ai mangé tout les midi pendant ma thèse ; nous représentions le dernier bastion RU des doctorants !! Merci à Florent, Benjamin, Rim et Ludivine avec qui j'ai partagé mon bureau, des galettes des rois, des fous rires, des parties de badminton spontanées et improvisées (avec les moyens du bord : un bonbon et des bouquins en guise de balle et de raquettes). Désolée si j'ai fait peur à mon dernier coloc de bureau, Damien (j'étais vraiment très, très concentrée surtout les six derniers mois de ma thèse).

Merci à Benjamin et Vincent pour leur aide précieuse sur Matlab.

Merci à Nicole pour son professionnalisme et son efficacité concernant l'organisation de toutes les missions que j'ai pu faire au cours de ma thèse.

Je souhaiterais ensuite remercier Florence de l'IRD de Bondy auprès de qui j'ai acquis mes premières notions de chimie, de traitement et de correction (subtile) de données et d'échantillonnage des carottes coralliennes.

Merci à Emilie pour nos discussions enrichissantes et pour ses conseils sur mon premier papier.

J'ai été ravie de collaborer avec vous deux sur cet article !

Un grand merci à L. Edward, H. Cheng, Mélissa, Audrey et Julie de l'université du Minnesota grâce à qui j'ai pu perfectionner mon expérience en chimie (deux mois de préparation chimique et des nuits blanches à faire d'interminables vaisselles ; la vaisselle en chimie, c'est tout un art !) et grâce à qui j'ai manipulé des produits...radioactifs (aaaaahhhhh !!!).

Je souhaiterais aussi envoyer mille mercis à Julia, Stephans, Diane et toute l'équipe « carbonate » ainsi qu'à W. Beck de l'université d'Arizona pour leur accueil chaleureux et

nos collaborations fructueuses. Merci à Sara et Chris Charles pour leur accueil et pour nos discussions au sein du mythique Scripps Institute (université de Californie), l'institut aux mille et une planches de surf (véritable mode de vie !). J'espère que nous pourrions collaborer dans le cadre d'un papier Clarion/Clipperton !

Un grand merci à Didier Swingedouw et Myriam Khodri grâce à qui j'ai pu réaliser une première approche de comparaison données/modèles en toute fin de thèse.

Pour finir, merci à ma famille, 'man, 'pa, poussin, Titou, les grand-parents, pépé et mamie, Sandrine, Fred et Kev, tous les couz, pour avoir toujours cru en moi, m'avoir soutenu, encouragé, motivé, rassuré.

Merci à mon fiancé, Thibaut, que j'ai rencontré sur le Marion, dans le Golfe du Bengale, pour son soutien sans faille, pour m'avoir fait reprendre confiance en moi dans ces moments particulièrement difficiles de doute pendant lesquels on se demande « mais qu'est-ce-que je fais là !?? »

J'ai assisté à sa soutenance, il va assister à la mienne, voilà, la boucle est bouclée !

Aller, j'en ai fini, passons aux choses sérieuses ; les coraux, le climat, le climat du passé.

Avant-propos.....	1
Chapitre I Contexte général.....	14
1. <u>Contexte temporel</u>	16
2. <u>Climatologie du Pacifique</u>	20
2.1 Circulation générale.....	20
2.2 Le secteur Est Pacifique : le cas de l'atoll de Clipperton.....	24
2.2.1 Histoire.....	24
2.2.2 Géologie.....	25
2.2.3 Météorologie et océanographie.....	26
2.3 Le secteur centre Pacifique : le cas de l'archipel des Marquises.....	32
2.3.1 Histoire.....	32
2.3.2 Géologie.....	32
2.3.3 Météorologie et océanographie.....	33

2.4 Variabilité interannuelle.....	34
2.4.1 ENSO : observations et caractérisation.....	34
2.4.2 ENSO : théorie mécanistiques.....	39
<i>a. L'oscillateur retardé.....</i>	<i>39</i>
<i>b. L'oscillateur chargé-déchargé.....</i>	<i>40</i>
<i>c. L'oscillateur de l'Ouest Pacifique.....</i>	<i>40</i>
<i>d. L'oscillateur advectif-reflectif.....</i>	<i>41</i>
<i>e. L'oscillateur unifié.....</i>	<i>42</i>
<i>f. Un mode stable provoqué par un forçage stochastique.....</i>	<i>43</i>
2.4.3 ENSO : de l'évènement « canonique » à l'évènement « Modoki »	43
2.4.4 ENSO : simulations et prédictions futures.....	54
2.5 Variations décennales.....	55
2.5.1 L'oscillation décennale Pacifique (PDO)	55
2.5.2 L'Oscillation de la Gyre Nord Pacifique (NPGO)	60

Chapitre II Matériels et Méthodes	66
1. <u>Matériels</u>	68
1.1 Généralités sur les coraux.....	68
1.1.1 Phylogénie.....	68
1.1.2 Anatomie.....	68
1.1.3 Ecologie.....	70
1.1.4 Face aux changements climatiques.....	71
1.2 Matériels coralliens utilisés.....	73
1.2.1 Clipperton.....	73
1.2.2 Les Marquises.....	74
2. <u>Méthodes</u>	76
2.1 Méthodes préliminaires.....	76

2.1.1 Préparation des carottes.....	76
2.1.2 La diffractométrie.....	76
2.1.3 La radioscopie Scopix.....	77
2.1.4 L'échantillonnage.....	78
2.2 Modèle d'âge.....	79
2.2.1 Carottes coralliennes modernes.....	79
2.2.2 Carottes coralliennes fossiles.....	79
<i>a. Datation radiocarbone.....</i>	<i>79</i>
<i>b. Datation U/Th.....</i>	<i>81</i>
2.3 Traceurs géochimiques.....	83
2.3.1 Les isotopes de l'oxygène et la mesure du $\delta^{18}\text{O}$	83
2.3.2 Le $\delta^{18}\text{O}$: un thermosalinomètre naturel.....	83
2.3.3 Le rapport Sr/Ca : un paléothermomètre.....	86
2.3.4 Les rapports U/Ca et Mg/Ca : autres potentiels paleothermomètres.....	89

2.3.5 Le rapport Ba/Ca : un salinomètre ou un traceur des upwellings ?	91
2.4 Méthodes analytiques.....	92
2.4.1 Analyses isotopiques.....	92
2.4.2 Analyses élémentaires.....	93
<i>a. Principe</i>	93
<i>b. Développement analytique sur ICP-OES</i>	95
Chapitre III Variabilité climatique dans la région tropicale centre/Est Pacifique au cours du dernier millénaire	104
1. <u>Démonstration de la non-influence de la variabilité des salinités de surface sur le paléothermomètre corallien (<i>Porites</i>) Sr/Ca</u>	106
1.1 Introduction.....	106
1.2 Article “Evidence for the non-influence of salinity variability on the <i>Porites</i> coral Sr/Ca paleothermometer” accepté dans <i>Climate of the Past</i>	107
1.3 Conclusion.....	126

2. <u>Reconstruction robuste des variations de températures de surface océanique par réplication du signal Sr/Ca sur plusieurs <i>Porites</i> provenant du Pacifique tropical Est (atoll de Clipperton) depuis 1874</u>	127
2.1 Introduction.....	127
2.2 Article “Investigation of sea surface temperature changes from replicated coral Sr/Ca variations in the eastern equatorial Pacific (Clipperton atoll) since 1874” publié dans <i>Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology</i>	128
2.3 Conclusion.....	150
2.4 Complément à l’étude (Ba/Ca, U/Ca)	151
3. <u>Contrôle du Pacifique tropical centre (les Marquises) par la dynamique de l’Est Pacifique</u>	152
3.1 Introduction.....	152
3.2 Article “Central tropical Pacific (Marquesas archipelago) responds to eastern Pacific dynamic” à soumettre dans <i>EPSL</i> ou <i>paleoceanography</i>	153
3.3 Conclusion.....	176
3.4 Complément à l’étude.....	176

4. <u>Variabilité des températures de surface océanique au cours du dernier millénaire enregistrée par les coraux du Pacifique Est (Clipperton Atoll)</u>	178
4.1 Introduction.....	178
4.2 Article « Eastern Pacific corals record SST variability over the last millenium » à soumettre à <i>Quaternary Science Reviews or Scientific reports</i>	179
4.3 Conclusion.....	191
4.4 Complément à l'étude (Ba/Ca)	191
Chapitre IV Conclusions et Perspectives	194
Bibliographie.....	202
Annexes.....	228

Liste des figures

Figure 1 : Structure des SST (à droite) et des précipitations (à gauche) Pacifique lors de l'événement El Niño de 1997 et de l'événement La Niña de 1999. Pourpre=anomalie positive de SST, bleu clair=anomalie négative de SST. Bleu foncé=anomalie positive de précipitations, brun=anomalie négative de précipitations. D'après NASA.....2

Figure 2 : Centres d'action de la Southern Oscillation (Darwin et Tahiti). La différence de pression entre ces deux centres est utilisée pour mesurer la SOI. Les chiffres représentent les coefficients de corrélation de chacun des centres d'actions avec différentes zones alentours. La structure des corrélations autour des deux centres sont fortement similaires mais de signes opposés. Modifiée d'après Rasmusson, 1984.....3

Figure 3 : Southern Oscillation Index au cours du dernier siècle. Les valeurs positives représentent les événements La Niña et les valeurs négatives représentent les événements El Niño. D'après IRI LDEO.....4

Figure 4 : Structure du système couplé océan-atmosphère Pacifique lors d'un événement El Niño (a), de conditions normales (b) et d'un événement La Niña (c). D'après D.Ducros, 2000.....5

Figure 5 : Effets globaux typiques d'un événement El Niño durant l'hiver boréal (a) et durant l'été boréal (b). D'après NOAA-NWS-CPC.....6

Figure 6 : Tracés de 6 perturbations tropicales (dont 5 cyclones) sur la Polynésie française survenues en 5 mois à la suite de l'événement El Niño de 1982-83 exceptionnellement intense. Des dégâts matériels considérables et plusieurs pertes humaines ont été répertoriés. D'après www.espace-sciences.org.....7

Figure 7 : Effet d'El Niño (courbe grise) sur la pêche de l'anchois (courbe noire) et de la sardine (courbe pointillés) au large des côtes d'Amérique du Sud. D'après Bruno Voituriez et Guy Jacques, 1999.....8

Figure 8 : Evolution du taux de mortalité dû à la malaria (courbe rouge) et à la dengue (courbe verte) en fonction de l'évolution de la température de l'air (courbe en pointillés) entre 1961 et 1998 en Colombie. Les différents événements El Niño sont marqués par des flèches oranges. D'après Colombia National Communication to the UNFCCC 2001...9

Figure 9 : Anomalies de températures globales de surface par rapport à la période 1951-1980 (vert clair, mensuelles ; vert foncé, interannuelle) et indice de SST interannuelle NINO 3.4 (5°N-5°S, 120°W-170°W). D'après NASA GISS.....10

Figure 10 : Consensus probabilistique trimestriel (CPC/IRI) des prévisions du phénomène ENSO au début du mois de septembre 2013. D'après IRI Columbia University.....11

Figure 11 : Consensus probabilistique trimestriel (CPC/IRI) des prévisions du phénomène ENSO au milieu du mois de septembre 2014. D'après IRI Columbia University.....11

Figure 12 : Cadre temporel de la thèse. **a.** Chronologie du Quaternaire et $\delta^{18}\text{O}$ LR04 d'après Lisiecki et Raymo (2005) montrant les cycles glaciaire/interglaciaire. **b.** Anomalies de températures reconstruites (gris) et simulées (rouge et bleu) pour l'hémisphère nord au cours des derniers mille ans de l'interglaciaire en cours. **c.** Deux reconstructions du forçage volcanique en W.m^{-2} au cours du dernier millénaire basées sur l'étude des sulfates dans des carottes de glace ; GRA : Gao et al., 2012 ; CEA : Crowley et Unterman, 2013. Les pics de sulfates volcaniques identifiés à partir de leur composition isotopique comme étant originaire de la stratosphère sont indiqués par des carrés (vert : Groenland, marron : Antarctique) (Baroni et al., 2008 ; Cole-Dai et al., 2009). **d.** Anomalies de radiation solaire totale (TSI) au cours du dernier millénaire en W.m^{-2} . DB : Delaygue et Bard, 2011 ; MEA : Muscheler et al., 2007 ; SBF : Steinhilber et al., 2009 ; WLS : Wang et al., 2005 ; VSK : Vieira et al., 2011. Modifiée d'après le Groupement Intergouvernemental d'Experts sur le Climat (GIEC), 2013.....18

Figure 13 : Anomalies de températures ($^{\circ}\text{C}$) entre 1850 et 2012 par rapport à 1961-1990 moyennées tout les 10 ans et évolution de la concentration de CO_2 (ppm) dans l'atmosphère depuis 1950 enregistrée à Mauna Loa, Hawaï (rouge) et au pôle Sud (noire). Modifié d'après GIEC, 2013.....19

Figure 14 : Circulation de surface zonale océanique et atmosphérique du Pacifique équatorial (cellule de Walker). « Westerly trade winds » correspond aux alizés. L'ITCZ se trouve entre les deux bandes bleues. D'après University Corporation for Atmospheric Research, illustration par G. Vecchi, 2006.....21

Figure 15 : Entraînement des eaux de surface perpendiculaire aux vents de surface du fait de la force de Coriolis (ou transport d'Ekman) et formation d'un upwelling. D'après American Meteorological Society, 2005.....22

Figure 16 : Coupe transversale du bassin Pacifique au niveau équatoriale en terme de température montrant la pente de la thermocline. $l_{ft}(\text{pied})=3\text{m}$ D'après NASA Earth Observatory.....23

Figure 17 : L'atoll de Clipperton. Les photographies de gauche à droite montrent la lever du drapeau français sur une stèle par la marine nationale, le bois de Bougainville, un fou entouré de crabes, le rocher de Clipperton et la surface du trou sans fond si situant au sud du lagon.....24

Figure 18 : Carte 3D du relief sous-marin autour de Clipperton. D'après R.Hekinian, IFREMER dans Charpy, 2009.....25

Figure 19 : Activité saisonnière moyenne des courants de surface pour la période 1992-2013. **a.** été boréal **b.** hiver boréal. La taille des flèches est proportionnelle à la force des courants. NEC=courant équatorial nord, NECC=contre-courant équatorial nord, SEC=courant équatorial sud. Le code couleur représente la vitesse des courants en m/s. Les étoiles noires indiquent l'atoll de Clipperton (10°N , 110°W) et l'archipel des Marquises (10°S , 140°W). D'après OSCAR, NOAA.....26

Figure 20 : Circulation de surface saisonnière moyenne. CC= courant de Californie, NEC=courant équatorial nord, NECC=contre-courant équatorial nord, SEC=courant équatorial sud, CRC= courant côtier du Costa Rica, ITCZ=zone de convergence intertropicale. L'étoile rouge indique l'atoll de Clipperton. D'après Wyrтки, 1965 modifié par Baumgartner et Christensen, 1985.....	28
Figure 21 : SST et SSS moyennes pour la période 1981-2008. EPWP=East Pacific Warm Pool. IRI/LDEO Climate Data Library.....	30
Figure 22 : Taux de précipitations moyennes pour la période 1981-1999. a. été boréal b. hiver boréal. D'après IRI/LDEO Climate Data Library.....	31
Figure 23 : L'île de Nuku Hiva (archipel des Marquises). Les photographies montrent d'anciennes statues du culte Polynésien, la cascade de Vaipo, la baie de Taihoae et la baie des Vierges.....	32
Figure 24 : Indice de la région NINO3.4 (5S-5N; 170W-120W) et Southern Oscillation Index (SOI). D'après NOAA-NWS-CPC.....	35
Figure 25 : Systèmes d'observation d'ENSO. Réseaux de bouées du projet TAO (rouge), de stations de mesure des marées (jaune), trajectoires de bouées dérivantes (flèches oranges) et des navires volontaires (traits verts). Les données sont relayées par satellites sur les continents. D'après PMEL-NOAA.....	36
Figure 26 : Les quatre régions NINO définies par Gene Rasmusson puis par le Climate Diagnostics Bulletin's (1983-1996). D'après IRI LDEO.....	37
Figure 27 : Moyennes mensuelles de l'indice NINO3.4 pour les six événements El Niños (en haut) et La Niñas (en bas) les plus forts survenus depuis 1950. D'après IRI LDEO.....	38
Figure 28 : Schéma de l'oscillateur retardé selon Battisti et Hirst, 1989.....	39
Figure 29 : Schéma de l'oscillateur chargé-déchargé selon Jin, 1997.....	40
Figure 30 : Schéma de l'oscillateur de l'Ouest Pacifique selon Weisberg et Wang, 1997.....	41
Figure 31 : Schéma de l'oscillateur advectif-réfléctif selon Picaut et al., 1997.....	42
Figure 32 : Schéma de l'oscillateur unifié selon Wang et al., 2001.....	42
Figure 33 : Anomalie de précipitations en cm/mois (a) et de SST en °C (b) pour la période JJAS 2004. D'après Ashok et al., 2007.....	43
Figure 34 : Les deux premiers modes issus de la décomposition de la variance spatiale des anomalies de SST Pacifique multipliés par l'écart type de leur composante principale respective (PC1 et EOF1 ;PC2 et EOF2) (°C) pour la période 1979-2004. Noter les trois	

zones encadrées représentant le tripôle zonal utilisé pour le calcul de l'ENSO Modoki Index (EMI) dans la représentation de l'EOF2.....44

Figure 35 : (a) Corrélations entre EMI et les anomalies de hauteur de surface océanique et les SST à 10m (contours). Les coefficients de corrélations (négatifs) positifs correspondent à une haute (basse) anomalie de la hauteur de la surface océanique et sont significatifs à 90% selon un test de Student. (b) Corrélations entre EMI et les anomalies de pression atmosphérique à la surface océanique. (c) Corrélations entre EMI et les anomalies de température de subsurface océanique à différentes profondeurs (m) moyennées entre 2°N et 2°S. Modifiée d'après Ashok et al., 2007.....46

Figure 36 : Anomalies de SST (°C) durant l'hiver boréal montrées par les indices NINO3 (rouge) et NINO4 (rose) lors des événements El Niño entre 1980 et 2010. EP correspond aux événements Est Pacifique (canoniques) et CP correspond aux événements centre Pacifique (Modoki). Noter l'augmentation des CP par rapport aux EP à partir de 2000. D'après McPhaden et al., 2011.....47

Figure 37 : Profondeur de la thermocline selon la moyenne de plusieurs simulations de contrôle (courbe rouge) et des simulations du changement climatique selon le scénario A1B du rapport du GIEC, 2007 (courbe bleue)48

Figure 38 : Comparaison du rapport CP/EP El Niño obtenus par plusieurs modèles de circulation générale. Les barres rouges représentent la simulation de contrôle (pour le 20^e siècle) et les barres bleues représentent la simulation du changement climatique selon le scénario A1B du rapport du GIEC 2007. Ce scénario comprend une concentration atmosphérique en CO₂ de 700 p.p.m. pendant 100 ans. Les barres verticales noires montrent l'incertitude à un niveau de confiance de 95%. D'après Yeh et al., 2009.....49

Figure 39 : Tendances pour la période 2002-2012 de la structure moyenne des SST du Pacifique observée (a) et simulée (b) lors de hivers boréaux. Les zones pointillées correspondent aux zones significatives à plus de 95%. D'après Kosaka and Xie, 2013.50

Figure 40 : Corrélations entre les anomalies de SST reconstruites à partir du rapport Sr/Ca (courbe noire) et les indices climatiques NINO3 (a) et EMI (b) à l'échelle interannuelle (filtre passe-bande de 2 à 7 ans). D'après Nurhati et al., 2011.....51

Figure 41 : Synthèse non exhaustive des proxies paléoclimatiques utilisés dans les reconstructions d'indices caractéristiques d'ENSO. Modifié d'après Gergis et al., 2006. Les deux points blancs représentent les deux zones étudiées pendant cette thèse (Clipperton et les Marquises). Les différences régionales de SST pendant l'événement El Niño 1997-98 démontrent la nécessité d'obtenir plusieurs reconstructions de SST à travers le bassin Pacifique afin de capturer pleinement la variabilité spatiale de ce paramètre caractéristique d'ENSO.....52

Figure 42 : Validation des simulations de contrôle des modèles du groupe CMIP3 et CMIP5 pour la période pré-industrielle (sans forçage anthropique) par rapport aux observations. (a) et (b) Ecart type des anomalies de SST (°C) pour les régions NINO3 et NINO4 respectivement, (c) Réponse des précipitations (écart type, mm/jour) pour la région NINO4. L'écart type pour

chacun des paramètres observés de référence est figuré en ligne pointillée grise et correspond aux SST Hadley Center Sea Ice and Surface Temperature (HadISST) version 1.1 pour (a) et (b) et aux précipitations CPC Merged Analysis of Precipitation (CMAP) pour (c). Les moyennes multi-modèles CMIP5 et CMIP3 sont figurées en carrés rouges et bleus respectivement à gauche de chaque graphique. D'après GIECC, 2013.....54

Figure 43 : Anomalies de SST (°C), de pression atmosphérique en surface océanique (millibars) (SLP ; sea level pressure en anglais) et de direction et intensité des vents de surface (m^2/s^2) (Stress en anglais) lors d'une phase chaude de la PDO. L'indice de PDO correspond ici à la moyenne des valeurs pour les mois de novembre à mars (°C). D'après Mantua et Hare, 2002.....57

Figure 44 : Mécanisme dit du « pont atmosphérique ». D'après Giorgiogp2.....58

Figure 45 : Corrélations entre la moyenne des précipitations et des températures entre novembre et avril avec l'indice de PDO. D'après Willmott et al., 1995 dans Mantua et Hare, 2002.....59

Figure 46 : Corrélation entre l'indice NPGO (noire) et les SSS (bleue ; 25°-65°N, 110°-180°W ; La Jolla Scripps Pier). D'après Di Lorenzo et al., 2008.....61

Figure 47 : Carte de corrélation spatiale entre l'indice NPGO et les anomalies de SST pour la période 1993-2004. Noter la structure en double gyre symétrique de l'indice nord-est Pacifique NPGO de part est d'autre de l'équateur. D'après Di Lorenzo et al., 2008...62

Figure 48 : Cartes de régression entre la NPGO (a) et El Niño Modoki (b) avec les anomalies de SST Pacifique. D'après Di Lorenzo et al., 2010.....63

Figure 49 : Classement phylogénétique du genre *Porites*.....68

Figure 50 : Anatomie du polype et architecture du squelette chez les coraux Scléactiniaires (famille phylogénique comportant le genre *Porites*). Modifiée d'après Buddemeier, 2004.....69

Figure 51 : Répartition schématique des principales formes de colonies coralliennes sur les récifs coralliens tropicaux, avec indication des principaux gradients de contrôle. D'après Montaggioni, 2007.....71

Figure 52 : Evolution de la tendance globale du phénomène de blanchiment corallien entre 1998 et 2006. (Marshall and Schuttenberg, 2006) et photographies montrant un corail massif et un corail branchu affectés par le blanchiment.....72

Figure 53 : Localisation sur l'atoll des carottes fossiles et moderne prélevées. Les carottes fossiles en rouge sont celles utilisées pour cette thèse. La carotte moderne utilisée est la CL3 au sud de l'atoll. D'après Google Earth.....74

- Figure 54** : Localisation des carottes modernes prélevées sur l'île de Nuku Hiva. D'après Google Earth.....75
- Figure 55** : Principe de fonctionnement d'un diffractomètre (DRX). D'après <http://atechimie.univ-lille1.fr>.....77
- Figure 56** : Exemple de radiographie avec tracés d'échantillonnage (vert) et morsures de poissons (rouge)78
- Figure 57** : Microéchantillonneuse ISEL[®] et plaque de corail échantillonnée.....78
- Figure 58** : Processus de formation et de désintégration du ¹⁴C et évolution du rapport ¹⁴C/¹²C. D'après Oxford Radiocarbon Accelerator Unit.....80
- Figure 59** : Courbe de calibration (INTCAL13) d'âges conventionnel radiocarbone en âge calendaire. D'après Reimer et al., 2013.....81
- Figure 60** : Aperçu des datations obtenues par les méthodes radiocarbone et U/Th. Les pointillées correspondent à l'estimation de la couverture temporelle de chaque carotte en fonction de l'observation des bandes de croissance.....82
- Figure 61** : Evolution du $\delta^{18}\text{O}$ dans le cycle de l'eau. D'après Robert Simmon (NASA GSFC)85
- Figure 62** : Régression linéaire entre le $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ et les SSS pour le Pacifique tropical centre (Kiritimati) et ouest. D'après Fairbanks et al. (1997)86
- Figure 63** : Synthèse des calibrations Sr/Ca-SST de Porites publiées et disponibles sur le site de la NOAA.....87
- Figure 64** : Illustration du tracé d'échantillonnage optimal. D'après Delong et al., 2013.....89
- Figure 65** : Exemple de SST reconstruites à partir du rapport U/Ca (vert) mesuré sur un Porites de Nouvelle-Calédonie (21°N,165°E) par rapport aux SST instrumentales. D'après Ourbak et al. (2006)90
- Figure 66** : Exemple de SST reconstruites à partir du rapport Mg/Ca mesuré sur un Porites provenant de la baie de Sanya (Chine, 18°N,109°E) par rapport aux SST instrumentales. D'après Wei et al. (2000)90
- Figure 67** : Rapport Ba/Ca mesuré sur un Porites de la baie de Shirigai (33°N,133°E, Japon) et vitesse des vents zonaux locaux. D'après Fallon et al. (1999)92
- Figure 68** : Principe de fonctionnement du spectromètre de masse « Micromass optima » D'après Charlier Karine, comm. Pers.....93

Figure 69 : Principe de fonctionnement d'un ICP-OES de type Agilent 700. Modifié d'après « Support d'utilisation » d'Agilent Technologies.....	94
Figure 70 : Schéma simplifié d'un ICP-OES. D'après Concordia College, Minnesota.....	95
Figure 71 : Comparaison des résultats de 40 échantillons similaires sur ICP-AES et ICP-MS.....	101
Figure 72 : U/Ca (noire), Mg/Ca (marron) et Ba/Ca (rose) de la carotte CF1b.....	151
Figure 73 : Ba/Ca (rouge) et Sr/Ca (bleu) pour le composite des Marquises. Les bandes rose clair signalent les excursions importantes de Ba/Ca.....	176
Figure 74 : Sr/Ca (rouge), Mg/Ca (marron) et Ba/Ca (rose) de la carotte CF7. Sa couverture estimée est 1560-1585. Les cadres montrent les zones de valeurs aberrantes, en particulier pour le Sr/Ca.....	191
Figure 75 : Reconstruction des SST à partir des rapports Sr/Ca (rouge) et Li/Mg (violet) d'une partie de la carotte CF5.....	198
Figure 76 : Localisation des enregistrements coralliens pour lesquels des analyses en $\delta^{18}\text{O}$ et en Sr/Ca ont déjà été réalisées (croix blanches) pour lesquels seul le $\delta^{18}\text{O}$ a été analysé (croix noires) et pour lesquels des mesures Sr/Ca sont en cours (croix rouges)	200

Liste des tables

<i>Table 1 : Conséquences socio-économiques de l'événement El Niño de 1997-98. D'après Bruno Voituriez et Guy Jacques, 1999.....</i>	<i>7</i>
<i>Table 2 : Récapitulatif des principales caractéristiques des carottes utilisées et analyses réalisées. M=morsures de poissons. Se référer à la partie 2.2 pour les modèles d'âges.....</i>	<i>75</i>
<i>Table 3 : Concentrations pour 1mg de corail dans différentes quantités de HNO₃ 2%.....</i>	<i>96</i>
<i>Table 4 : Concentrations élémentaires des 4 étalons composant la gamme.</i>	<i>96</i>
<i>Table 5 : Concentrations élémentaires finales des 4 étalons composant la gamme.....</i>	<i>96</i>
<i>Table 6 : RSD% des 30 échantillons pour chacune des LO du Sr.....</i>	<i>97</i>
<i>Table 7 : RSD% des 30 échantillons pour chacune des LO du Mg.....</i>	<i>97</i>
<i>Table 8 : RSD% des 30 échantillons pour chacune des LO du Ca.....</i>	<i>97</i>
<i>Table 9 : RSD% des 30 échantillons pour chacune des LO du Ba.....</i>	<i>97</i>
<i>Table 10 : Moyennes et RSD des trois séries de JCP-1.....</i>	<i>102</i>
<i>Table 11 : Valeurs certifiées pour le standard de référence AME.....</i>	<i>103</i>

Avant-propos

L'océan Pacifique est le siège d'un phénomène climatique aux conséquences planétaires, El Niño Southern Oscillation (ENSO ; Rasmusson et Carpenter, 1982). Ce phénomène est chaque jour un peu plus médiatisé sous le nom d' « événement El Niño » et semble être une nouveauté aux yeux du grand public. En réalité cela fait près d'un siècle qu'il est connu des scientifiques. Il faut cependant remonter au 16^e siècle pour trouver les tous premiers témoignages de l'expression de ce phénomène a priori exclusivement océanique (cf. Quinn et al., 1987 pour une synthèse des sources témoignant du phénomène). Ce furent les pêcheurs péruviens les premiers à décrire un courant chaud inhabituel remontant la côte Péruvienne et Equatorienne certaines années durant le mois de décembre (Carrillo, 1892). Ils nommèrent alors ce phénomène El Niño (« le petit garçon » en Français ; Figure 1) en référence à la naissance de l'enfant Jésus Christ symbolisant la fête de Noël. Aujourd'hui El Niño représente un réchauffement des eaux de surfaces de la région tropical du Pacifique Est venant des côtes sud-américaines et qui persiste pendant quelques saisons et dont la récurrence (plutôt irrégulière) est comprise entre 2 et 7 ans (Pezet, 1896 ; Schott, 1931 ; Murphy, 1932 ; Gunther, 1936 ; Lobell, 1942 ; Schweigger, 1945 ; Bjerknes, 1961). En opposition à El Niño, le phénomène La Niña (« la petite fille » en Français ; Figure 1) s'exprime par des températures de surface océanique (l'abréviation anglaise SST (sea surface temperature) sera par la suite utilisée) plus froides que la normale dans cette même zone de l'Est Pacifique mais aussi dans le centre du bassin (Philander, 1985 ; 1989 ; 1990). Un événement La Niña suit presque toujours un événement El Niño et vis versa.

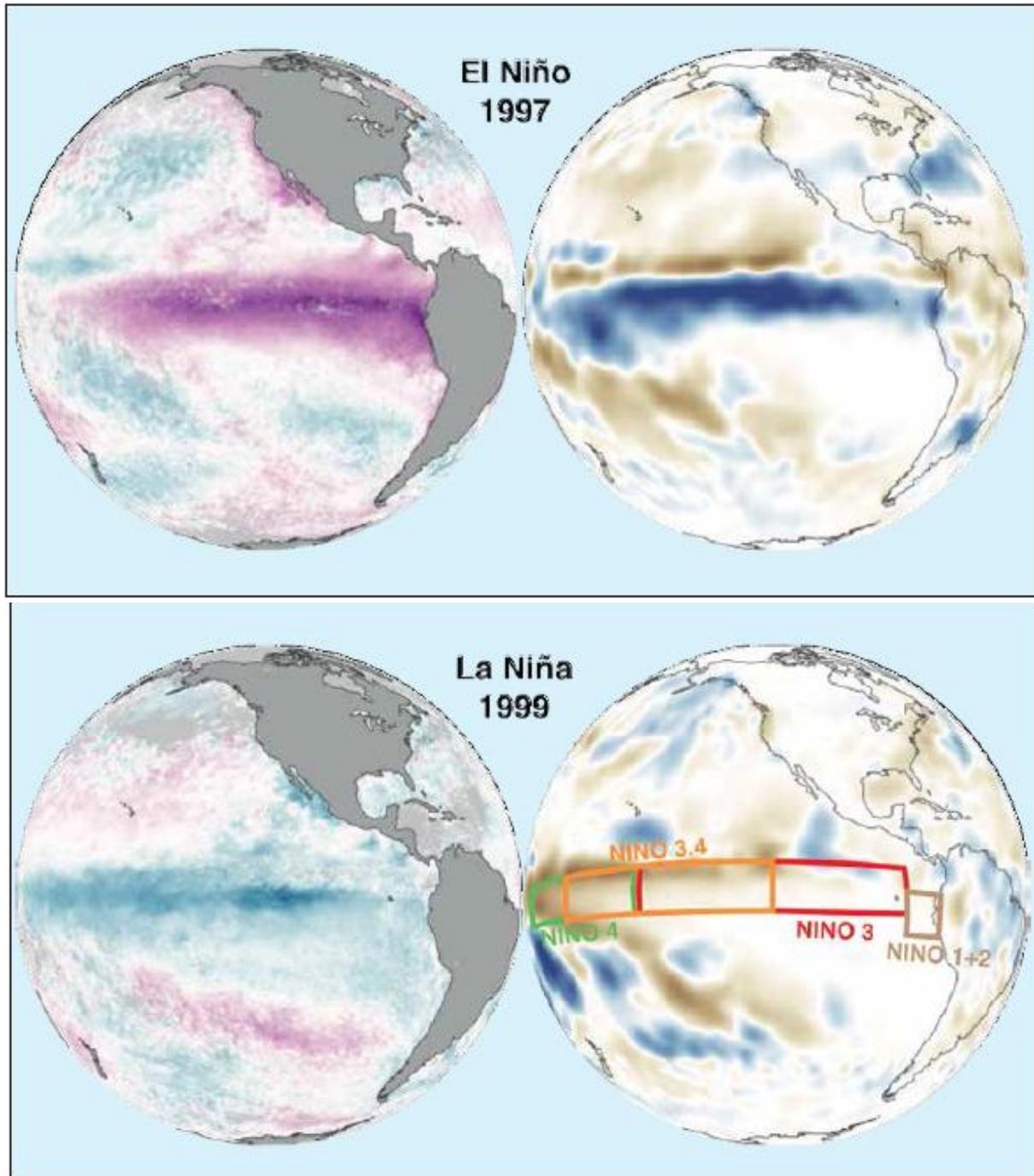


Figure 1 : Structure des SST (à droite) et des précipitations (à gauche) Pacifique lors de l'événement El Niño de 1997 et de l'événement La Niña de 1999. Pourpre=anomalie positive de SST, bleu clair=anomalie négative de SST. Bleu foncé=anomalie positive de précipitations, brun=anomalie négative de précipitations. D'après la NASA.

Mais le phénomène océanique El Niño/La Niña ne doit pas être vu comme un phénomène cloisonné, indépendant. En effet il entretient des liens étroits avec l'atmosphère. L'un des pionniers sur l'étude du phénomène ENSO, Sir Gilbert Walker, décrit au début du 20^{ème} siècle un phénomène atmosphérique qu'il nomma la Southern Oscillation (l'oscillation australe en français ; l'abréviation anglaise SO sera par la suite utilisée) tandis qu'il tentait de

matérialiser et prédire les intenses pluies de moussons en Inde à l'aide de la pression atmosphérique mesurée à la surface de l'océan (Walker et Bliss, 1932). L'indice de la SO (SOI) mesure la différence de pression atmosphérique entre Tahiti et Darwin (nord-ouest de l'Australie) (Troup, 1965 ; Pittock, 1974, Chen, 1982) (Figure 2).

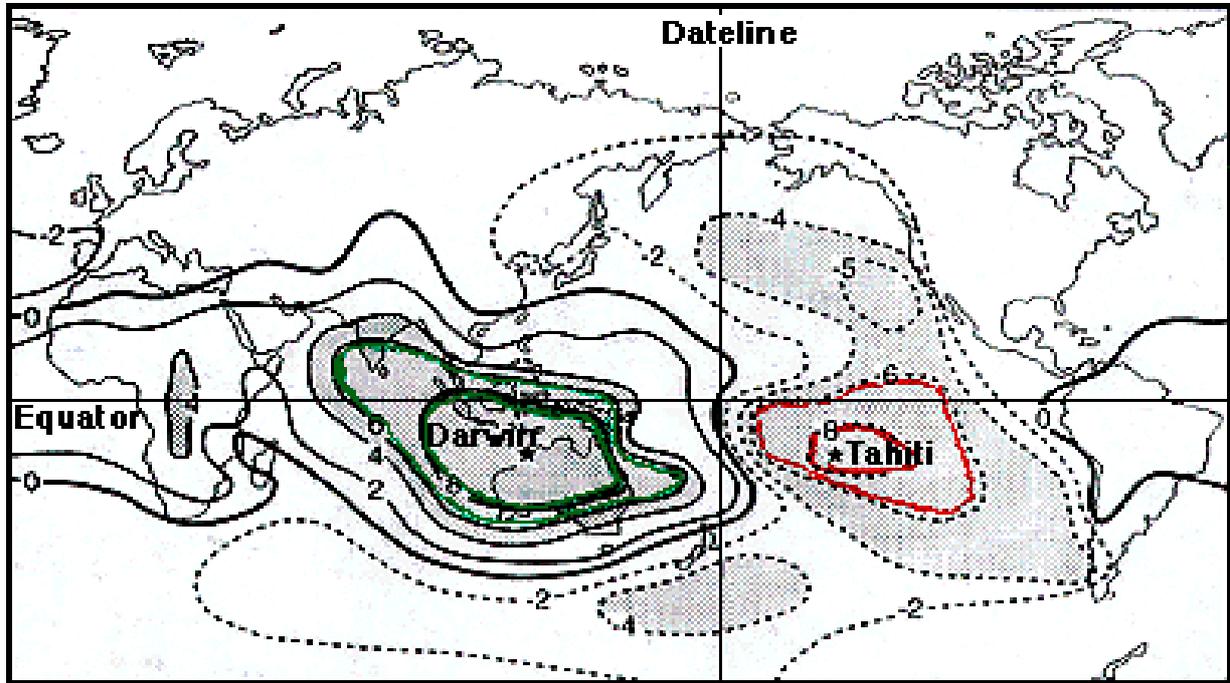


Figure 2 : Centres d'action de la Southern Oscillation (Darwin et Tahiti). La différence de pression entre ces deux centres est utilisée pour mesurer la SOI. Les chiffres représentent les coefficients de corrélation de chacun des centres d'actions avec différentes zones alentours. La structure des corrélations autour des deux centres sont fortement similaires mais de signes opposés. Modifiée d'après Rasmusson, 1984.

Il associa les faibles valeurs de la SOI avec les fortes pluies du centre Pacifique, les sécheresses en Inde et les hivers chauds dans le sud-ouest du Canada. Ses travaux tombèrent alors dans l'oubli durant plusieurs décennies. Dans les années 1960, à la lumière de nouvelles données, Jacob Bjerknes lia le phénomène océanique El Niño et le phénomène atmosphérique de la Southern Oscillation (Bjerknes, 1966 ; 1969 ; 1972). On parle alors du système couplé océan-atmosphère, ENSO. La phase chaude d'ENSO correspond à El Niño (valeur de la SOI positive) et la phase froide à La Niña (valeur de la SOI négative) (Figure 3).

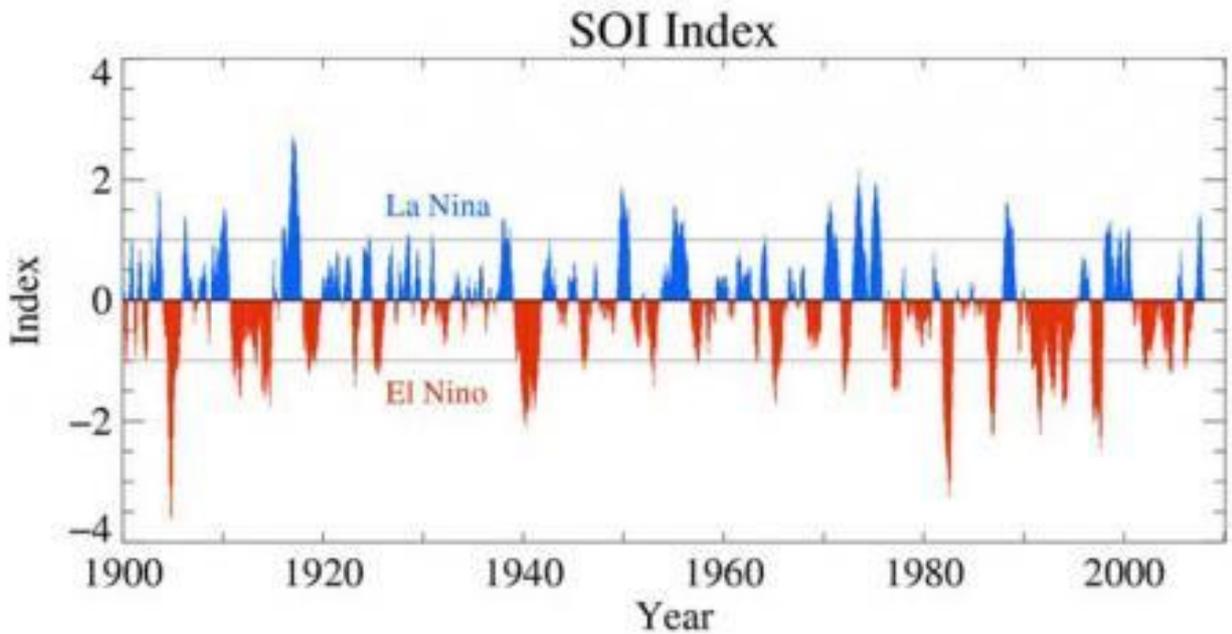


Figure 3 : *Southern Oscillation Index au cours du dernier siècle. Les valeurs positives représentent les événements La Niña et les valeurs négatives représentent les événements El Niño. D'après IRI LDEO.*

Le système couplé ENSO est alors associé à des changements de régime de pluies et des vents. Lors d'un événement El Niño, les vents d'est (alizés) faiblissent et les eaux chaudes accumulées dans la zone tropicale Ouest Pacifique (zone de plus forte température de surface océanique associée à un centre convectif précipitant ; l'abréviation anglaise WPWP sera par la suite utilisée (Warm Pool West Pacific)) ne sont plus contenues dans cette partie du bassin (Figure 4a) (Rasmusson et Carpenter, 1982 ; Gill et Rasmusson, 1983 ; Philander, 1990). Ces eaux chaudes vont alors se répandre dans les régions tropicales du centre et de l'Est Pacifique. La zone de convection ouest va, à l'instar des eaux, se déplacer vers l'est du bassin, apportant ses importantes précipitations. La pression atmosphérique en surface de l'océan va devenir plus faible dans le Pacifique Est et plus forte dans le Pacifique Ouest (SOI négative) (Rasmusson et Carpenter, 1982 ; Gill et Rasmusson, 1983 ; Philander, 1990).

En période neutre ou normale (sans ENSO), afin de compenser le déplacement des eaux chaudes vers l'ouest sous l'action des alizés, des remontées d'eaux froides se produisent au niveau est équatorial (le terme anglais « upwelling » sera par la suite utilisé) (Figure 4b). Ainsi l'affaiblissement des alizés durant un événement El Niño entraîne une diminution de l'upwelling équatorial et les SST augmentent.

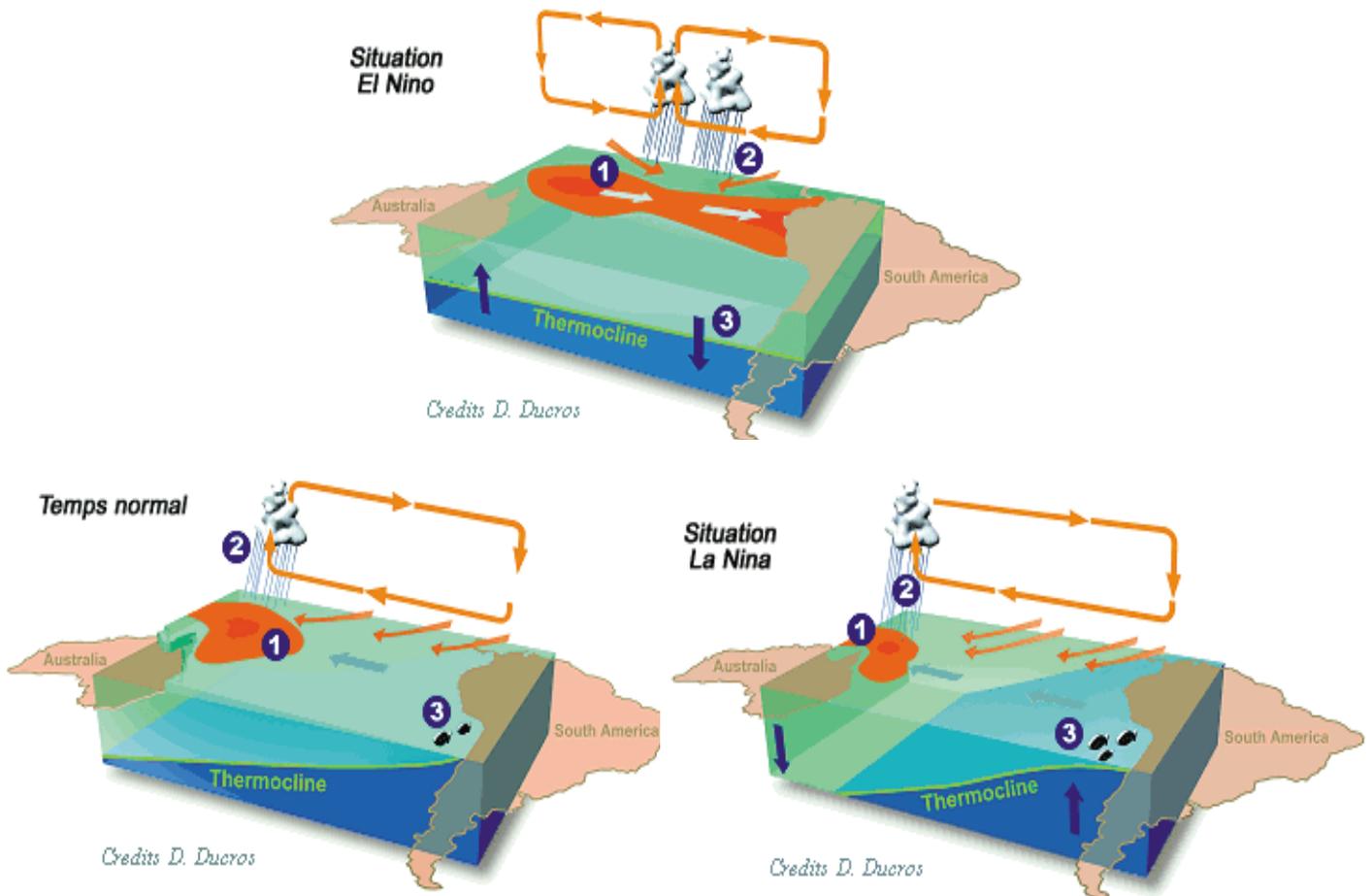


Figure 4 : Structure du système couplé océan-atmosphère Pacifique lors d'un événement El Niño (a), de conditions normales (b) et d'un événement La Niña (c). D'après D.Ducros, 2000.

Lors d'un événement La Niña, les conditions normales sont exacerbées (Figure 4c). Les vents d'est se renforcent, l'upwelling équatorial devient alors plus actif et les eaux froides s'étendent vers le centre Pacifique (Rasmusson et Carpenter, 1982 ; Gill et Rasmusson, 1983 ; Philander, 1990). Le contraste thermique entre l'Ouest et l'Est Pacifique augmente et les précipitations sont plus intenses que d'ordinaire dans la WPWP.

Les processus à l'origine des changements de phases d'ENSO sont encore mal compris, bien que plusieurs modèles mécanistiques aient été proposés (McCreary, 1983 ; Battisti et Hirst, 1989 ; Weisberg et Wang, 1997 ; Jin, 1997 ; Picaut et al., 1996 ; Wang, 2001 ; Lengaigne et al., 2004). Des études ont montré que le phénomène ENSO existerait depuis au moins 130 000 ans (Hughen et al., 1999 ; Tudhope et al., 2001) voire depuis plus de 3 million d'années (Huber et Caballero, 2003 ; Wara et al., 2005)

Les événements ENSO modifient le cycle saisonnier classique des températures et des précipitations aussi bien dans les zones tropicales et subtropicales que dans des régions distantes du Pacifique équatorial par l'intermédiaire d'interconnexions (chaîne d'événements associés). On estime qu'environ $\frac{1}{4}$ de la planète est affecté par ENSO (Figure 5) (Yarnal, 1985 ; Lau et Nath, 1996).

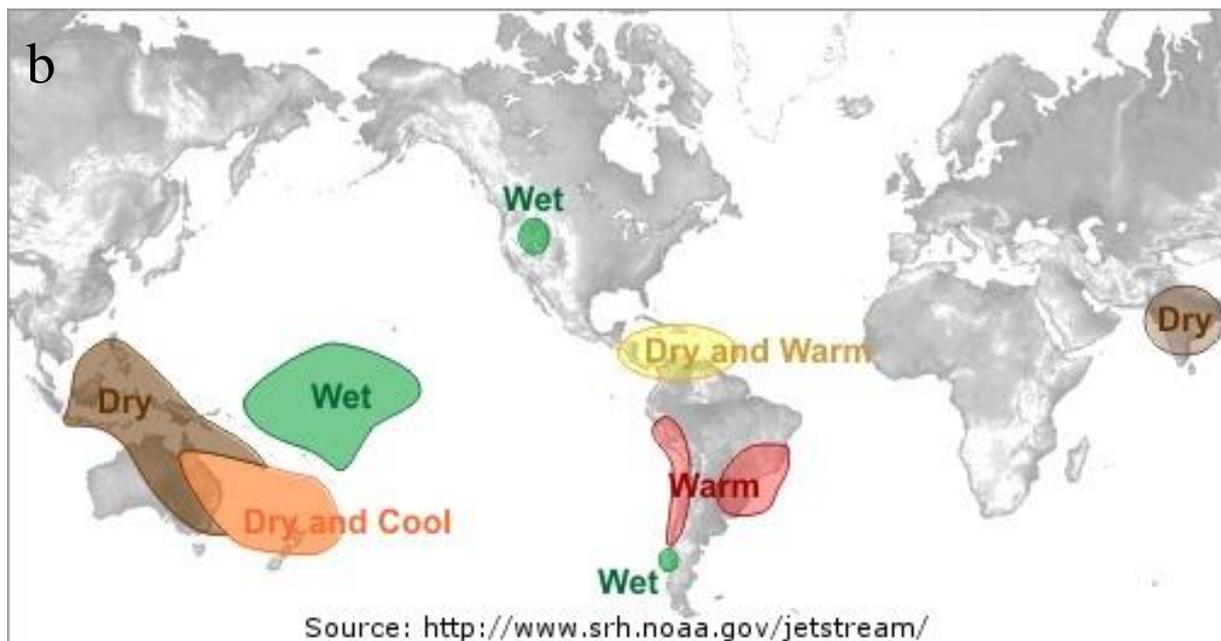
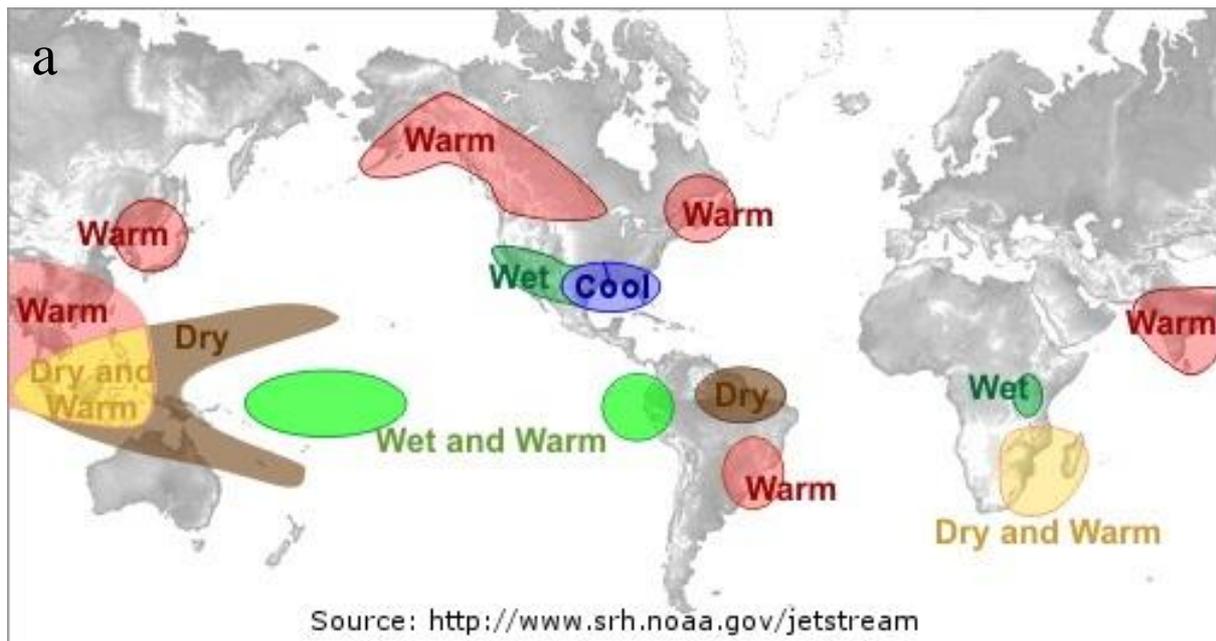


Figure 5 : Effets globaux typiques d'un événement El Niño durant l'hiver boréal (a) et durant l'été boréal (b). D'après NOAA-NWS-CPC.

De fortes pluies inhabituelles en Bolivie, en Equateur, sur le nord du Pérou, à Cuba ainsi que sur une partie de la côte ouest nord-américaine se produisent et causent inondations et glissement de terrains. En Polynésie française (Figure 6) et à Hawaï, on assiste à des cyclones ravageurs (Chu, 2004).

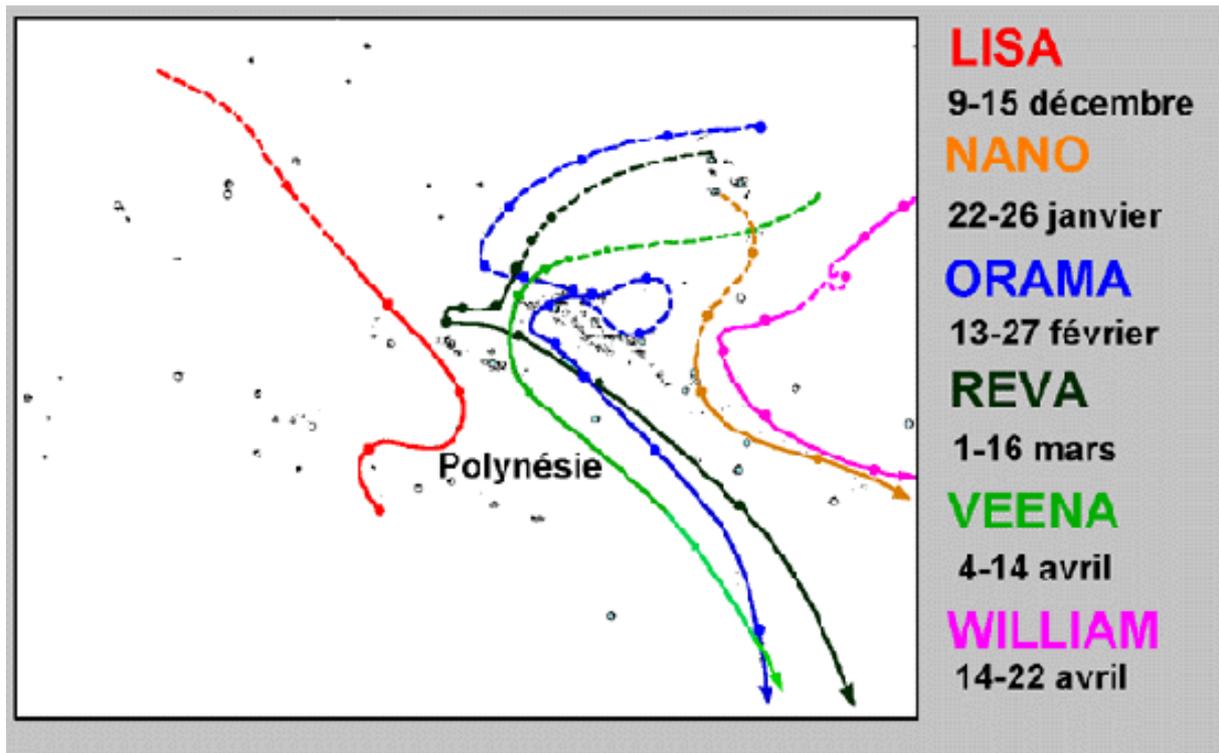


Figure 6 : Tracés de 6 perturbations tropicales (dont 5 cyclones) sur la Polynésie française survenues en 5 mois à la suite de l'événement El Niño de 1982-83 exceptionnellement intense. Des dégâts matériels considérables et plusieurs pertes humaines ont été répertoriés. D'après www.espace-sciences.org.

Le continent océanique (Asie du sud-est), le sud de l'Inde (Ashok et al., 2004), le Sri Lanka, l'Australie (Cai et al., 2011), le sud du Pérou et une grande partie de l'Amérique Centrale subissent a contrario d'importants épisodes de sécheresse causant des incendies (Figure 5). Hors de la zone Pacifique, il a aussi été constaté de fortes précipitations en Afrique centrale et du Sud par exemple (Camberlin et al., 2001). Lors de l'événement exceptionnel de 1998, une tempête de verglas s'est abattue sur le sud-est du Québec faisant de nombreux dégâts (Etkin et al., 2001). Ces dérèglements climatiques locaux ont évidemment causés de nombreuses pertes humaines mais aussi matérielles (Table 1).

Table 1 : Conséquences socio-économiques de l'événement El Niño de 1997-98. D'après Bruno Voituriez et Guy Jacques, 1999.

	Afrique	Asie	Indonésie et Australie	Amérique du Nord	Amérique centrale et Amérique du Sud
Coût ¹	0,6	19,8	26,7	33	90
Mortalité	13 325	5 648	1 316	559	858
Morbidité	107 301	124 647	52 209	non estimé	25 696
Déplacés	1 357 000	2 555 000	1 443 000	410 000	363 000
Surfaces touchées ²	190 755	1 544 701	2 812 480	12 315 600	5 640 786

1. En milliards de francs
2. En hectares

De tels bouleversements climatiques ne sont pas sans incidence sur l'économie des pays soumis à ces événements et sur l'écologie. L'agriculture et la pêche sont parmi les activités les plus perturbées. A titre d'exemple, en Australie, lors de l'événement majeur de 1982/1983, les incendies ont détruit 335 000 hectares de terres agricoles ou forestières, 2000 maisons et tué 250 000 moutons et bovins. Jusqu'à 9/10^{ème} de la population d'anchois et sardines fréquentant la côte nord-ouest de l'Amérique du Sud peuvent disparaître du fait de la raréfaction du phytoplancton évoluant habituellement dans des eaux froides et riches en nutriments (upwelling) (Figure 7).

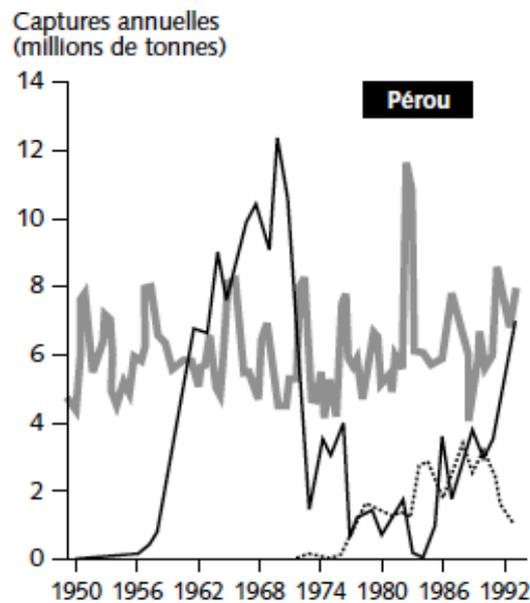


Figure 7 : Effet d'El Niño (courbe grise) sur la pêche de l'anchois (courbe noire) et de la sardine (courbe pointillés) au large des côtes d'Amérique du Sud. D'après Bruno Voituriez et Guy Jacques, 1999.

De nombreuses colonies d'oiseaux marins le long de ces mêmes côtes sont détruites et les méfaits d'ENSO sur l'écologie s'étendent au-delà du Pacifique tropical. En Antarctique, les naissances de certaines populations d'animaux diminuent tous les 4 à 6 ans coïncidant avec des épisodes ENSO.

D'autre part, les variations cycliques des températures et des précipitations durant un événement El Niño peuvent favoriser le développement et la prolifération de vecteurs d'épidémies comme le paludisme, la dengue et la fièvre jaune (OMS, 1999) (Figure 8).

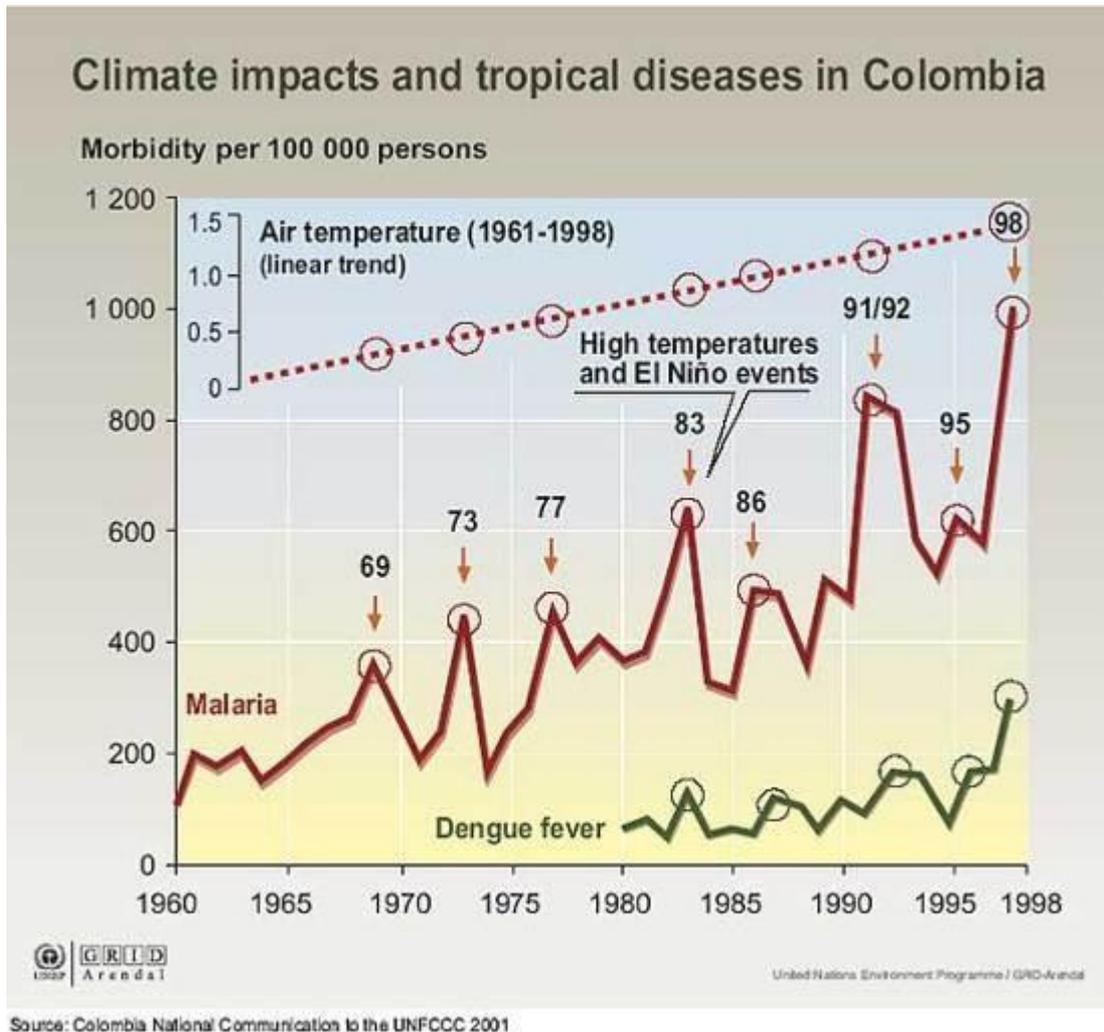


Figure 8 : Evolution du taux de mortalité dû à la malaria (courbe rouge) et à la dengue (courbe verte) en fonction de l'évolution de la température de l'air (courbe en pointillés) entre 1961 et 1998 en Colombie. Les différents événements El Niño sont marqués par des flèches oranges. D'après Colombia National Communication to the UNFCCC 2001.

L'océan Pacifique joue alors un rôle prépondérant dans le climat mondial. On pourrait donc s'attendre à un effet de la variabilité ENSO sur les variations de température moyenne globale. La température moyenne globale et les SST du Pacifique centre équatoriale (5°N-5°S, 120°W-170°W) présentent en effet les mêmes variations à l'échelle interannuelle à l'exception des années pendant lesquelles il s'est produit d'importantes activités volcaniques (1962, 1982 et 1991) pour la période 1950-2010 (Figure 9). En effet, lors de tels événements, la température moyenne globale chute du fait de la projection de particules dans la stratosphère contribuant à réfléchir les rayonnements solaires vers l'espace, malgré des SST

élevées dans le Pacifique équatorial. L'augmentation des températures moyennes globales due à l'impact anthropique durant le 20^{ème} siècle et le début du 21^{ème} siècle pourrait être modulée par la variabilité interannuelle et décennale Pacifique. En effet, au cours du dernier siècle plusieurs ralentissements dans l'augmentation des températures de surface ont été observés (et nous sommes probablement à l'heure actuelle à la fin d'un de ces ralentissements) et cela pourrait être dû au fait que l'océan Pacifique absorberait une partie de la chaleur induite par l'Homme (Hansen et al., 2006 ; Mheel et al., 2011 ; Trenberth et Fasullo, 2013 ; Banholzer et al., 2014 ; Clement et DiNezio, 2014 ; England et al. 2014 ; Maher et al., 2014 ; McGregor et al., 2014).

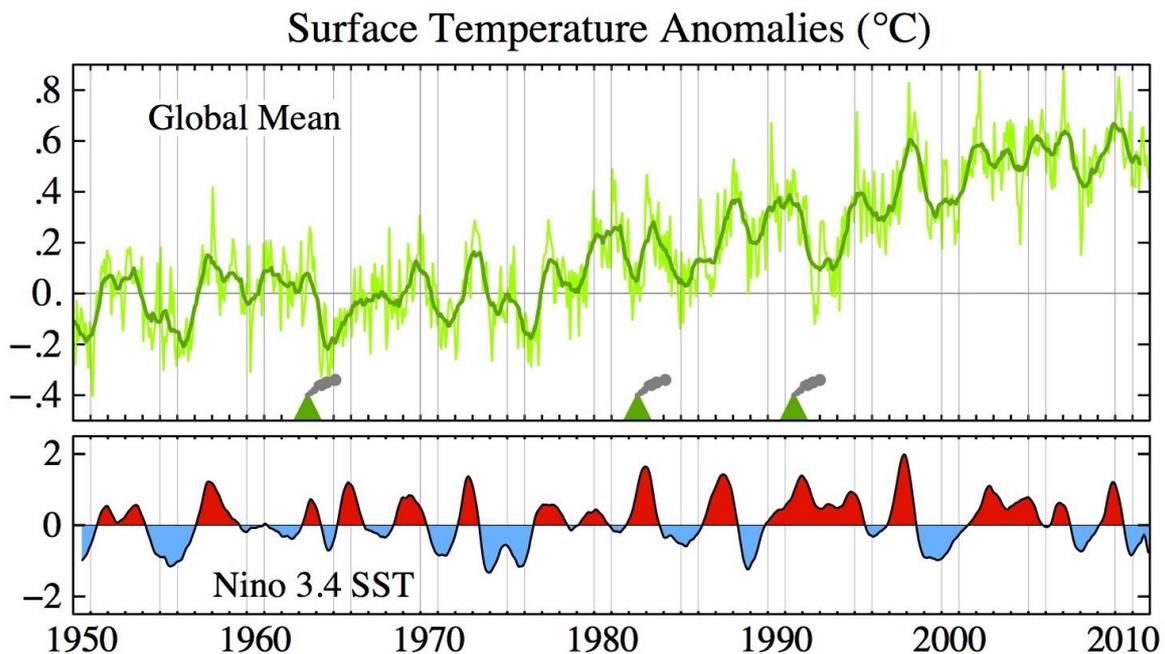


Figure 9 : Anomalies de températures globales de surface par rapport à la période 1951-1980 (vert clair, mensuelles ; vert foncé, interannuelle) et indice de SST interannuelle NINO 3.4 (5°N-5°S, 120°W-170°W). D'après NASA GISS.

Les impacts socio-économiques et climatiques d'ENSO étant extrêmement conséquents, il est d'une importance majeure d'améliorer la compréhension de sa dynamique ainsi que son évolution future à travers la prédictibilité de ce phénomène climatique.

De septembre 2013 à juin 2014, les probabilités d'un nouvel événement El Niño durant l'hiver boréal sont passées de 20 à 80% selon les prévisions de l'International Research Institute for Climate and Society (IRI, Université de Columbia) et du Climate Prediction Center (CPC, National Oceanic and Atmospheric Administration) (Figures 10 et 11).

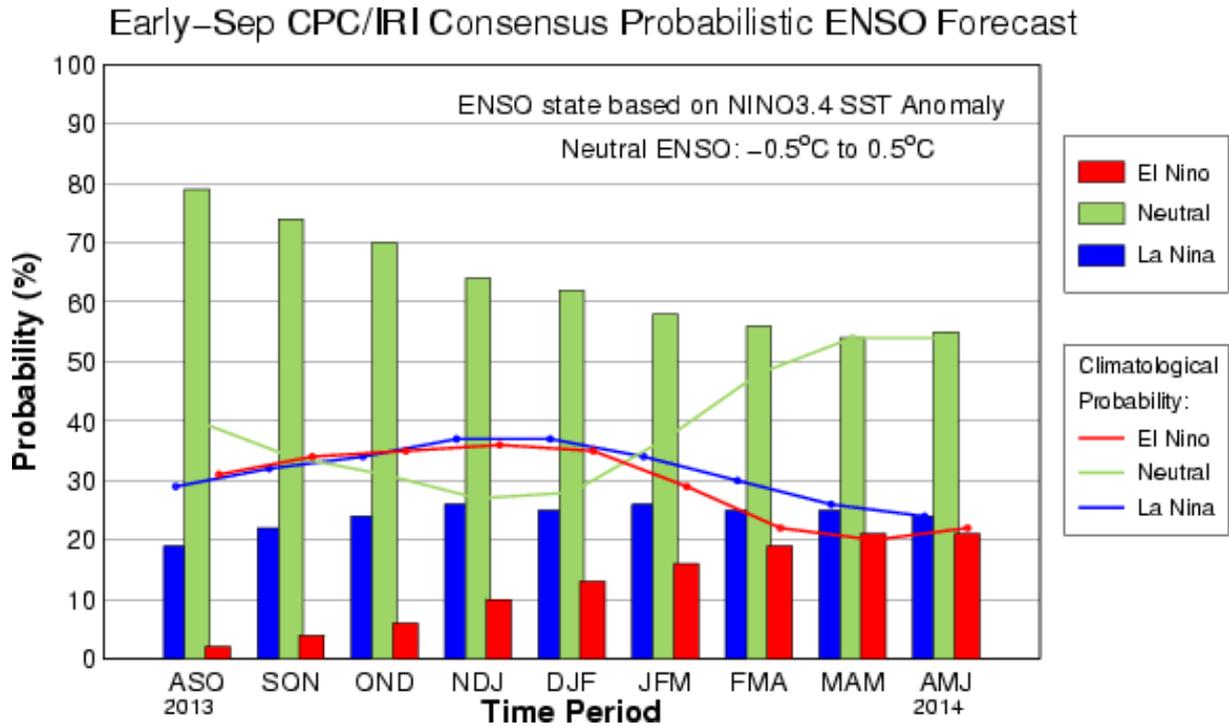


Figure 10 : Consensus probabilistique trimestriel (CPC/IRI) des prévisions du phénomène ENSO au début du mois de septembre 2013. D’après IRI Columbia University.

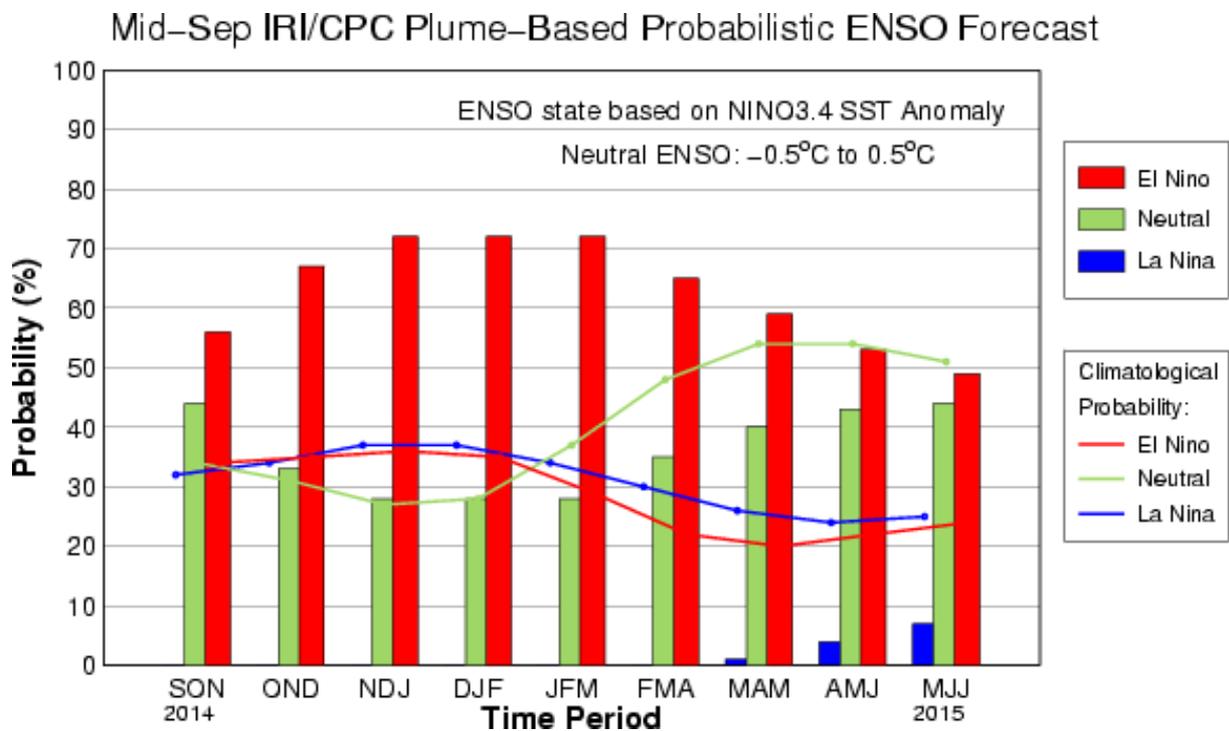


Figure 11 : Consensus probabilistique trimestriel (CPC/IRI) des prévisions du phénomène ENSO au milieu du mois de septembre 2014. D’après IRI Columbia University.

De nombreux média ont alors relayé l'information sous différents angles.

Tandis que la presse française mise sur l'aspect sensationnel et catastrophiste du phénomène climatique...

« Faut-il craindre El Niño cette année » - L'express

« El Niño, le retour d'un monstre météo » -Slate

« Vecteur de catastrophes, El Niño pourrait être de retour cet été »-Le Monde Planète

« Faut-il craindre un 'super El Niño' en 2014 ? »-France TV info

« La menace El Niño se précise »-LeParisien

La presse anglaise et américaine s'interroge de façon concrète au sujet de l'impact d'un nouvel El Niño sur l'approvisionnement alimentaire et les taux de précipitations ainsi que sur les orientations des politiques environnementales...

« How El Niño will change the world's weather in 2014 » -The Guardian

« How El Niño might alter Political Climate » -The New York Times

« Which parts of U.S. could benefit most from El Niño ? » -The Washington Post

« El Niño's threat to major food crop yields » -BBC News

« El Niño looking more likely » -The Uffington Post

De nombreux progrès ont déjà été réalisés quant à la compréhension et à la prévision de ce phénomène désormais connu du grand public. Il est cependant nécessaire de continuer à diriger les efforts vers une meilleure (et plus précise) compréhension de la dynamique climatique naturelle du bassin Pacifique, siège du phénomène ENSO, grâce notamment à l'étude de son évolution passée.

Cette thèse s'inscrit dans cette problématique à travers l'étude d'archives climatiques provenant du centre et de l'Est Pacifique à l'échelle du dernier millénaire; les coraux fossiles.

Chapitre I Contexte général

1. <u>Contexte temporel</u>	16
2. <u>Climatologie du Pacifique</u>	20
2.1 Circulation générale.....	20
2.2 Le secteur Est Pacifique : le cas de l'atoll de Clipperton.....	24
2.2.1 Histoire.....	24
2.2.2 Géologie.....	25
2.2.3 Météorologie et océanographie.....	26
2.3 Le secteur centre Pacifique : le cas de l'archipel des Marquises.....	32
2.3.1 Histoire.....	32
2.3.2 Géologie.....	32
2.3.3 Météorologie et océanographie.....	33
2.4 Variabilité interannuelle.....	34
2.4.1 ENSO : observations et caractérisation.....	34
2.4.2 ENSO : théorie mécanistiques.....	39
<i>a. L'oscillateur retardé</i>	39
<i>b. L'oscillateur chargé-déchargé</i>	40
<i>c. L'oscillateur de l'Ouest Pacifique</i>	40
<i>d. L'oscillateur advectif-réfléctif</i>	41
<i>e. L'oscillateur unifié</i>	42
<i>f. Un mode stable provoqué par un forçage stochastique</i>	43
2.4.3 ENSO : de l'évènement « canonique » à l'évènement « Modoki »	43
2.4.4 ENSO : simulations et prédictions futures.....	54
2.5 Variations décennales.....	55
2.5.1 L'oscillation décennale Pacifique (PDO)	55
2.5.2 L'Oscillation de la Gyre Nord Pacifique (NPGO)	60

1. Contexte temporel

Depuis environ 2,6 millions d'années, le climat de la planète est caractérisé par une succession de cycles dit « glaciaire-interglaciaire ». Une phase glaciaire est caractérisée par un fort volume de glace continentale tandis qu'une phase interglaciaire présente un volume moindre. Cette période correspond au Quaternaire et est divisée en deux sous-ensembles, le Pléistocène puis l'Holocène (Figure 12a). L'Holocène a débuté il y a environ 11 mille ans et se poursuit aujourd'hui. Cette période correspond donc au dernier interglaciaire (Figure 12a). Au sein de cette dernière période interglaciaire, le climat a fluctué et notamment au cours du dernier millénaire.

Trois périodes sont effectivement remarquables en terme d'anomalies climatiques : l'optimum climatique médiévale (abréviation anglaise : MWP (Medieval Warm Period)), le petit âge glaciaire (l'abréviation anglaise LIA (Little Ice Age) sera par la suite utilisée) et le 20^{ème} siècle ou période chaude actuelle (Figure 12b).

La MWP a été définie par Hubert Lamb en 1965. Suite à l'étude et à l'interprétation de proxies et d'archives documentaires provenant d'Europe de l'ouest, il mit en évidence une période d'augmentation des épisodes chauds dans la région nord-atlantique. Les récents travaux se réfèrent à présent à la MWP comme l'anomalie climatique médiévale (l'abréviation anglaise MCA (Medieval Climate Anomalie) sera par la suite utilisée) (Mann et al., 2009 ; Trouet et al., 2009 ; Cook et al., 2010 ; Graham et al., 2011) (Figure 12b). Ce terme permet de ne plus restreindre cette période à une simple anomalie de température. En effet, des informations sur les changements hydrologiques opérés pendant la MCA sont aussi pris en compte dans sa compréhension globale (Stine, 1994 ; Esper et al., 2007 ; Shen et al., 2009 ; Cook et al., 2010 ; Stahle et al., 2011). Hughes et Diaz (1994) avancèrent par la suite que cette anomalie aurait pu s'être produite à l'échelle de l'hémisphère nord voire à l'échelle globale. Grâce à l'apport de données supplémentaires provenant de différentes parties du globe, cette anomalie s'est révélée ne pas être géographiquement et temporellement uniforme (Diaz et al., 2011).

Le LIA a été proposé par F. Matthes en 1939 pour décrire le plus récent intervalle climatique de la fin de l'Holocène associé à des cycles d'avancée-reculé des glaciers de montagne analogues (mais plus modérés) aux fluctuations glaciaires du Pléistocène. De façon plus précise, le LIA caractérise la plus longue période récente d'expansion des glaciers de montagne et un climat glaciaire en Europe et dans la région nord-atlantique. Cependant, à l'instar de la MCA, l'intervalle pendant lequel s'est produit le LIA, ses impacts et la nature de ses variations ont été variables d'une région à une autre (Mann et al., 1999).

En faisant une synthèse des divers enregistrements couvrant le dernier millénaire, le Groupement d'Expert Intergouvernemental sur le Climat (GIEC ; 2007 ; 2013) a proposé deux intervalles allant de 950 à 1250 pour la MCA et de 1450 à 1850 pour le LIA (Figure 12b).

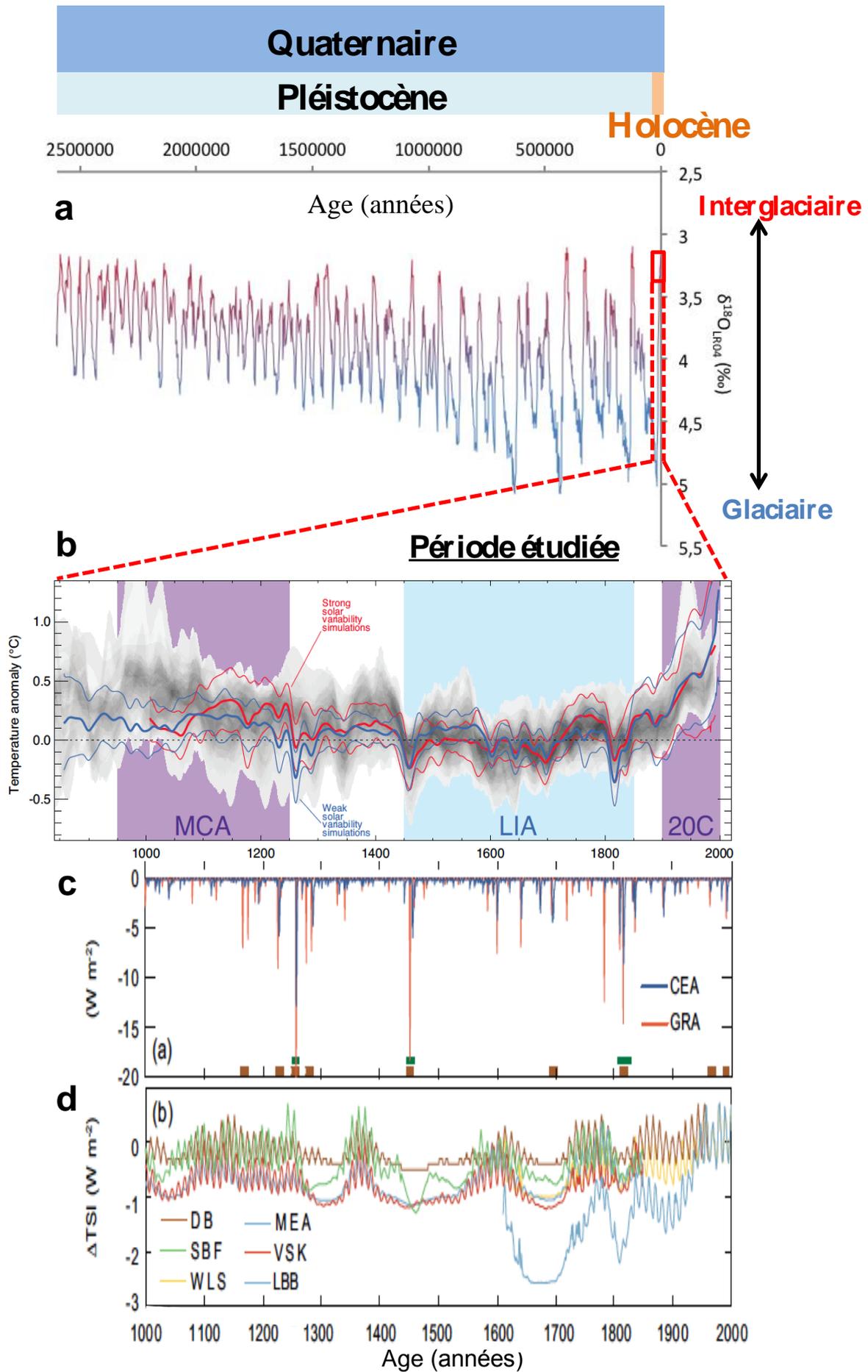


Figure 12 : Cadre temporel de la thèse. **a.** Chronologie du Quaternaire et $\delta^{18}\text{O}$ LR04 d'après Lisiecki et Raymo (2005) montrant les cycles glaciaire/interglaciaire. **b.** Anomalies de températures reconstruites (gris) et simulées (rouge et bleu) pour l'hémisphère nord au cours des derniers mille ans de l'interglaciaire en cours. **c.** Deux reconstructions du forçage volcanique en W.m^{-2} au cours du dernier millénaire basées sur l'étude des sulfates dans des carottes de glace ; GRA : Gao et al., 2012 ; CEA : Crowley et Unterman, 2013. Les pics de sulfates volcaniques identifiés à partir de leur composition isotopique comme étant originaire de la stratosphère sont indiqués par des carrés (vert : Groenland, marron : Antarctique) (Baroni et al., 2008 ; Cole-Dai et al., 2009). **d.** Anomalies de radiation solaire totale (TSI) au cours du dernier millénaire en W.m^{-2} . DB : Delaygue et Bard, 2011 ; MEA : Muscheler et al., 2007 ; SBF : Steinhilber et al., 2009 ; WLS : Wang et al., 2005 ; VSK : Vieira et al., 2011. Modifiée d'après GIEC, 2013.

Différents mécanismes ont été proposés pour expliquer cette variabilité multi-décennale à multiséculaire tels que l'action de forçages externes (activité solaire et volcanique), de forçages internes (variabilité du système couplé océan/atmosphère) ou de la combinaison des deux. Plusieurs études se sont cependant accordées sur le fait que des changements de fréquence ou la persistance de modes climatiques tels qu'ENSO ou l'oscillation nord Atlantique ont pu jouer un rôle important sur certaines caractéristiques de la MCA et du LIA (Graham et al., 2007 ; Mann et al., 2009).

La transition entre ces anomalies et leur persistance pourraient être expliquées par une réponse dynamique aux forçages radiatifs externes émis par les volcans et par le cycle de 11 ans de l'irradiation solaire (Meel et al., 2009) (Figure 12c). Selon certaines simulations numériques, la différence de température moyenne entre la MCA et le LIA résulterait de changements dans les forçages externes mais les différences régionales seraient dues à la variabilité climatique interne (Hofer et al., 2011) et/ou aux différences inter-modèles. D'autres simulations ont, au contraire, montré une origine purement interne à la transition MCA-LIA (Gonzalez-Rouco et al., 2011). Il est aussi possible que les changements de variabilité interne aient amplifié de relativement faibles changements dans l'irradiation solaire (Meel et al., 2009 ; Gray et al., 2010). Une récente étude comparant une reconstruction des températures sud hémisphérique à des simulations de ces mêmes températures a montré que la variabilité multi-décennale de l'hémisphère sud était plus encline aux variations climatiques internes tel que le couplage océan-atmosphère du fait notamment que la masse océanique y est plus importante, par rapport à l'hémisphère nord (Neukom et al., 2014). Certains modèles surestimenteraient alors la force des forçages externes par rapport aux forçages internes sur le climat global, limitant alors leur prédictibilité (Neukom et al., 2014). Etant donné les incertitudes sur la magnitude du forçage solaire du fait du manque de données démontrant les variations de l'activité solaire durant la MCA et le LIA (par exemple, des données prouvant que l'activité solaire a été plus importante durant la MCA que durant les périodes récentes ; Shapiro et al., 2011), la difficulté de réconcilier l'évolution temporelle des proxies avec le forçage solaire de façon simple et notre compréhension incomplète des réponses de la circulation atmosphérique, il n'est pas certain que le forçage solaire soit un mécanisme pouvant pleinement expliquer les anomalies climatiques reconstruites durant le dernier millénaire.

Le volcanisme explosif apparaît jouer un rôle significatif dans la modulation à large échelle du climat ainsi que dans l'évolution temporelle des températures hémisphériques et régionales au cours du dernier millénaire (Crowley et al., 1999 ; Fisher et al., 2007 ; Jungclauss et al., 2010) (Figure 12c). Les variations en fréquence et en intensité du volcanisme explosif (particulièrement sous les tropiques) peuvent avoir des impacts à long-terme sur le climat selon les observations ainsi que les modèles. Lors de la transition MCA-LIA, les changements

rapides de températures et de précipitations ont été associés à d'importantes anomalies du couvert neigeux ainsi que des banquises (Massé et al., 2008). Le développement de conditions froides pendant le LIA peut alors avoir été influencé par une séquence d'importantes éruptions volcaniques (Anderson et al., 2008).

Concernant la période anormalement chaude observée depuis la fin du 19^{ème} siècle, le rôle du forçage anthropique est désormais très bien établi. L'augmentation des concentrations en gaz à effet de serre tel que le dioxyde de carbone (CO₂) dans l'atmosphère est sans équivoque depuis les derniers 800 000 ans (Figure 13).

Selon les compilations de données faites dans le cadre du GIEC 2013, les températures de l'hémisphère nord pour les derniers 30 ans et les derniers 50 ans excèdent n'importe quels intervalles de 30 et 50 ans au cours des derniers 800 ans. Chacune des dernières trois décennies a été successivement plus chaude à la surface de la Terre (échelle globale) que n'importe quelles autres décennies depuis 1850 (Figure 13). Le réchauffement des océans contribue à stocker plus de 90% de l'énergie accumulée entre 1971 et 2010. Les masses de glace Groenlandaise ainsi que de la calotte Antarctique ont diminué de plusieurs dizaines de Giga tonnes. L'augmentation du niveau marin depuis le milieu du 19^{ème} siècle est plus importante que le taux moyen reconstitué pour les deux précédents millénaires. Entre 1901 et 2010, le niveau marin a augmenté de 0,19 m.

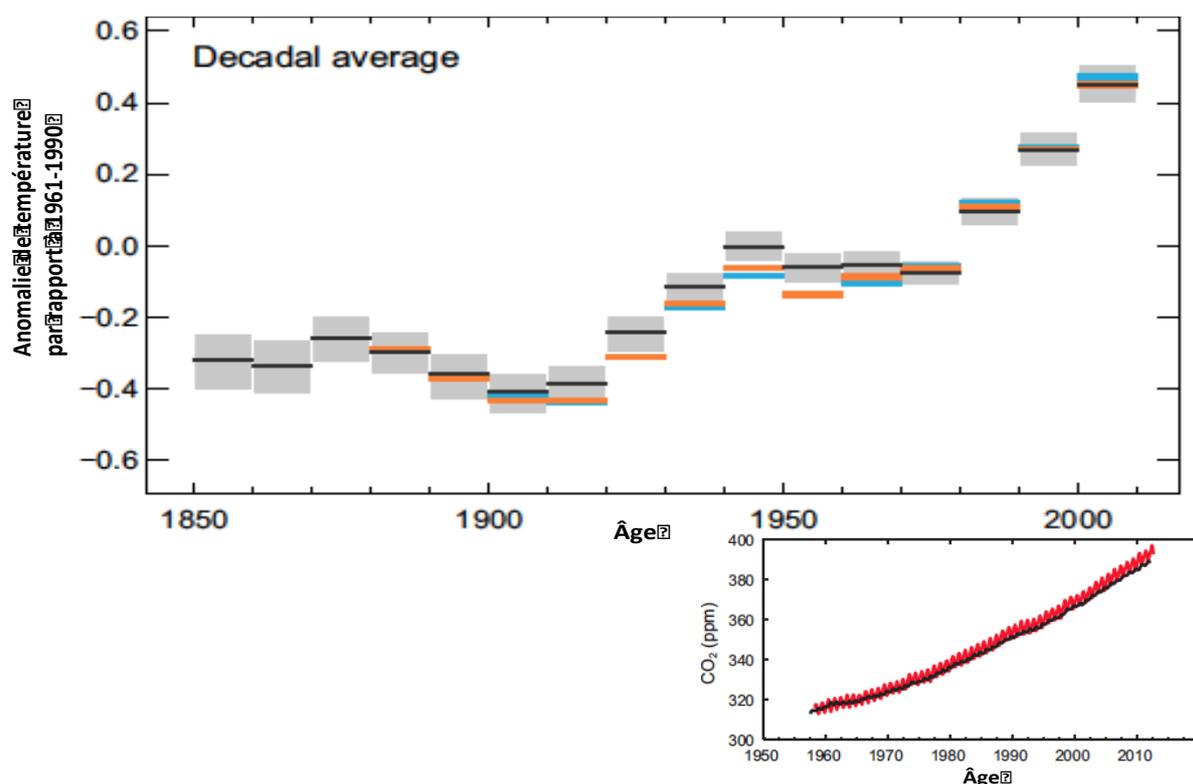


Figure 13 : Anomalies de températures (°C) entre 1850 et 2012 par rapport à 1961-1990 moyennées tout les 10 ans et évolution de la concentration de CO₂ (ppm) dans l'atmosphère depuis 1950 enregistrée à Mauna Loa, Hawaï (rouge) et au pôle Sud (noire). Modifié d'après GIEC, 2013.

Les enregistrements paléoclimatiques couvrant ces périodes sont encore trop épars en comparaison aux enregistrements instrumentaux modernes. L'apport de nouvelles données paléoclimatiques et le développement de modèles plus détaillés sont des outils

complémentaires puissants permettant d'explorer la variabilité climatique à long terme et d'élucider les mécanismes la gouvernant. Il est essentiel de mieux comprendre le rôle des forçages naturels internes et externes sur le climat durant les dernier mille ans afin de pouvoir distinguer la part de la variabilité climatique naturelle actuelle de celle due au forçage interne anthropique.

Problématiques

-Les enregistrements couvrant la MCA et le LIA dans le Pacifique tropical Est sont rare en comparaison aux deux derniers siècles et donc à la période dite « anthropocène ». Cette thèse va permettre de reconstituer les températures de surface océanique au cours de ces trois périodes clé et de discuter des forçages à l'origine de la variabilité multi-décennale au cours du dernier millénaire.

2. Climatologie du Pacifique

La variabilité climatique dans le Pacifique s'exprime à travers plusieurs modes (ou fréquences) qui interagissent par l'intermédiaire de téléconnexions et de rétroactions. Les modes qui seront étudiés durant ce travail de thèse sont les modes saisonniers, interannuel, décennal et séculaire.

2.1 Circulation générale

Deux cellules anticycloniques majeures (haute pression atmosphérique) sont centrées sur les îles d'Hawaï au nord et sur l'île de Pâques au sud. Ces zones sont couplées à la large zone dépressionnaire (basse pression atmosphérique) centrée sur le continent maritime (Papouasie Nouvelle-Guinée, Indonésie). Entre ces zones anticycloniques et la zone dépressionnaire se créer un gradient de pression atmosphérique générant des vents de surface se dirigeant des hautes pressions vers les basses pressions (Figure 14). Ces vents (les alizés), correspondent donc aux membres est-équatoriaux des flux anticycloniques (Amador et al, 2006). Ils se divisent en deux branches, une branche venant du nord-est qui souffle le long de l'équateur et une branche venant du sud-est qui souffle le long des côtes sud-américaines. Toutes deux convergent autour de 10°N pour former la zone de convergence intertropicale (Intertropical Convergence Zone (ITCZ) ; l'abréviation anglaise sera par la suite utilisée) ou équateur météorologique puis se dirigent vers le la zone dépressionnaire de l'Ouest Pacifique (Figure 14) (Fiedler et Talley, 2006).

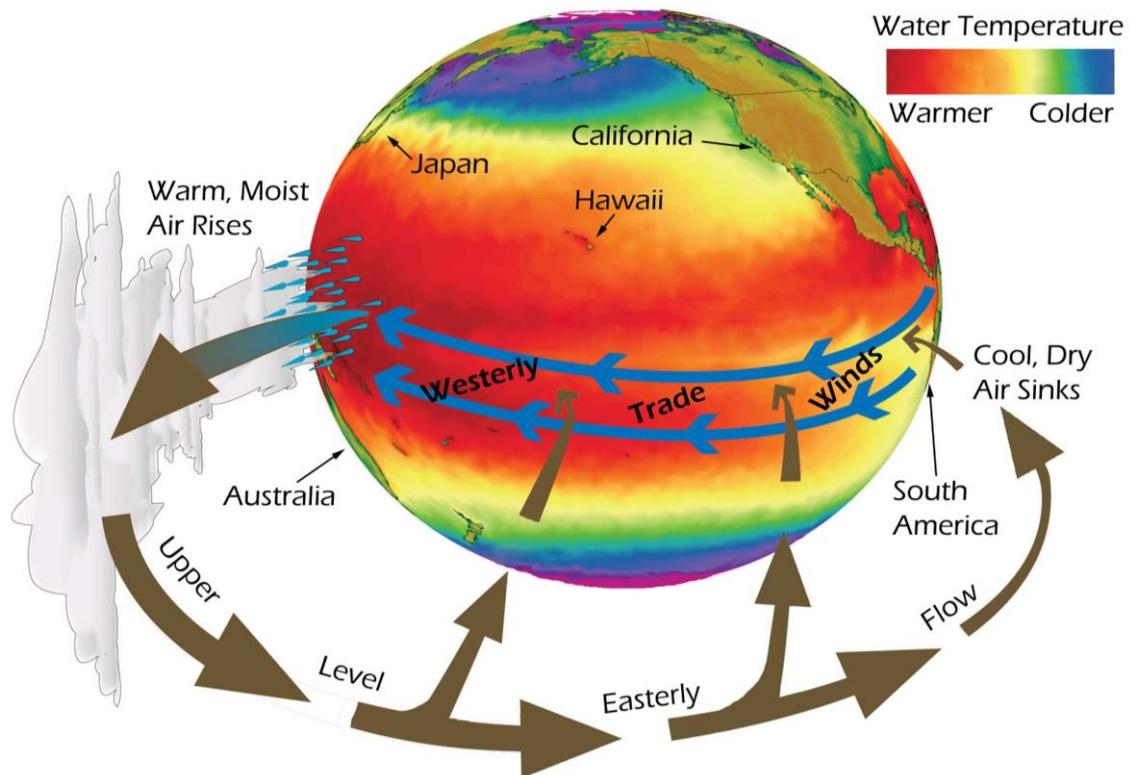


Figure 14 : Circulation de surface zonale océanique et atmosphérique du Pacifique équatorial (cellule de Walker). « Westerly trade winds » correspond aux alizés. L'ITCZ se trouve entre les deux bandes bleues. D'après University Corporation for Atmospheric Research, illustration par G. Vecchi, 2006.

Sur leur trajet ces vents entraînent les eaux de surface. Du fait de la rotation de la Terre les courants se dirigeant initialement vers l'équateur sont déviés vers la droite dans l'hémisphère nord et vers la gauche dans l'hémisphère sud (Figure 14). Cette divergence des courants au niveau de l'équateur et des côtes sud-américaines crée une dépression qui va être compensée par des remontées d'eaux froides de subsurface riches en nutriments (upwelling ; le terme anglais sera par la suite utilisé). Ce phénomène de remplacement vertical de masses d'eaux s'effectue grâce au pompage d'Ekman (Figure 15).

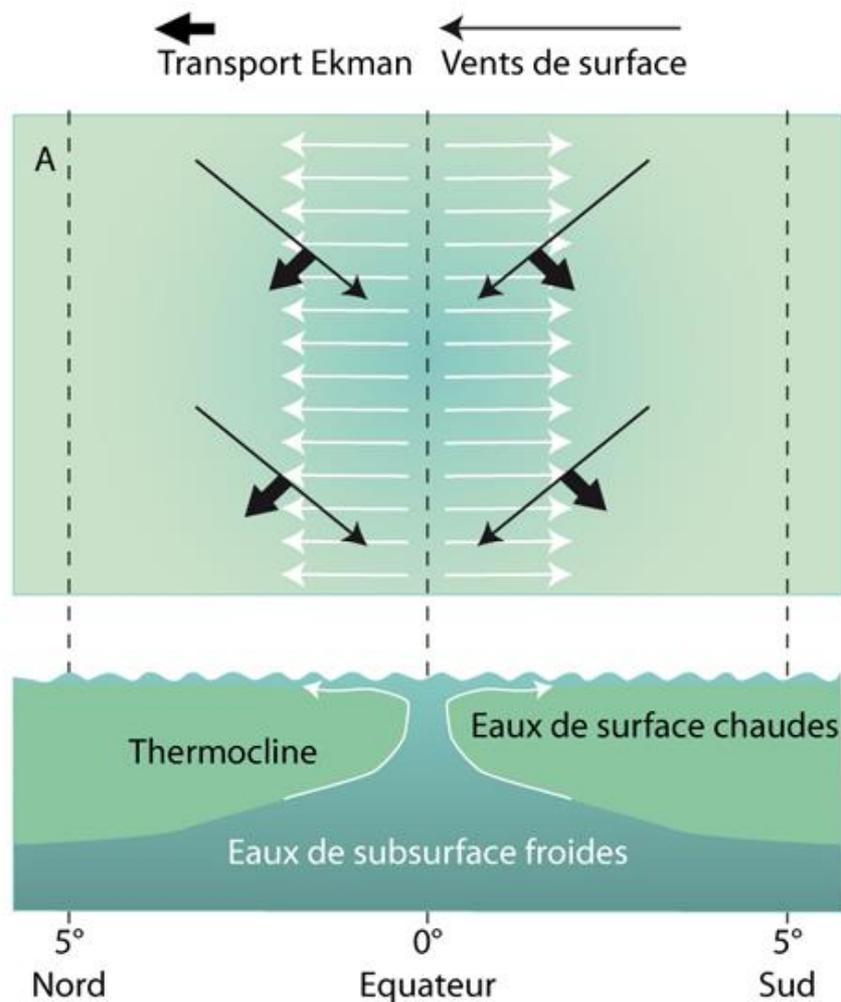


Figure 15 : Entrainement des eaux de surface perpendiculaire aux vents de surface du fait de la rotation de la Terre (ou transport d'Ekman) et formation d'un upwelling. D'après American Meteorological Society, 2005.

On distingue deux types d'upwelling ; l'upwelling côtier formé par le courant sud équatorial (South Equatorial Current (SEC) ; l'abréviation anglaise sera par la suite utilisée) remontant le long de la côte nord de l'Amérique du Sud et l'upwelling équatorial formé lorsque les alizés soufflent le long de l'équateur. Ils sont tous deux concentrés dans des régions étroites de l'ordre de 150 km. Les eaux qui remontent proviennent de la tranche comprise entre la surface et la thermocline (zone de transition thermique rapide entre les eaux superficielles plus chaudes et oxygénées et les eaux profondes plus froides et anoxiques et parfois plus salées). En situation classique, l'océan Pacifique équatorial est alors toujours plus froid en surface que les zones subéquatoriales dans le centre et l'Est Pacifique dû à l'activité de l'upwelling équatorial aussi appelé « langue froide » (« cold tongue » en anglais) (Figure 16). A plus large échelle, les alizés déplaçant les masses d'eaux chaudes vers l'ouest, la thermocline bascule en affleurant la surface dans le Pacifique Est et en s'enfonçant dans l'ouest.

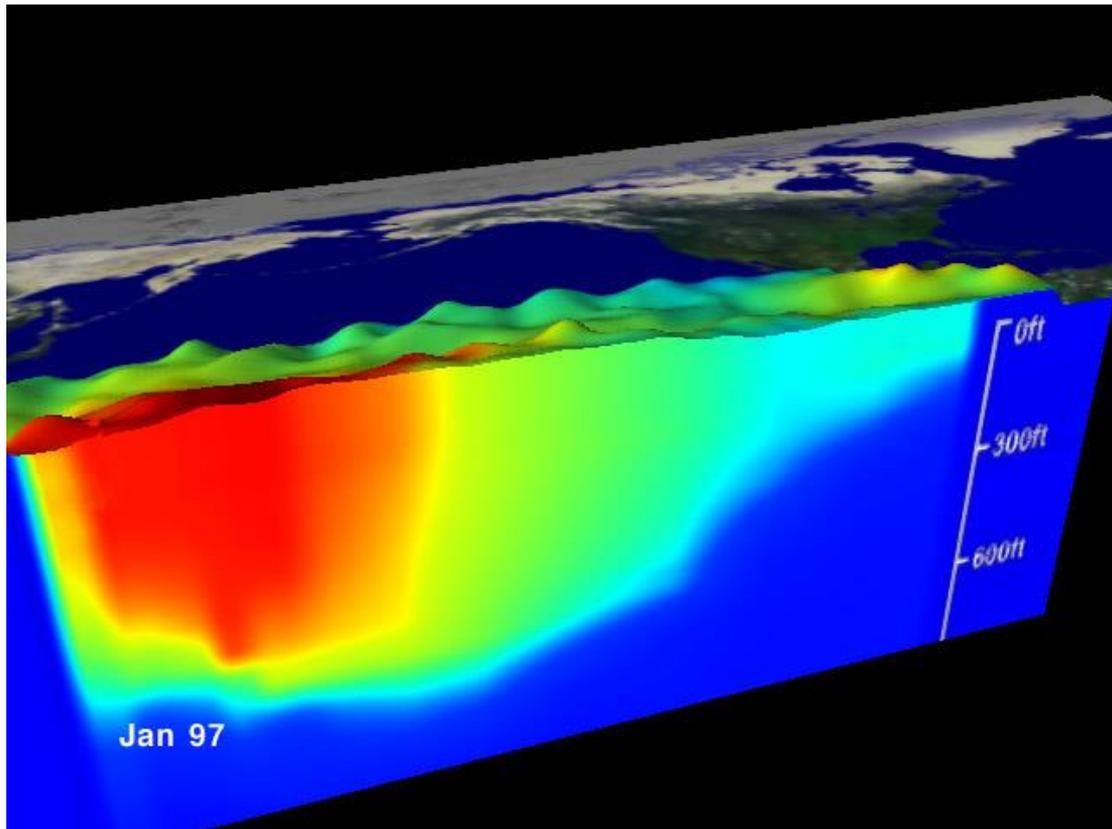


Figure 16 : Coupe transversale du bassin Pacifique au niveau équatorial en terme de température montrant la pente de la thermocline. 1ft(pied)=3m D'après <http://earthobservatory.nasa.gov/Features/ElNino/>

L'eau froide sous la thermocline étant riche en nutriments, lorsqu'elle est proche de la surface, le brassage induit par les vents mélange les nutriments avec les eaux de surface. La couche d'eau ainsi formée au-dessus de la thermocline est appelée couche de mélange. Ces eaux combinées avec l'énergie solaire permettent notamment l'intense développement du phytoplancton produisant de la chlorophylle. L'océan en retour affecte la circulation atmosphérique. En effet les modifications induites sur les SST vont agir sur les vents. L'upwelling équatorial contribue à refroidir l'air qui le surplombe, le rendant ainsi trop dense pour qu'il s'élève haut dans la troposphère ce qui aurait permis à la vapeur d'eau de se condenser et de former des nuages et des précipitations. Ainsi les mouvements ascendants des masses d'air chaudes chargées d'humidité et les précipitations associées de la ceinture équatoriale restent confinés dans l'extrême ouest du bassin où les SST sont les plus élevées (West Pacific Warm Pool (WPWP) en anglais). En revanche, dans le centre et l'Est Pacifique se produisent donc les mouvements descendants, ou dits de subsidence, des masses d'air du Pacifique Ouest transportées, et progressivement refroidies (plus denses), via des vents d'ouest (Figure 14). Cette circulation combinée océan-atmosphère est connue sous le nom de cellule de Walker (Bjerknes, 1969). Les vents d'est, la pression atmosphérique et le fort contraste thermique entre l'Ouest et l'Est Pacifique se renforcent mutuellement. Un fort gradient de SST induit de forts vents d'est ; de forts vents d'est induisent de forts upwelling qui refroidissent l'Est Pacifique amplifiant encore le contraste thermique. Perpendiculaire à la cellule de Walker zonale, des cellules de circulation méridienne ou cellules de Hadley s'étendent verticalement (en altitude) et horizontalement (vers les pôles) de part et d'autre de l'équateur et contribuent à transporter l'énergie vers les pôles.

2.2 Le secteur Est Pacifique: le cas de l'atoll de Clipperton

2.2.1 Clipperton : Histoire

Le 4 avril 1711, à bord de la frégate française *La Découverte*, un armateur de Dunkerque découvre une île au large de la côte ouest du Mexique (à 1280 km) qu'il nommera *île de la Passion* (Figure 17). Le 17 novembre 1858 la première déclaration de prise de possession de l'île par la France est faite par Le Coat de Kerveguen et sera par la suite appelée *l'île de Clipperton* (J.-L. Etienne dans Charpy, 2009). La production de phosphate, due à la réaction du guano d'oiseaux avec le calcaire du récif, rendit cet atoll très attractif pour les pays les plus proches, les Etats-Unis et le Mexique. Ces pays affirmèrent alors successivement leur souveraineté pendant près de 80 ans jusqu'à ce que Clipperton soit officiellement rendue à la France le 18 janvier 1934. Par la suite, plusieurs propositions d'occupation et d'exploitation furent émises, telles que la construction d'un bague, d'un port de pêche ou encore la mise en place d'une mine d'or car le lagon fermé de Clipperton aurait pu agir comme un accumulateur de métaux en suspension dans l'océan et l'océan constitue la plus grande réserve d'or mondiale (comm. de Jean Trichet pour J.-L. Etienne dans Charpy, 2009).



Figure 17 : L'atoll de Clipperton. Les photographies de gauche à droite montrent le lever du drapeau français sur une stèle par la marine nationale, le bois de Bougainville, un fou entouré de crabes, le rocher de Clipperton et la surface du trou sans fond se situant au sud du lagon.

Lors de la dernière mission scientifique en date orchestrée par J.-L. Etienne entre décembre 2004 et avril 2005 (étude de la biodiversité, de la géomorphologie de l'île, de la biochimie des eaux, de l'hydrologie et du climat), l'analyse des échantillons d'eaux du lagon n'a cependant pas révélé de traces du précieux métal. Une proposition plus pérenne de l'utilisation de cet atoll consisterait à mettre en place une station de veille écologique permettant la surveillance de la zone interdite à la pêche, des trafiquants en tous genres et du matériel scientifique (marégraphe, GPS de précision pour la tectonique des plaques) ainsi que l'entretien d'une station météorologique. De plus, représentant un laboratoire naturel de la biodiversité marine, lagunaire et du climat, il a été vivement recommandé à la suite de la mission 2004-2005 la mise en place d'un observatoire permanent de l'évolution de la faune, de la flore, de l'environnement en milieu marin ainsi que du climat (J.-L. Etienne dans Charpy, 2009).

2.2.2 Géologie

L'atoll de Clipperton ($10^{\circ}18'N$, $109^{\circ}13'W$) est l'une des seules formations coralliennes du Nord-Est Pacifique avec les îles Revillagigedo ($18^{\circ}N$, $111^{\circ}W$) et la plus grande du Pacifique oriental. Il est situé à environ 1200 km de la côte Mexicaine et à 5700 km des îles de Line Island au centre Pacifique (Glynn et al., 1996). Le récif s'est mis en place autour d'un volcan intra-océanique probablement né d'un point chaud dont la date de formation a été estimée à 9 ± 2 Ma (Manea et al, 2005) grâce à l'étude du paléomagnétisme des minéraux basaltiques du plancher océanique (Trichet dans Charpy, 2009) (Figure 18).

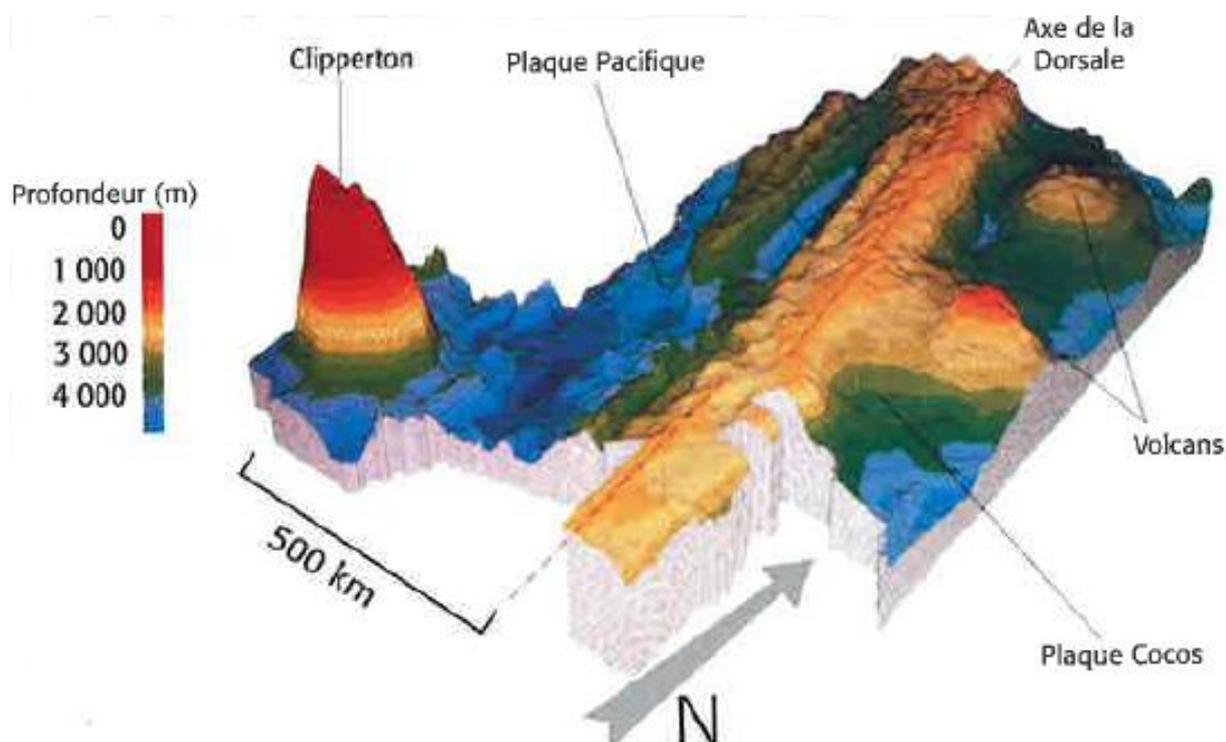


Figure 18 : Carte 3D du relief sous-marin autour de Clipperton. D'après R.Hekinian, IFREMER dans Charpy, 2009.

Ce volcan, aujourd'hui effondré et immergé, repose sur le plancher océanique à 3 km de profondeur. La partie émergée de l'atoll se serait formée il y a quelques centaines de milliers d'années selon les mesures GPS de vitesse de subsidence (Calmant et al dans Charpy, 2009). Elle est composée de dépôts continus de débris carbonatés d'origine corallienne et algaire et

compte seulement 1,7 km² de terres émergées comprenant la couronne et les dix petits îlots situés dans le lagon. Le plus grand diamètre est de 3,9 km dans la direction SE-NO et le plus petit mesure 2,4 km dans la direction opposée. Son altitude est au maximum de 4 m pour la partie récifale, mais le point culminant est un rocher volcanique trachytique de 29 m d'altitude, baptisé le Rocher de Clipperton, qui émerge du lagon au sud-est de l'atoll (Figures 17 et 18). La géochimie de ce rocher est de type OIB (Oceanic Island Basalt ; île océanique basaltique) appuyant l'hypothèse de la formation du volcan par l'activité d'un point chaud (Calmant et al dans Charpy, 2009). La profondeur maximale des eaux lagunaires est de 45 m et jusqu'à 94 m dans le « trou sans fond » (Trichet dans Charpy, 2009) (Figure 17).

2.2.3. Météorologie et océanographie

Trois courants de surface caractérisent la circulation du Pacifique Est ; le courant nord équatorial (North Equatorial Current (NEC) ; l'abréviation anglaise sera par la suite utilisée), le courant sud équatorial (South Equatorial Current (SEC) ; l'abréviation anglaise sera par la suite utilisée) et le contre-courant nord équatorial (North Equatorial Counter Current (NECC) ; l'abréviation anglaise sera par la suite utilisée) (Figure 19). Le NEC (~13-16°N) et le SEC (~3°S-3°N) sont des courants induits par les alizés soufflant du NE et du SE respectivement et agissent donc de part et d'autre de l'équateur (Lanvin et al., 2006).

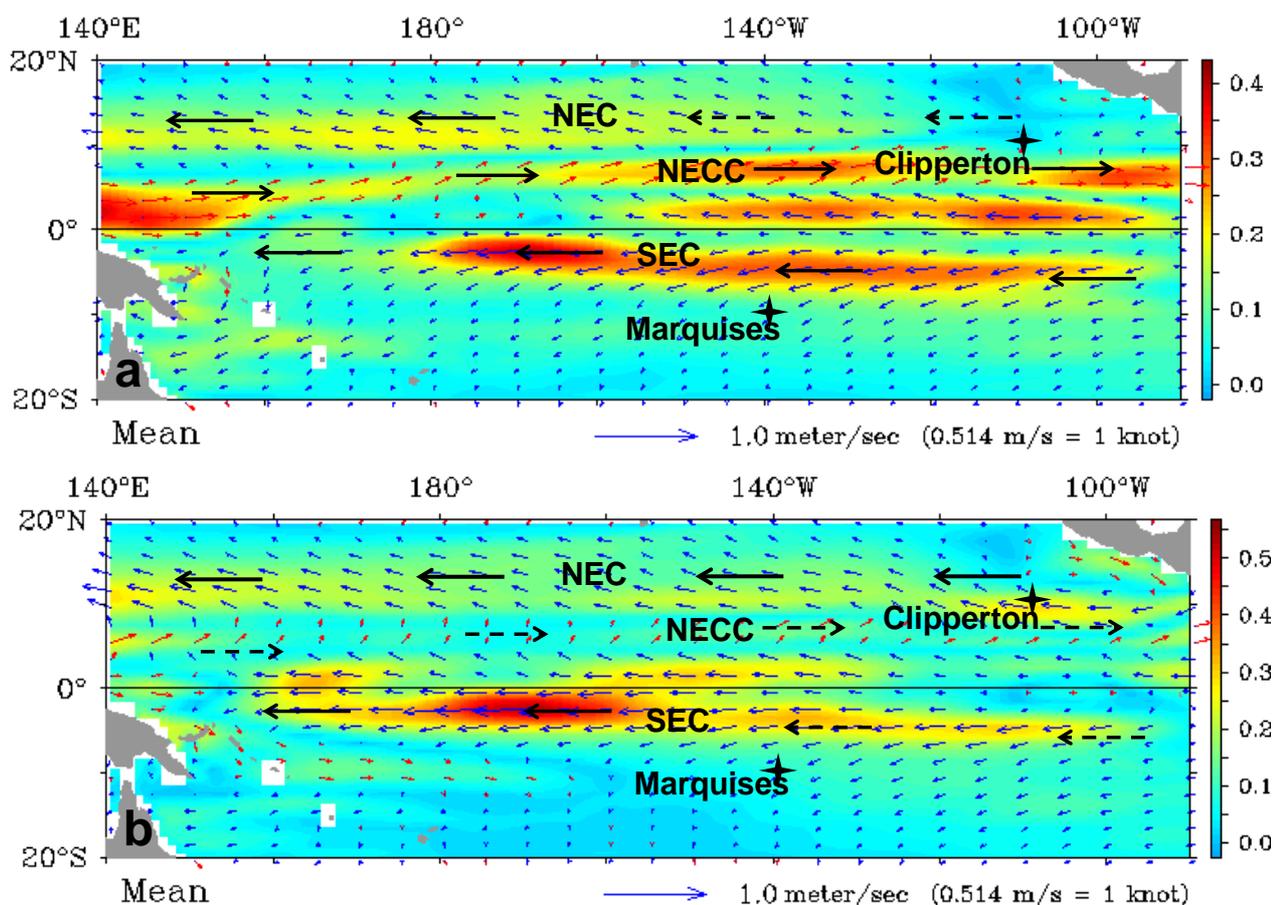


Figure 19 : Activité saisonnière moyenne des courants de surface pour la période 1992-2013. **a.** été boréal (JJAS) **b.** hiver boréal (NDJF). La taille des flèches est proportionnelle à la force des courants. NEC=courant équatorial nord, NECC=contre-courant équatorial nord, SEC=courant équatorial sud. Le code couleur représente la vitesse des courants en m/s. Les étoiles noires indiquent l'atoll de Clipperton (10°N, 110°W) et l'archipel des Marquises (10°S, 140°W). D'après OSCAR, NOAA.

La zone de convergence des alizés migre saisonnièrement en fonction de la zone d'insolation maximale dans l'hémisphère Nord, entre 5° en hiver et 10° en été (Figure 19). Les SST moyennes annuelles les plus hautes du Pacifique Est ne se trouvent pas au niveau de l'équateur mais sous l'ITCZ (Levitus et al., 1994). Les courants de surface représentent alors la réponse océanique aux flux atmosphériques et sont donc soumis au même rythme saisonnier (en termes de force et de position) que connaissent les vents (Figure 19). En effet, lors des hivers boréaux et austraux leur force est amplifiée dues au renforcement des alizés (Kessler, 2006). Ces deux courants déplacent alors d'importantes masses d'eaux vers l'Ouest Pacifique. Le NECC, tout comme l'upwelling équatorial, compense les déplacements de ces masses d'eaux en s'écoulant vers l'Est Pacifique. Entre février et avril (printemps boréal), la mousson NO empêche le SEC d'alimenter le NECC qui n'est alors alimenté que part le NEC et est donc affaibli (Figure 20). Pendant cette période le NECC ne s'étend que de 4°N à 6° N et termine sa course au milieu du bassin Est Pacifique (vers 110°W).

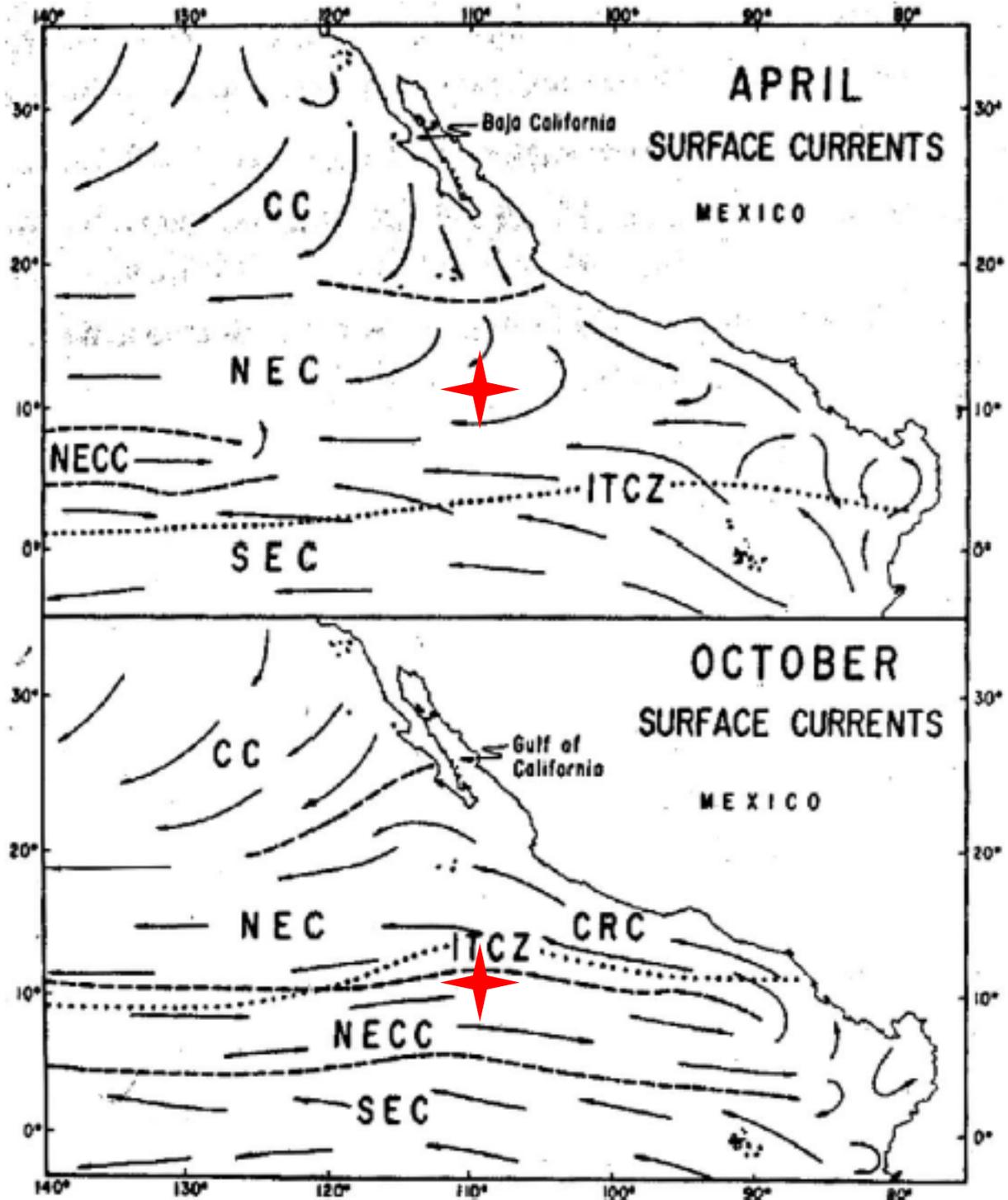


Figure 20 : Circulation de surface saisonnière moyenne. CC= courant de Californie, NEC=courant équatorial nord, NECC=contre-courant équatorial nord, SEC=courant équatorial sud, CRC= courant côtier du Costa Rica, ITCZ=zone de convergence intertropicale. L'étoile rouge indique l'atoll de Clipperton. D'après Wyrтки, 1965 modifié par Baumgartner et Christensen, 1985.

En revanche entre mai et janvier (automne boréal) le NECC est alimenté par le NEC et le SEC, sa zone d'extension latitudinale est alors plus large (de 5° à 10°N) et il s'écoule jusqu'aux côtes d'Amérique Centrale (Kessler, 2006) (Figure 20). Le NECC et le NEC s'alimentant mutuellement, durant le printemps boréal, le NECC étant affaibli, seul le courant de Californie alimentent le NEC. En effet, le courant de Californie qui s'écoulant vers le sud le long de la côte de Baja Californie se divise en deux branches, l'une continuant vers le sud-est le long de la côte mexicaine et l'autre tournant progressivement vers l'ouest permettant l'alimentation du NEC vers 13°N du fait du transport d'Ekman (Kessler, 2006) (Figure 20). Durant l'automne boréal, le NEC peut être alimenté par le courant de Californie ainsi que par le NECC. Le SEC bénéficie aussi des apports du NECC se divisant en deux branches vers 115°W. Un faible flux géostrophique issu de ce contre-courant continue alors vers l'est. La convergence des alizés se faisant loin des côtes Américaines (entre 110°W et 140°W), une zone « d'ombre », où la force des vents est moindre, apparaît à l'ouest du Mexique et de l'Amérique Centrale. De ce fait, la stratification des eaux est amplifiée révélant une thermocline peu profonde et les valeurs des SST sont les plus élevées du secteur Est Pacifique ; il s'agit de la zone d'eaux chaudes de l'Est Pacifique (Est Pacific Warm Pool (EPWP) ; l'abréviation anglaise sera par la suite utilisée) (Fiedler et Talley, 2006) (Figure 21). La EPWP (>27,5°C) est connectée à la WPWP plus grande et plus chaude (jusqu'à 30°C) par une bande d'eau à 27°C le long de la latitude 7°N (équateur thermique) (Figure 21). Contrastant avec la EPWP, le secteur équatorial Est Pacifique est caractérisé par l'upwelling équatorial se répandant jusqu'au Pacifique central. L'upwelling équatorial est situé sur l'équateur à l'ouest de 120°W et légèrement au sud de l'équateur dans le secteur est du bassin Pacifique Est. Il fusionne alors avec l'upwelling côtier Péruvien au niveau où le courant du Pérou et le courant de Californie rejoignent le SEC et le NEC respectivement (Wyrski, 1966 ; 1981 ; Kessler et al., 2006) (Figure 21). La température de l'upwelling équatorial décroît progressivement vers les côtes Américaines due à l'apport d'eaux profondes. Son amplitude saisonnière de température est de $\pm 1-3^{\circ}\text{C}$ et les températures les plus froides sont atteintes entre septembre et octobre (Fiedler et Talley, 2006).

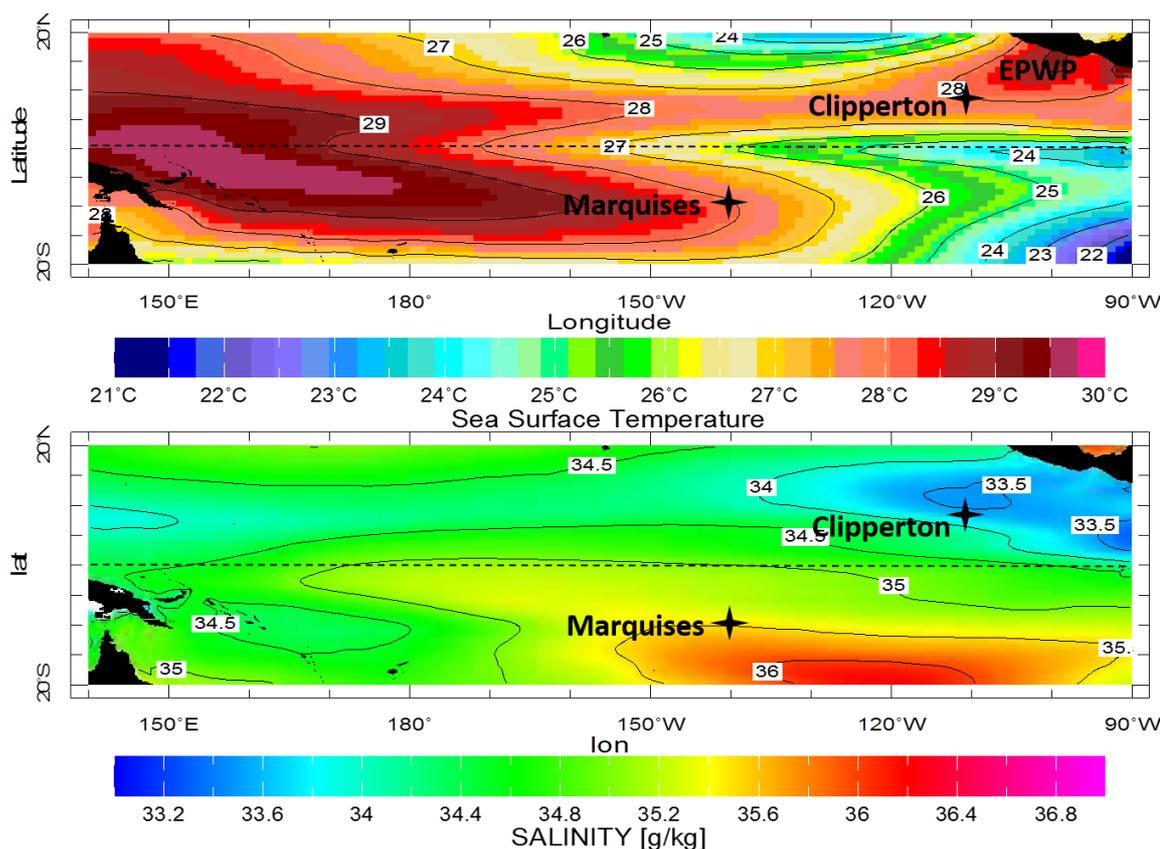


Figure 21 : SST et SSS moyennes pour la période 1981-2008. EPWP=East Pacific Warm Pool. D'après IRI/LDEO Climate Data Library.

Concernant les salinités de surface, des zones de basses salinités ($<34,5$ psu) sont représentées par le courant de Californie ainsi que par une bande zonale centrée le long des latitudes $10-11^{\circ}\text{N}$ à l'ouest de 110°W et le long des latitudes $5-7^{\circ}\text{N}$ à l'est de 100°W (Figure 21). Ces zones ne coïncident pas avec la bande d'eaux chaudes à 7°N mais plutôt avec la position moyenne de l'ITCZ au-dessous de laquelle les précipitations excèdent l'évaporation. Vers les gyres subtropicales au sud et au nord-ouest du Pacifique Est équatorial, les salinités augmentent (>35 psu) (Fiedler et Talley, 2006).

Clipperton est localisé à une position stratégique du Pacifique Est ; en effet il se trouve principalement sur le passage du NECC mais est saisonnièrement influencé par le NEC qui s'intensifie durant l'hiver boréal et est localisé à l'extrême nord de la zone de balancement saisonnier de l'ITCZ (Figure 19 et 20). Dans la zone de cet atoll, les SST sont relativement stables et présentent une amplitude saisonnière de $1,8^{\circ}\text{C}$ et une moyenne annuelle de $28,1^{\circ}\text{C}$ selon la base de données à résolution spatiale de $1^{\circ}\times 1^{\circ}$ Optimum Interpolation Sea Surface Temperature (OISST) version 2 (Reynolds et al., 2002) centrée sur 10°N , 110°W pour la période 1981-2008 (Figure 21). Les SST maximales sont enregistrées durant le mois de mai ($29,1^{\circ}\text{C}$) et les SST minimales durant le mois de février ($27,4^{\circ}\text{C}$). L'amplitude saisonnière des SSS est inférieure à 0,1 psu et la moyenne annuelle est de 33,7 psu selon la base de données à résolution spatiale de $1^{\circ}\times 1^{\circ}$ IRD SSS (Delcroix et al., 2011) centrée sur 10°N , 110°W pour la même période. En comparaison, l'amplitude saisonnière est de 0,9 psu et la moyenne annuelle est de 33,6 psu selon la base de données à résolution spatiale de $0,5^{\circ}\times 0,5^{\circ}$ Simple Ocean Data Assimilation (SODA SSS) version 2.1.6 (Carton et Giese, 2008) centrée sur $10,25^{\circ}\text{N}$, $109,25^{\circ}\text{W}$ pour la même période (Figure 21). Entre septembre et décembre, les SSS enregistrées sont en moyenne de 33,3 psu et correspondent à une position de l'ITCZ au dessus de Clipperton ainsi qu'à l'intensification du NECC apportant des eaux désalées de la

WPWP. Entre janvier et mars les SSS sont en moyenne de 34,1 psu (Levitus et al., 1994) (ITCZ près de l'équateur). L'uniformité des SSS montrée par les différentes base de données est probablement due à l'action des vents d'est ainsi qu'à la forte houle (Linsley et al., 1999). Les précipitations sont dépendantes des déplacements de l'ITCZ (Figure 22). Entre mai et novembre, l'ITCZ se situant vers 10°N, Clipperton essuie d'importantes précipitations ; il s'agit de la saison humide (Figure 20 et 22). Les extrema de précipitations (12-14 mm/jour d'après la base de données à résolution spatiale de 2,5°*2,5° Climate Prediction Center Merged Analysis of Precipitation (CMAP) (Xie et Arkin, 1996) pour la période 1981-1999) sont atteints généralement un mois après les maxima de SST. Lorsque l'ITCZ se déplace vers l'équateur, la saison sèche se met en place et perdure de décembre à avril (Figure 20 et 22).

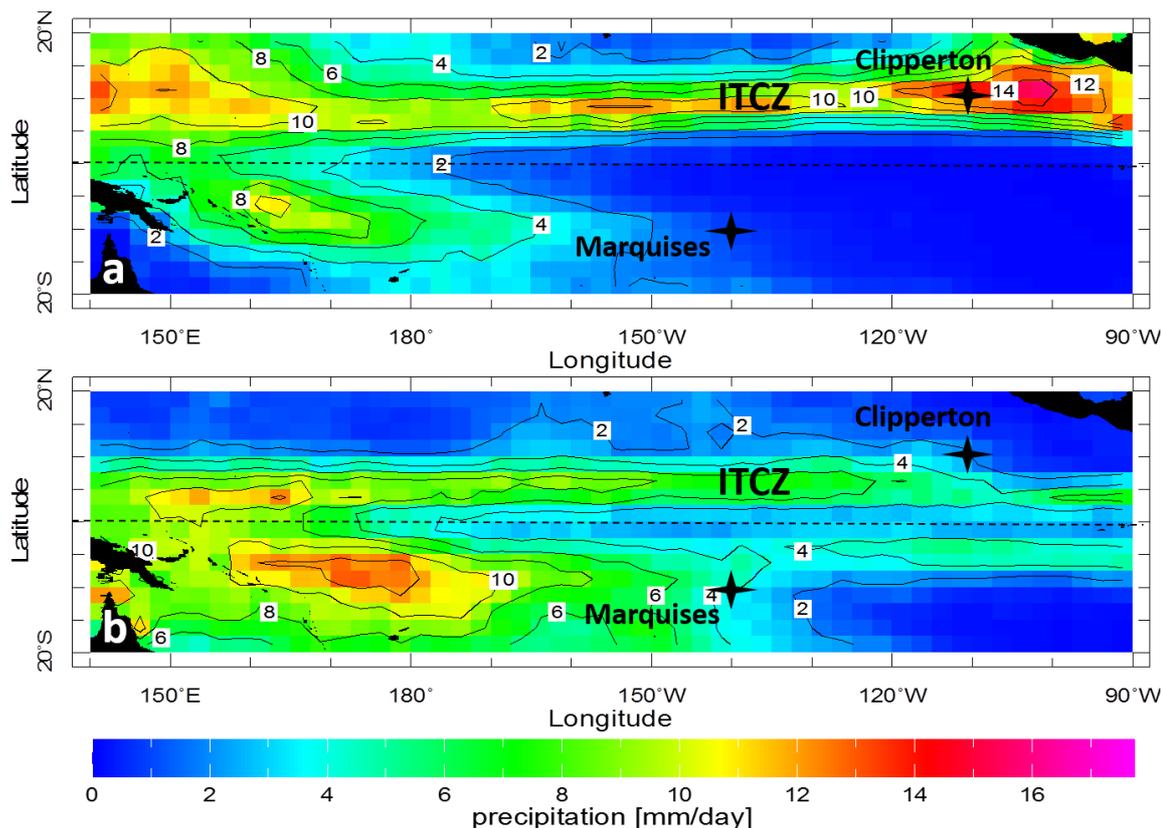


Figure 22 : Taux de précipitations moyennes pour la période 1981-1999. *a.* été boréal (JJAS) *b.* hiver boréal (NDJF). D'après IRI/LDEO Climate Data Library.

2.3 Le secteur centre Pacifique: le cas de l'archipel des Marquises

2.3.1 Histoire

Les îles Marquises sont habitées par des Polynésiens provenant probablement des Samoa dès 150 av. J.-C. Le premier Européen qui les découvrit fut l'Espagnol Alvaro de Mendaña en 1595. Il baptisa l'archipel « les îles Marquises ». En 1791, l'Américain Joseph Ingraham reconnut les îles du groupe nord et les nomma « les îles Washington ». Au cours de la même année, le Français Etienne Marchand prit possession de l'archipel au nom de la France et le nomma « les îles de la Révolution ». Ce n'est alors qu'en 1842 que l'archipel fut intégré aux Etablissements français de l'Océanie. L'île de Nuku Hiva servira brièvement de bague jusqu'en 1854 (Figure 23). L'archipel sera incorporé au territoire d'outre-mer de la Polynésie française en 1958 à la suite d'un référendum.



Figure 23 : L'île de Nuku Hiva (archipel des Marquises). Les photographies montrent d'anciennes statues du culte Polynésien, la cascade de Vaipo, la baie de Taihoae et la baie des Vierges.

2.3.2 Géologie

L'alignement des îles composant l'archipel des Marquises (Polynésie Française) se fait entre 138°20' et 140°40' de longitude Ouest et entre 7°50' et 10°35' de latitude Sud et représente une distance de 400 km (Brousse et al., 1990). Les Marquises sont situées au nord de l'archipel de Tuamotu et des Îles de la Société et à environ un millier de kilomètres de l'équateur (Rougerie et Cabioch, 1997). L'archipel est composé de huit îles principales : Eiao, Nuku Hiva, Ua Huka, Ua Pou, Hiva Oa, Tahuata, Motane et Fatu Hiva, auxquelles s'ajoutent

quelques îlots secondaires. A l'exception de Motu One, les îles des Marquises sont d'origine volcanique et ont été formées par le point chaud des Marquises. Grâce à la datation des basaltes des îles des Marquises, l'âge de formation de chacune d'entre elles a pu être estimé entre 500 000 ans et 5,3 Ma. Seules Fatu Hiva et quelques vallées comme Anaho à Nuku Hiva sont protégées par un récif corallien. Les reliefs sont escarpés et certains sommets peuvent atteindre 1100 m d'altitude. Du fait de l'érosion des falaises par les courants sud Pacifique, les côtes ont l'aspect de murailles entaillées de profondes crevasses et de quelques plages (Figure 23). L'île d'où proviennent les coraux *Porites* échantillonnés et étudiés au cours de cette thèse est Nuku Hiva (Figure 23). Cette île est localisée dans la zone centrale de l'alignement et est l'un des édifices aérien le plus grand de l'archipel. Nuku Hiva est le résultat d'une construction complexe formée de deux volcans emboîtés présentant chacun une caldeira (Brousse, 1973 ; Brousse et Guille, 1978). Les parties méridionales ont aujourd'hui disparu à la suite d'effondrements. Le volcan externe et ancien présente une caldeira d'un diamètre de 12 à 15 km et a été daté entre 4,8 et 3,8 Ma. Le volcan interne plus récent présente une caldeira de 6 km de diamètre et l'âge de sa formation a été estimé à 3,9-3,6 Ma.

2.3.3 Météorologie et océanographie

Le Pacifique tropical centre est traversé par trois courants de surface. Le NEC et le SEC provenant du Pacifique tropical est et le NECC provenant du Pacifique ouest tropical (cf. sous-chapitre 2.2.3 ; Figure 19). Au niveau nord équatorial, le Pacifique centre est sous l'influence des déplacements saisonniers de l'ITCZ (cf. sous-chapitre 2.2.3 ; Figure 22). L'archipel des Marquises est localisé sur le passage du SEC et bien que situé à près d'un millier de kilomètres de l'upwelling équatorial, les îles du nord de l'archipel, telle que Nuku Hiva, ressentent les variations de cette cold tongue équatoriale.

Dans la région de l'archipel des Marquises, l'amplitude saisonnière de SST est de 1,5°C avec une moyenne de 27,9°C, un maximum en avril (28,7°C) et un minimum en septembre (27,2°C) selon la base de données à résolution spatiale de 1°*1° OISST (Reynolds et al., 2002) centrée sur 8,5°N, 140,5°W pour la période 1981-2008 (cf. sous-chapitre 2.2.3 ; Figure 21). L'amplitude saisonnière de SSS est de 0,1 psu avec une moyenne de 35,7 psu, un maximum en avril (35,7psu) et un minimum en septembre (35,6 psu) selon la base de données à résolution spatiale de 1°*1° IRD SSS (Delcroix et al., 2011) centrée sur 8°S, 140°W pour la même période. En comparaison, l'amplitude saisonnière des SSS est de 0,80 psu et la moyenne est de 35,4 psu selon la base de données à résolution spatiale de 0,5°*0,5° SODA SSS version 2.1.6 (Carton et Giese, 2008) centrée sur 10,25°N, 109,25°W pour la même période. Le mois de février (juillet) présente un maximum (minimum) de 35,4 psu (35,2 psu) (cf. sous-chapitre 2.2.3 ; Figure 21). Le taux de précipitations moyen est de 1,38 mm/jour avec un maximum de 4,60 mm/jour atteint en mars et un minimum de précipitations de 0,70 mm/jours en septembre selon la base de données à résolution spatiale de 2,5°*2,5° CMAP (Xie et Arkin, 1996) centrée sur 8,75°S, 138,75°W pour la période 1981-1999.

Problématiques

- Reconstituer les variations de SST au cours des derniers siècles à Clipperton et aux Marquises.
- Discuter l'impact des différents forçages potentiels sur les SST à différentes échelles de temps sur ces deux zones.
- Discuter l'influence des différents forçages potentiels sur le signal isotopique de l'eau de mer de surface à Clipperton et aux Marquises (balance évaporation-précipitation (ITCZ), advection horizontale, upwelling...) au cours des derniers siècles, à différentes échelles de temps. Si possible, retracer la position moyenne de l'ITCZ au cours du dernier siècle et de la fin du 19^{ème} siècle dans le Pacifique Est à Clipperton.

2.4 Variabilité interannuelle

2.4.1. ENSO : observations et caractérisation

A l'échelle interannuelle le phénomène majeur El Niño Southern Oscillation (ENSO) régit la climatologie Pacifique. Un événement chaud d'ENSO (El Niño) est marqué par un relâchement des alizés associé à une extension vers l'Est Pacifique de la WPWP (Rasmusson et Carpenter, 1982). L'anomalie maximum de SST est alors située dans le secteur tropical Est Pacifique. L'upwelling équatorial ainsi que côtier (côte nord-ouest de l'Amérique du Sud) s'affaiblissent (voire disparaissent dans le cas d'un El Niño extrême), provoquant un approfondissement de la thermocline habituellement peu profonde. Au niveau atmosphérique la cellule convective de Walker est déplacée vers l'Est Pacifique, bouleversant le cycle hydrologique de part et d'autre du bassin. Un événement El Niño peut être suivi d'un épisode froid d'ENSO appelé La Niña qui correspond à une intensification des conditions normales (intensification et extension des alizés jusqu'au centre Pacifique et extension de l'upwelling équatorial vers l'Ouest Pacifique).

Le phénomène ENSO étant un phénomène couplé océan-atmosphère, les événements océaniques précédemment décrits sont liés à une oscillation atmosphérique, la Southern Oscillation (SOI). En effet, la SOI et El Niño sont anti-corrélés (Figure 24).

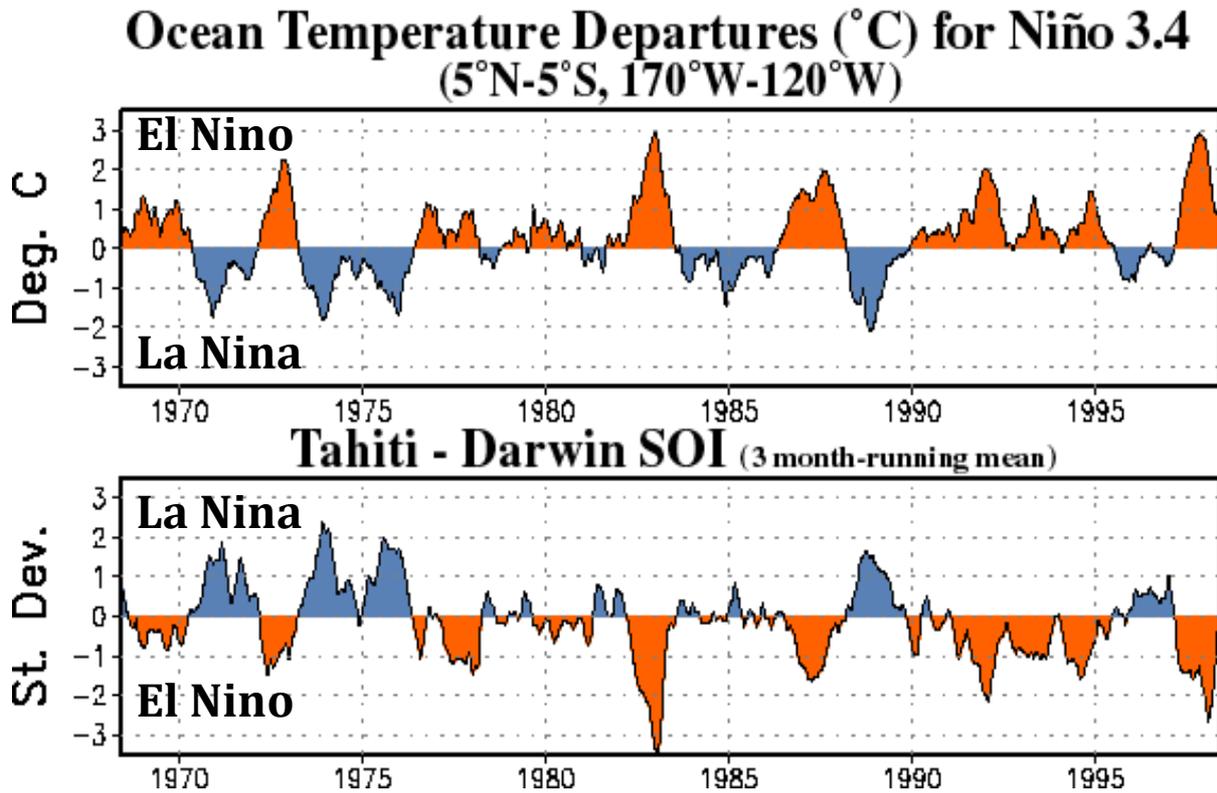


Figure 24 : Indice de la région NINO3.4 (5S-5N; 170W-120W) et Southern Oscillation Index (SOI). D'après NOAA-NWS-CPC.

Afin d'étudier ENSO, des observations du fonctionnement de l'océan et de l'atmosphère sont nécessaires (Figure 25). A partir de ces observations, des indices océaniques et atmosphériques sont établis. Concernant le domaine océanique, plusieurs indices d'anomalies de SST (par rapport aux normales saisonnières) existent. Ils sont basés sur les données satellites, les réseaux de bouées ainsi que sur les mesures effectuées par les navires sur leurs trajets (Figure 25). Le réseau de bouées fait parti du projet Tropical Atmosphere Ocean (TAO) Array et mesure les conditions de surface de l'atmosphère et les températures de surface et de subsurface de l'océan tropical (Figure 25).

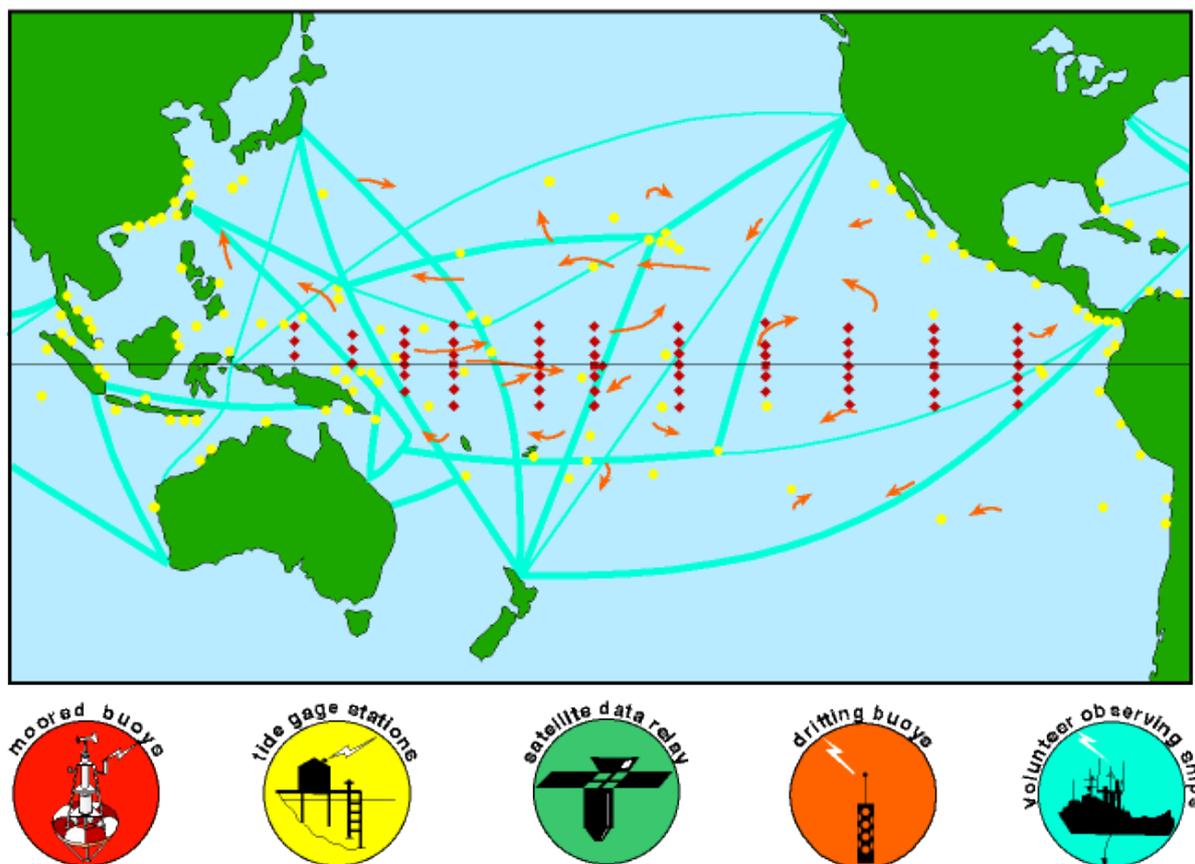


Figure 25 : Systèmes d'observation d'ENSO. Réseaux de bouées du projet TAO (rouge), de stations de mesure des marées (jaune), trajectoires de bouées dérivantes (flèches oranges) et des navires volontaires (traits verts). Les données sont relayées par satellites sur les continents. D'après PMEL-NOAA.

Les indices représentant les anomalies de SST sont obtenus en prenant des valeurs moyennées à travers différentes régions du Pacifique (Figure 26). Afin d'obtenir un bon aperçu d'ENSO et d'identifier au mieux ses deux phases, quatre régions ont été définies dans le Pacifique tropical par G. Rasmusson puis par le Climate Diagnostics Bulletin's (1983-1996):

-NINO1+2 (0-10S, 80-90W). La région qui se réchauffe le plus rapidement lors du développement d'un El Niño.

-NINO3 (5S-5N; 150W-90W). La région du Pacifique tropical qui a la plus grande variabilité en terme de SST à l'échelle de temps ENSO.

-NINO3.4 (5S-5N; 170W-120W). La région la plus proche de la région où les variations de SST locales sont importantes pour les changements de précipitations (NINO4). Afin de suivre le déplacement des pluies de l'Ouest au centre Pacifique et donc des maxima de SST qui conduisent la majorité de la circulation atmosphérique globale, cet indice sera préféré.

-NINO4 (5S-5N; 160E-150W). La région où les changements de SST peuvent atteindre le seuil de 27.5°C. Ce seuil semble important dans la production des précipitations.

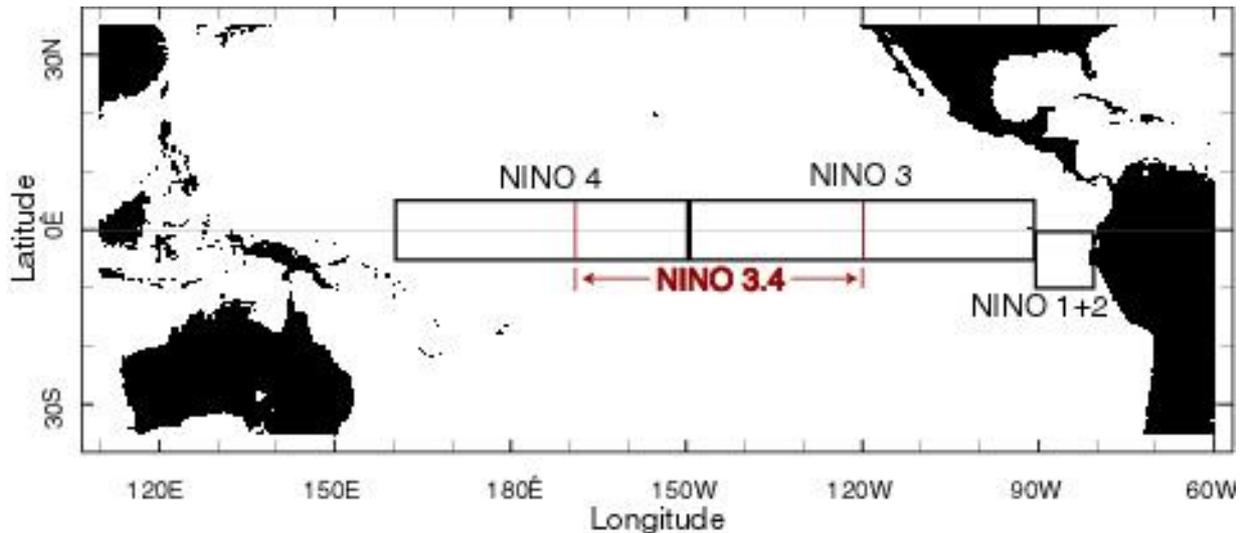


Figure 26 : Les quatre régions NINO définies par Gene Rasmusson puis par le Climate Diagnostics Bulletin's (1983-1996). D'après IRI LDEO.

Concernant le domaine atmosphérique, la SOI, mesurant la pression de l'air en surface entre Darwin et Tahiti, est utilisée pour estimer le gradient de pression à l'échelle du Pacifique tropical (cf. Avant-propos ; Figure 2 et 3). Un inconvénient de cet indice peut être une éventuelle perturbation météorologique locale au niveau d'un des deux points, créant du « bruit » dans le suivi mensuel. Afin de passer outre ce problème et de rendre l'indice plus représentatif à large échelle, le SOI est moyenné à 5 mois.

Afin de distinguer un événement El Niño ou La Niña de la situation normale ou neutre de la circulation Pacifique, la magnitude (valeur) de l'indice climatique voulu peut être utilisée. Un deuxième paramètre permettant de mettre en évidence un événement est sa durée. Différentes magnitudes et durées peuvent être utilisées, il n'y a pas réellement de consensus. Cependant, une méthode largement utilisée est de regarder les valeurs excédant $\pm 0.4^{\circ}\text{C}$ durant au moins 6 mois dans l'indice NINO3.4 pour repérer les deux types d'événements (Trenberth, 1997). Suite à l'étude de l'indice NINO3.4, il est clair qu'aucun événement (El Niño ou La Niña) n'est ni identique en terme d'intensité et de durée ni en terme d'évolution dans leur développement. Il existe une grande variabilité dans le cycle de vie des El Niños et des La Niñas. La figure 27 montre comment la valeur de l'indice NINO3.4 a varié au cours du temps pour les six plus forts El Niños et La Niñas survenus depuis 1950. Il en ressort que globalement tous les événements se développent entre avril et juin, que la valeur la plus forte (positive pour El Niño ou négative pour La Niña) de l'indice est atteinte entre décembre et février et que la durée de chaque événement varie.

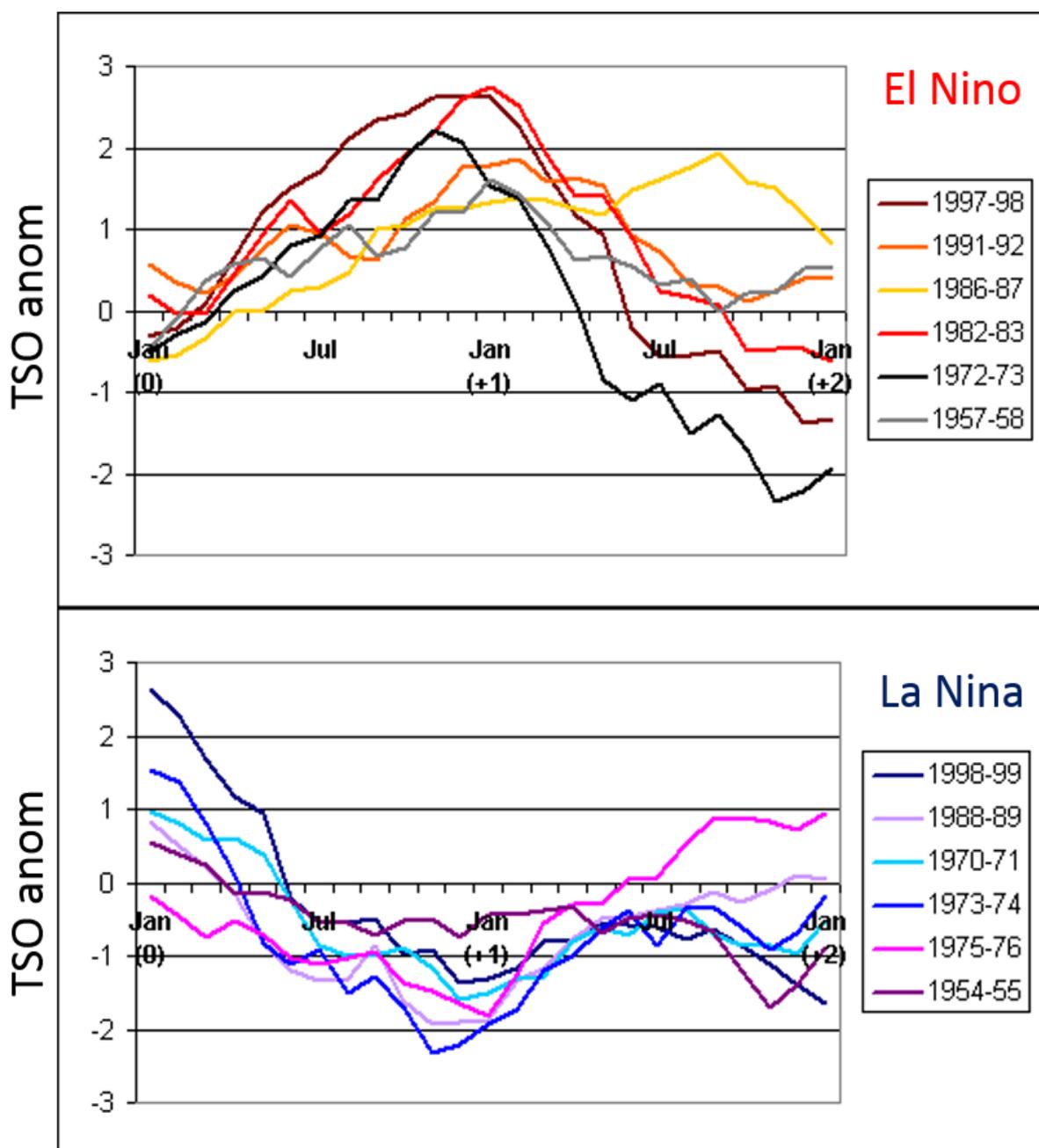


Figure 27 : Moyennes mensuelles de l'indice NINO3.4 pour les six événements El Niños (en haut) et La Niñas (en bas) les plus forts survenus depuis 1950. D'après IRI LDEO.

Le comportement irrégulier d'ENSO ici observé signifie que ce phénomène a un caractère non-stationnaire. Un événement relativement récent peut démontrer le changement de comportement d'ENSO. En effet, depuis le milieu des années 1970 on assiste à une prédominance des conditions El Niño dans le Pacifique (Gergis et Fowler, 2005). Par exemple, il a été observé que les deux plus intenses El Niños (1982-83 et 1997-98) et La Niñas (1988-89 et 1973-74) et le plus long El Niño (1990-1995) se sont produits durant les quatre dernières décennies. La cause de ce changement de comportement d'ENSO reste débattue ; il pourrait s'agir de l'effet du réchauffement climatique induit par l'Homme (Timmermann, 2001 ; Collins, 2005) ou simplement de l'expression de la variabilité naturelle décennale ou multi-décennale de l'état moyen du climat dans le Pacifique tropical (Zhang et

al., 1998 ; Trenberth et Stepaniak, 2001 ; Mantua et Hare, 2002 ; Power et al., 2006 ; Wittenberg et al., 2009).

2.4.2 ENSO : théories mécanistiques

En 1966 puis 1969, Bjerknes proposa un mécanisme expliquant l'anomalie de SST observée dans le Pacifique tropical Est. Selon lui, une rétroaction positive du système océan-atmosphère impliquant la cellule de Walker semble être la clé (Bjerknes, 1969). En effet, l'affaiblissement des alizés entraînant une diminution de l'upwelling équatorial, les températures de surface océaniques augmentent. Cette augmentation des SST fournit alors de la chaleur à l'atmosphère sus-jacente et cela atténue le gradient de SST est-ouest (composante de la cellule de Walker) contribuant ainsi au ralentissement des alizés. Cette boucle rétroactive conduit le Pacifique Est à un état de plus en plus chaud (et de façon permanente). A l'inverse, une rétroaction négative du système couplé peut conduire à un état permanent froid, cependant cela n'explique pas la nature oscillatoire du phénomène ENSO (passage d'un El Niño à un La Niña et vice versa) qui est encore mal compris. Depuis l'événement extrême de 1982-83, un nouveau souffle dans l'étude d'ENSO a permis de proposer plusieurs mécanismes de rétroaction négative pour compléter la théorie de Bjerknes.

Cinq modèles mécanistiques pouvant expliquer le phénomène ENSO en terme de mode oscillatoire naturel indépendant et un modèle expliquant ENSO en terme de mode stable déclenché par un forçage aléatoire entraîné par des perturbations externes au système couplé océan-atmosphère sont synthétisés ici. Les modèles mécanistiques expliquant ENSO en terme de mode oscillatoire naturel font intervenir la théorie des ondes équatoriales. Avant un événement El Niño, les vents d'est se renforcent (entraînant avec eux les eaux de surface d'est) et une élévation du niveau marin se produit dans la WPWP. Le ralentissement abrupt des alizés est alors un élément déclencheur. Les eaux accumulées à l'ouest déferlent vers l'est sous forme d'ondes de Kelvin de downwelling initiant ainsi un événement El Niño.

a. L'oscillateur retardé

Des ondes longues dites de Kelvin et de Rossby se propagent dans le Pacifique équatorial entraînées par des anomalies de vents (Figure 28). Les ondes de Kelvin se propagent vers l'est et sont des ondes de downwelling contribuant à approfondir la thermocline dans l'Est Pacifique. Les ondes de Rossby se propagent vers l'ouest et sont des ondes d'upwelling contribuant à élever la thermocline dans l'Ouest Pacifique. Lorsque les ondes de Rossby atteignent les côtes ouest Pacifique, elles sont réfléchies sous forme d'ondes de Kelvin d'upwelling se dirigeant vers l'Est Pacifique et agissant alors en une rétroaction négative permettant le changement de phase d'ENSO.

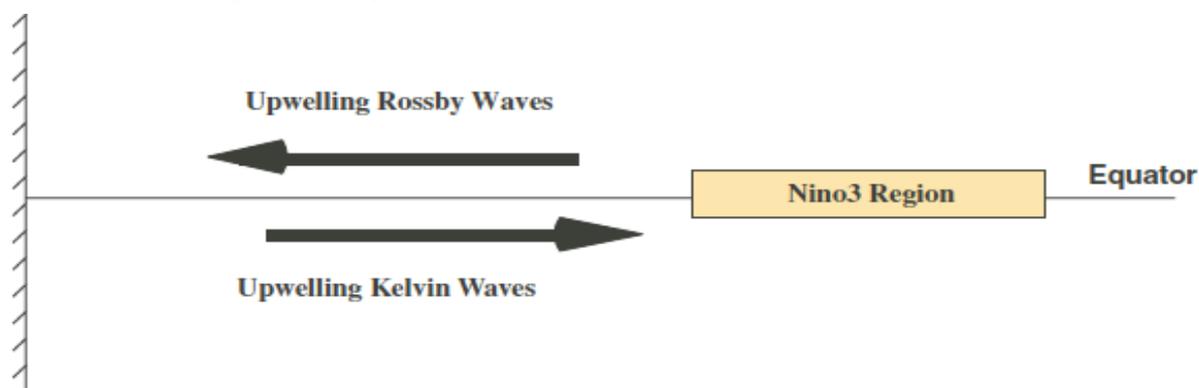


Figure 28 : Schéma de l'oscillateur retardé selon Battisti et Hirst, 1989.

b. L'oscillateur chargé-déchargé

Pendant la phase chaude d'ENSO, la divergence des masses d'eaux associée avec l'anomalie des vents d'ouest au niveau du Pacifique centre équatorial et l'anomalie positive de SST dans l'Est Pacifique entraînent la décharge du contenu thermique équatoriale vers les zones subtropicales (Figure 29). Cette décharge mène à une phase de transition pendant laquelle la profondeur de la thermocline tout le long de l'équateur est anormalement faible due au transport hors de l'équateur des masses d'eaux chaudes. La faible profondeur de la thermocline permet le pompage des eaux froides profondes via l'upwelling et cela mène à la phase froide d'ENSO.

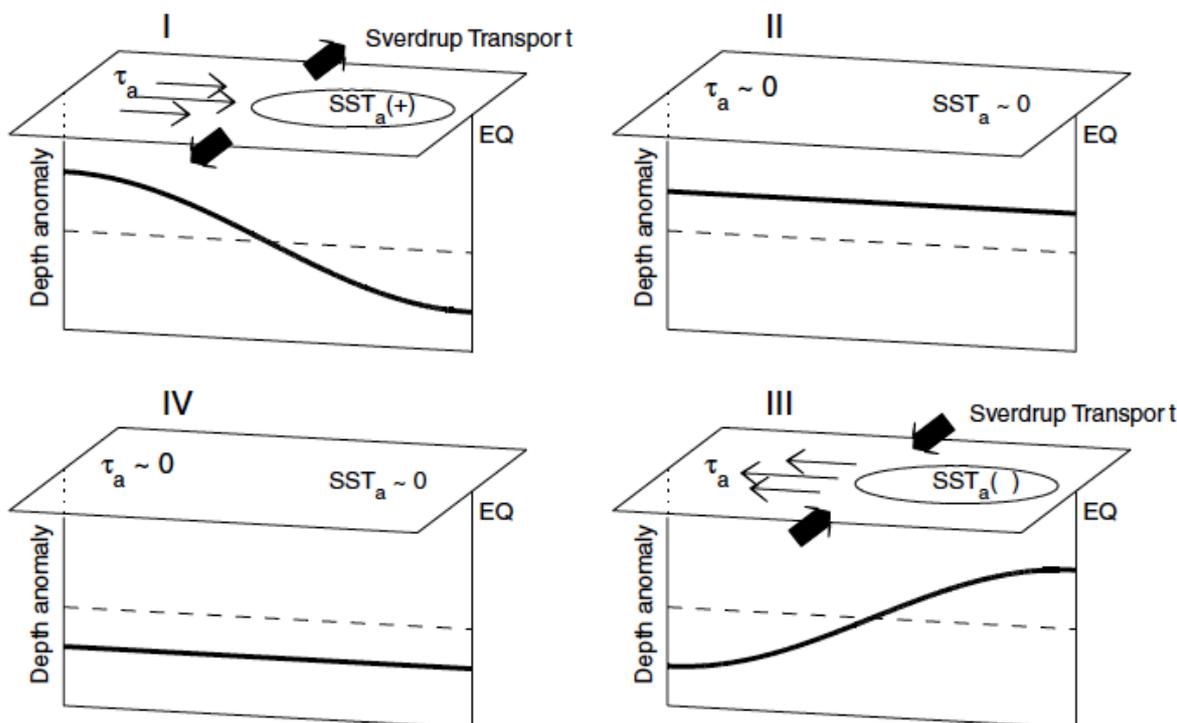


Figure 29 : Schéma de l'oscillateur chargé-déchargé selon Jin, 1997.

c. L'oscillateur de l'Ouest Pacifique

Un centre de convection situé au niveau de l'équateur dans le centre Pacifique génère deux cyclones de part et d'autre de l'équateur produisant une anomalie de vents d'ouest dans la région NINO4 (Figure 30). Ces vents mélangent alors les eaux de surface, approfondissent la thermocline et augmentent les SST dans la région NINO3. Cela représente donc une rétroaction positive agissant pour maintenir l'anomalie de température. Les cyclones élèvent la profondeur de la thermocline via le pompage d'Ekman de part et d'autre de l'équateur dans la zone NINO4. Cette anomalie négative de profondeur de la thermocline s'étend à travers l'Ouest Pacifique menant à une diminution des SST et à une augmentation de la pression atmosphérique dans la région NINO6 (juste au-dessus de l'équateur) (Figure 30). Pendant la phase mature d'El Niño, les hautes pressions atmosphériques de cette région initient une anomalie de vents d'est dans la région NINO5 (au niveau de l'équateur) (Figure 30). Ces vents entraînent alors un upwelling et donc un refroidissement qui est alors une réponse de l'océan fournissant une rétroaction négative pour le système couplé océan-atmosphère terminant ainsi un événement El Niño.

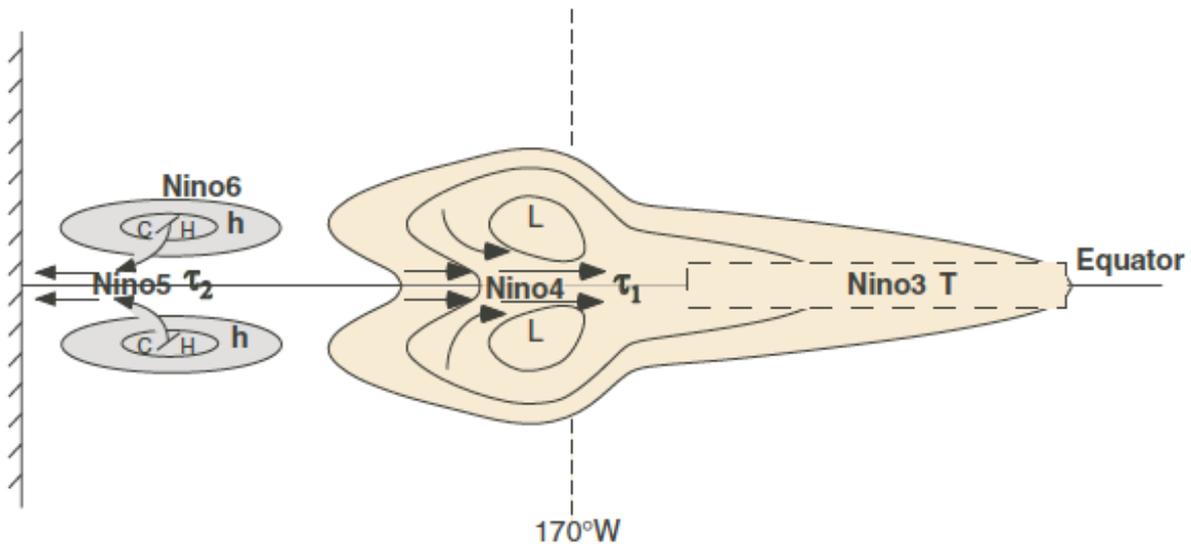


Figure 30 : Schéma de l'oscillateur de l'Ouest Pacifique selon Weisberg et Wang, 1997.

d. L'oscillateur advectif-réflexif

Dans ce modèle, la rétroaction positive de l'oscillateur est représentée par les courants zonaux d'ouest qui sont alors à l'origine de l'advection des eaux de la WPWP vers l'est durant un El Niño (Figure 31). Deux rétroactions négatives agissent pour repousser ces eaux vers l'ouest : les anomalies de courants zonaux associées aux ondes de réflexion à l'ouest et à l'est du bassin Pacifique et le courant moyen zonal convergeant sur le bord est de la WPWP. Les anomalies de vents d'ouest au centre Pacifique produisent des ondes de Rossby d'upwelling (ondes de Kelvin de downwelling) qui se propagent à l'ouest (à l'est). Les ondes de Rossby d'upwelling (ondes de Kelvin de downwelling) se réfléchissent sous forme d'ondes de Kelvin d'upwelling (ondes de Rossby de downwelling) en atteignant les côtes ouest (est) du bassin. Puisque les ondes de Kelvin d'upwelling et les ondes de Rossby de downwelling se propagent sous forme de courants zonaux d'est, elles repoussent les eaux chaudes vers l'ouest et mettent fin à l'événement El Niño en cours.

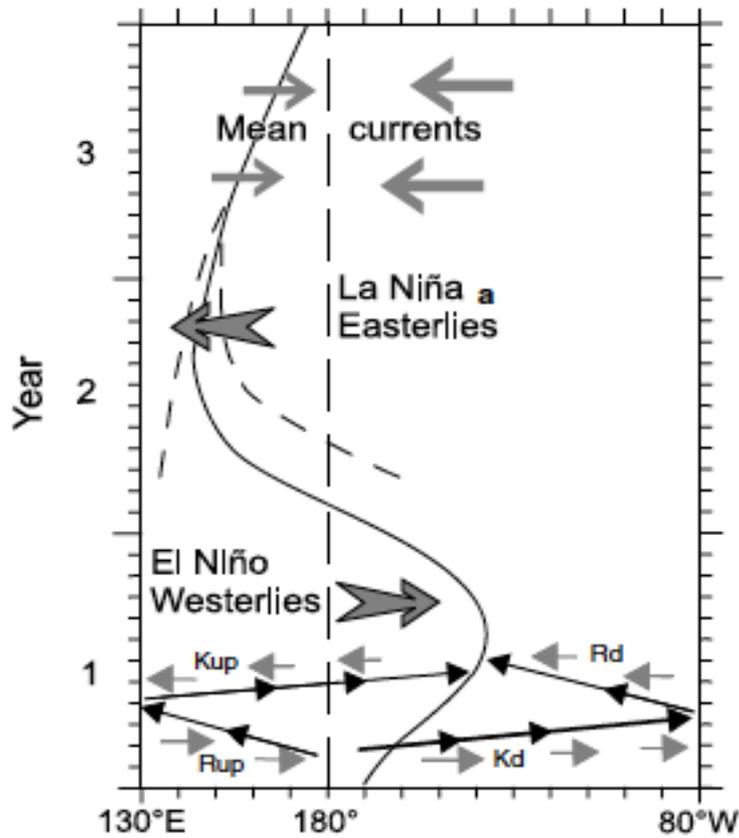


Figure 31: Schéma de l'oscillateur advectif-réfléctif selon Picaut et al., 1997.

e. L'oscillateur unifié

Puisque à priori différents modèles d'oscillateur sont capables de reproduire le phénomène oscillatoire ENSO, Wang (2001) a formulé un modèle oscillatoire d'ENSO unifié à partir de la dynamique et de la thermodynamique du système couplé océan-atmosphère (Figure 32). Les modèles présentés au-dessus correspondraient en fait à des cas particulier du modèle unifié. ENSO serait un phénomène multi-mécanistique et l'importance relative des différents mécanismes pourrait être fonction du temps.

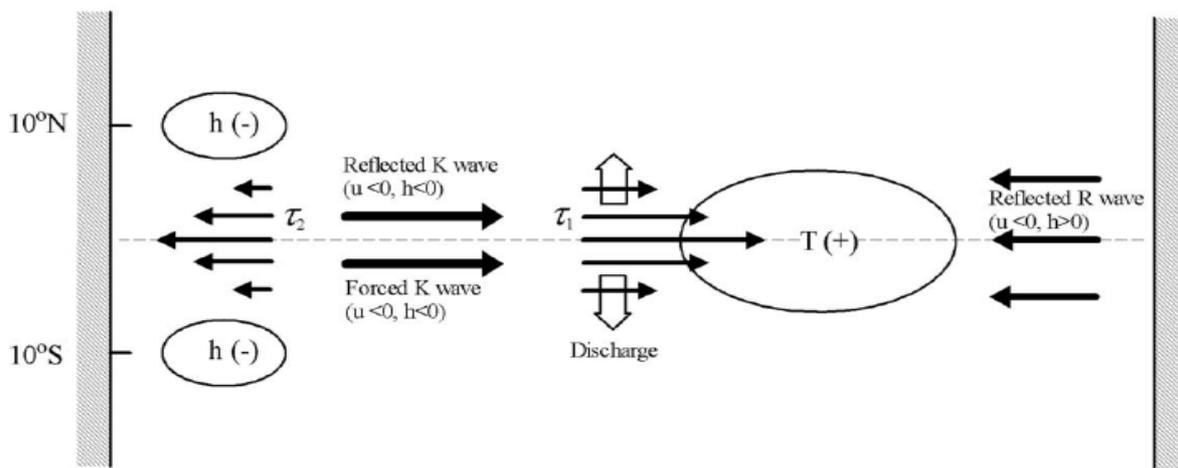


Figure 32 : Schéma de l'oscillateur unifié selon Wang et al., 2001.

f. Un mode stable provoqué par un forçage stochastique

Les modèles mécanistiques exposant ENSO comme un oscillateur linéaire composé de processus dynamiques basiques ne suffisent pas à expliquer les différences parmi les événements ainsi que l'asymétrie entre un El Niño et un La Niña (Capotondi et al., 2013). Plusieurs auteurs avancent qu'ENSO serait une série d'évènements chauds discrets ponctués de périodes neutres ou de phases froides (La Niña). En effet, ENSO est ici caractérisé comme un mode stable déclenché par un forçage atmosphérique stochastique (Lau, 1985 ; Dijkstra et Burgers, 2002 ; Kessler et al., 2003). Cette hypothèse propose que des perturbations externes au système couplé soient à l'origine de forçages aléatoires conduisant ENSO. Cette hypothèse offre ainsi une explication naturelle en terme de « bruit » au comportement irrégulier d'ENSO. Cela pourrait aussi expliquer pourquoi chaque événement est distinct d'un autre et pourquoi il est si difficile de les prédire (Philander and Fedorov, 2003). Le forçage externe pourrait être d'origine atmosphérique (forts coups de vent d'ouest) (Lengaigne et al., 2004) ou encore une éruption volcanique explosive (Adams et al., 2003).

2.4.3 ENSO : de l'évènement « canonique » à l'évènement « Modoki »

En terme de variabilité climatique, l'année 2004 s'est révélée être inhabituelle. Durant l'été (JJAS), le sud de l'Inde, une partie du Japon et de la Corée, une large partie de l'Australie, le sud du Mexique et l'Equateur ont subi d'importantes vagues de chaleurs tandis que les Philippines, la Nouvelle-Zélande et le nord du Brésil ont enregistré des taux de précipitations supérieurs à la normale saisonnière (Figure 33). Les anomalies de SST du Pacifique équatorial ont montré un schéma spatial en forme de tripôle zonal ; tandis que le Pacifique tropical central présentait des SST plus chaudes que la normale, les SST du Pacifique Est et Ouest tropical étaient plus froides et cela a perduré pendant l'hiver boréal (NDJF) (Figure 33).

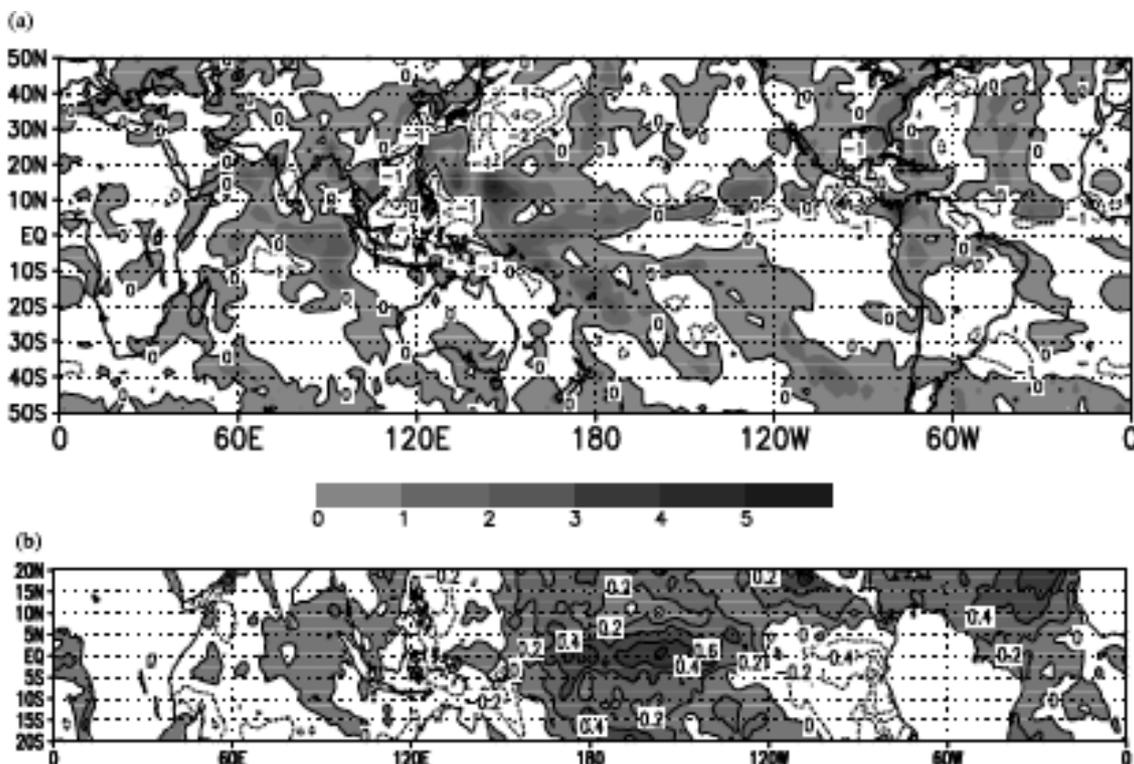


Figure 33 : Anomalie de précipitations en cm/mois (a) et de SST en °C (b) pour la période JJAS 2004. D'après Ashok et al., 2007.

Cette répartition spatiale des anomalies de SST est différente de celle habituellement observée pendant un El Niño (voir partie 2.1). Alors que certains auteurs avaient déjà noté l'existence d'événements ressemblant à celui de 2004 (Weare et al., 1976 ; Donguy and Dessier, 1983 ; Meyers et al., 1999) et en avaient déduit que ce schéma spatial particulier des anomalies de SST correspondait à une évolution d'El Niño (Trenberth and Stepaniak, 2001 ; Trenberth et al., 2002), un débat concernant la classification de l'année 2004 en tant qu'année El Niño a alors débuté. Ashok et al (2007) ont démontré d'un point de vue statistique la potentielle distinction de l'événement de 2004 par rapport à un El Niño typique (dit « canonique »); cet événement est maintenant connu sous le nom de El Niño Modoki (ou pseud-El Niño ou El Niño central Pacifique selon différents auteurs). « Modoki » est un terme japonais signifiant « similaire mais avec une différence ». Tandis que le premier mode issu de la décomposition de la variance spatiale des anomalies mensuelles de SST du Pacifique (expliquant 45% de la variance des SST du Pacifique tropical pour la période 1979-2004) capture le schéma classique d'un événement El Niño, le second mode de variabilité (12% de la variance) capture le schéma en forme de tripôle zonal de la région tropical (Figure 34).

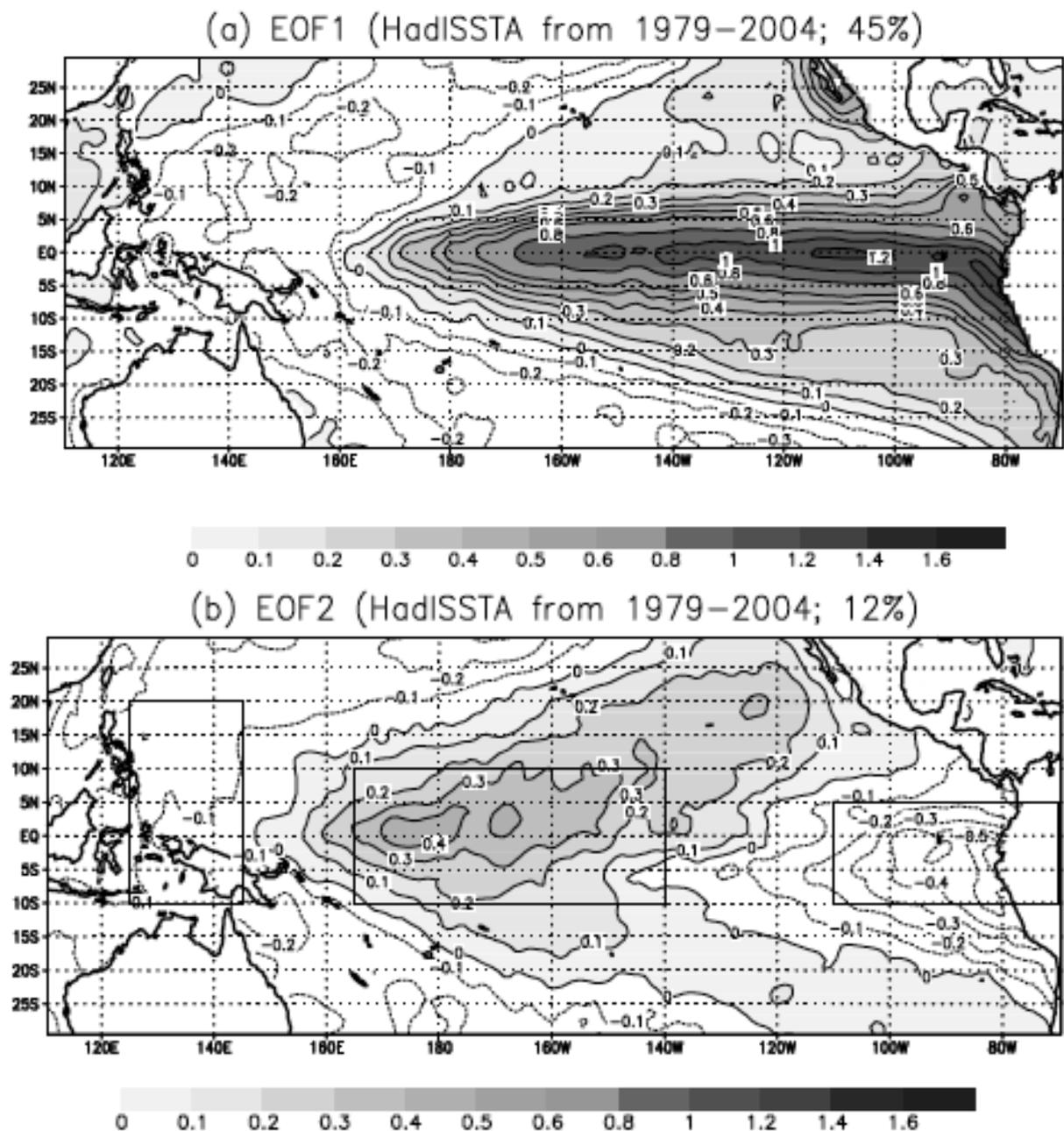


Figure 34 : Les deux premiers modes issus de la décomposition de la variance spatiale des anomalies de SST Pacifique multipliés par l'écart type de leur composante principale respective (PC1 et EOF1 ; PC2 et EOF2) (°C) pour la période 1979-2004. Noter les trois zones encadrées représentant le tripôle zonal utilisé pour le calcul du ENSO Modoki Index (EMI) dans la représentation de l'EOF2.

Les corrélations entre le second mode et les boîtes NINO3 et NINO3.4 (représentant les anomalies positives de SST en région est tropical caractéristiques d'El Niño) sont faibles pour la période 1979-2004 (-0,09 et 0,19 respectivement) démontrant qu'il n'existe à priori pas de lien entre El Niño canonique et El Niño Modoki et que ce dernier est bien un phénomène unique du Pacifique tropical. Sur la base du schéma spatial (tripôle zonal) capturé par le second mode de variabilité des anomalies de SST du Pacifique tropical, un indice du phénomène El Niño Modoki a été établi (El Niño Modoki Index ; EMI) (Figure 34b) :

$$EMI = [SSTA]A - 0,5 * [SSTA]B - 0,5 * [SSTA]C$$

Entre braquets figurent les moyennes d'anomalies de SST (SSTA) pour les trois pôles du Pacifique représentatifs de l'événement El Niño Modoki : A (165°E-140°W, 10°S-10°N), B (110°W-70°W, 15°S-5°N) et C (125°E-145°E, 10°S-20°N).

Lorsque l'amplitude de cet indice franchi le seuil de $0,7\sigma$ (σ représente l'écart type de $0,5^{\circ}\text{C}$ ou $0,54^{\circ}\text{C}$ pour l'été et pour l'hiver boréal respectivement), un événement El Niño Modoki est identifié. Les corrélations significatives entre l'EMI et plusieurs variables océaniques atmosphériques telles que la hauteur de la surface océanique (Figure 35a), la pression atmosphérique à la surface océanique (Figure 35b), la force d'entraînement des vents de surface et la température de subsurface océanique (Figure 35c), ont permis de visualiser la nature couplée du phénomène El Niño Modoki. De plus, la forte corrélation (0,7) entre l'EMI et un indice atmosphérique (calculé en remplaçant les SSTA par les anomalies de pression atmosphérique en surface dans l'EMI) a démontré une forte réponse atmosphérique associée à l'El Niño Modoki. Ce couplage océan-atmosphère étant analogue à l'association entre El Niño et la Southern Oscillation, on peut alors parler du phénomène ENSO Modoki.

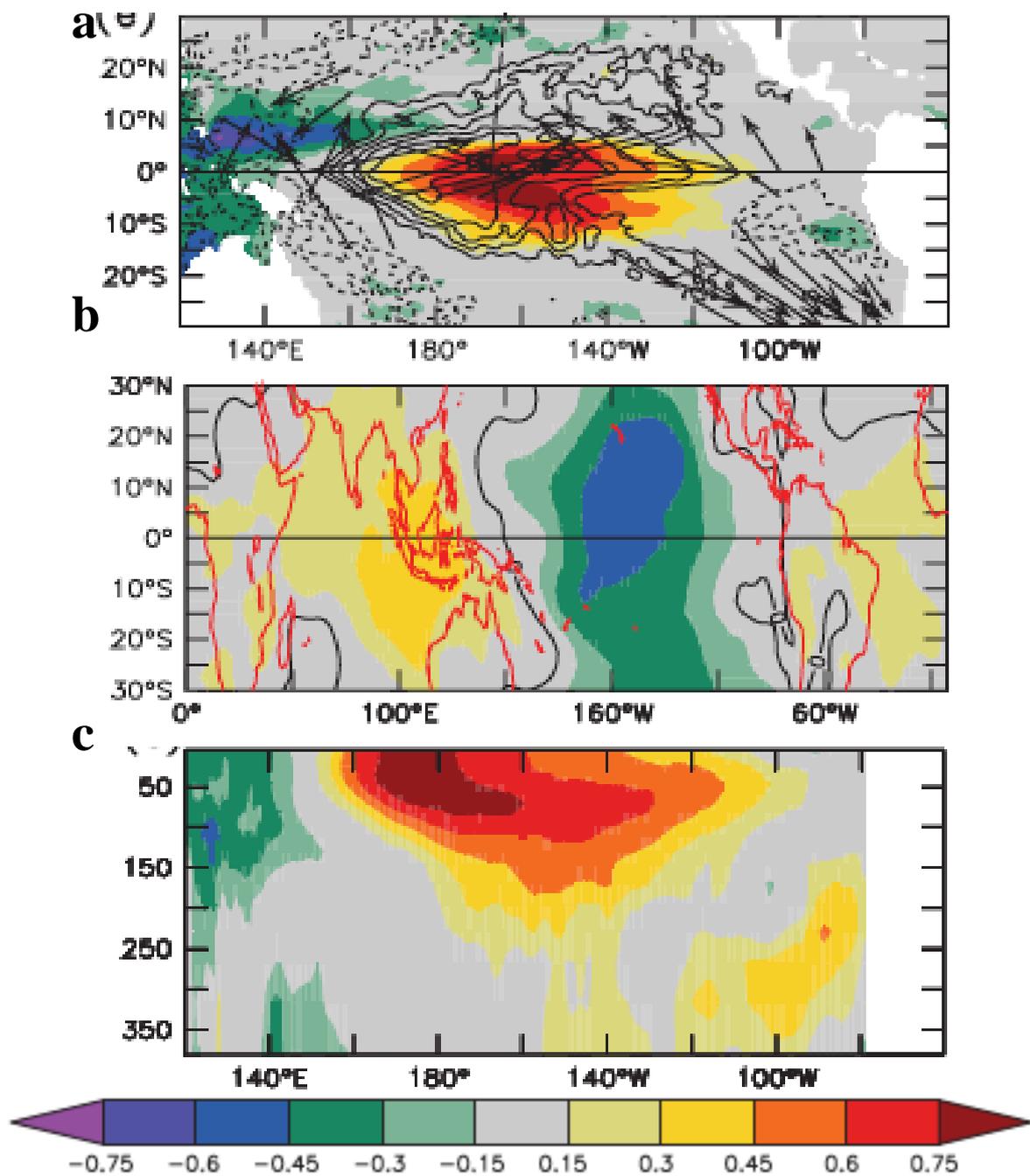


Figure 35 : (a) Corrélations entre EMI et les anomalies de hauteur de surface océanique et les SST à 10 m (contours). Les coefficients de corrélations (négatifs) positifs correspondent à une haute (basse) anomalie de la hauteur de la surface océanique et sont significatifs à 90% selon un test de Student. (b) Corrélations entre EMI et les anomalies de pression atmosphérique à la surface océanique. (c) Corrélations entre EMI et les anomalies de température de subsurface océanique à différentes profondeurs (m) moyennées entre 2°N et 2°S. Modifiée d'après Ashok et al., 2007.

Une décomposition de la variance spatiale des anomalies de SST pour une période plus longue (1958-2004) indique que le schéma spatial caractéristique d'ENSO Modoki apparaît seulement dans le troisième mode de variabilité expliquant 9% de la variance totale. En effet les événements ENSO Modoki identifiés avant 1979 sont faibles et courts justifiant la timide empreinte Modoki pour cette période (Meyers et al., 1999 ; Ashok et al., 2007). Il y a donc eu une augmentation en terme de fréquence et d'amplitude des événements El Niño Modoki après 1979 (Ashok et al., 2007 ; McPhaden et al., 2011) (Figure 36) et cette tendance est aussi reproduite dans plusieurs modèles tels que certains modèles de circulations générale CMIP3 et CMIP5 qui montrent une augmentation graduelle de l'intensité des El Niño particulièrement au centre Pacifique (Yeh et al., 2009 ; Kim et Yu, 2012).

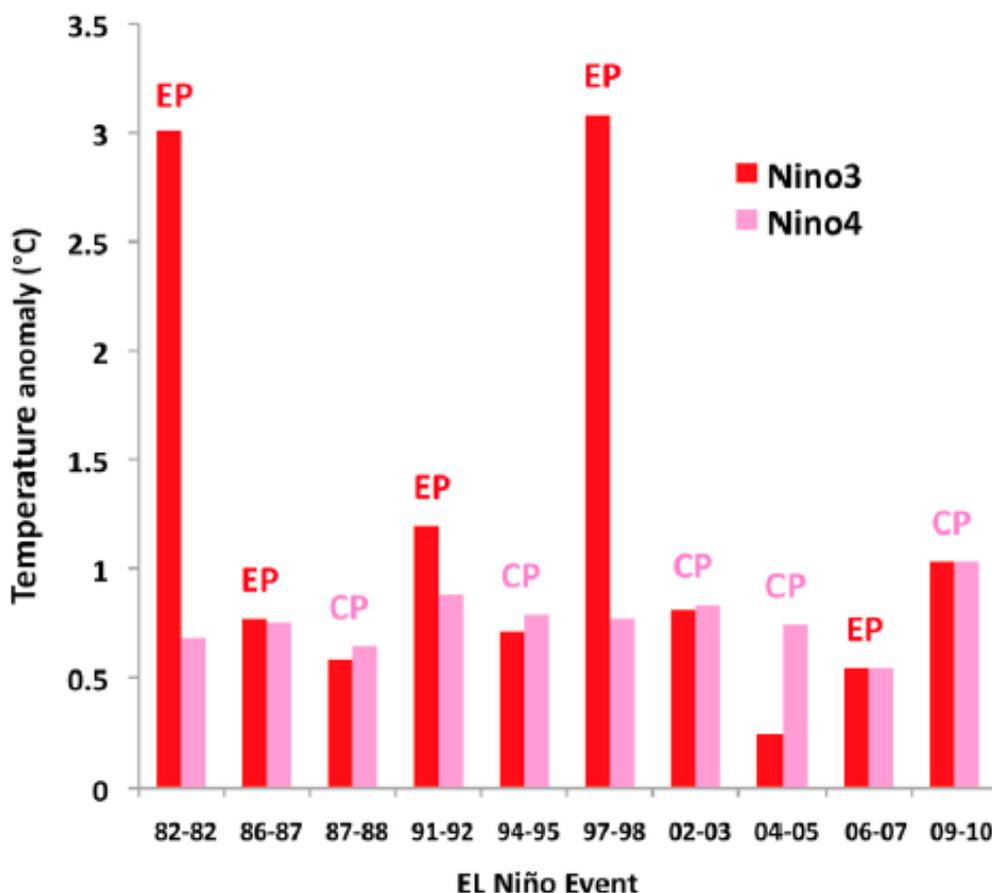


Figure 36 : Anomalies de SST (°C) durant l'hiver boréal montrées par les indices NINO3 (rouge) et NINO4 (rose) lors des événements El Niño entre 1980 et 2010. EP correspond aux événements Est Pacifique (canoniques) et CP correspond aux événements centre Pacifique (Modoki). Noter l'augmentation des CP par rapport aux EP à partir de 2000. D'après McPhaden et al., 2011.

Cette évolution pourrait être expliquée par un changement de l'état moyen du Pacifique du fait de l'impact anthropique ayant engendré un affaiblissement des vents d'est dans le Pacifique central (Vecchi et al., 2006 ; Vecchi et Soden, 2007 ; Collins et al., 2010). Cela entraînerait alors une diminution du gradient zonal de SST et donc une diminution de la pente et de la profondeur moyenne de la thermocline (Figure 37). La structure du bassin Pacifique devient alors similaire à celle caractéristique d'un événement El Niño, excepté qu'elle va être quasi-permanente (de quelques années à une décennie). La thermocline étant moins profonde

dans le Pacifique centre, les anomalies verticales de SST deviennent plus forte dans cette zone et l'advection zonale diminue privant le centre Pacifique d'une rétroaction négative (Yeh et al., 2009) permettant le déclin d'un événement El Niño et le passage à un événement La Niña (Lohmann et Latif, 2005).

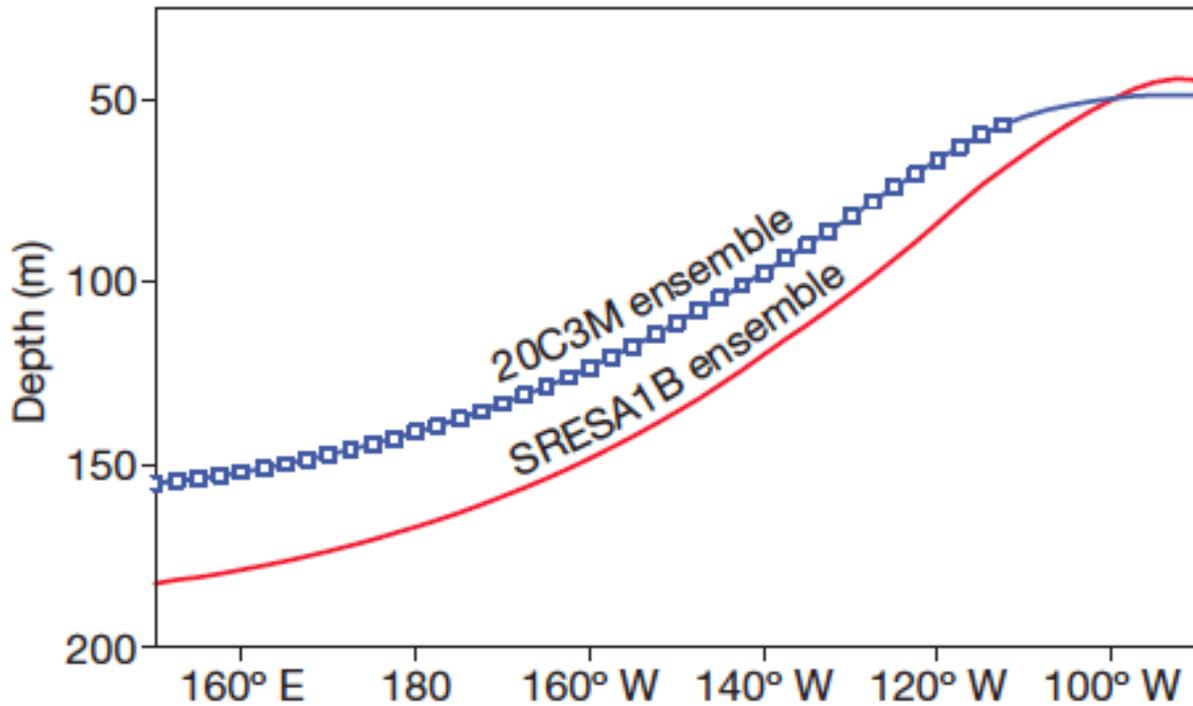


Figure 37 : Profondeur de la thermocline selon la moyenne de plusieurs simulations de contrôle (courbe rouge) et des simulations du changement climatique selon le scénario A1B du rapport du GIECC, 2007 (courbe bleue).

Ces conditions réunies permettent alors de plus fréquents et persistants événements El Niño Modoki par rapport aux El Niño canoniques (Yeh et al., 2009) (Figure 38).

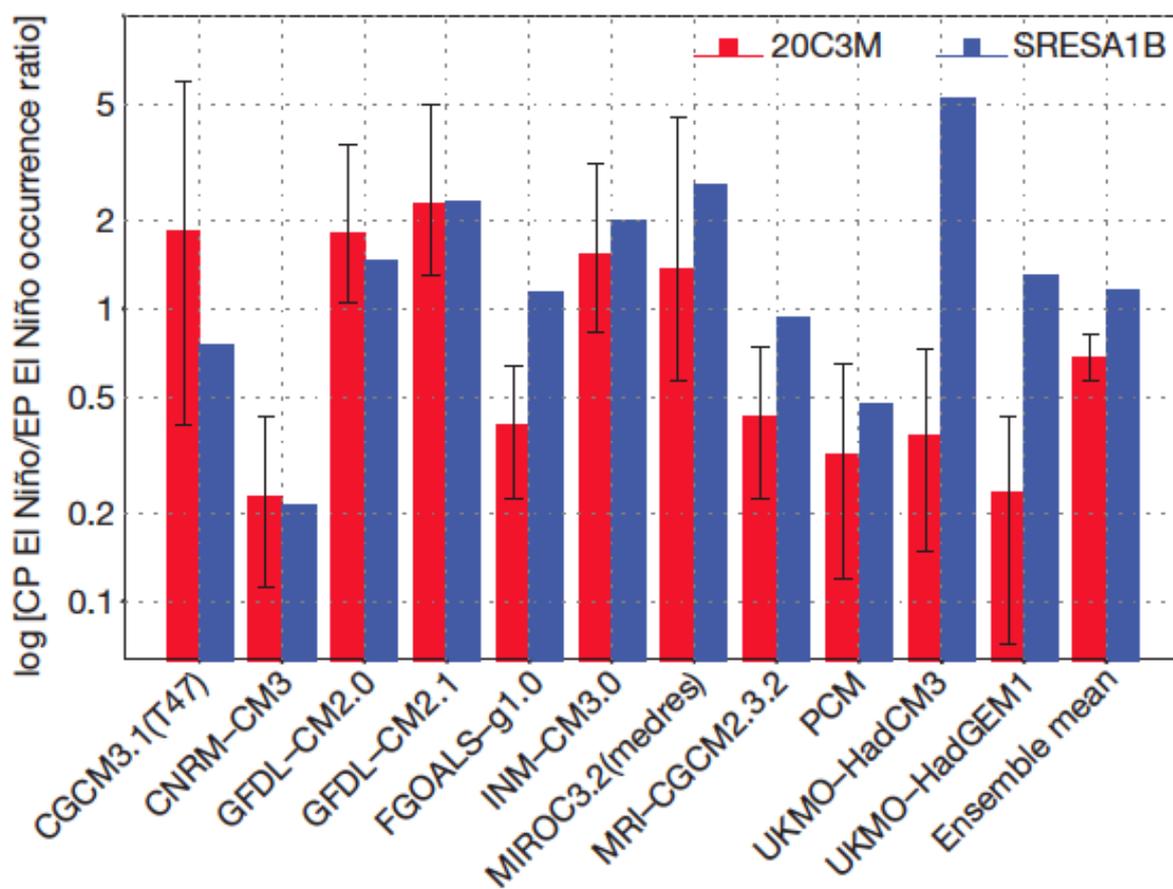


Figure 38 : Comparaison du rapport CP/EP El Niño obtenus par plusieurs modèles de circulation générale. Les barres rouges représentent la simulation de contrôle (pour le 20^e siècle) et les barres bleues représentent la simulation du changement climatique selon le scénario A1B du rapport du GIECC 2007. Ce scénario comprend une concentration atmosphérique en CO₂ de 700 p.p.m. pendant 100 ans. Les barres verticales noires montrent l'incertitude à un niveau de confiance de 95%. D'après Yeh et al., 2009.

Cette tendance à une augmentation en fréquence et en intensité du phénomène El Niño Modoki pourrait aussi être une manifestation de la variabilité naturelle multidécennale (Weng et al., 2007 ; Wittenberg, 2009 ; McPhaden et al., 2011 ; Newman et al., 2011 ; Di Nezio, 2014). McPhaden et al. (2011) ont aussi suggéré que le comportement d'El Niño aurait évolué naturellement au cours des trois dernières décennies du fait d'un manque de cohérence entre leurs observations (SST, profondeur de l'isotherme 20°C et force des vents) et les simulations de modèles couplés (CMIP3). En effet ils ont observé des changements de l'état moyen du Pacifique tropical opposés à ceux montrés dans les simulations incluant les effets anthropiques (hausse des concentrations en gaz à effet de serre), tels que le renforcement (au lieu de l'affaiblissement) des vents d'est et l'augmentation (au lieu de la diminution) de la pente et de la profondeur de la thermocline. Leurs observations sont alors aussi en opposition avec l'idée que le changement de l'état moyen du Pacifique tropical serait la cause de l'augmentation des événements El Niño Modoki (Yeh et al., 2009). Selon cette étude et d'autres basées sur des données historiques (Sun et Yu, 2009) et sur des simulations (Rodgers et al., 2004), la structure spatiale asymétrique des événements El Niño canonique et Modoki serait à l'origine des changements décennaux de l'état moyen du Pacifique tropical. Il est aussi noté que leurs observations (renforcement des vents d'est, l'augmentation de la pente et de la profondeur de la thermocline ainsi que l'augmentation en fréquence des événements El

Niño Modoki) ont été plus important pour la période 2000-2010 que pour les deux dernières décennies du 20^{ème} siècle (Figure 36). Selon Kosaka et Xie (2013), cela pourrait au contraire être lié à l'actuel état moyen du Pacifique tropical. En effet, depuis le début des années 2000 une structure persistante du Pacifique similaire à celle produite lors d'un événement La Niña sont observées et seraient attribuables à une phase négative du premier mode de variabilité décennale Pacifique (PDO) (Xiang et al., 2012) ou au forçage externe anthropique (Park et al., 2012) (Figure 39). Lors de telles conditions les anomalies de vent, de température et de précipitation sont localisées dans le Pacifique centre favorisant alors le développement d'événements El Niño Modoki.

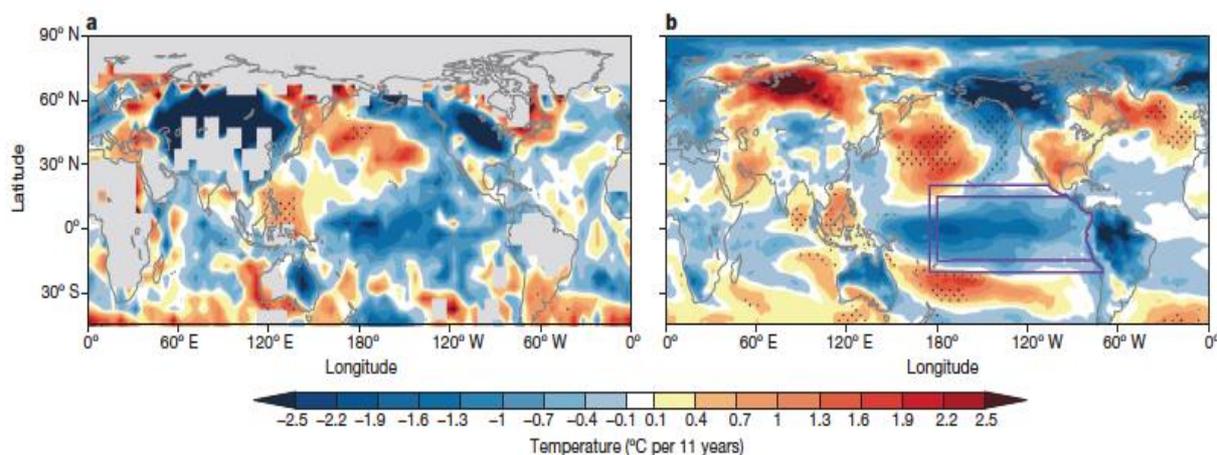


Figure 39 : Tendance pour la période 2002-2012 de la structure moyenne des SST du Pacifique observée (a) et simulée (b) lors de des hivers boréaux. Les zones pointillées correspondent aux zones significatives à plus de 95%. D'après Kosaka and Xie, 2013.

Les observations montrent que les impacts d'ENSO Modoki dans plusieurs régions à travers le globe sont différents de ceux d'ENSO canonique voire opposés (Ashok et al., 2007 ; Jeong et al., 2012 ; Tedeschi et al., 2013). Il est donc d'une importance capitale d'étudier le phénomène ENSO Modoki afin de mieux comprendre notamment les potentiels mécanismes d'interconnexions avec les moyennes et les hautes latitudes.

Bien que de nombreuses études, tant dans le domaine des données que dans le domaine des modèles, démontrent que ENSO Modoki est une entité complètement différente de l'ENSO canonique en terme de dynamiques, d'impacts et d'interconnexions, la communauté scientifique n'est cependant pas unanime quant à l'existence d'ENSO Modoki. Certains auteurs ont proposé que ENSO soit un phénomène épisodique plutôt que cyclique (Kessler, 2002), c'est-à-dire ayant un comportement tellement chaotique que chaque événement serait unique en terme de processus mécanistiques intrinsèques (élément précurseur, maturation, durée, rétroactions positives et négatives...). On parle alors d'une évolution non-linéaire d'ENSO (Takahashi et al., 2011). Bien que les anomalies de SST centre et Est Pacifique apparaissent distinctes en terme de forçages local et à distance, un auteur a démontré que leurs fréquents recouvrements spatial et leurs interactions empêchent une classification claire des deux types d'anomalies centre et Est Pacifique (Karnauskas, 2013). D'autre part, la détection de ce nouveau phénomène (ainsi que l'étude de la diversité des événements ENSO) pourrait être biaisée par l'utilisation d'outils statistiques qui assument la linéarité et la symétrie du phénomène étudié (nécessité de fixer des seuils spatiaux et temporels par exemple) (Karnauskas, 2013).

Une étude récente a démontré la sensibilité d'un corail moderne provenant de l'île de Palmyra située dans la zone centre équatoriale du Pacifique (6°N, 162°W), à la variabilité des deux types d'ENSO en terme de température (Nurhati et al., 2011) (Figure 40).

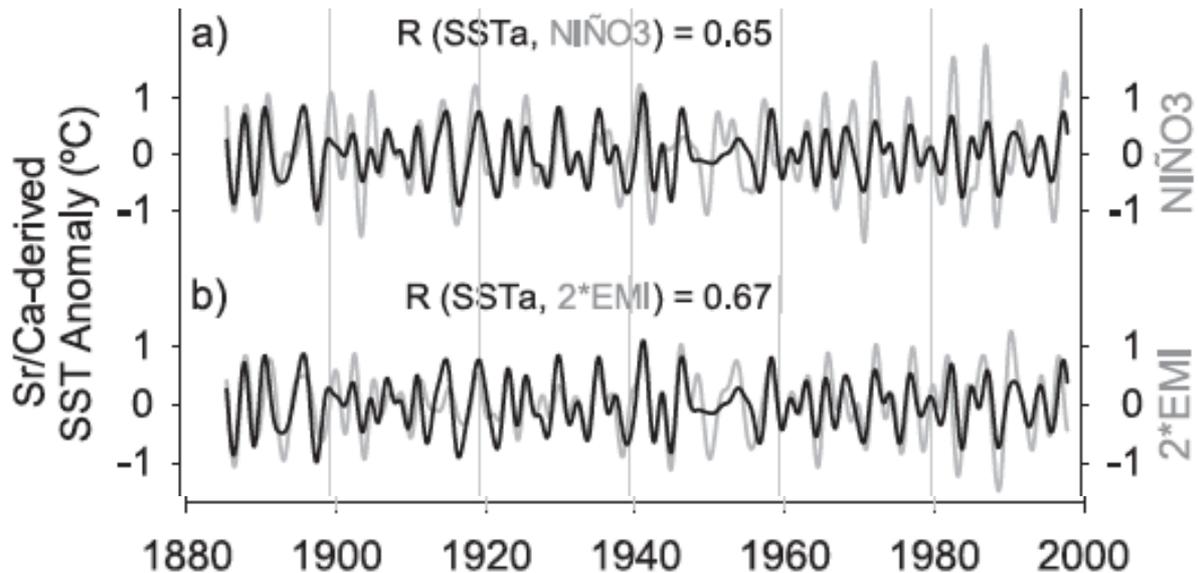


Figure 40 : Corrélations entre les anomalies de SST reconstruites à partir du rapport Sr/Ca (courbe noire) et les indices climatiques NINO3 (a) et EMI (b) à l'échelle interannuelle (filtre passe-bande de 2 à 7 ans). D'après Nurhati et al., 2011.

Selon Nurhati et al. (2011), cela signifie que les anomalies de SST liées au phénomène ENSO se produisent dans le Pacifique centre aussi bien durant un événement canonique que durant un événement Modoki. En revanche, en terme de précipitations, les anomalies positives ne sont pas localisées exactement au même endroit ; pendant un événement El Niño Modoki l'anomalie est déportée à l'ouest de Palmyra du fait de l'action des forts vents d'est agissant au centre Pacifique. Ainsi, l'upwelling et ses apports d'eaux de subsurface plus salées (en comparaison aux eaux de surface) ne se produisant pas au niveau de l'île de Palmyra, le corail n'enregistre pas les variations de l'advection verticale liées aux événements El Niño Modoki mais seulement les variations liées aux événements El Niño canoniques (Nurhati et al., 2011). Ashok et al. (2007) ont montré une corrélation significative de seulement 0,13 entre les indices NINO3 et EMI pour la période 1979-2004. Cependant, pour la période considérée dans l'étude de Nurhati et al. (2011), cette corrélation devient plus forte à l'échelle interannuelle ($r = 0,5$). Les deux indices sont relativement en phase, cependant l'amplitude de l'indice NINO3.4 semble plus importante que celle de l'indice EMI. Cela pourrait alors indiquer que le Pacifique central tropical ressent « la traînée » (ou le résidu) des événements ENSO Est Pacifique. La distinction entre ENSO canonique et Modoki n'est alors plus aussi claire sur de plus longue échelle de temps. Comme précédemment expliqué, les structures des anomalies de SST caractéristiques de chacun des deux types d'ENSO tendent à se recouvrir rendant alors difficile la mise en place d'un indice représentant l'ENSO Modoki qui soit complètement indépendant des indices NINO canonique. Ainsi, plusieurs études se sont efforcées à mettre en place deux indices indépendants (Ren et Jin, 2011 ; Singh et al., 2011 ; Yu and Kim, 2012) pour les dernières décennies (~1950). Le débat sur l'existence d'un deuxième type d'ENSO est encore loin d'être résolu ; tandis que certains tentent donc de mettre en place un indice caractérisant l'ENSO centre Pacifique, d'autres essaient de démontrer qu'il n'existe qu'un seul ENSO s'exprimant à travers une grande diversité de ses événements chauds (El Niño) et froids (La Niña).

La période couverte par les jeux de données instrumentales est cependant encore trop courte pour déterminer si l'évolution du comportement d'ENSO observé au cours des 20^{ème}-21^{ème} siècles est atypique. L'utilisation de proxies paléoclimatiques peut alors fournir des reconstructions de variables climatiques représentatives d'ENSO à haute résolution sur des échelles de temps plus longues (multiséculaire) (coraux, cernes d'arbres, archives historiques, carottes de glaces, dépôts sédimentaires, spéléothèmes) (Figure 41). Ces reconstitutions ont montré que depuis des centaines d'années la variabilité interannuelle caractéristique d'ENSO semble avoir souvent changé du fait notamment d'une modulation basse fréquence du climat (décennale ; Cobb et al., 2003a ; Li et al., 2001 ; 2013).

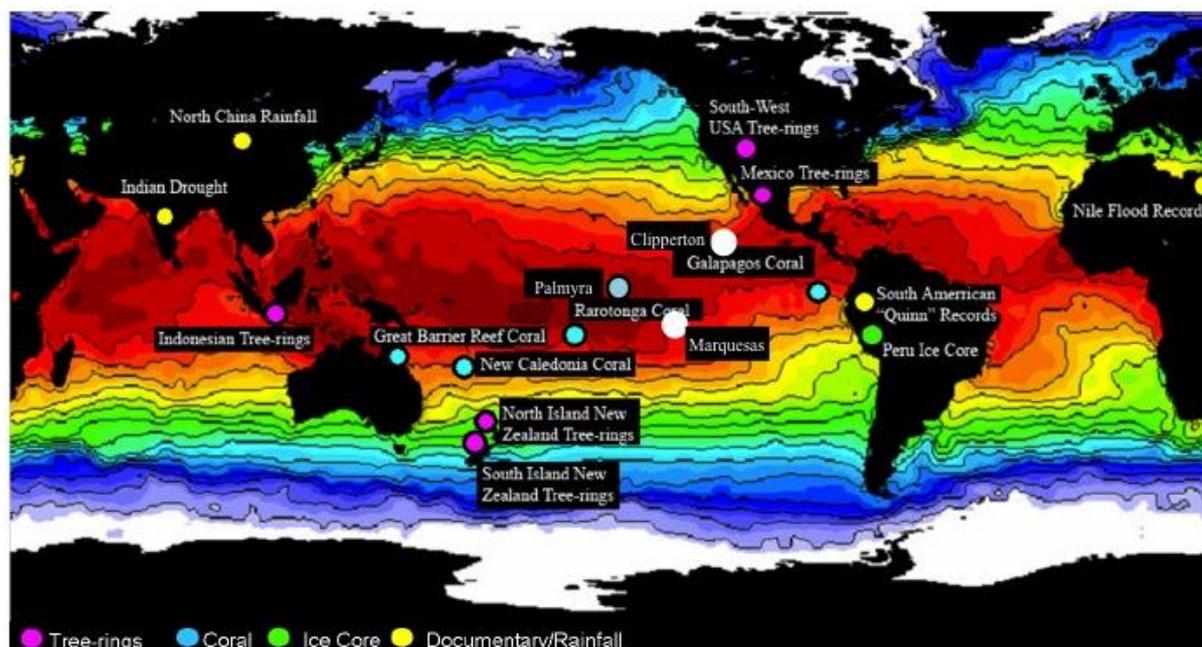


Figure 41 : Synthèse non exhaustive des proxies paléoclimatiques utilisés dans les reconstructions d'indices caractéristiques d'ENSO. Modifié d'après Gergis et al., 2006. Les deux points blancs représentent les deux zones étudiées pendant cette thèse (Clipperton et les Marquises). Les différences régionales de SST pendant l'événement El Niño 1997-98 démontrent la nécessité d'obtenir plusieurs reconstructions de SST à travers le bassin Pacifique afin de capturer pleinement la variabilité spatiale de ce paramètre caractéristique d'ENSO.

Par exemple, lors de la MCA, la fréquence des événements ENSO était relativement peu élevée tandis que durant le LIA le nombre d'événements était plus important (Cobb et al., 2003a ; Li et al., 2011). Il est donc nécessaire de mieux comprendre la variabilité naturelle du système climatique en lien avec la variabilité ENSO afin de pouvoir distinguer la part anthropique de la part naturelle (forçages internes et externes) agissant sur la variabilité ENSO. Du fait de la non-stationnarité d'ENSO tant d'un point de vue spatial que temporel, il est nécessaire d'obtenir plusieurs reconstructions couvrant toute la zone équatoriale et tropicale du bassin Pacifique afin de capturer pleinement la variation spatiale d'ENSO au cours du temps (Gergis et al., 2006).

Problématiques

-Les enregistrements coralliens provenant du Pacifique tropical centre et Est sont extrêmement limités en comparaison des enregistrements situés à l'ouest, or il s'agit de zones critiques pour comprendre la dynamique d'ENSO (Figure 41). D'autre part la couverture temporelle des enregistrements coralliens reste de manière générale limitée (20^{ème}-18^{ème} siècles).

Nous proposons dans cette thèse d'étudier des reconstructions inédites de paramètres climatiques (SST, composition isotopique de l'eau de mer en surface) dans le Pacifique tropical centre (les Marquises) et Est (Clipperton) couvrant plusieurs parties du dernier millénaire.

-Discuter la distinction des deux types d'ENSO grâce à l'étude de coraux provenant de deux zones clés ; le Pacifique tropical Est, situé au cœur de l'anomalie maximale de SST caractéristique des événements El Niño canonique (Clipperton) et le Pacifique centre-est tropical (archipel des Marquises) situé dans une zone transitoire entre les deux zones d'anomalie maximale de SST caractéristiques des types d'ENSO. Comprendre l'évolution au cours du temps de l'influence des deux types d'ENSO dans la zone centre et Est tropical Pacifique.

Ces reconstructions auront aussi des implications considérables dans l'exercice de modélisation des scénarios des changements climatiques futurs et de leurs impacts socio-économiques régionaux (Hoerling et al., 1997 ; Folland et al., 2001).

2.4.4 ENSO : simulations et prédictions futures

La représentation d'ENSO dans les modèles climatiques a été progressivement améliorée. Cependant, des erreurs systématiques existent toujours dans la simulation de l'état moyen du climat ainsi que dans la variabilité interne (Capotondi et al., 2006 ; Watanabe et al., 2011 ; Yeh et al., 2012). Le nouveau projet d'inter-comparaison de modèles CMIP5 montre une variabilité maximum d'ENSO (à l'échelle 2-7 ans caractéristique d'ENSO) proche de la gamme de variabilité observée contrairement au précédent projet CMIP3 et présente une plus forte cohérence inter-modèles (Kim et Yu, 2012) (Figure 42).

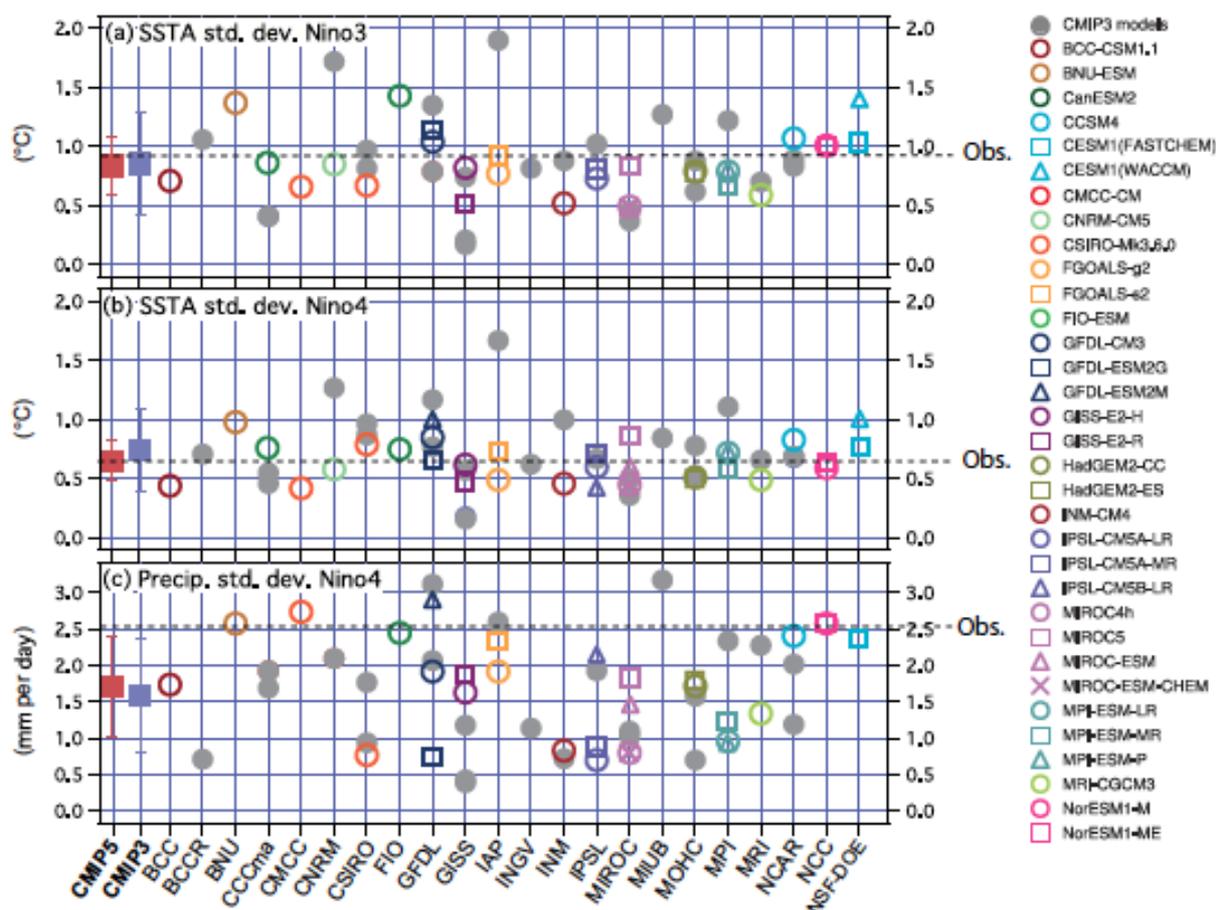


Figure 42 : Validation des simulations de contrôle des modèles du groupe CMIP3 et CMIP5 pour la période préindustrielle (sans forçage anthropique) par rapport aux observations. (a) et (b) Écart type des anomalies de SST (°C) pour les régions NINO3 et NINO4 respectivement, (c) Réponse des précipitations (écart type, mm/jour) pour la région NINO4. L'écart type pour chacun des paramètres observés de référence est figuré en ligne pointillée grise et correspond aux SST Hadley Center Sea Ice and Surface Temperature (HadISST) version 1.1 pour (a) et (b) et aux précipitations CPC Merged Analysis of Precipitation (CMAP) pour (c). Les moyennes multi-modèles CMIP5 et CMIP3 sont figurées en carrés rouges et bleus respectivement à gauche de chaque graphique. D'après GIECC, 2013.

Au sein des modèles du projet CMIP5, des erreurs existent encore dans la reproduction de l'amplitude, la période, l'asymétrie (structure spatiale) d'ENSO (Leloup et al., 2008 ; Su et Jiang, 2012) ou dans les téléconnexions (Weller et Cai, 2013). Depuis le précédent rapport du Groupement Intergouvernemental d'Etudes sur le Climat (GIEC, 2007), de nouvelles

évaluations des modèles basées sur une meilleure compréhension des processus caractérisant la stabilité d'ENSO (Kim et Jin, 2011) ont permis d'identifier les sources de biais spécifiques. Cependant, l'évaluation quantitative de la performance d'ENSO est empêchée par les enregistrements instrumentaux trop courts et pas suffisamment précis ainsi que par la complexité et la diversité des processus impliqués.

Les longues simulations des modèles de circulation générale ont montré que les modulations décennales à séculaires d'ENSO peuvent être générées sans aucun changements dans les forçages externes (Wittenberg, 2009 ; Yeh et al., 2011) et qu'ENSO pouvait présenter un comportement atypique sur des périodes de temps de l'ordre du multi-décennal. Ces modulations basses fréquences résulteraient des processus non-linéaires du système climatique tropical (Timmermann et al., 2003), de l'interaction avec l'état moyen du climat (Ye et Hsieh, 2008 ; Choi et al., 2012) ou des changements aléatoires dans l'activité d'ENSO provoqués par la variabilité atmosphérique chaotique (Power et Colman, 2006). Dans le dernier rapport du GIEC (2013), le constat d'un faible consensus sur les causes (impacts anthropiques ou variabilité naturelle) des récentes modulations décennales observées d'ENSO (son intensité et sa structure spatiale notamment) a été fait.

Les modèles faisant partie de l'ensemble CMIP5 qui simulent correctement les forts événements El Niño montrent une augmentation progressive de l'intensité de ces événements, spécialement au centre Pacifique et corroborent ainsi les observations récentes (MacPhaden et al., 2011 ; Kim et Yu, 2012). Les modèles de l'ensemble CMIP3 suggèrent effectivement un déplacement de la variabilité maximum des SST vers l'Ouest Pacifique dans le futur (Boer, 2009 ; Yeh et al., 2009). Cependant, dans les modèles du groupe CMIP5 les changements d'intensité d'El Niño se sont révélés être dépendant du modèle utilisé (Guilyardi et al., 2012 ; Stevenson et al., 2012) et sont difficilement distinguables des modulations naturelles. L'évolution future de l'intensité et de la fréquence des événements ENSO pour le 21^{ème} siècle reste à ce jour incertaine. En revanche, ENSO restera le mode dominant de la variabilité interannuelle et la variabilité des précipitations liées à ENSO sera intensifiée aux échelles régionales selon les conclusions du GIEC 2013.

Problématiques

-Fournir des reconstructions de SST dans le Pacifique Est tropical (Clipperton) afin d'évaluer la capacité des modèles de circulation générale à reproduire les changements de SST liés au phénomène ENSO ainsi que les variations de l'état moyen des SST (échelle séculaire) au cours du dernier millénaire.

-Discuter l'importance du forçage anthropique sur les modulations décennales de l'activité d'ENSO (intensité et fréquence) par rapport à sa variabilité naturelle interne grâce à la comparaison d'enregistrements coralliens datés du dernier millénaire.

2.5 Variations décennales

2.5.1 L'oscillation décennale Pacifique (PDO)

Les premières études sur la variabilité climatique décennale dans l'océan Pacifique furent menées par Namias (1972) afin d'identifier les interactions océan-atmosphère à large échelle à l'aide d'enregistrements instrumentaux modernes. Avec un enregistrement de SST de 20 ans incluant l'événement El Niño de 1957, il caractérisa cet événement de période de « transition entre deux régimes climatiques approximativement décennaux ». Il montra par la suite que ce

régime décennal apparaît dans différents enregistrements météorologiques ainsi que biologiques. Il avançait alors que la « stabilité des régimes décennaux et la transition abrupte entre les régimes » devait être une problématique importante concernant la formation de fronts, de cyclones et d'anticyclones atmosphériques. Par la suite, Isaacs (1976) fut le premier à suggérer la forte influence de ces changements de régime décennaux Pacifique sur les stocks de poissons et donc sur les activités socio-économiques. Dans les années 1990, de considérables efforts furent produits afin de comprendre les mécanismes physiques et les liens océan-atmosphère responsables de la dynamique de ces régimes climatiques décennaux (Graham, 1994 ; Trenberth et Hurrell, 1994) et de leurs effets sur les écosystèmes océaniques (Francis et Hare, 1994 ; McGowan et al., 2003) notamment de par la reconnaissance d'un changement majeur du climat au cours de l'hiver 1976-1977. Zhang et al. (1997) démontrèrent de façon rigoureuse qu'une structure spatiale spécifique des variables océaniques et atmosphériques était associée à la variabilité décennale Pacifique ressemblant fortement à ENSO. Latif et Barnett (1996) proposèrent d'appeler cette variabilité basse fréquence caractérisée par une périodicité de 20 ans, Pacific Decadal Variability (PDV ; variabilité décennale Pacifique). D'autres auteurs ont nommé cette variabilité, Pacific Decadal Oscillation (PDO ; oscillation Pacifique décennale) (Mantua et al., 1997) ou encore North Pacific Oscillation (NPO) (Gershunov et Barnett, 1998). Le terme Pacific Decadal Oscillation (PDO) sera par la suite utilisé. Trois caractéristiques principales différenciant la PDO d'ENSO ont découlé de ces recherches : un changement de régime décennal (ou « événement ») de la PDO persiste pendant 20 à 30 ans, les empreintes climatiques de la PDO sont plus marquées dans les régions extratropicales (surtout dans le Pacifique Nord et en Amérique du Nord) tandis qu'une signature secondaire se dessine dans les tropiques, enfin, les mécanismes à l'origine de la variabilité PDO sont encore mal connus mais seraient probablement liés aux mécanismes à l'origine d'ENSO.

Un indice de la PDO (PDO index : Figure 43) a été développé par Hare (1996) et Zhang (1997) et correspond à la première composante principale de l'analyse mensuelle des anomalies de SST du Pacifique Nord (au nord de 20°N) entre 1900 et 1993 (originellement car l'indice est désormais actualisé chaque année). Des changements de régimes (matérialisés par des changements de signes de l'indice PDO) se sont produits en 1925, 1947 et 1977 (Hare et Francis, 1995 ; Mantua et al., 1997). Ce mode de variabilité décennale présenterait une robuste symétrie inter-hémisphérique (Garreau et Battisti, 1999) et sa signature se retrouve en Asie de l'Est, en Amérique du Nord, du Sud et Central ainsi qu'en Australie.

Pendant une phase chaude (anomalie positive) de la PDO, les SST sont anormalement froides dans le nord du Pacifique centre et anormalement chaudes le long de la côte ouest des Amériques (Figure 43). La pression atmosphérique en surface océanique est plus faible à travers le Pacifique nord causant un changement de sens des vents (vers l'ouest) et plus forte au niveau subtropical dans l'hémisphère nord générant des vents d'ouest (Figure 43). Dans le Pacifique Ouest (Est), la pression est forte (faible) (Figure 43). Les anomalies des différents paramètres climatiques précédemment décrits en phase chaude de la PDO sont simplement opposées en phase froide (négative) de la PDO.

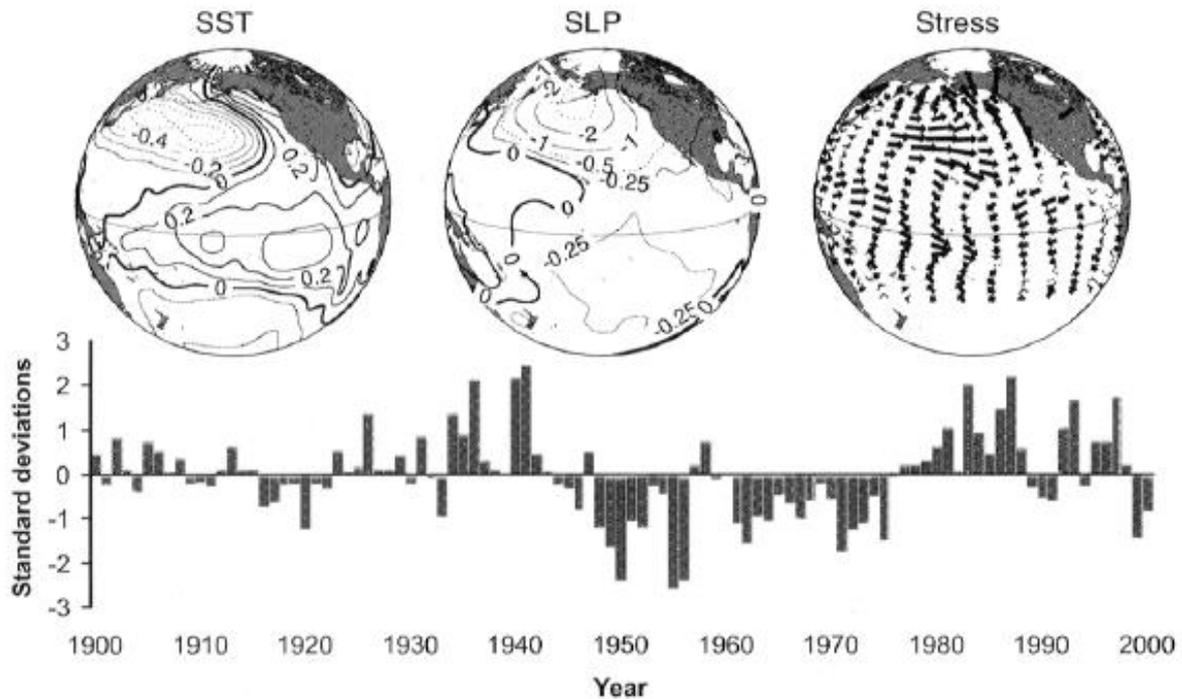


Figure 43 : Anomalies de SST ($^{\circ}\text{C}$), de pression atmosphérique en surface océanique (millibars) (SLP ; sea level pressure en anglais) et de direction et intensité des vents de surface (m^2/s^2) (Stress en anglais) lors d'une phase chaude de la PDO. L'indice de PDO correspond ici à la moyenne des valeurs pour les mois de novembre à mars ($^{\circ}\text{C}$). D'après Mantua et Hare, 2002.

Plusieurs mécanismes ont été envisagés pour expliquer ce mode de variabilité Pacifique : une origine strictement tropicale ou strictement extratropicale ou un mode de variabilité issu d'interactions entre les tropiques et le domaine extra-tropical.

De part ses ressemblances avec ENSO tant d'un point de vue temporel que spatial, il a été proposé que la PDO soit un phénomène intertropical dont la signature aux hautes latitudes proviendrait de téléconnexions atmosphériques (Karspeck et al., 2004). Ainsi la PDO serait un mode intrinsèque du Pacifique tropical (Alory, 2002). Les théories oscillatoires expliquant potentiellement ENSO pourraient alors être appliquées à la variabilité décennale Pacifique (White et al., 2003).

D'autres études ont au contraire suggéré que des variations décennales de SST et des courants de surface pouvaient avoir lieu aux hautes latitudes et être par la suite transmises au domaine tropical via des composantes atmosphériques telles que les alizés ou les cellules méridionales de Hadley (Solomon et al., 2003 ; Wu et Liu, 2003).

Cependant, plusieurs études s'accordent sur l'idée d'interactions entre basses et hautes latitudes par le biais de cellules de circulations océaniques et/ou atmosphériques. L'origine du mode de variabilité décennal peut alors être le produit de téléconnexions inter-extratropicales (Pierce, 2002 ; Alexander et al., 2002 ; Newman et al., 2003 ; Deser et al., 2004 ; Schneider et Cornuelle, 2005). Il faut alors voir la PDO comme n'étant pas un simple mode physique de la variabilité océanique mais comme étant la somme de plusieurs processus ayant différentes origines.

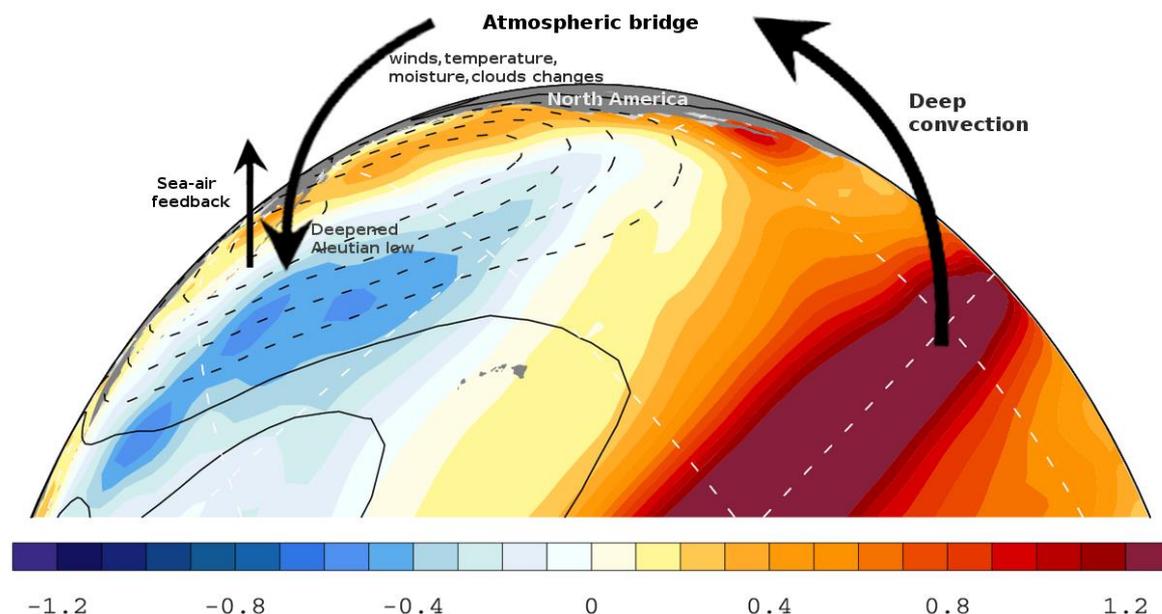


Figure 44 : Mécanisme dit du « pont atmosphérique ». D'après Giorgiopl2.

Ce troisième type de mécanisme pourrait d'autre part expliquer le lien mécanistique entre ENSO et la PDO. ENSO pourrait influencer la circulation globale (océanique et atmosphérique) à des milliers de kilomètres au-delà de la zone équatoriale où il prend naissance à travers un « pont atmosphérique » (Alexander et al., 2002 ; 2004) (Figure 44). En effet, pendant un événement El Niño, l'intense convection et le transfert de chaleur vers la troposphère sont amplifiés au niveau de l'anomalie de SST Est Pacifique. Ce forçage lié à ENSO génère alors des structures de SST, d'humidité, d'intensité des vents et de couverture nuageuse anormales à travers le Pacifique nord (et particulièrement au niveau du centre de basse pression de l'Aleutian situé dans le golfe de l'Alaska) qui sont alors intégrées par l'océan Pacifique nord, induisant des anomalies de SST, SSS et de la profondeur de la thermocline (Newman et al., 2003).

En incluant les anomalies de SST des hautes latitudes sud hémisphérique, Power et al. (1999) ont nommé la variabilité décennale Pacifique, Interdecadal Pacific Oscillation (IPO ; oscillation Pacifique interdécennale). Par la suite, Folland et al. (2002) ont démontré que l'IPO pouvait être vue comme la manifestation quasi-symétrique de la PDO à l'échelle du bassin Pacifique.

Plusieurs études ont développé des reconstructions de la PDO au-delà de la période instrumentale en utilisant notamment les cernes d'arbres de sites multiples nord-américains (Minobe, 1997 ; d'Arrigo et al., 2001 ; Biondi et al., 2001 ; Evans et al., 2001 ; Gedalof et Smith, 2001 ; d'Arrigo et Wilson, 2006 ; McDonald and Case, 2006), des carottes sédimentaires lacustres (Steinman et al., 2012), des archives documentaires (Shen et al., 2006) ou des carottes sédimentaires marines (Barron et Anderson, 2011).

Grâce à la reconstruction des SST à partir de proxies coralliens, Linsley et al. (2000b; 2004) ont montré qu'un fort signal de PDO était enregistré dans le Pacifique tropical sud et que par conséquent la PDO pouvait avoir des connections avec les tropiques et le climat de l'hémisphère sud.

A l'instar du phénomène ENSO, de nombreuses anomalies climatiques à travers le monde ont été associées à la PDO (Figure 45). Par exemple, des effets de la PDO sont perçus en Asie du Sud-Est dans les cernes d'arbres (d'Arrigo et al., 2006) mais aussi dans les enregistrements coralliens provenant d'une île Japonaise (Felis et al., 2010 ; Watanabe et al., 2014), de la mer

de Chine (Deng et al., 2013) ou de l'océan Indien (Crueger et al., 2009) et influencent les modes climatiques régionaux tel que la mousson d'été Est-Asiatique (Watanabe et al., 2014).

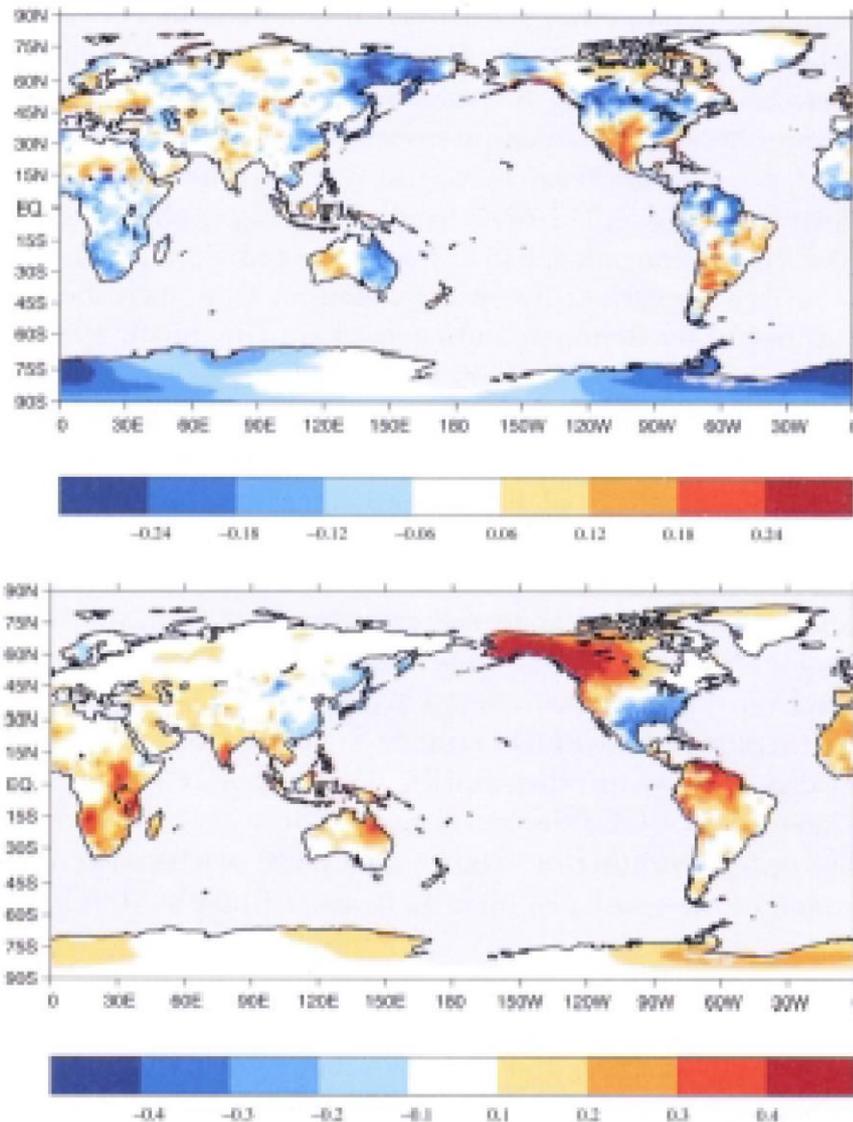


Figure 45 : *Corrélations entre la moyenne des précipitations (en haut) et des températures (en bas) entre novembre et avril avec l'indice de PDO. D'après Willmott et al., 1995 dans Mantua et Hare, 2002.*

Des ralentissements dans le taux d'augmentation des températures de surface globale induit par l'Homme ont été observés au cours du 20^{ème} siècle (Banholzer et al., 2014). Le dernier en date est encore en cours au moment de l'écriture de cette thèse et plusieurs études (dans les domaines des données ainsi que des simulations numériques) s'accordent sur le fait que la PDO ne serait pas étrangère à ce phénomène (Kosaka et Xie, 2013 ; Clement et al., 2014 ; England et al., 2014 ; Maher et al., 2014). En effet, les phases froides (négatives) de la PDO permettraient de tamponner l'élévation des températures du fait de la configuration du Pacifique similaire à celle caractéristique d'un événement La Niña (forte anomalie froide (chaude) dans le Pacifique tropical Est (Ouest)).

Problématique

-Tester l'influence de la PDO sur la variabilité climatique du secteur tropical Est et centre Pacifique.

-Les reconstructions marines à très haute résolution de la PDO au-delà de la période instrumentale sont limitées et les différentes reconstructions continentales ne sont pas en accord avant le 20^{ème} siècle (Verdon et Francks, 2006).

-> Discuter de la potentialité de l'enregistrement de SST corallien aux Marquises à reconstruire un signal de PDO marin.

-Discuter du lien entre la PDO et l'ENSO canonique.

2.5.2 L'Oscillation de la Gyre Nord Pacifique (NPGO)

Les indices de la variabilité climatique à large échelle tel que la PDO ou ENSO sont souvent utilisés pour expliquer les fluctuations physiques et biologiques dans le Nord-Est Pacifique (Lynn et al., 1998 ; Lavaniegos et Ohman, 2007). Des changements dans la magnitude et/ou le signe de ces indices ont été corrélés aux variations de déplacement volumique du zooplancton (Roemmich et McGowan, 1995) ainsi qu'aux déplacements des populations de poissons (Hare et al., 1999). Cependant le mécanisme liant, par exemple, les changements de phases de la PDO et les fluctuations des variables biologiques reste inexplicé. D'autre part, la PDO et ENSO n'expliquent pas toujours les variations décennales des variables océaniques clé du Nord Pacifique, particulièrement les salinités de surface ainsi que les apports en nutriments mis en évidence par la California Cooperative Oceanic Fisheries Investigation (CalCOFI) entre 1949 et 2005 (Di Lorenzo et al., 2005). Di Lorenzo et al. (2008) ont mis en exergue que les seconds modes de variabilité spatial et temporel des anomalies de SST et de SSH (niveau de surface océanique) expliquent respectivement 22% et 8% de la variance de ces composantes océaniques dans la région Nord-Est Pacifique (25°-65°N, 110°-180°W). Ce mode de variabilité est appelé « oscillation de la gyre nord Pacifique » (NPGO) car les fluctuations de ce mode reflètent les changements d'intensité de la circulation de cette gyre (Di Lorenzo et al., 2008). Un indice de la variabilité de cette NPGO est alors établi à partir du second mode de variabilité des anomalies de SSH (Figure 46). L'indice NPGO montre de plus fortes corrélations avec les anomalies de SSS, les concentrations en chlorophylle a ainsi qu'avec les concentrations en nutriments (NO₃, PO₄, et SiO₄) que la PDO avec ces mêmes composantes physiques et biologiques dans la région Nord-Est Pacifique.

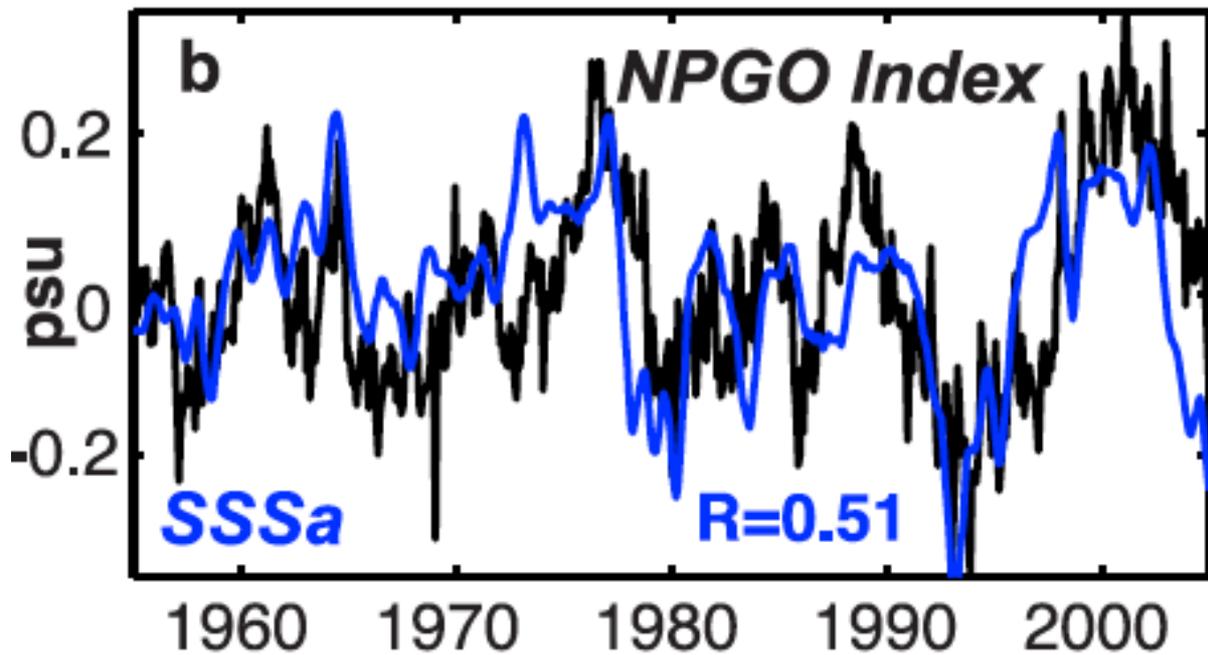


Figure 46 : *Corrélation entre l'indice NPGO (noire) et les SSS (bleue ; 25°-65°N, 110°-180°W ; La Jolla Scripps Pier). D'après Di Lorenzo et al., 2008.*

En revanche, il existe une meilleure corrélation entre la PDO et les anomalies de SST qu'entre la NPGO et les anomalies de SST. Sur la côte Californienne, la NPGO reflète alors l'intensité des vents, moteur de l'upwelling côtier, source de l'apport en nutriments et par voie de conséquence des changements dans les écosystèmes (Di Lorenzo et al., 2008). L'influence de la NPGO s'étend au-delà du Nord-Est Pacifique et joue un rôle important dans le climat global. En effet, une forte corrélation entre les anomalies de SST globale (Smith et Reynolds, 2004) et la NPGO est montrée par Di Lorenzo et al. (2008) entre 1993 et 2004 (Figure 47). La structure spatiale NPGO/anomalies de SST globale correspond au second mode de variabilité des anomalies de SST de l'ensemble du Pacifique. De plus cette structure est symétrique de part et d'autre de l'équateur, suggérant que la dynamique tropicale couplée est impliquée dans le forçage des fluctuations de la NPGO (Figure 47).

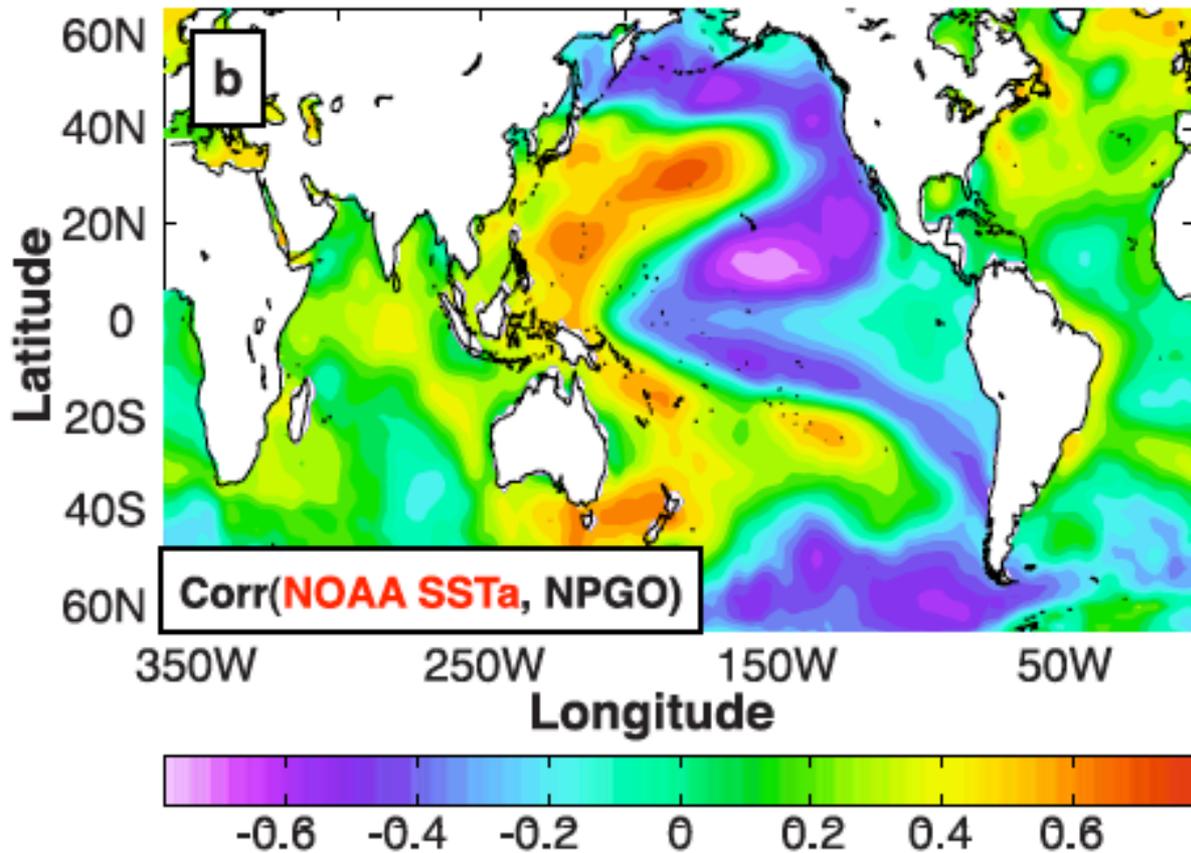


Figure 47 : Carte de corrélation spatiale entre l'indice NPGO et les anomalies de SST pour la période 1993-2004. Noter la structure en double gyre symétrique de l'indice nord-est Pacifique NPGO de part et d'autre de l'équateur. D'après Di Lorenzo et al., 2008.

En effet, Di Lorenzo et al. (2010) ont montré que les fluctuations décennales de la NPGO seraient caractérisées par une structure des anomalies de SST similaires à celle observée durant un El Niño Modoki suggérant une origine de la NPGO provenant d'interactions couplées océan-atmosphère associées avec les événements Modoki (Figure 47). A l'instar du lien dynamique existant ENSO canonique et la PDO, les événements El Niño Modoki pourraient conduire les changements de la circulation atmosphérique à large échelle au niveau du Pacifique central nord, qui seraient ensuite intégrés à l'océan et mèneraient à la variabilité décennale NPGO.

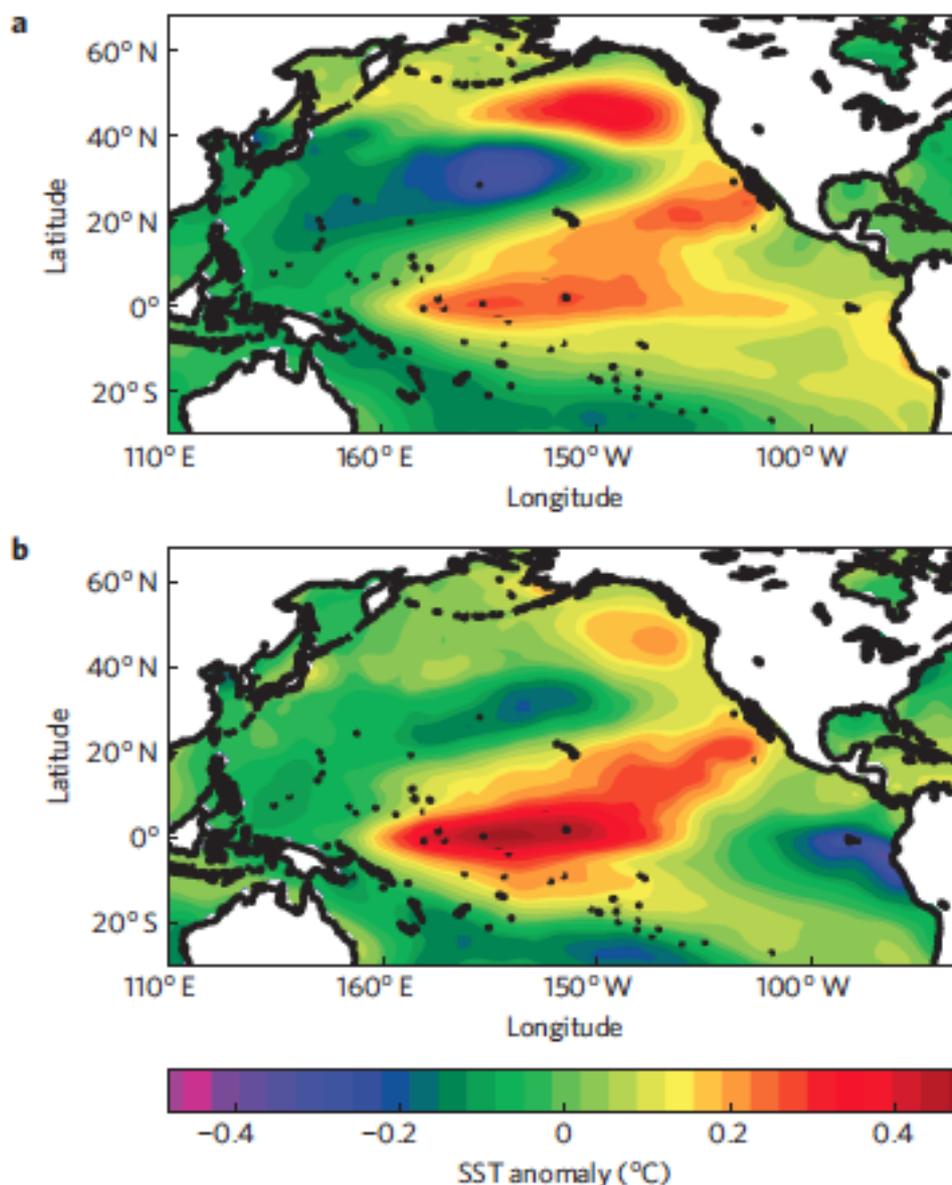


Figure 48 : Cartes de régression entre la NPGO (a) et El Niño Modoki (b) avec les anomalies de SST Pacifique. D'après Di Lorenzo et al., 2010.

Les données instrumentales ainsi que les modèles montrent que depuis les années 1990 l'amplitude de la NPGO devient plus importante que celle de la PDO et cela correspondrait au fait que le second mode de variabilité des anomalies de SST de l'ensemble du Pacifique expliquerait mieux la variance des anomalies hivernales de SST du Pacifique Nord que la PDO entre 1990 et 2002 (Bond et al., 2003). Ce renforcement du mode NPGO pourrait représenter une réponse directe au forçage anthropique et au réchauffement global ou indirect via l'augmentation de la fréquence et de l'intensité d'ENSO Modoki qui serait due au réchauffement global. En effet, certaines projections climatiques montrent une amplification de la variance de la NPGO de 38% et une réduction de la variance de la PDO de 58% entre les périodes 1900-2000 et 2000-2100 (GFDL 2.0 coupled climate model). Ainsi, la dynamique liée à la NPGO pourrait jouer un rôle de plus en plus important dans l'évolution des écosystèmes et du climat Pacifique mais aussi dans le climat mondial via des interactions.

Problématiques

- Tester l'influence de la NPGO sur la variabilité climatique du secteur tropical Est et centre Pacifique.
- Discuter du lien entre la NPGO et l'ENSO Modoki.

Chapitre II Matériels et Méthodes

1. <u>Matériels</u>	68
1.1 Généralités sur les coraux.....	68
1.1.1 Phylogénie.....	68
1.1.2 Anatomie.....	68
1.1.3 Ecologie.....	70
1.1.4 Face au changement climatique.....	71
1.2 Matériels coralliens utilisés.....	73
1.2.1 Clipperton.....	73
1.2.2 Les Marquises.....	74
2. <u>Méthodes</u>	76
2.1 Méthodes préliminaires.....	76
2.1.1 Préparation des carottes.....	76
2.1.2 La diffractométrie.....	76
2.1.3 La radioscopie Scopix.....	77
2.1.4 L'échantillonnage.....	78
2.2 Modèle d'âge.....	79
2.2.1 Carottes coralliennes modernes.....	79
2.2.2 Carottes coralliennes fossiles.....	79
a. <i>Datation radiocarbone</i>	79
b. <i>Datation U/Th</i>	81
2.3 Traceurs géochimiques.....	83
2.3.1 Les isotopes de l'oxygène et la mesure du $\delta^{18}\text{O}$	83
2.3.2 Le $\delta^{18}\text{O}$: un thermosalinomètre naturel.....	83
2.3.3 Le rapport Sr/Ca : un paléothermomètre.....	86
2.3.4 Les rapports U/Ca et Mg/Ca : autres potentiels paléothermomètres.....	89
2.3.5 Le rapport Ba/Ca : un salinomètre ou un traceur des upwellings ?	91
2.4 Méthodes analytiques.....	92
2.4.1 Analyses isotopiques.....	92
2.4.2 Analyses élémentaires.....	93
a. <i>Principe</i>	93
b. <i>Développement analytique sur ICP-OES</i>	95

1. Matériels

1.1 Généralités sur les coraux

Un corail est un organisme bioconstructeur de récif qui est, d'un point de vue morphologique, une anomalie topographique positive. Au cours de cette thèse, des coraux fossiles massifs hermatypiques (=constructeurs de récifs) appartenant au genre *Porites* seront étudiés.

1.1.1 Phylognie

La figure 49 présente l'origine phylogénétique du genre *Porites* depuis l'embranchement des Cnidaires. La famille des coraux Scléactiniaires à laquelle le genre *Porites* appartient serait apparue au début de l'ère Secondaire, il y a environ 240 millions d'années (Trias).

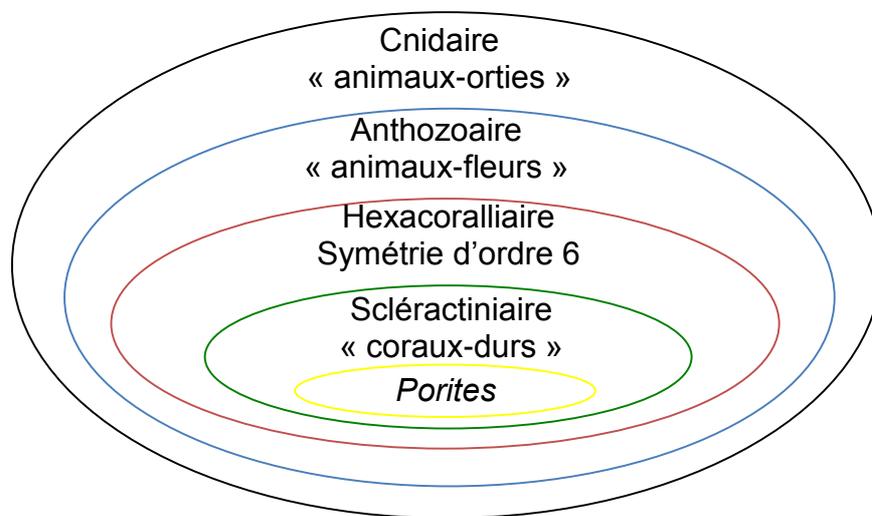


Figure 49 : Classement phylogénétique du genre *Porites*.

1.1.2 Anatomie

Un corail peut se présenter sous forme solitaire ou sous forme coloniale ; les coraux *Porites* se présentent sous cette dernière forme. Il s'agit plus précisément d'une colonie de polypes, sorte de petits sacs composés d'un orifice bucco-anal entouré de tentacules et reliés à une cavité gastrovasculaire (coelentéron) par un œsophage (stomodeum) (Montaggioni, 2007) (Figure 50). Les tentacules sont munis de cnidocytes (cellules urticantes) ainsi que de sortes de harpons qui se déploient pour la capture de proies. Les polypes sont connectés entre eux par un tissu, le coenosarque qui permet à l'ensemble des polypes la communication et le transfert de nutriments par exemple (Figure 50).

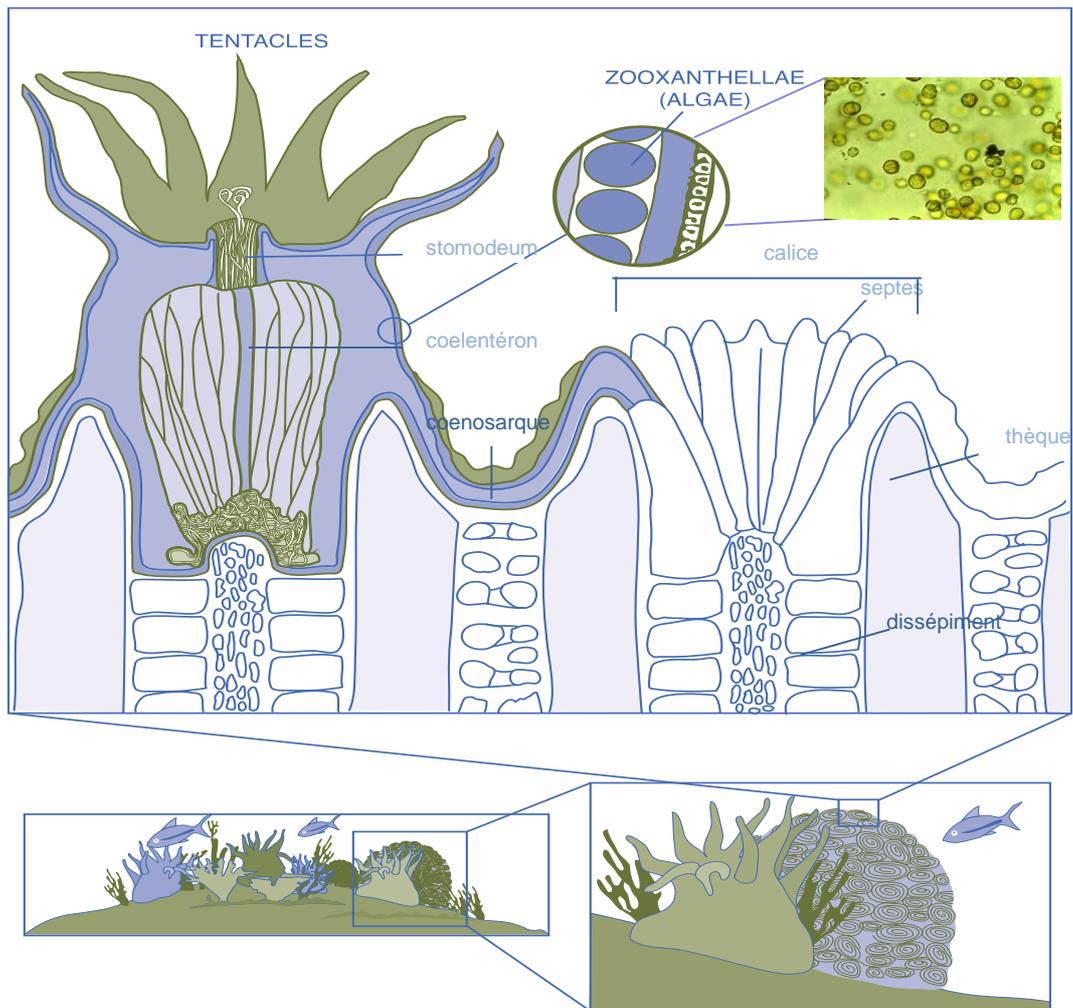


Figure 50 : Anatomie du polype et architecture du squelette chez les coraux Scléactiniaires (famille phylogénique comportant le genre *Porites*). Modifiée d'après Buddemeier, 2004.

Afin de se protéger, ces polypes forment un squelette externe par précipitation de carbonate de calcium sous la forme d'un polymorphe, l'aragonite, selon l'équation suivante :



Ces organismes étant donc capables de former des édifices récifaux, ils sont dits hermatypiques. Ce type de corail abrite généralement dans son endoderme des algues symbiotiques (Dinoflagellés zooxanthelles) qui favorisent notamment le taux de calcification de l'individu hôte. La partie supérieure de ce squelette est appelée calice et correspond alors à une logette d'occupation du polype (Figure 50). La paroi circulaire verticale du squelette s'appelle la thèque et la cavité qu'elle délimite est divisée en chambre par des cloisons radiaires en nombre multiple de six, les septes (Montaggioni, 2007). Un *Porites* est en forme de dôme massif par opposition à des formes branchues, tabulaires ou foliacées. Au fur et à mesure de leur déplacement vers l'extérieur, les polypes forment des planchers horizontaux (dissépiments) périodiquement à leur base, puis les abandonnent leur permettant de se maintenir dans la partie supérieure du squelette (Figure 50). La vitesse d'extension linéaire moyenne (ou de croissance) chez les formes massives hermatypiques est de 10 mm/an

(Montaggioni, 2007). Le squelette d'un polype est aussi caractérisé, perpendiculairement à son axe de croissance, par une alternance de bandes de croissances saisonnières (sclérobandes). Lors de la saison printemps/été l'extension du squelette corallien est plus importante qu'en automne/hiver tandis que sa densification est moins importante. Ainsi, sur une radiographie du squelette, une bande large et claire correspond au printemps/été et une bande étroite et foncée correspond à l'automne/hiver. Les sclérobandes, tout comme les stries de croissance des arbres, enregistrent alors le temps pendant lequel la colonie s'est développée.

1.1.3 Ecologie

Les coraux présentent en général des exigences écologiques qui limitent leurs zones de répartition au secteur tropical (entre 30°N et 30°S, dépendant de l'espèce considérée). Des variations trop brutales de certaines de ces exigences écologiques (salinité, température, nutriments...) pourraient représenter un stress pour ces organismes et conduiraient à leur disparition.

Du fait de leur symbiose avec les algues zooxanthelles, les *Porites* se développent dans la zone euphotique jusqu'à une cinquantaine de mètres de profondeur (zone recevant suffisamment de lumière pour la photosynthèse des algues) où les eaux sont oligotrophes (pauvres en nutriments) et à des températures comprise entre 18°C et 35°C, cependant la gamme de températures idéale pour le développement des *Porites* est 24-29°C (Ourbak, 2006). La salinité adéquate au développement des coraux est 35-36 g/L, ce qui représente la salinité moyenne des eaux océaniques. Les eaux ne doivent pas être turbides afin de laisser passer les rayons lumineux et doivent être bien oxygénées et sursaturées en CaCO₃ pour favoriser la calcification. Dans un récif, les formes massives comme les *Porites* se situent à la base de la pente externe, dans la zone d'arrière récif et dans le secteur interne du platier où l'hydrodynamisme est modéré à faible (Montaggioni, 2007) (Figure 51).

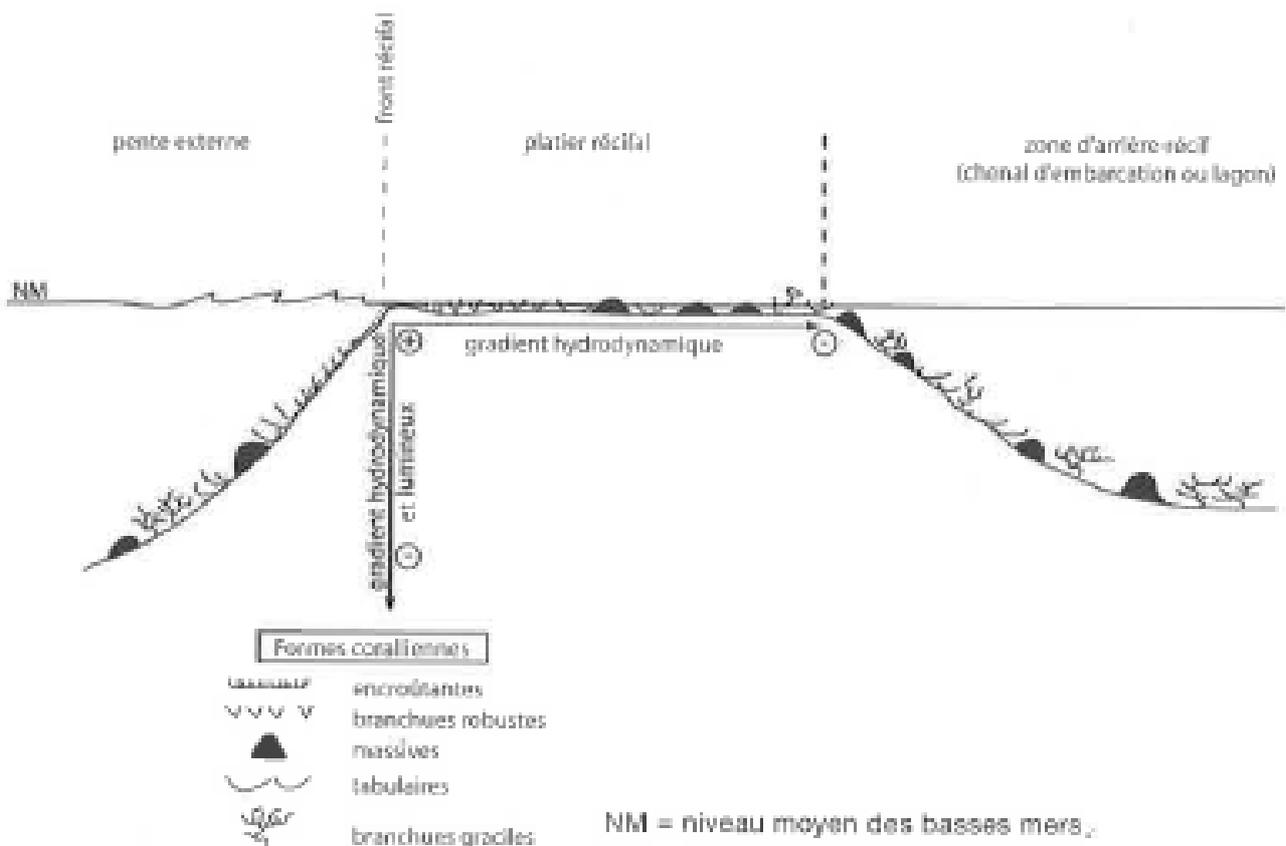


Figure 51 : Répartition schématique des principales formes de colonies coralliennes sur les récifs coralliens tropicaux, avec indication des principaux gradients de contrôle. D'après Montaggioni, 2007.

1.1.4 Face au changement climatique

Du fait de leur habitat à l'interface eau-atmosphère-terre, les coraux sont soumis à un triple stress dans le contexte des changements globaux actuels (Kleypass et al., 2001 ; De'ath et al., 2012). Certains stress peuvent être directement attribués au climat, d'autres peuvent avoir une origine non-climatique. Les stress non-climatiques correspondent par exemple à l'agriculture intensive qui nécessite des défrichages massifs laissant les sols plus vulnérables à l'action érosive des précipitations. Ainsi, des quantités anormalement élevées de sédiments sont charriées par les fleuves et rendent les eaux côtières turbides (Buddemeier et al., 2004 ; Fabricius, 2005). De plus, ces sédiments contiennent des taux importants de fertilisants et d'herbicides causant des changements dans la chimie des eaux qui deviennent alors eutrophes (riches en nutriments) (Wiedenmann et al., 2012). Parmi les autres stress d'origine non-climatiques peuvent être cités la surpêche ou l'introduction d'espèces invasives (Buddemeier et al., 2004). L'augmentation de la fréquence et de l'intensité des cyclones, du phénomène ENSO, les variations des précipitations et de l'insolation ou encore l'acidification des océans correspondent à des stress d'ordre climatique (Buddemeier et al., 2004 ; Crook et al., 2013 ; Shamberger et al., 2014). Face à une augmentation du rayonnement solaire reçu par les coraux du fait notamment de la diminution du couvert nuageux et des pluies, l'activité photosynthétique des algues symbiotiques est, dans un premier temps, amplifiée. Dans un second temps, ces algues zooxanthelles sont éjectées des tissus coralliens car elles ne sont plus en capacité de répondre à une telle luminosité (Lesser et al., 1990). Dans un troisième temps le corail ayant perdu les algues responsables de sa pigmentation révèle la couleur

blanche de son squelette aragonitique. On appelle ce phénomène, le blanchiment corallien (Brown et al., 1997 ; Coles et Brown, 2003) (Figure 52). Le corail ainsi dépourvu de son symbiote fini par mourir.

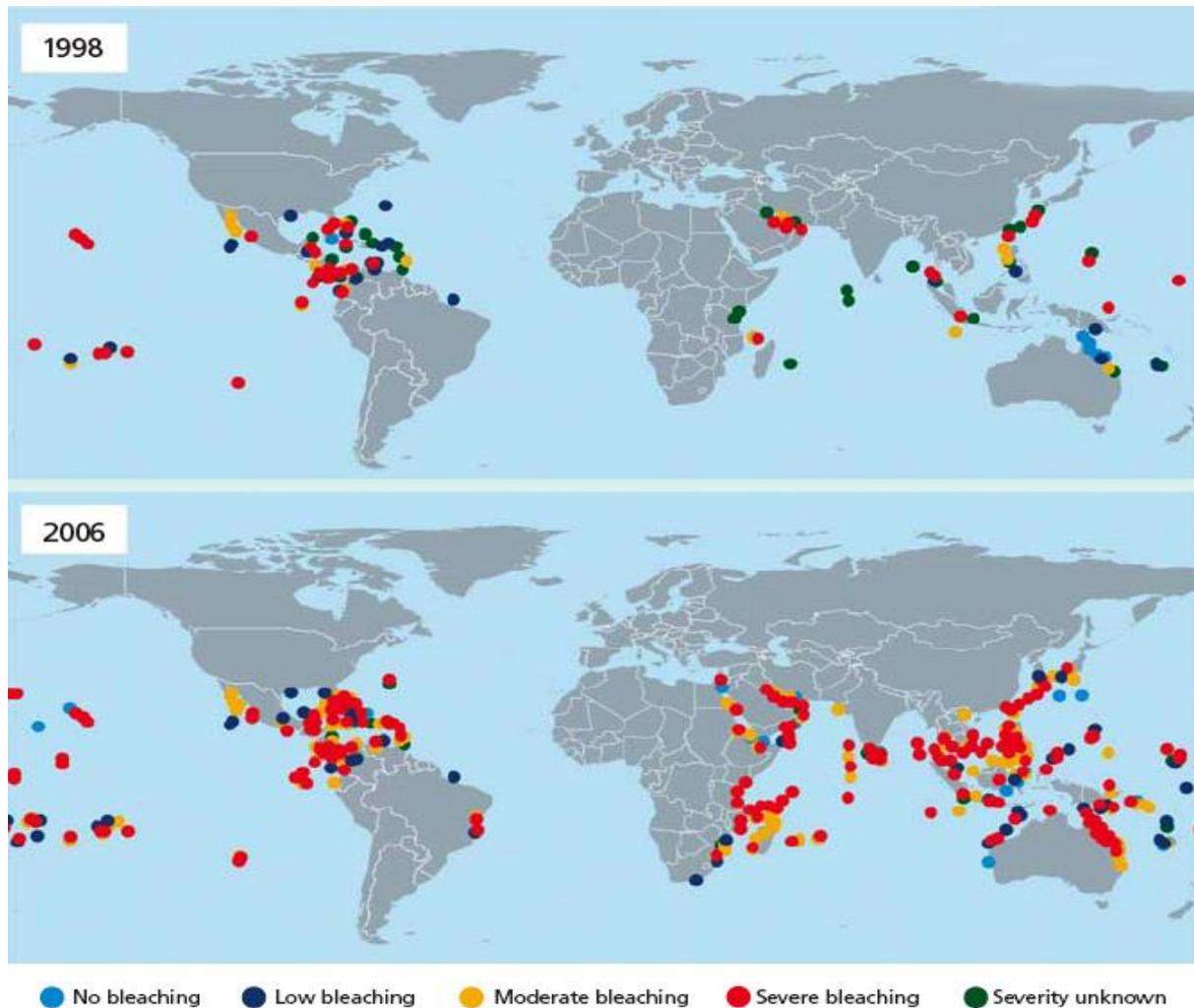


Figure 52 : Evolution de la tendance globale du phénomène de blanchiment corallien entre 1998 et 2006. (Marshall and Schuttenberg, 2006) et photographies montrant un corail massif et un corail branchu affectés par le blanchiment.

Les différents genres coralliens ne répondent pas tous de la même façon aux changements globaux. En effet certains pourront probablement récupérer suffisamment rapidement et ainsi s'adapter aux modifications environnementales (Grottoli et al., 2006 ; Shamberger et al., 2014). D'autres pourront aussi déplacer leurs aires de répartition du fait du réchauffement des hautes latitudes, cependant cela ne compensera probablement pas le nombre et la rapidité des changements environnementaux (Yamano et al., 2013).

1.2 Matériel corallien utilisé.

1.2.1 Clipperton

En février 2005, une expédition impliquant l'Institut de Recherche pour le Développement (IRD) s'est déroulée sur l'atoll de Clipperton dans le but de collecter des carottes coralliennes. Quatorze carottes furent prélevées sur treize coraux fossiles se trouvant sur la plage de l'atoll ou sur le platier récifal ainsi que quatre carottes sur un corail vivant, en place à une profondeur de 10 m sous l'eau à l'aide d'une foreuse hydraulique (tech 2000[®]) (Table 2). Ces carottes ont des longueurs variables (de 50 cm à 2 m). Le positionnement des coraux fossiles et du corail vivant prélevés sont indiqués sur la figure 53. Les travaux de cette thèse seront menés sur quatre carottes fossiles (CF1b, CF5, CF7, CF12) choisis en fonction de la pertinence de leur couverture temporelle (Table 2 ; cf. 2.2), ainsi que sur une carotte prélevée sur le corail vivant (CL3). Des analyses en éléments traces ainsi qu'en isotopes stables ont été réalisées au cours de cette thèse sur les carottes fossiles (Table 2). La carotte CF7 et une partie de la carotte CF12 (1484-1490) ne seront pas utilisées pour des interprétations paléoclimatiques du fait des valeurs aberrantes obtenues (éléments traces) ; se reporter à la partie 2.1.2 pour plus de précisions.

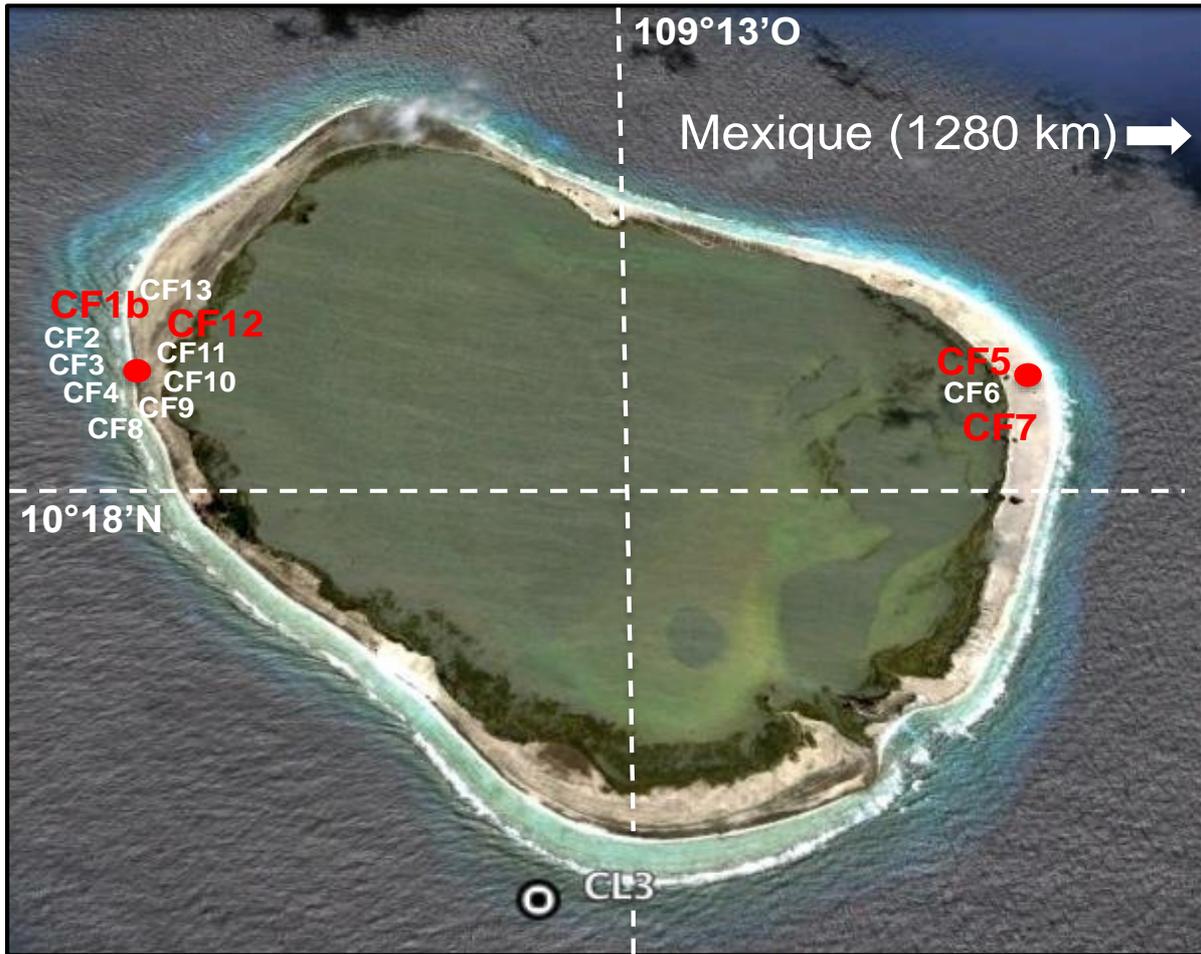


Figure 53 : Localisation sur l'atoll des carottes fossiles et moderne prélevées. Les carottes fossiles en rouge sont celles utilisées pour cette thèse. La carotte moderne utilisée est la CL3 au sud de l'atoll. D'après Google Earth.

1.2.2 Les Marquises

En septembre 1997, une expédition (la mission PALEOMARQ) menée par l'ORSTOM (désormais Institut de Recherche pour le Développement (IRD)) s'est déroulée sur l'île de Nuku Hiva dans l'archipel des Marquises dans le but de prélever des carottes coralliennes fossiles et modernes. Deux carottes modernes (NH6 et NH3) ayant déjà été analysées (éléments traces) à l'IRD par F. Le Cornec et T. Corrège à la suite de cette mission seront utilisées pendant cette thèse (Figure 54, Table 2). Les analyses isotopiques ont été prises en charge par J. Cole de l'Université d'Arizona et ont été terminées en collaboration avec Bordeaux dans le cadre de cette thèse.



Figure 54 : Localisation des carottes modernes prélevées sur l'île de Nuku Hiva. D'après Google Earth.

Table 2 : Récapitulatif des principales caractéristiques des carottes utilisées et analyses réalisées. M=morsures de poissons. Se référer à la partie 2.2 pour les modèles d'âges

Carottes	Localité	Coordonnées	Aspect	Dimension	Traces	Isotopes	Dates
CL3	10m de profondeur	10°17N-109°13W	bon	45cm sur 194cm	oui	oui	1982-2004
CF1b	plage	10°18N-109°14W	bon (M)	178cm	oui	oui	1874-1957
CF5	plage	10°18N-109°12W	assez bon (M)	85cm	oui	oui	1109-1142
CF7	plage	10°18N-109°12W	assez bon (M)	57,5cm	oui	non	1560-1585
CF12	platier récifal baie	10°18N-109°14W	assez bon	101cm	oui	non	1484-1539
NH6	d'Anaho 3m de profondeur	8°49S-140°03W	très bon	223cm	oui	oui	1898-1997
NH3	baie de Taiohae	8°55S-140°05W	cavités lithophages	415cm	oui	oui	1818-1915

2. Méthodes

2.1 Méthodes préliminaires

Avant de pouvoir commencer l'échantillonnage des carottes pour procéder aux analyses géochimiques à proprement dites (isotopes stables et éléments traces), plusieurs étapes sont nécessaires dans le but de vérifier notamment que le matériel corallien est exploitable.

2.1.1 Préparation des carottes

Les carottes sont découpées en deux demi-cylindres puis en plaque d'1 cm d'épaisseur suivant l'axe de croissance principal du corail, à l'aide d'une scie circulaire diamantée sous un jet d'eau froide continu pour éviter la surchauffe de la carotte pouvant perturber la composition chimique du squelette. Les plaques sont ensuite nettoyées à l'eau déionisée et passées dans des bains à ultrasons puis séchées à l'air libre. En prenant l'exemple de la carotte CF12, la labellisation des plaques se fera comme suit : CF12/1, CF12/2, CF12/3... (Se rapporter à l'Annexe 1 pour visualiser les plaques).

2.1.2 La diffractométrie

Une fois morts et arrachés de la pente externe de l'atoll par de quelconques phénomènes physiques (forte houle, tempêtes tropicales...), les *Porites* se retrouvent exposés au milieu subaérien et donc aux intempéries. Des phénomènes de dissolutions-recristallisations de l'aragonite primaire en calcite non-magnésienne (ou secondaire), en particulier dans des zones initialement vides du squelette, peuvent alors avoir lieu du fait de la percolation de l'eau de pluies à travers le réseau poreux du squelette (Bathurst 1975 ; McGregor et Gagan, 2003 ; McGregor et Abram, 2008) et sont d'autant plus probables que le corail est ancien. Il s'agit d'une diagénèse météoritique. L'aragonite biogénique primaire peut aussi être dissoute précocement (pendant la vie du corail, sur les parties basses et abandonnées du squelette par les polypes) et recristallisée sous forme d'aragonite secondaire ; il s'agit alors d'une diagénèse marine (Quinn et Taylor, 2006 ; Allison et al., 2007). Ces diagénèses modifient alors la structure, la composition minéralogique ainsi que géochimique de la matrice corallienne. Afin de vérifier de potentiels traces de diagénèse, un échantillon de trois des carottes fossiles étudiées (CF1b, CF5, CF12) sont analysés par un diffractomètre (Siemens D500 avec une radiation $\text{CuK}\alpha$ (40kV et 30 mA)) à l'IRD de Bondy. Cette technique, révélant la cristallographie des minéraux, va nous permettre ici de différencier l'aragonite de la calcite non magnésienne, en revanche la distinction entre l'aragonite biogénique et l'aragonite secondaire (calcite magnésienne) est difficilement détectable (McGregor et Abram, 2008 ; Lelabousse, 2012). Un rayonnement X monochromatique est diffracté à la surface d'un échantillon sous forme de poudre. Les grains ainsi soumis au rayonnement réfléchissent les rayons X en fonction de leur structure cristalline (Figure 55).

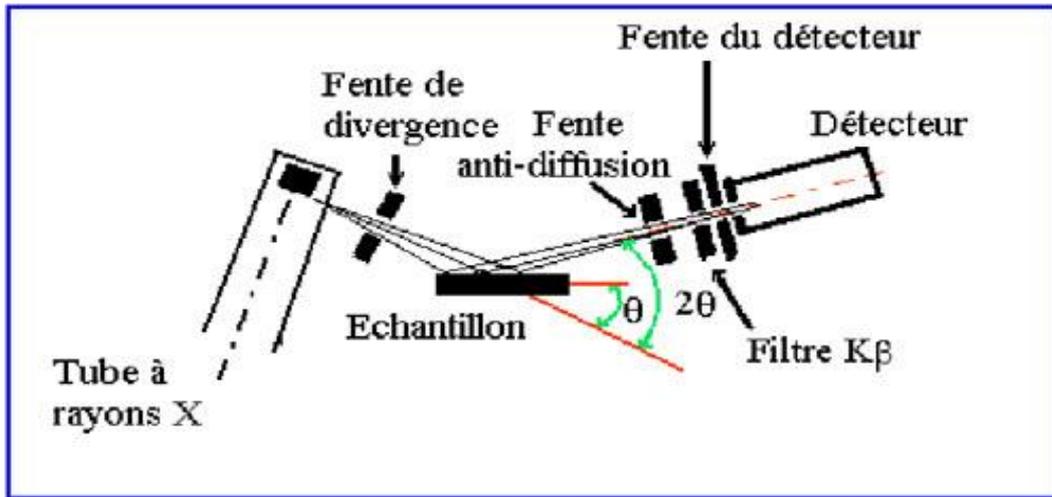


Figure 55 : Principe de fonctionnement d'un diffractomètre (DRX). D'après <http://atechimie.univ-lille1.fr>

Le résultat s'enregistre alors sur un diffractogramme. Les pics mesurés sont superposés aux pics caractéristiques de l'aragonite. D'un point de vue quantitatif, les échantillons analysés sont composés à près de 100% d'aragonite et de la calcite non-magnésienne peut éventuellement se retrouver sous forme de traces (<0,1%). Les carottes fossiles étudiées n'ont donc a priori pas subi de processus diagénétiques météoritiques. Cependant les analyses élémentaires de la dernière plaque (CF12/5, la plus ancienne), de la carotte CF12, ainsi que de plusieurs parties de la carotte CF7 présentent des valeurs aberrantes indiquant alors d'éventuels traces de diagénèse météoritique. En effet, seul un échantillon de la plaque CF12/4 a été analysé au diffractomètre or les valeurs aberrantes en éléments traces correspondent à la plaque CF12/5. Une analyse supplémentaire sur cette plaque permettrait alors à l'avenir de vérifier la présence de diagénèse. D'autre part, cette plaque étant la plus ancienne, elle correspond à la partie basse et abandonnée du squelette. Il est alors tout à fait possible qu'une diagénèse marine ait eu lieu à ce niveau pouvant alors expliquer les valeurs anormales en éléments traces. Des observations au microscope électronique à balayage (MEB) permettant de visualiser les produits de la diagénèse (figures de dissolution par exemple) à l'échelle microscopique complèteraient les analyses macroscopiques au DRX et permettrait de distinguer la diagénèse marine (Lelabousse, 2012). L'étude de cette carotte ne se fera alors qu'à partir de 1491 au lieu de 1484.

2.1.3 La radioscopie « Scopix® »

Afin de distinguer les sclérobandes (bandes de croissances), des radiographies Scopix® (image en positif) ont été réalisées sur les plaques de corail. La plaque est placée sur un banc mobile informatisé se trouvant dans une cabine sécurisée aux parois de plomb. Un tube, situé au sein de cette cabine, envoie alors les rayons X à travers la plaque à analyser et le faisceau transmis sera capté par un ensemble caméra numérique/amplificateur de brillance constituant la chaîne radioscopique. Les données numériques sont alors traitées et enregistrées sur un support informatique. Ces données permettent de quantifier l'intensité des pixels qui est proportionnelle aux niveaux de gris et donc à la densité des bandes. Un couplet bande foncée (forte densité)-bande claire (faible densité) représente un année de croissance du corail (Knuston et al., 1972), ainsi une chronologie relative peut être établie (Figure 56). Les bandes sont perpendiculaires à l'axe de croissance des corallites qui sont aussi visibles sur les radiographies. Le tracé optimal (axe de croissance principal des corallites) d'échantillonnage

est alors défini ainsi que le pas d'échantillonnage de 1,5 mm et de 1 mm pour les carottes de Clipperton et des Marquises respectivement, afin d'obtenir une résolution mensuelle compte tenu du taux de croissance important sur les carottes étudiées (19 et 18,2 mm/an en moyenne pour Clipperton et les Marquises respectivement).

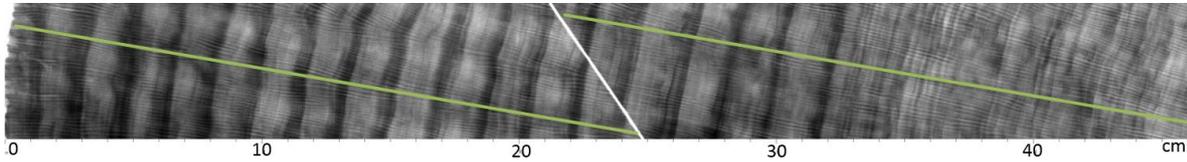


Figure 56 : Exemple de radiographie avec tracés d'échantillonnage.

2.1.4 L'échantillonnage

Une fois les tracés d'échantillonnage déterminés sur toute la longueur de la carotte, la collecte des échantillons peut commencer. Pour ce faire, une micro-échantillonneuse est utilisée. Il s'agit d'un système composé d'une perceuse fixe couplée à un banc automatisé mobile sur trois axes et contrôlé par ordinateur (ISEL[®]) (Figure 57). La plaque est placée sur le banc automatisé (Figure 57) et va venir au contact de la perceuse qui va alors abraser la surface du corail tous les 1,5 mm (pas d'échantillonnage) pour les plaques coralliennes de Clipperton selon un circuit prédéfini par un programme informatique (Annexe 2), de manière à récupérer



une quantité de poudre nécessaire aux analyses géochimiques.

Figure 57 : Microéchantillonneuse ISEL[®] et plaque de corail échantillonnée.

Afin d'obtenir suffisamment de poudre pour les analyses isotopiques et élémentaires (1-1,5 mg), l'échantillonnage s'effectue sur deux corallites adjacents. Une fois récupérée à l'aide d'un pinceau dans une coupelle en aluminium (Figure 57), la poudre est placée dans des tubes de 1 ml pour les analyses isotopiques et dans des tubes de 12 ml pour les analyses élémentaires.

L'ensemble de cette méthode d'échantillonnage a été mise en place dans le cadre de cette thèse avec l'aide d'un étudiant ingénieur (M. Dervillé).

2.2 Modèle d'âge

Un modèle d'âge sur une carotte corallienne peut être établi de façon relative à l'aide des radiographies Scopix et des signaux géochimiques révélant la cyclicité annuelle (été/hiver). Une approche absolue est aussi possible (et est complémentaire de la datation relative pour les carottes fossiles) à travers des datations radiocarbone (^{14}C) et Uranium/Thorium (U/Th). La datation absolue est utilisée sur les carottes coralliennes fossiles.

2.2.1 Carotte corallienne moderne

Les images Scopix des deux premières plaques de la carotte CL3 ainsi que les données numériques de niveaux de gris permettent de recenser 23 couples bandes claires-bandes foncées, soit 23 années de croissance. La radiographie de la deuxième plaque (CL3-2a) montre cependant des sclérobands moins nettes et par conséquent, difficilement discernables (Annexe 1). Les 23 années que représentent les plaques CL3-1a et CL3-2a sont aussi identifiables dans les enregistrements élémentaires (Sr/Ca et U/Ca). Cette carotte ayant été prélevée en février 2005 mais n'ayant été échantillonnée qu'à partir du cinquième millimètre de la plaque CL3-1a, l'enregistrement commence alors au mois de novembre 2004 et se termine en janvier 1982. L'erreur sur la chronologie relative est alors de seulement quelques mois.

2.2.2 Carottes coralliennes fossiles

Afin de dater une carotte corallienne, le recours à des méthodes de datations absolues est nécessaire. Plusieurs méthodes ont été utilisées durant cette thèse : la datation par la mesure du rapport U/Th effectuée sur les 13 carottes et la méthode de datation au radiocarbone pour trois des 13 carottes, pour comparaison. Deux à trois dates U/Th sont mesurées sur chaque carotte (généralement une au sommet, une à la base et une au milieu). A l'aide des images Scopix ainsi que des courbes isotopiques et élémentaires, un nombre d'années est estimé et comparé avec le nombre d'années déduit des dates U/Th. En prenant en compte l'erreur analytique sur les mesures U/Th et l'erreur sur l'estimation du nombre d'années à partir des courbes des différents proxies, la chronologie de la carotte corallienne est alors estimée. Une courbe de SST artificielle est ensuite créée. Il s'agit de moyenniser, sur la période instrumentale (2013-1982), chacun des 12 mois de l'année ; une année « type » est obtenue. Cette année type est alors multipliée par le nombre d'années que couvre la carotte corallienne afin d'obtenir une courbe de SST sinusoïdale régulière artificielle qui va servir à attribuer une date à chaque point des courbes des différents proxies. Grâce au logiciel AnalySeries, les « pics » (été) et les « creux » (hiver) de la courbe de SST artificielle vont être associés aux valeurs les plus faibles et les plus élevées respectivement des rapports élémentaires (Sr/Ca et U/Ca) et du $\delta^{18}\text{O}$. La croissance du corail n'étant pas constante au cours du temps, il faut alors rééchantillonner les courbes brutes de sorte à obtenir des enregistrements comprenant 12 points par ans. Cela peut se faire à l'aide du logiciel AnalySeries. Ainsi, le modèle d'âge mensuel définitif est établi.

a. Datation radiocarbone

Des datations radiocarbone ont précédemment été réalisées par M. Madeng-Yogo (IRD, Bondy) sur chacune des carottes fossiles prélevées à Clipperton par comptage statistique (Figure 60).

Le carbone 14 (^{14}C) est un isotope radioactif du carbone dont la période radioactive (ou demi-vie) est égale à 5730 ans. Durant sa vie, un organisme assimile le carbone sans distinction isotopique, la proportion de ^{14}C par rapport au carbone total (^{12}C , ^{13}C et ^{14}C) étant la même que celle existant dans l'atmosphère du moment. La datation par carbone 14 se fonde ainsi sur

la présence, dans tout organisme vivant, de radiocarbone en infime proportion (de l'ordre de 10-12 pour le rapport $^{14}\text{C}/\text{C}$ total). Lorsque l'organisme meurt, les échanges avec l'extérieur cessant, la quantité de radiocarbone qu'il contient décroît au cours du temps selon une loi exponentielle connue (désintégration naturelle des atomes de carbone 14) (Figure 58). Un échantillon issu de cet organisme peut donc être daté en mesurant le rapport $^{14}\text{C}/\text{C}$ total par comptage statistique ou par spectrométrie de masse (AMS).

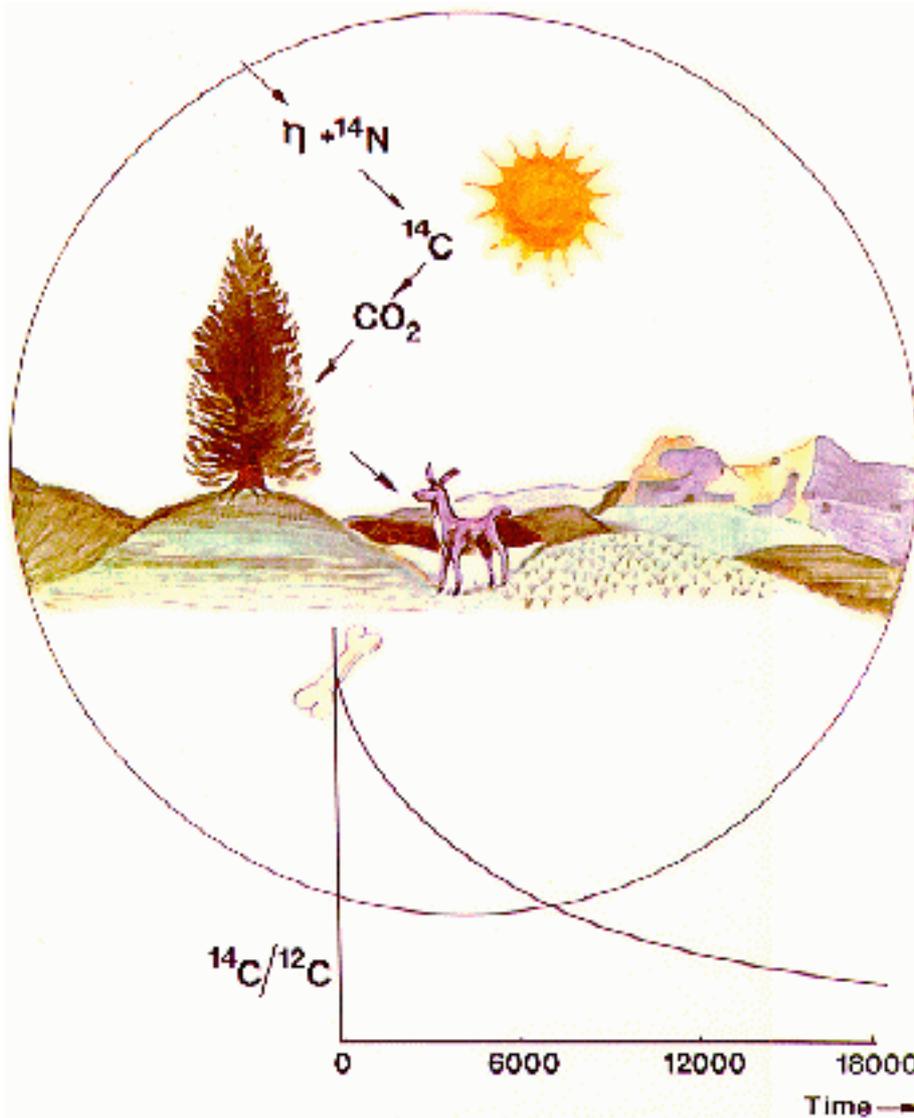


Figure 58 : *Processus de formation et de désintégration du ^{14}C et évolution du rapport $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$. D'après Oxford Radiocarbon Accelerator Unit.*

En pratique, cette méthode nécessite de petits échantillons (<1 mg) et est rapide. Le carbone extrait de l'échantillon est d'abord transformé en graphite, puis en ions qui sont accélérés par la tension générée par un spectromètre de masse couplé à un accélérateur de particules. Les différents isotopes du carbone sont alors séparés ce qui permet de compter les ions de carbone 14. Les échantillons vieux de plus de 50 000 ans ne peuvent être datés au carbone 14 car le rapport $^{14}\text{C}/\text{C}$ total est alors trop faible pour être mesuré par les techniques actuelles.

L'âge carbone 14 conventionnel d'un échantillon est exprimé en années « Before Present », c'est-à-dire par rapport à la date de référence fixée par Willard Frank Libby, 1950. Cependant, les variations du champ magnétique terrestre, les changements climatiques, les essais nucléaires et les rejets de carbone fossile dans l'atmosphère par les activités humaines ont contribué à faire varier le taux de production du radiocarbone naturel au cours du temps. Ainsi la quantité globale de ^{14}C total dans la biosphère n'étant pas constante dans le temps des courbes de calibrations ont été établies pour confronter les datations ^{14}C et les datations obtenues par d'autres méthodes telles que la dendrochronologie (Fairbanks et al., 2005) ou les datations à l'U/Th (Bard et al. 1990) (Figure 59). Via ces courbes, l'âge conventionnel est transformé en âge calibré ou calendaire (Stuiver et al., 1998 ; Reimer et al., 2004 ; 2009).

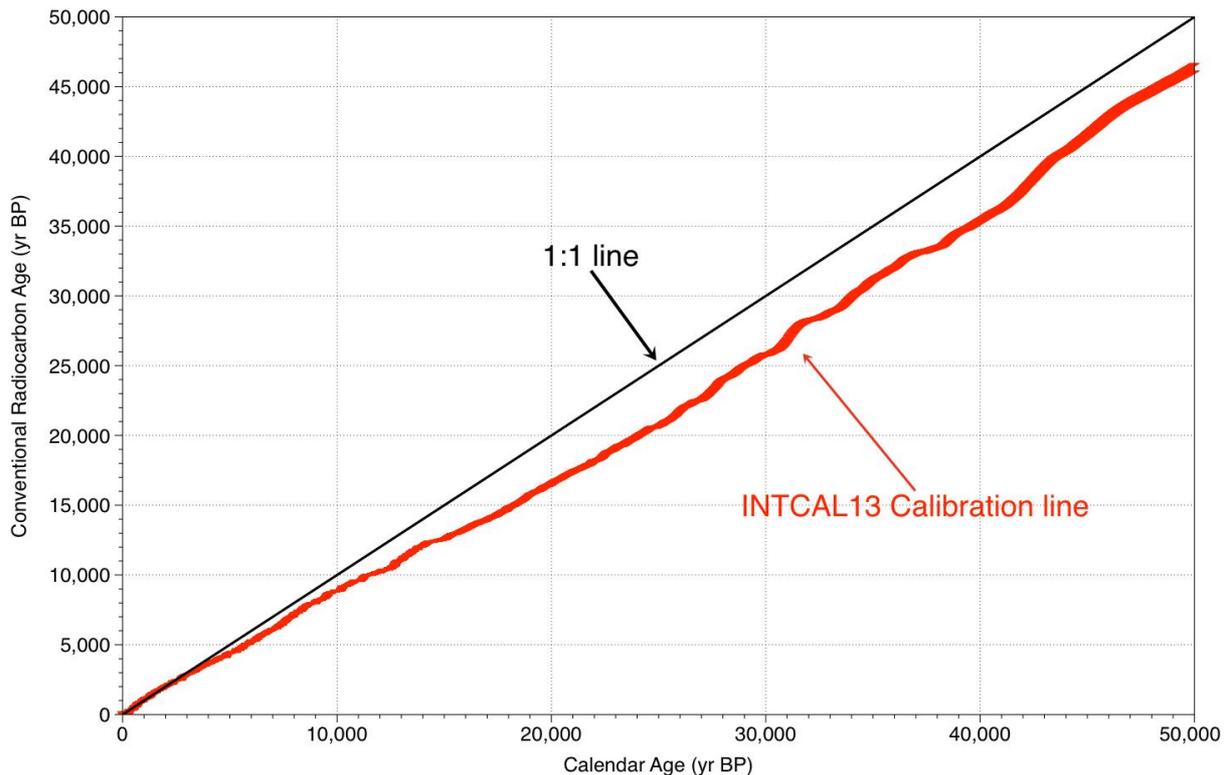


Figure 59 : Courbe de calibration (INTCAL13) d'âges conventionnels radiocarbone en âge calendaire. D'après Reimer et al., 2013.

b. Datation U/Th

Au cours de cette thèse, 50 échantillons coralliens provenant des 13 carottes fossiles ont été datés grâce à la méthode U/Th à l'Université du Minnesota (Minneapolis, EU) au sein du Minnesota Isotope Laboratory dirigé par L. Edwards et H. Cheng (Figure 60).

Au cours de la formation de son squelette, un corail piège dans son réseau cristallin de l'uranium dissout dans l'eau de mer. A la mort du corail, les échanges avec l'eau de mer cessent et l'uranium 238 (^{238}U) va subir une chaîne de désintégration radioactive. Parmi les éléments fils issus de cette chaîne figure le thorium 230 (^{230}Th). Le ^{230}Th étant très peu soluble et si le corail mort se comporte en système clos, la seule source de thorium dans les coraux est à priori due à la désintégration de l'U. Cependant il se peut que le corail ait intégré d'infimes quantités de thorium non-radiogénique ($^{230}\text{Th}_{\text{nr}}$) (non issu de la désintégration de l' ^{238}U). Afin de mettre en évidence la présence de $^{230}\text{Th}_{\text{nr}}$, la mesure de la concentration en ^{232}Th s'avère nécessaire. En effet le corail intègre l' ^{238}U et le Th sans effectuer de fractionnement de ces deux éléments, ainsi la concentration en ^{232}Th est utilisée comme un

proxy de la concentration en ^{230}Th non-radiogénique (Cobb et al., 2003b). Une correction est alors établie grâce au ^{232}Th sur le rapport mesuré $(^{230}\text{Th}_{\text{mesuré}}/^{238}\text{U})_{\text{activité}}$ pour obtenir le rapport $(^{230}\text{Th}_{\text{radiogénique}}/^{238}\text{U})_{\text{activité}}$ dans l'équation finale suivante :

$$(^{230}\text{Th}_{\text{rad}}/^{238}\text{U})_{\text{act}} = (^{230}\text{Th}_{\text{mesuré}}/^{238}\text{U})_{\text{act}} - (^{232}\text{Th}/^{238}\text{U})_{\text{act}} (^{230}\text{Th}_{\text{nr}}/^{238}\text{U})_{\text{act}} e^{-\lambda_{230}T}$$

avec λ étant la constante de désintégration rapporté par Cheng et al. (2000) et T étant l'âge de l'échantillon. Pour des coraux fossiles aussi jeunes que ceux de Clipperton (~100 ans) $\exp(-\lambda_{230}T)$ est très proche de 1 et peut être ignoré (Cobb et al., 2003b). Les concentrations en ^{232}Th dans les coraux qui sont étudiés au cours de cette thèse sont inférieures à 100 pg/g, seuil au-dessous duquel la concentration en $^{230}\text{Th}_{\text{nr}}$ est considérée négligeable (Edwards et al., 1987). Pour plus de précision sur le principe de la datation U/Th, se reporter à l'Annexe 3.

En pratique, un échantillon d'environ 0,1 g est dissout et un standard interne est ajouté afin de calibrer les éléments recherchés. Quelques gouttes d'acide perchlorique et nitrique puis un séchage complet de l'échantillon permettent d'éliminer la matière organique. Une fois redissout, une solution de fer est ajoutée à l'échantillon de sorte que l'uranium et le thorium précipitent avec le fer. Le précipitât est ensuite passé sur une résine afin de séparer les deux éléments recherchés en deux solutions distinctes qui seront analysées indépendamment par MC-ICP-MS (MultiCollecteur-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer) qui est un spectromètre de masse hybride combinant l'avantage de la source à haute ionisation d'un ICP et la mesure précise d'un analyseur à secteur magnétique.

Pour plus de précision sur la méthode analytique, se reporter à l'Annexe 4.

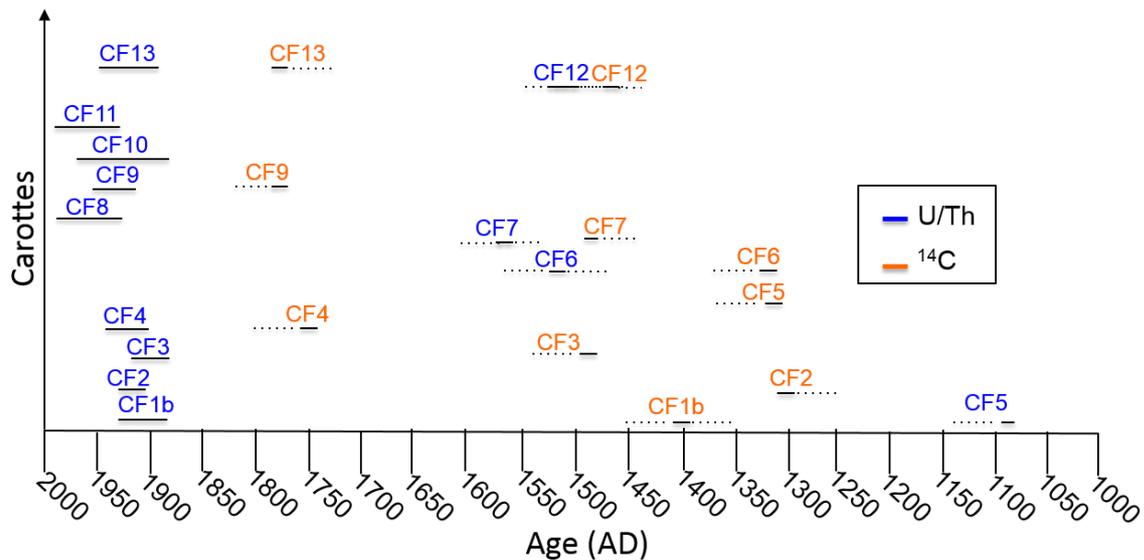


Figure 60 : Aperçu des datations obtenues par les méthodes radiocarbone et U/Th. Les pointillées correspondent à l'estimation de la couverture temporelle de chaque carotte en fonction de l'observation des bandes de croissance.

Les datations radiocarbone divergent fortement des datations U/Th (de quelques années à plusieurs siècles) (Figure 60). En effet, les datations radiocarbone ont été estimées par comptage statistique des désintégrations du ^{14}C à l'aide d'un compteur à scintillateur liquide. Cette technique est basée sur la quantification des émissions lumineuses et comporte une erreur statistique importante. De plus, la correction pour l'âge réservoir a été faite avec l'âge réservoir moyen mondial de 400 ans car aucun âge réservoir spécifique de la zone de Clipperton n'est pour l'instant disponible. En revanche, la méthode de datation U/Th sur les coraux fossiles récents a été améliorée au cours des années 2000 (Cobb et al., 2003b) et ne

présentent plus qu'une erreur moyenne de ± 5 ans pour des coraux fossiles datés de moins de 100 ans. Les datations utilisées au cours de cette thèse pour établir la chronologie des différents enregistrements coralliens seront donc les datations U/Th (Figure 60).

2.3 Les traceurs géochimiques

Les coraux Scléactiniaires utilisent lors de la calcification (précipitation du squelette carbonaté), les composés chimiques naturellement présents dans leur environnement tels que les ions HCO_3^- , CO_3^{2-} , Ca^{2+} ainsi que des ions métalliques (cf. 1.1.2). Certains de ces composés peuvent être utilisés en tant que traceurs géochimiques. En effet, leur incorporation se fait pendant la croissance ou la squelettogenèse corallienne, et est contrôlée à la fois par les conditions environnementales et par la physiologie du corail. Le taux d'extension du squelette de ces coraux peut être très rapide (jusqu'à 3cm/an pour certain spécimen de *Porites* selon Corrège, 2006), permettant un enregistrement à haute résolution (mensuelle à hebdomadaire) sur des périodes pouvant atteindre plusieurs dizaines d'années.

2.3.1 Les isotopes stables de l'oxygène et la mesure du $\delta^{18}\text{O}$

Les isotopes sont des atomes dont les noyaux de l'élément considéré possèdent un nombre identique de protons mais un nombre différent de neutrons (différence de masse). Cette différence de masse conférant des propriétés physico-chimiques différentes aux isotopes (par exemple une densité ou une pression de vaporisation différente) (Hoefs, 2009). L'oxygène possède trois isotopes stables. Il s'agit du ^{16}O , du ^{17}O et du ^{18}O , le premier étant le plus léger et le dernier le plus lourd en terme de masse et ayant des abondances naturelles de 99,759%, 0,037% et 0,204% respectivement. Les différents isotopes de l'oxygène ont des comportements différents lors des processus de changement de phase. Le partitionnement des isotopes entre deux substances ou deux phases de la même substance avec des rapports isotopiques différents est appelé fractionnement isotopique. Afin d'exprimer la composition isotopique de l'oxygène dans un composé, la notation dite «delta», définie par Craig et Gordon (1965) est couramment utilisée :

$$\delta^{18}\text{O} = ((R^{18}) / (R_{\text{standard}}) - 1) * 1000$$

où R^{18} est le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ du composé et R_{standard} est le rapport isotopique d'un standard international. Pour les minéraux carbonatés, le standard utilisé est le Pee Dee Belmnites (PDB) (Craig, 1957). Il s'agit d'un rostre de bélemnite provenant d'un gisement géologique de Caroline du Sud (EU). Toutes les autres analyses isotopiques de l'oxygène sont exprimées relativement au standard SMOW. The Standard Mean Ocean Water (SMOW) correspond à un échantillon d'eau avec une composition isotopique très similaire à l'eau de mer non traitée (Craig, 1961).

2.3.2 Le $\delta^{18}\text{O}$, un thermosalinomètre naturel

Dans les années 50, des études démontrant un lien entre la température et la composition isotopique des carbonates inorganiques émergent (Epstein et al., 1953). Ces études démontrent que la température affecte le fractionnement isotopique durant la précipitation des carbonates: un enrichissement en ^{18}O du minéral par rapport à la composition initiale de l'eau environnante. Le $\delta^{18}\text{O}$ alors mesuré dans un carbonate inorganique précipité à l'équilibre thermodynamique dans l'eau de mer diminue de 0,22‰ pour une augmentation de 1°C de l'eau environnante (Epstein, 1953). Ces travaux ouvraient la voie à l'utilisation du $\delta^{18}\text{O}$ en tant que paléothermomètre. Par la suite plusieurs études ont été faites sur des carbonates organiques tels que les tests de foraminifères (Emiliani, 1955), les coquilles de bivalves

(Aharon et Chappell, 1986) ou les squelettes de coraux. Weber et Woodhead (1971;1972) furent les pionniers de l'étude des squelettes aragonitiques des Scléactiniaires et montrèrent la relation linéaire entre la température de surface de l'eau de mer et le $\delta^{18}\text{O}$ du squelette corallien (de 0,18‰ à 0,22‰/°C pour le genre *Porites* (voir Grottoli et Eakin, 2007 pour une synthèse)). Cependant Weber et Woodhead notèrent que la composition isotopique finale du squelette était différente de celle de l'eau de mer environnante pour une température donnée. Ils venaient alors de mettre en exergue un déséquilibre isotopique avec le milieu environnant qui se produit pendant la précipitation. En effet, pour une même température, l'aragonite des coraux Scléactiniaires est plus appauvrie en ^{18}O par rapport à une aragonite inorganique ayant précipité à l'équilibre (différence de -4‰) (McConnaughey, 1989). Ce déséquilibre peut être expliqué par deux processus : l'activité métabolique et physiologique du corail et l'effet cinétique de la réaction de calcification.

Concernant les activités métaboliques ou « effets vitaux », trois processus sont particulièrement notables :

- Le carbone inorganique nécessaire à la calcification proviendrait de deux sources chez les Scléactiniaires hermatypiques. En effet, jusqu'à 70% du carbone inorganique proviendrait d'une source interne chez certains coraux hermatypiques, le CO_2 métabolique produit par l'association symbiotique coraux-algues. Les 30% restant proviendraient alors des formes dissoutes dans l'eau de mer.

- Il semblerait que le corail participe directement au contrôle de l'échange en modifiant notamment le pH au niveau de ses sites de calcification. En faisant varier le pH, les formes de carbone inorganique dissoutes (H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-}) disponibles pour la calcification seront prélevées en quantité différente et chacune de ces formes ont une valeur propre du $\delta^{18}\text{O}$ à l'équilibre avec l'eau de mer. Rollion-Bard et al. (2003) ont montré que plus le pH est élevé, plus les variations du $\delta^{18}\text{O}$ sont conséquentes.

- La voie utilisée pour le transport des ions depuis l'eau (transport passif ou diffusion et transport actif entre cellules) (Montaggioni, 2007).

Les effets cinétiques peuvent être le fait de deux processus :

- De larges variations isotopiques pourraient être induites si la précipitation du carbonate est trop rapide et que les ions HCO_3^- et CO_3^{2-} formés par hydratation et hydroxylation du CO_2 ne bénéficient pas du temps de résidence nécessaire dans le centre de calcification (au moins 4h sans prendre en compte un catalyseur tel que la Ca-ATPase selon Rollion-Bard et al., 2011) pour atteindre l'équilibre avec l'eau de mer (McConnaughey, 1989 ; 2003; Rollion-Bard et al., 2003).

- La variation du taux d'extension (mm/an) influencerait aussi le $\delta^{18}\text{O}$ corallien. En effet, plus le taux de croissance serait rapide, plus les valeurs du $\delta^{18}\text{O}$ seraient faibles (McConnaughey, 1989). Selon Felis et al. (2003) le déséquilibre isotopique dû à ce type d'effet cinétique serait responsable des différences de signatures moyennes en $\delta^{18}\text{O}$ au sein d'une même colonie corallienne. En effet, pour des taux d'extension inférieurs à 0.6 cm/an, le $\delta^{18}\text{O}$ moyen deviendrait fortement dépendant du taux d'extension moyen. D'autres études ont montré au contraire que lorsque le taux de croissance était rapide, le $\delta^{18}\text{O}$ augmentait (Juillet-Leclerc et al., 1997). Une récente étude de Gagan et al. (2012) a montré que la relation entre le taux de croissance et le taux d'accumulation du squelette au sein de la couche de tissu vivant du corail peut modifier la sensibilité du $\delta^{18}\text{O}$ expliquant en partie la large gamme de relation $\delta^{18}\text{O}$ -SST (-0.08‰/°C to -0.22‰/°C).

Bien que les effets vitaux responsables du déséquilibre isotopique chez les coraux restent encore mal compris, ce déséquilibre pourrait être constant pour un genre donné (de -0,16 à -0,53‰/°C) (Grottoli et Eakin, 2007 ; pour les coraux massifs du Pacifique Est).

Des études ont montré que le $\delta^{18}\text{O}$ corallien enregistrerait essentiellement les variations de SST aux Galapagos: plus de 80% de la variabilité du signal corallien $\delta^{18}\text{O}$ serait dû aux SST (Dunbar et al., 1994). En revanche, aux îles Fiji, les variations du $\delta^{18}\text{O}$ corallien ne seraient pas principalement conduites par les variations de SST à l'échelle interannuelle (Le Bec et al., 2000). En effet, la température n'est pas la seule information climatique pouvant être extraite du $\delta^{18}\text{O}$ corallien ; une approximation de la variabilité de la composition isotopique en oxygène de l'eau de mer ($\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$) peut aussi être faite par ce proxy ainsi qu'une estimation des salinités. En effet, le corail trouvant la matière première à la précipitation de son squelette dans l'eau de mer environnante, il enregistre alors la composition isotopique de cette eau dans son squelette (Weber et Woodhead, 1972 ; Dunbar et al., 1997 ; Gagan et al., 1998). Le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer en surface et les SSS en un point donné sont influencés par le cycle hydrologique. L'évaporation contribue à augmenter d'une part les concentrations en sels de l'eau de mer et d'autre part le $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ du fait de la vaporisation préférentielle des molécules H_2O contenant l'isotope léger ^{16}O de l'oxygène (Hoefs, 2009) (Figure 61).

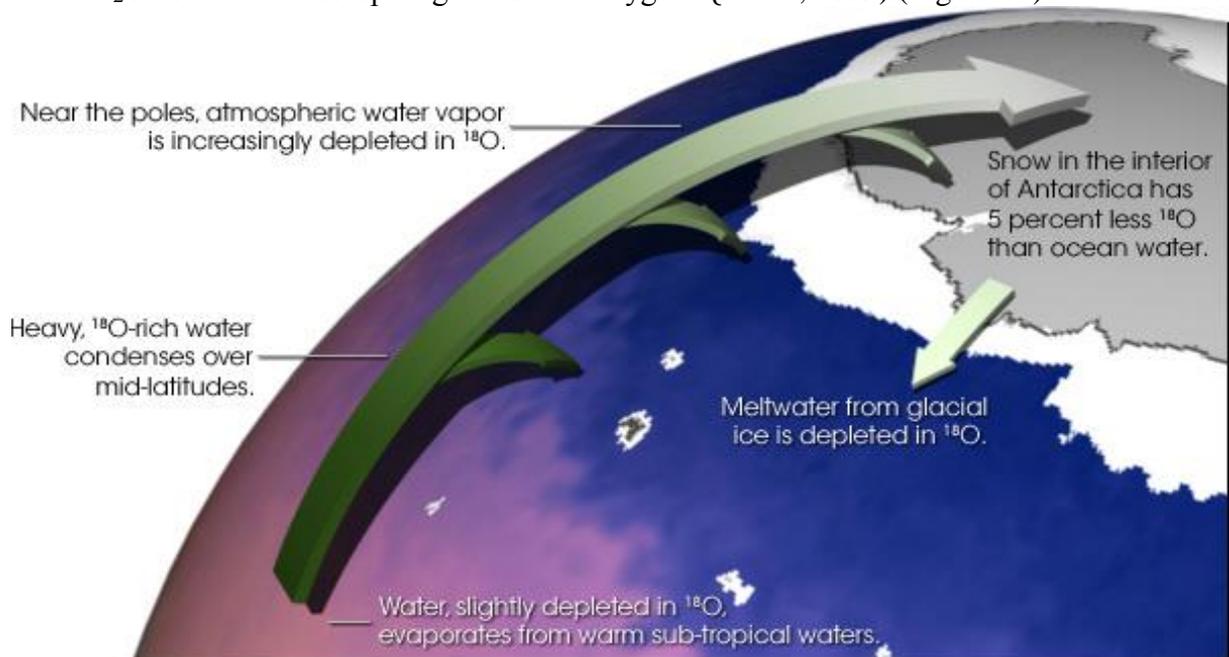


Figure 61 : Evolution du $\delta^{18}\text{O}$ dans le cycle de l'eau. D'après Robert Simmon (NASA GSFC)

Il existe donc un lien (corrélation positive) entre le $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ et les SSS. En parvenant à extraire le signal $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ du $\delta^{18}\text{O}$ corallien en utilisant une méthode indépendante pour reconstituer les variations de température de surface, le $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ reconstitué permet d'estimer les paléo-salinités de façon qualitative et d'émettre des hypothèses quant à la variabilité du cycle hydrologique d'un lieu donné. Selon Fairbanks et al. (1997), le $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ décroît de 0,27‰ pour une perte de salinité de 1p.s.u. (Figure 62)

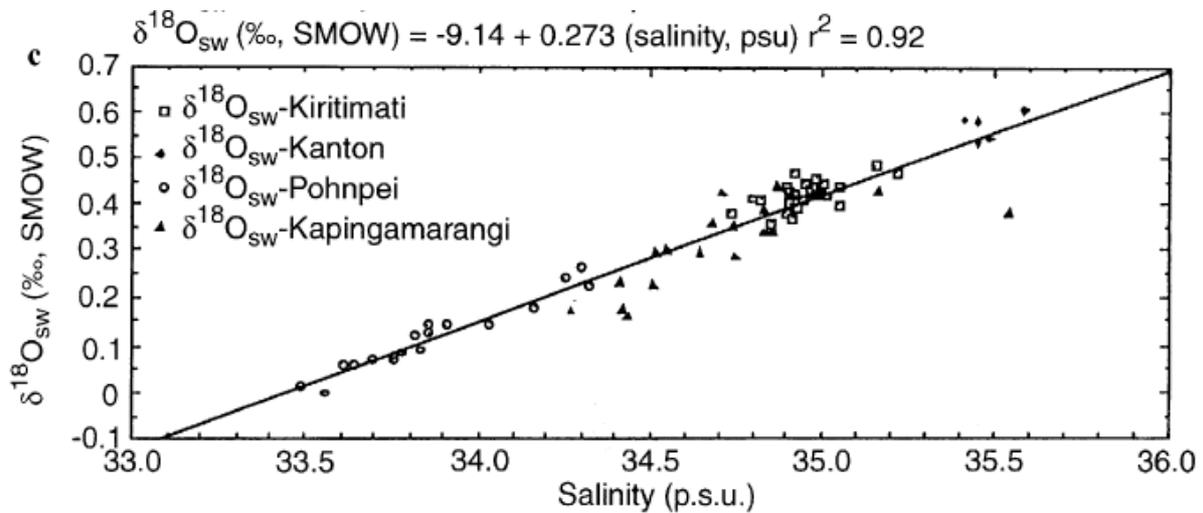


Figure 62 : Régression linéaire entre le $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ et les SSS pour le Pacifique tropical centre (Kiritimati) et ouest. D'après Fairbanks et al. (1997).

Cependant la relation entre le $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ et les SSS varie spatialement et temporellement (LeGrande et Schmidt, 2006 ; 2011). La balance évaporation-précipitation n'est pas le seul processus responsable de la variabilité du $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$. Le déplacement zonal de masses d'eaux (advection horizontale) et le mélange des eaux de surface et de subsurface (advection verticale) de compositions isotopiques différentes (Vialard et Delecluse, 1998 ; Vialard et al., 2002 ; Hasson et al., 2013 ; Stevenson et al., 2013 ; Conroy et al., 2014) complexifient grandement la relation $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ -SSS en un point donné. De plus, tout processus de fractionnement isotopique (Stevenson et al., 2013) durant le transport de la vapeur d'eau ajoute un degré de liberté supplémentaire à la variabilité du $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ par rapport à la variabilité des SSS. Il devient alors difficile d'estimer les SSS locales.

Malgré ces différentes influences et contributions au $\delta^{18}\text{O}$ corallien, une récente étude a démontré la représentativité du $\delta^{18}\text{O}$ corallien (en terme de variabilité ENSO) en le comparant à un $\delta^{18}\text{O}$ modélisé ou « pseudo-corail » à l'aide d'une relation linéaire bivariée liant le $\delta^{18}\text{O}$, les SST et les SSS instrumentales pour un réseau de 23 enregistrements coralliens (Thompson et al., 2011). D'autre part, une étude récente utilisant un modèle climatique couplé de circulation générale incluant les isotopes de l'eau a permis d'explorer les contributions relatives des SST et du $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ au $\delta^{18}\text{O}$ corallien (Russon et al., 2013). La part de variabilité due au $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ dans le $\delta^{18}\text{O}$ corallien s'est révélée être spatialement dépendante allant de négligeable dans le Pacifique est équatorial (entre 0 et 10%) à plus de 50% de contribution à sa variance dans la West Pacific Warm Pool.

En résumé, les variations du $\delta^{18}\text{O}$ corallien sont essentiellement le fait des variations de deux paramètres climatiques majeurs, les SST et le $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ (ce dernier pouvant être très complexe). La part de variabilité du $\delta^{18}\text{O}$ corallien due aux effets cinétiques (vitesse de précipitation, taux d'extension...) et physiologiques (modification du pH des sites de calcification...) reste probablement très faible, rendant ainsi possible l'utilisation du $\delta^{18}\text{O}$ corallien en terme de paléothermomètre qualitatif naturel et, pour certaine zone, en terme de paléosalinomètre qualitatif.

2.3.3 Le rapport Sr/Ca : un paléothermomètre

Kinsman et Holland (1969) furent les premiers à mettre en évidence les variations du rapport Sr/Ca de l'aragonite inorganique avec la température. Quelques années plus tard, les premiers tests sont faits sur l'aragonite organique de plusieurs genres de coraux tels que *Porites*, *Montipora* ou *Pocillopora* (Weber, 1973 ; Smith et al., 1979). Les squelettes des *Porites* contiennent en moyenne 8µg de Sr pour 1mg d'aragonite sous la forme d'ions Sr²⁺ qui se substituent aux ions Ca²⁺ au sein du réseau cristallin en fonction des variations de SST (Amiel et al., 1973 ; Allison et al., 2001 ; Mitsuguchi et al., 2001 ; Watanabe et al., 2001 ; Finch et al., 2003). Des molécules de strontionite sont alors formées (SrCO₃). Le taux d'incorporation de Sr dans le squelette aragonitique corallien est inversement proportionnel aux températures environnantes. Plus les températures seront élevées, plus le rapport Sr/Ca sera faible et vis versa. Dans les années 1990, de multiples calibrations entre les SST instrumentales et ce rapport ont été entreprises sur presque toutes les formations coralliennes de la ceinture tropicale, tels que les coraux massifs du genre *Porites* (Beck et al., 1992 ; de Villiers et al., 1994 ; Shen et al., 1996 ; Evans et al., 1999 ; McCulloch et al., 1999 ; Wei et al., 2000 ; Quinn and Sampson, 2002 ; Fallon et al., 2003 ; Linsley et al., 2004 ; Corrège, 2006 ; Wu et al., 2014) ou les coraux branchus (*Acropora*, Boiseau et al., 1997) par exemple. Les températures reconstituées présentent des précisions allant de 0,5 à 0,1°C (Corrège, 2006). Le Sr/Ca est alors le paléothermomètre corallien le plus usité. La relation liant les SST et le rapport Sr/Ca est une relation de type linéaire $Sr/Ca = a * SST + b$ comme le montre la compilation de calibration ci-dessous (Figure 63).

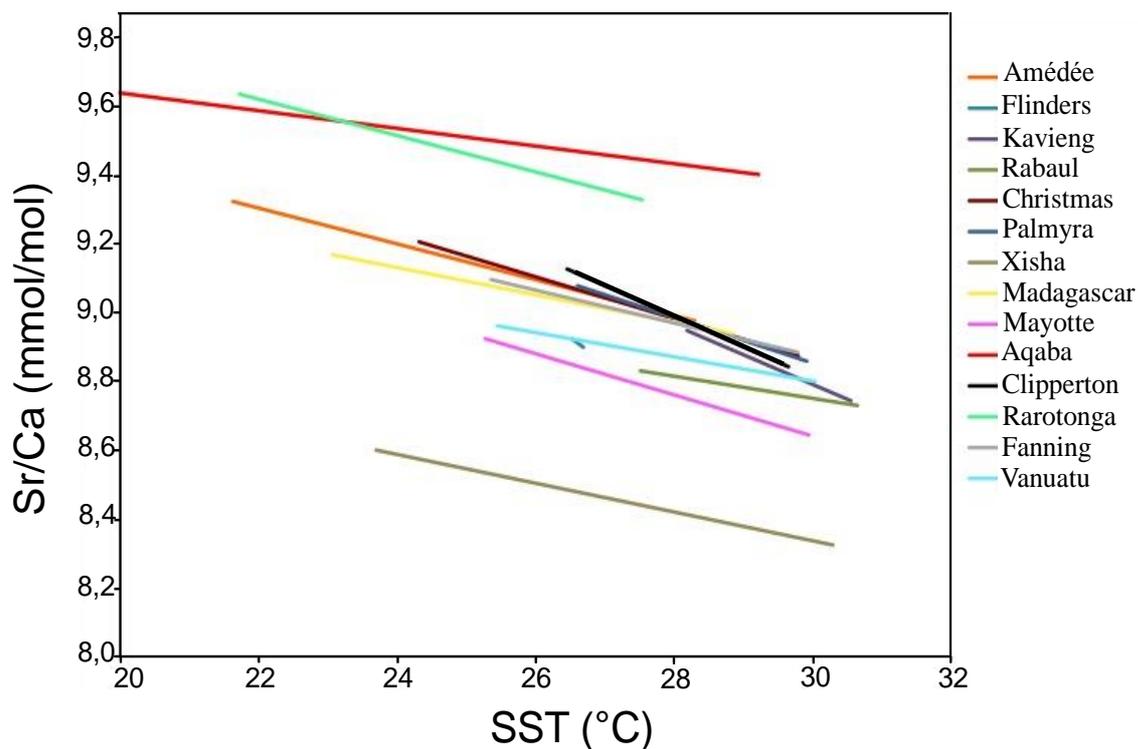


Figure 63 : Synthèse des calibrations Sr/Ca-SST de *Porites* publiées et disponibles sur le site de la NOAA.

Cependant, l'intégration du Sr peut aussi dépendre d'autres facteurs vitaux et environnementaux :

-Les variations du taux de croissance pourraient influencer le taux d'incorporation du Sr (Weber, 1993 ; de Villier et al., 1994 ; 1995 ; Alibert et McCulloch, 1997 ; Mitsuguchi et al., 2003). En effet, le taux d'extension d'un corail étant différent en fonction des saisons, la quantité de Sr prélevée peut alors varier. Ainsi, lorsque le taux d'extension est élevé (été), le rapport diminuerait. Durant l'hiver, le taux d'extension diminue et laisse place à la densification du squelette. Une récente étude a soulevé un autre effet lié à la croissance du squelette corallien. Gagan et al. (2012) ont démontré que la sensibilité du Sr/Ca est dépendante de la relation entre le taux de croissance et le taux d'accumulation du squelette dans la couche de tissu vivant. En terme de reconstruction paléoclimatiques, cela peut mener à une surestimation des valeurs de SST (jusqu'à environ 2°C ; Gagan et al., 2012).

-L'activité photosynthétique des algues symbiotiques influencerait aussi très probablement la concentration du Sr dans le squelette à deux échelles de temps, journalière et saisonnière. La relation liant les SST au rapport Sr/Ca accréé durant la nuit chez les coraux symbiotiques s'avère être similaire à celle des coraux non symbiotiques démontrant l'effet indirect de la luminosité sur ce proxy (Thompson et Livingston, 1970 ; Cohen et al., 2001 ; 2002). En effet, jusqu'à 65% de la variabilité du Sr/Ca accréé durant la journée mesurée sur les coraux symbiotiques pourrait être lié à l'activité symbiotique (Cohen et al., 2002).

-Le rapport Sr/Ca mesuré dans les coraux dépend aussi du rapport Sr/Ca de l'eau de mer. Dans les zones d'upwelling ainsi qu'en profondeur (<1000 m), le rapport pourrait être plus élevé que le rapport moyen des océans du fait de la dissolution du calcaire (de Villier et al., 1994). A contrario, dans les zones situées à proximité d'embouchures de fleuves, le rapport se révélerait être plus faible. Il s'agit cependant de zones particulières ; il a été montré que les temps de résidence du Sr et du Ca dans l'eau de mer sont respectivement de 1.1 Ma et 4 Ma nous permettant de nous affranchir de ce biais (Wadleigh, 1985).

En cumulant les effets vitaux avec les variations du Sr/Ca de l'eau de mer l'incertitude sur les températures reconstituées pourraient s'élever de 2°C (de Villier et al., 1995).

Par ailleurs, le rapport Sr/Ca étant utilisé dans la déconvolution (extraction) du $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ à partir du $\delta^{18}\text{O}$ corallien, en tant que proxy strictement dépendant de la température, il est nécessaire de s'assurer qu'il n'est pas influencé par les SSS. Les travaux de pionniers tel que Weber (1973) ayant établis la dépendance au SST de l'incorporation du Sr dans le squelette aragonitique, ont aussi avancé le rôle potentiel de la profondeur de l'eau à laquelle pousse le corail, de la composition de l'eau de mer et de la salinité sur les processus physiologiques qui contrôlent la chimie du squelette. Depuis cette étude, la possibilité d'une influence des SSS sur ce proxy a été discutée (Swart, 1981 ; Sinclair et al., 1998 ; Gagan et al., 1998 ; Stephans et al., 2004 ; Shen et al., 2005) ne montrant aucune évidence d'une telle influence pour un site donné. Des études en milieu côtier ont aussi montré que les variations de salinité de surface n'influençaient pas le rapport Sr/Ca (Alibert et al., 2003 ; Fallon et al., 2003). Cependant, en milieu côtier les décharges fluviales peuvent non seulement modifier les concentrations en sel mais aussi modifier le rapport Sr/Ca de l'eau de mer.

Problématique

-Tester la potentielle influence de la variabilité des SSS sur le paléothermomètre corallien Sr/Ca à l'aide d'une compilation de *Porites* provenant de plusieurs océans/mers sur différentes échelles temporelles.

La précision dans la reconstruction des températures à partir de ce proxy peut aussi dépendre de facteur purement analytique tel que la méthode d'échantillonnage.

-La résolution d'échantillonnage pourrait biaiser les valeurs du rapport Sr/Ca selon certains auteurs (Quinn et al., 1996). Cependant une étude plus récente a montré que la

différence entre les moyennes des valeurs en Sr/Ca d'échantillons prélevés sur un même corallite mais à différentes résolutions n'était pas significative (DeLong et al., 2007).

-Le choix de la zone d'échantillonnage pourrait aussi se révéler être source de biais. Il a été recommandé d'échantillonner préférentiellement le long du corallite central d'un éventail de corallites (formant un lobe dans le cas de *Porites lobata*) et parallèle à l'axe principal de croissance pour obtenir des résultats hautement reproductibles et éviter des biais en terme de reconstruction de températures pouvant aller jusqu'à $-2,45^{\circ}\text{C}$ (Alibert et McCulloch, 1997 ; Delong et al., 2013) (Figure 64).

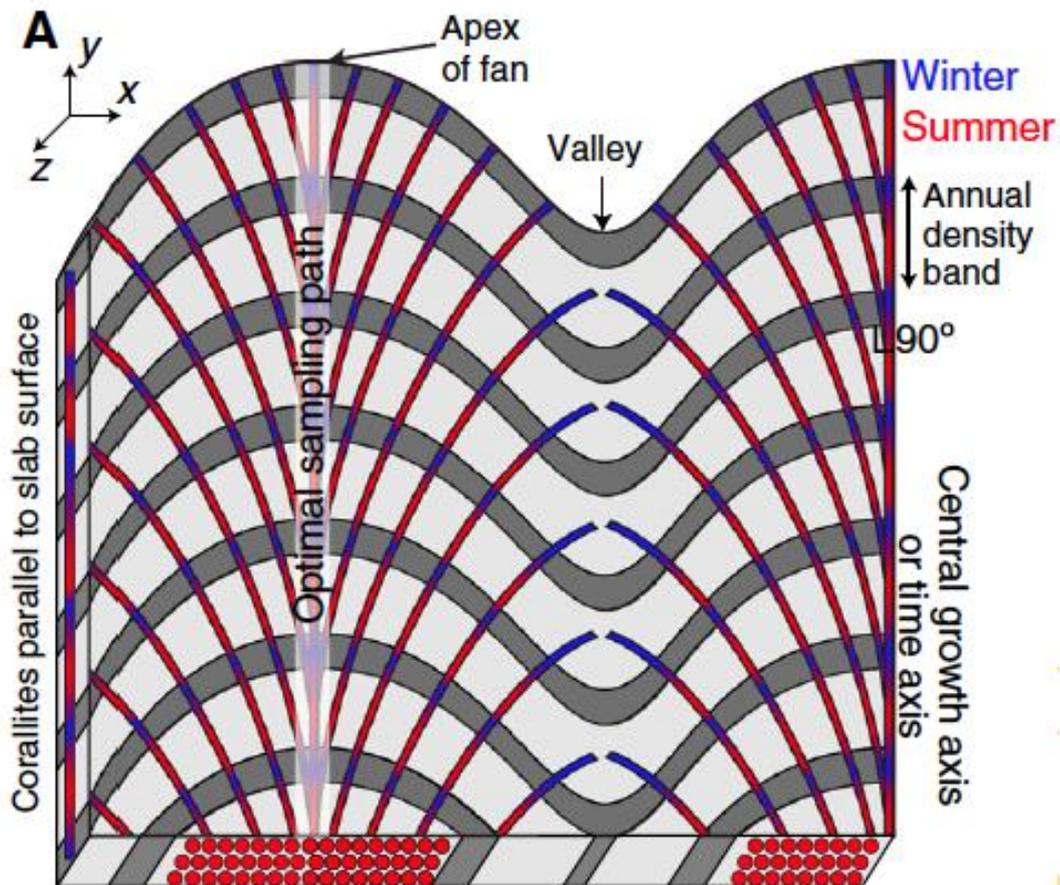


Figure 64 : Illustration du tracé d'échantillonnage optimal. D'après Delong et al., 2013.

2.3.4 Les rapports U/Ca et Mg/Ca : autres potentiels paléothermomètres

C'est à partir de 1995 que l'on a montré que le rapport Uranium/Calcium (U/Ca) présentait des variations saisonnières dans les squelettes aragonitiques de *Porites* interprétables en terme de température (Min et al., 1995 ; Shen and Dunbar, 1995). Les variations de ce rapport sont anticorrélées avec celles de la température et en phase avec celles du rapport Sr/Ca (Figure 65). Cependant, Min et al. (1995) ont montré que pour une même variation de température le rapport U/Ca variait six fois plus que le rapport Sr/Ca. L'uranium pourrait être incorporé sous forme d'ions complexes $\text{UO}_2(\text{CO}_3)^{2-2}$ (Swart and Hubbard, 1982) et la proportion présente dans ce complexe serait aussi sensible au pH et aux concentrations en carbonate inorganique de l'eau de mer ainsi qu'aux salinités (Swart and Hubbard, 1982 ; Shen and Dunbar, 1995 ; Sinclair et al., 1998 ; Ourbak et al., 2006). Par la suite de nombreuses études ont utilisé ce rapport comme paléothermomètre et plusieurs calibrations ont été publiées précisant tout de même que ce rapport n'était probablement pas que fonction des variations de SST (Min et al.,

1995 ; Fallon et al., 1999 ; Corrège et al., 2000, Wei et al., 2000 ; Quinn and Sampson, 2002 ; Fallon et al., 2003 ; Ourbak et al., 2006).

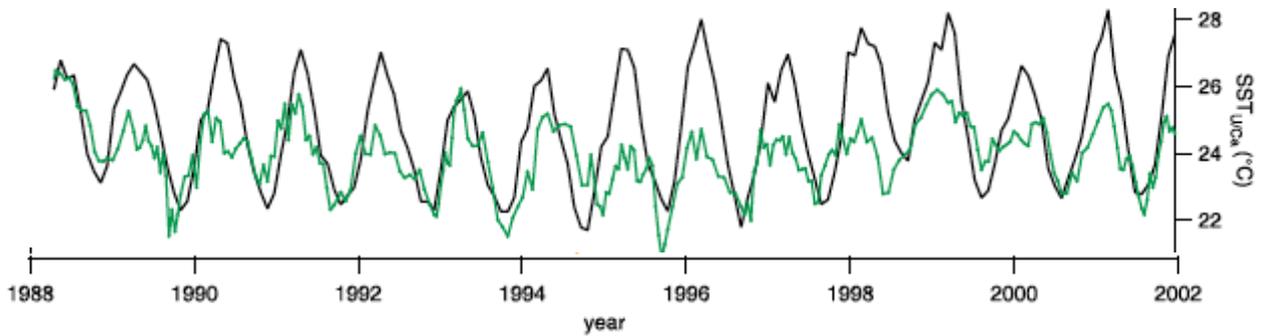


Figure 65 : Exemple de SST reconstruites à partir du rapport U/Ca (vert) mesuré sur un *Porites* de Nouvelle-Calédonie (21°N,165°E) par rapport aux SST instrumentales. D'après Ourbak et al. (2006).

En effet, les fluctuations à court terme observées dans le rapport U/Ca, converties en températures, montrent des variations supérieures aux variations mesurées des SST journalières (Sinclair et al., 2005). La température pourrait alors conduire d'autres processus physiochimiques qui expliqueraient cette fluctuation résiduelle à très fine échelle (Sinclair et al., 2005 ; 2006). Ces autres facteurs sont connus comme étant des « effets vitaux » et se retrouvent aussi bien dans les coraux tropicaux que dans les coraux d'eaux profondes et agissent aussi sur les autres éléments traces (Sinclair et al., 2006).

Un autre élément a souvent été mesuré dans les coraux, le magnésium. Plusieurs études ont montré que les enregistrements de Mg présentent des cycles saisonniers et que le rapport Mg/Ca mesuré dans le squelette des *Porites* peut être linéairement corrélé aux SST (Hart and Cohen, 1996 ; Mitsuguchi et al., 1996 ; 2008 ; Sinclair et al., 1998 ; Fallon et al., 1999 ; Wei et al., 2000 ; Quinn and Sampson, 2002 ; Ourbak et al., 2006) (Figure 66).

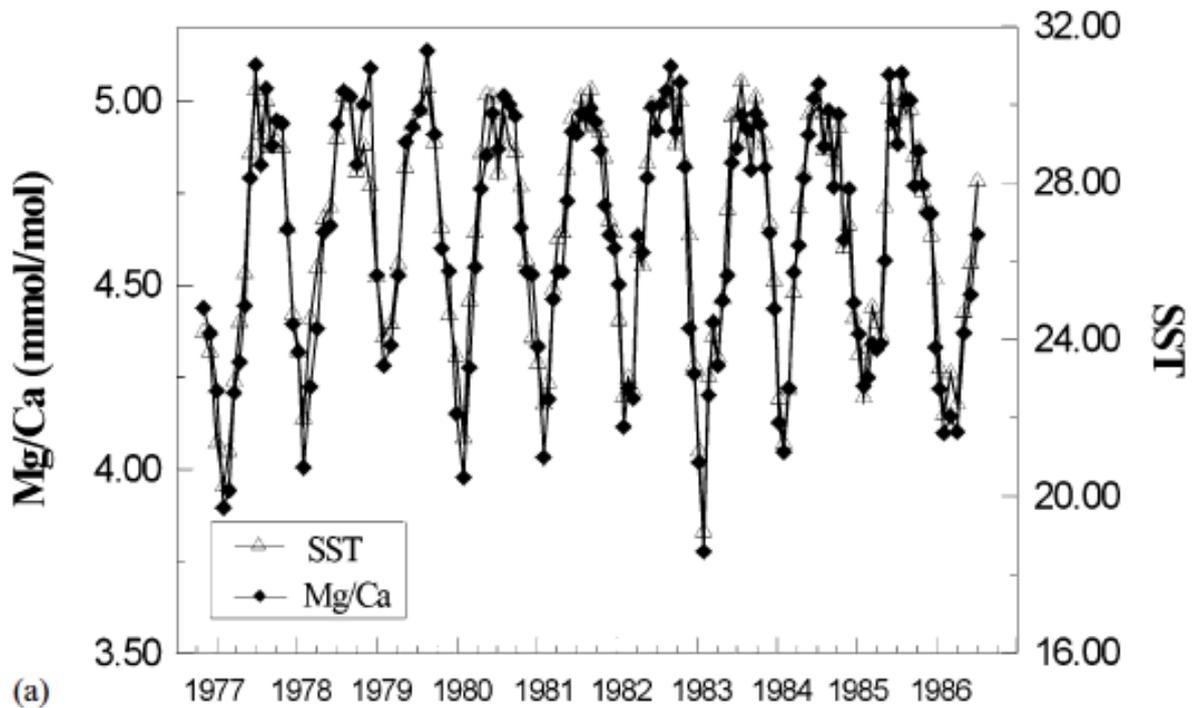


Figure 66 : Exemple de SST reconstruites à partir du rapport Mg/Ca mesuré sur un *Porites* provenant de la baie de Sanya (Chine, 18°N, 109°E) par rapport aux SST instrumentales. D'après Wei et al. (2000).

Le mécanisme d'incorporation du Mg dans le squelette aragonitique n'est pas encore complètement compris mais il semblerait que l'activité de l'ion Mg^{2+} soit particulièrement sensible à la composition du fluide de calcification (Kinsman and Holland, 1969) ainsi qu'à certain processus physiologique (Cross and Cross, 1983). Les variations de température (ou un autres paramètres liés à la température) seraient le premier contrôle de l'incorporation du Mg dans les coraux hermatypiques. Cependant les variations saisonnières observées dans le rapport Mg/Ca peuvent présenter des variations d'amplitudes hétérogènes par rapport au Sr/Ca ou au U/Ca (Fallon et al., 2003). D'autre part, tout comme pour le rapport U/Ca, une variabilité à très court terme (hebdomadaire) est observée et ne serait pas associée aux variations de température (Amiel et al., 1973 ; Fallon et al., 1999 ; 2003). Ces deux biais observés pourraient être expliqués par le fait qu'une partie des ions Mg^{2+} analysés ne sont pas intégrés à la matrice cristalline (donc au squelette) mais seraient présents dans la phase organique et les sites d'adsorption du squelette. En effet, Watanabe et al. (2001) ainsi que Mitsuguchi et al. (2001) ont montré que plus de 40% du magnésium pouvait être associé à la matière organique contenue dans le squelette ou adsorbé à la surface des cristaux. Ces auteurs recommandent alors d'effectuer un prétraitement chimique avant d'analyser cet élément afin de se débarrasser de tout magnésium qui ne serait pas intégré à la matrice cristalline du squelette.

Les rapports U/Ca et Mg/Ca sont aujourd'hui principalement utilisés pour définir plus précisément les cycles annuels d'une carotte corallienne lorsque certaines zones des enregistrements d'autres proxies et des radiographies semblent floues.

2.3.5 Le rapport Ba/Ca : un salinomètre ou un traceur des upwellings

L'ion Ba^{2+} peut aussi se substituer à l'ion Ca^{2+} dans le squelette corallien. Des études ont montré que les colonies coralliennes vivant dans des eaux littorales peu profondes peuvent

présenter d'importantes concentrations en baryum en comparaison aux colonies vivant dans l'océan ouvert (McCulloch et al., 2003 ; Sinclair et McCulloch, 2004). En région tropicale, l'enrichissement des eaux récifales en Ba se produit lors d'intenses lessivages des sols (ainsi que lors de l'altération chimique de certaines roches) par ruissellement et par l'action des crues se produisant pendant la saison des pluies. Pendant cette saison le débit des rivières tropicales est tel que la salinité des eaux de surface le long des littoraux peut dramatiquement chuter. Par exemple, les recherches menées sur les récifs côtiers de la grande barrière récifale d'Australie ont montré que les variations du rapport Ba/Ca pouvaient être interprétées en termes de variations de salinité (McCulloch et al., 2003 ; Sinclair et McCulloch, 2004). Cependant, ces importantes concentrations en Ba pourraient aussi dépendre d'autres facteurs tels que l'intensité des processus de l'altération chimique contrôlant la mobilisation de cet élément ou les irrégularités de la topographie contrôlant le transport du Ba vers l'océan (Montaggioni et al., 2007).

A la fin des années 1980, une étude a proposé d'utiliser le rapport Ba/Ca en tant que traceur de l'activités des upwellings, qui correspondent à la remontée d'eaux froides et riches en nutriments (Lea et al., 1989). En effet, la répartition du baryum dans la colonne d'eau est similaire à celle des nutriments, de sorte qu'un enrichissement des eaux superficielles en baryum peut être synonyme de remontées d'eaux profondes. Ainsi, en mesurant le rapport Ba/Ca des squelettes de *Porites*, plusieurs études ont reconstitué la répartition et l'activité des upwelling (Ourbak et al., 2006 ; Alibert et Kinsley, 2008 ; Lazareth et al., 2013). Les upwellings étant des déplacements verticaux de masses d'eaux induits par l'action des vents tels que les alizés dans le Pacifique, les variations du rapport Ba/Ca peuvent enregistrer indirectement l'activité éolienne régionale (Fallon et al., 1999) (Figure 67). Toutefois, cette interprétation du rapport doit être émise avec prudence dans les zones côtières du fait de l'influence des apports fluviaux.

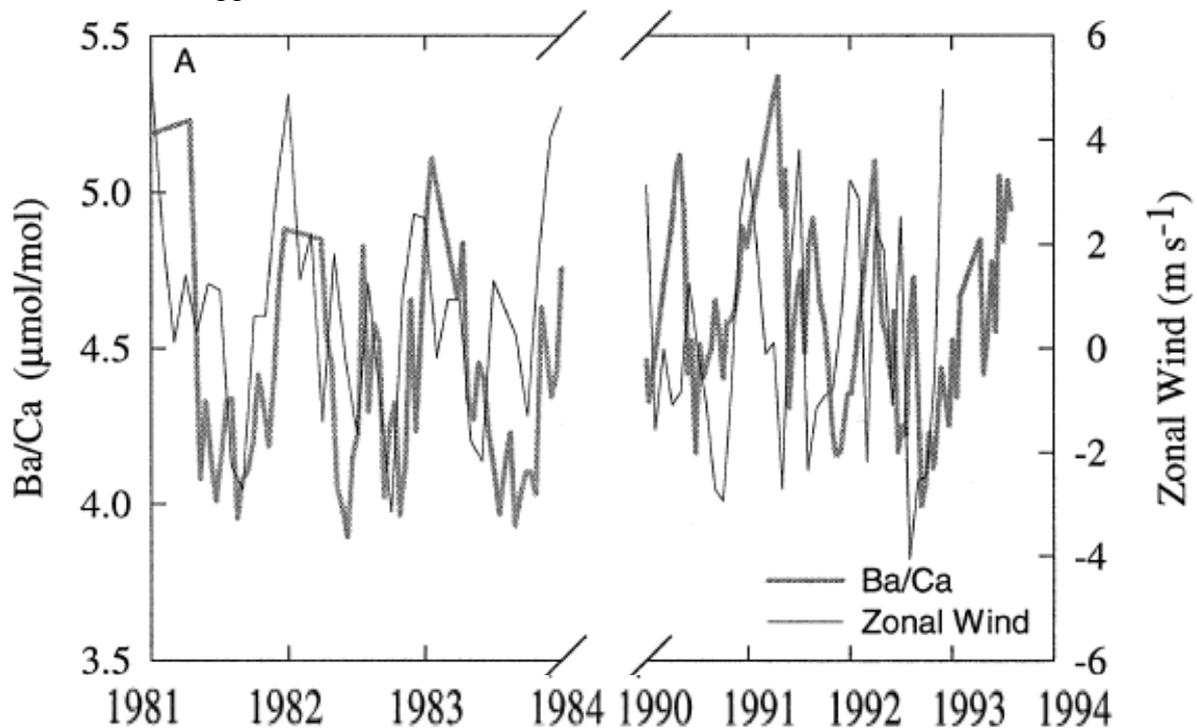


Figure 67 : Rapport Ba/Ca mesuré sur un *Porites* de la baie de Shirigai (33°N,133°E, Japon) et vitesse des vents zonaux locaux. D'après Fallon et al. (1999).

2.4 Méthodes analytiques

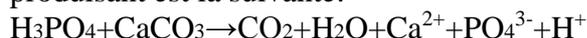
2.4.1 Analyses isotopiques

Les analyses isotopiques ont été réalisées grâce à un spectromètre de masse Micromass couplé à un système de préparation des échantillons Multiprep Optima au laboratoire EPOC de l'Université de Bordeaux (Figure 68).

Afin d'analyser le $\delta^{18}\text{O}$ et le $\delta^{13}\text{C}$ des coraux, une quantité de poudre de carbonate compris entre 50 et 100 μg a été pesée pour chaque échantillon. Les échantillons sont placés dans des vials en verre (flacon à fond conique pour une meilleure concentration de la poudre) qui sont fermés par un bouchon comprenant un septum en plastique souple assurant l'étanchéité et permettant la pénétration de l'aiguille dispensant l'acide. Après chaque utilisation, les vials sont nettoyés à l'acide nitrique (2%).

Les échantillons sont ensuite placés dans un « Multiprep » préparant les échantillons à être analysés dans le spectromètre de masse. Des standards de référence internationaux sont intercalés. Il s'agit du NBS19 (National Bureau of Standards) qui est calibré par rapport au standard historique PDB (Pee Dee Belemnite). Les valeurs du NBS19 sont les suivantes : $\delta^{18}\text{O} = -2,2\text{‰}$ et $\delta^{13}\text{C} = 1,95\text{‰}$.

Une aiguille va ensuite percer le septum et injecte quelques gouttes d'acide orthophosphorique à 102% pour dissoudre le matériel carbonaté. La réaction de dissolution se produisant est la suivante:



Afin d'optimiser la réaction, les échantillons se trouvent dans un bac thermostaté à 90°C. Le CO_2 issu de cette réaction va être purifié par un piège à eau (-90°C) permettant la condensation de toute trace de vapeur d'eau. Le gaz est alors acheminé, par l'intermédiaire de deux doigts froids (-180°C), vers le « Dual Inlet » qui est composé d'une partie « échantillon » et d'une partie « référence » dans lequel du CO_2 de référence circule et est analysé alternativement avec les échantillons. Le gaz est maintenant prêt à être introduit dans le spectromètre de masse (Optima).

Une fois dans la chambre d'ionisation, le gaz est ionisé. Les ions formés sont alors accélérés et sont envoyés dans l'analyseur où ils sont soumis à un champ magnétique constant qui permet de dévier les ions en fonction de leur masse. Trois masses sont détectées et collectées dans trois cage de Faraday (pièges) différentes : les masses 44 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$), 45 ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$) et 46 ($^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$). Les signaux obtenus sont amplifiés et les rapports isotopiques 45/44 et 46/44 sont calculés et corrigés (par rapport au standard) par une interface informatique pour obtenir les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et de $\delta^{13}\text{C}$. La précision externe de l'appareil est meilleure que 0,07‰ pour le $\delta^{18}\text{O}$ et meilleure que 0,05‰ pour le $\delta^{13}\text{C}$.

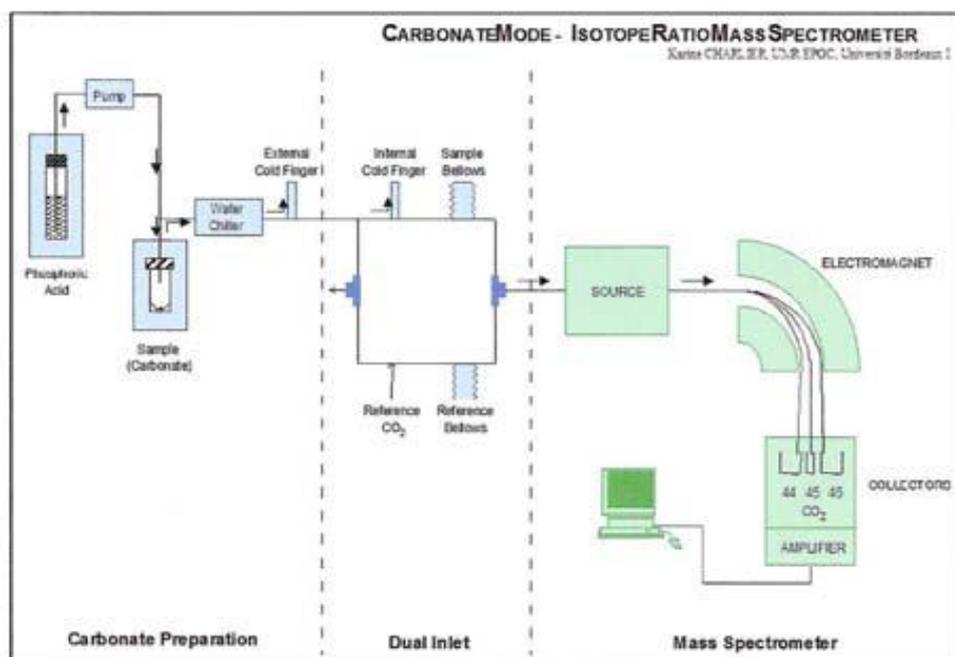


Figure 68 : Principe de fonctionnement du spectromètre de masse « Micromass optima »
D'après Charlier Karine, comm. Pers.

2.4.2 Analyses élémentaires

a. Principe

Les analyses élémentaires se font à l'aide d'un ICP-OES 700 Agilent acquis au début de cette thèse par le laboratoire EPOC de l'Université Bordeaux (Figures 69 et 70). Les éléments mesurés sont le strontium (Sr), le calcium (Ca), le magnésium (Mg) et le Barium (Ba). Le principe de la spectrométrie optique est basé sur la quantification de la radiation lumineuse émise par des ions repassant à l'état fondamental après avoir été excités en absorbant de l'énergie. La concentration dépendra directement de l'intensité de l'élément (correspondant à l'ion dont il est question) dans l'échantillon. On quantifie ainsi la composition en éléments chimiques d'un échantillon.

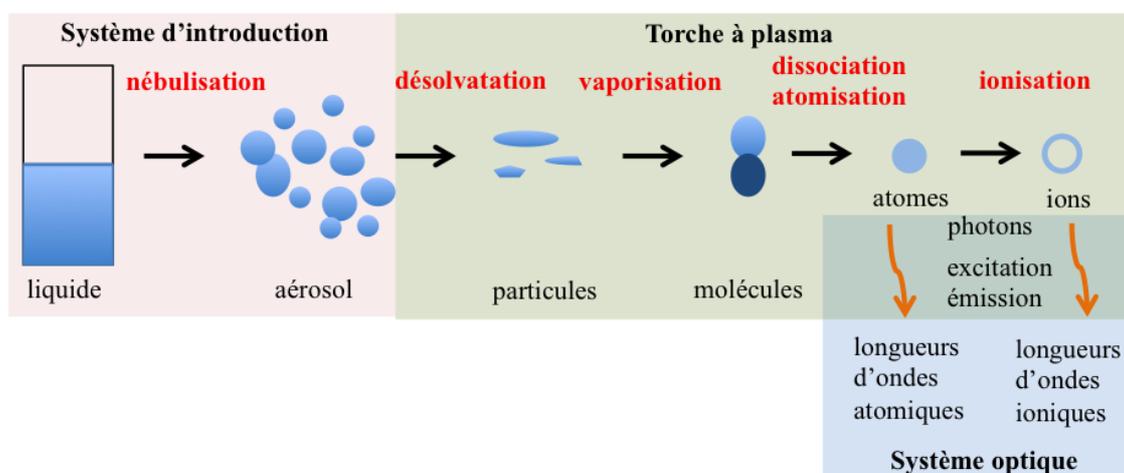


Figure 69 : Principe de fonctionnement d'un ICP-OES de type Agilent 700. Modifié d'après « Support d'utilisation » d'Agilent Technologies.

Les échantillons mis en solution dans 10 mL de HNO₃ à 2% sont placés dans un passeur commandé par informatique. Chaque solution est transportée grâce à une pompe péristaltique jusqu'au nébuliseur dans lequel un flux d'argon (=aérosol) transformera la solution en de fines gouttelettes de diamètres différents (Figure 69 et 70). La sélection des gouttelettes est ensuite effectuée dans une chambre de nébulisation qui permettra de limiter leur taille à environ 5 à 10 µm dans le plasma et d'éliminer les autres par le drain. Seulement 1 à 2% de la solution nébulisée atteint le plasma.

L'aérosol est ensuite transporté dans la torche à plasma. Un plasma est un gaz d'argon constitué d'ions, d'électron et de particule neutres ayant une température constante de 6000 à 10000°C. Le plasma entraîne la vaporisation, la dissociation et l'ionisation de la plupart des éléments présents dans l'aérosol. Une zone d'interface entre la torche et la partie optique du spectromètre composée d'un cône refroidi (Figures 69 et 70) et d'un contre-courant d'argon, permet de « percer » le plasma et d'éviter la formation de recombinaisons et d'oxydes avec les éléments à analyser (interférences).

Lorsque les ions repassent à leurs états fondamentaux, les radiations émises (photons ayant des longueurs d'ondes propres) sont reçues par un polychromateur qui va pouvoir les sélectionner et les analyser simultanément (Figures 69 et 70). Les longueurs d'ondes sont alors mesurées par un détecteur CCD (partie stockant les charges dans des pixels) (Figures 69 et 70). Les charges accumulées dans les pixels sont transférées dans le registre de sortie sous forme de charges électriques où elles vont être amplifiées. Le paramètre physique enregistré et mesuré est alors l'intensité (coups par secondes, cps). Le nombre de coups sera proportionnel au nombre de photons qui passent par le détecteur.

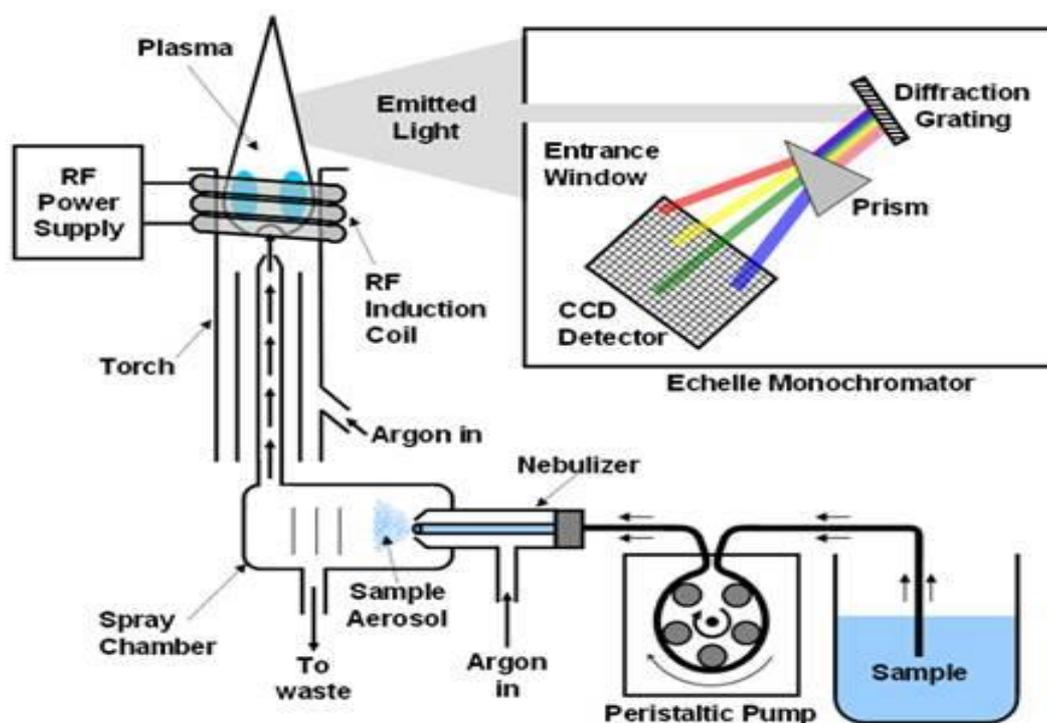


Figure 70 : Schéma simplifié d'un ICP-OES. D'après Concordia College, Minnesota.

Les concentrations des éléments recherchés sont obtenues grâce à un étalonnage préalable de l'appareil permettant de relier l'intensité du signal à la concentration d'une solution connue. Il est donc très important d'avoir une précision importante lors de la préparation des solutions étalons afin d'obtenir des valeurs précises pour les solutions de concentration inconnue (solutions contenant le matériel corallien à analyser).

b. Développement analytique sur ICP-OES

I. Préparation de la gamme d'étalonnage

Les concentrations de chacun des éléments recherchés dans cette étude sont présentées dans la Table 3. Il s'agit des concentrations cibles généralement admises pour 1 mg de carbonate corallien dilué dans 5, 8 et 10 ml de HNO₃ à 2%. Ces concentrations cibles ont été établies en moyennant de multiples mesures de divers coraux de surface. Afin d'encadrer ces concentrations, la préparation d'une gamme d'étalonnage est nécessaire. Cette gamme est composée de plusieurs solutions composées des quatre éléments recherchés à des concentrations différentes encadrant les concentrations cibles.

Etant donné que des tubes de 10 à 12 ml sont ici utilisés pour dissoudre le carbonate corallien, les concentrations cibles pour établir la gamme d'étalonnage sont celles de la colonne 10 ml (colonne orange).

Table 3 : Concentrations pour 1mg de corail dans différentes quantités de HNO₃ 2%.

	5ml	8ml	10ml
Ca	80ppm	50ppm	40ppm
Sr	1,6ppm	1ppm	0,8ppm
Mg	0,22ppm (220ppb)	138ppb	110ppb
Ba	1,2ppb	0,75ppb	0,6ppb

Les étalons sont donc préparés par différentes dilutions d'une solution mère d'HNO₃ à 2% à laquelle est ajoutée 60 ppm de Ca, 1,2 ppm de Sr, 0,15 ppm de Mg et 0,9 ppb de Ba (étalon A). Cette solution mère représente l'étalon le plus concentré des quatre qui sont réalisés et présentés dans la Table 4. La solution B correspond aux concentrations cibles (colonne orange).

Table 4 : Concentrations élémentaires des 4 étalons composant la gamme.

Eléments/Etalons	A	B	C	D
Ca (ppm)	60	40	20	10
Mg (ppm)	0,15	0,1	0,05	0,025
Sr (ppm)	1,2	0,8	0,4	0,2
Ba (ppb)	0,9	0,6	0,3	0,15

Afin de corriger l'erreur de précision des pipettes jaugées utilisées, l'ajout des éléments se fait dans une fiole posée sur une balance. La dérive observée est alors reportée aux volumes initiaux des différentes dilutions et les concentrations finales sont recalculées en fonction de ce volume réel initial (Table 5).

Table 5 : Concentrations élémentaires finales des 4 étalons composant la gamme.

<i>Concentrations/Etalons</i>	A	B	C	D
Ca (ppm)	62,735	41,771	21,624	10,954
Mg (ppm)	0,151	0,099	0,049	0,025
Sr (ppm)	1,238	0,807	0,405	0,206
Ba (ppb)	0,895	0,584	0,293	0,149

Une fois la gamme d'étalonnage établie, des tests sont effectués à l'aide d'un standard externe pour déterminer les longueurs d'ondes optimales pour chacun des éléments.

II. Choix des longueurs d'onde

Chaque élément possède une gamme de raies d'émissions atomiques et ioniques chacune étant caractérisées par une longueur d'onde (LO) caractéristique de l'atome et de la différence d'énergie de la transition (plusieurs états d'excitation possibles pour un nucléide). Les dix premières longueurs d'onde les plus sensibles et présentant le moins d'interférences possibles proposées par le logiciel sont sélectionnées. Afin d'effectuer un tri et de déterminer les LO idéales pour chaque éléments, 30 échantillons de JCP-1 (standard calibré internationalement dont on connaît les valeurs pour chaque rapport [valeurs certifiées]) sont analysées. Ce tri est basé sur trois critères. Le premier est la sensibilité des LO c'est-à-dire la capacité du détecteur à percevoir les photons. En effet, les LO présentant un nombre de coups par seconde (cps) suffisant, expression de l'intensité convertie en concentration élémentaire, sont préférentiellement retenues. En revanche, si le nombre de coups par seconde est trop élevé ($>2.10^7$ cps), la LO sature le détecteur (qui ne parvient alors plus à la mesurer correctement) et doit être éliminée. Cela peut entraîner une courbe de calibration entre l'intensité et la concentration qui ne soit plus de forme linéaire mais quadratique, rendant la calibration moins précise. La superposition de l'étalon haut, de l'étalon bas et d'un blanc (solvant dépourvu de contaminations, (ici HNO_3) permet de repérer ces LO trop ou pas assez sensibles. Le second est la reproductibilité à long terme (à distinguer de la reproductibilité à court terme exprimée par les trois répliques d'un même échantillon) représentée par le RSD% calculé sur les 30 échantillons pour chacune des LO de chaque élément (seuls le Sr, le Mg et le Ca sont présentés dans les Tables 6 à 8).

Table 6 : RSD% des 30 échantillons pour chacune des LO du Sr.

LO	430,544	215,283	460,733	407,771	421,552	346,445	416,179	216,596	338,071
RSD%	0,642	1,422	0,732	0,475	0,571	0,945	1,154	0,702	1,067

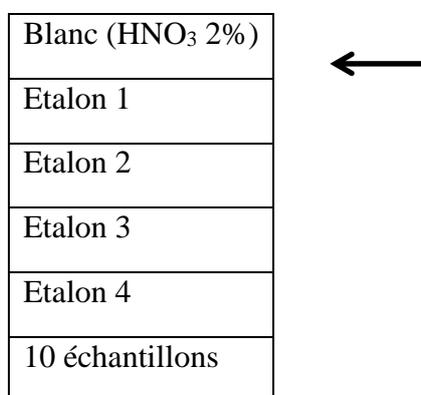
Table 7 : RSD% des 30 échantillons pour chacune des LO du Mg.

LO	277,983	279,078	202,582	383,829	280,270	279,553	285,213	279,800
RSD%	3,335	2,171	3,985	1,145	0,603	0,659	0,531	2,360

Table 8 : RSD% des 30 échantillons pour chacune des LO du Ca.

LO	183,944	211,276	315,887	317,933	318,127	370,602	373,690	422,673
RSD%	1,283	0,413	0,572	0,684	0,897	0,657	0,922	0,749

Afin de mieux estimer la reproductibilité au cours du temps, les 30 échantillons ont été analysés en 3 séries de 10 échantillons sur 3 jours. La séquence mise en place est la suivante :



Le dernier critère de sélection correspond à la justesse (exactitude) des rapports mesurés (Sr/Ca, Mg/Ca et Ba/Ca) par rapport aux mêmes rapports certifiés dans le standard externe JCP-1. La moyenne des différents rapports possibles avec les 9, 8, 6 et 2 LO choisies pour le Sr, le Mg, le Ca et le Ba respectivement est calculée pour chacune des 3 séries de 10 échantillons. Le rapport Sr430,544/Ca317,993-Sr346,445/Ca315,887 et Mg280,270/Ca317,933-Mg279,553/Ca317,933 présentent la plus grande stabilité dans le temps (petites variations de ces rapports entre les 3 séries) et pris indépendamment chacune de ces LO présentent d'assez faibles RSD. Le premier des 2 rapports de Sr/Ca et Mg/Ca sera utilisé pour la mesure des échantillons à étudier et les seconds qui ont une moins bonne justesse peuvent servir à vérifier qu'il n'y a pas d'interférences spectrales. En effet, des éléments peuvent émettre aux mêmes LO que les 4 éléments ici étudiés; il s'agit d'interférences spectrales. Des interférences non spectrales (effets de matrice) sont des effets observés sur l'intensité de l'échantillon en présence d'un élément à forte concentration, d'un acide ou d'un composé organique (différence entre échantillon et étalon). Les variations naturelles de nos rapports/proxies ne soient pas comprises dans la gamme d'erreur analytique/matériel (légère différence de tension électrique d'un jour à un autre par exemple) et que l'on ne puisse plus les détecter et les interpréter en terme de variations des divers paramètres climatiques.

III. Conditions opératoires

- Choix de la puissance et du débit d'argon plasmagène

La puissance délivrée (entre 1,2 et 1,4 kW) au plasma par le générateur pour fournir l'énergie nécessaire à la dissociation et à l'excitation de l'échantillon doit être décidée sur la base d'un compromis. Une forte puissance conduit à une augmentation de l'intensité des signaux et à une limitation des effets de matrice, mais aussi à une augmentation du fond et ainsi à une détérioration du signal net (S-B, quantification de l'intensité). Le plasma est dit « robuste ». En revanche, une faible puissance favorise ce rapport mais rend l'échantillon plus sensible aux interférences non-spectrales. Ici, étant donné que les échantillons carbonatés ne présentent pas une matrice trop chargée, la puissance appliquée est de 1,2 kW favorisant ainsi le S-B.

Le débit d'argon plasmagène est alors directement lié à la puissance choisie dans le but d'avoir une bonne stabilité du plasma et une préservation de la torche. Ici, un débit de 15 L/min est appliqué.

- Choix du débit d'argon auxiliaire

Le débit d'argon auxiliaire appliqué est celui par défaut (1,5 L/min) afin de soulever suffisamment le plasma de la torche et de gagner l'aérosol.

- Choix du débit d'argon de nébulisation

Le choix du débit d'argon de nébulisation dépend du nébuliseur et du diamètre de l'injecteur. Cela va influencer le diamètre moyen des gouttelettes, la quantité et la vitesse de transfert de l'aérosol dans le plasma. Ainsi, un faible débit entraîne un diamètre moyen plus important et permet un séjour de l'échantillon plus long dans le plasma (réduisant le risque d'effets de matrice) et une meilleure efficacité du transfert d'énergie (condition dite « robuste. Ici, en solution aqueuse le débit conseillé étant compris entre 0,6 et 1 L/min, un débit ni trop faible ni trop fort de 0,75 L/min est appliqué afin de prolonger le temps de séjour de l'échantillon dans le plasma tout en préservant des rapports S-B et SBR (S-B/B) élevés correspondant à un fond faible. Optimiser le SBR permet de détecter les éléments en très faible concentration tel que le Ba.

- Vitesse de la pompe péristaltique.

Afin de maintenir un apport d'échantillon en quantité constante quelle que soit la viscosité et de contrôler son débit (minimisation de l'effet de matrice), la vitesse par défaut de la pompe péristaltique est ici conservée, à savoir 15 tr/min. Cela correspond à 1,4 ml/min en terme de débit de liquide et permet d'obtenir des signaux S-B et SBR élevés (115 et 370 000 respectivement) ainsi qu'une bonne stabilité tout en maintenant une sensibilité suffisante.

- Temps de mesure

Le temps de mesure pour chacun des répliques d'un échantillon est fixé à seulement 4 secondes car les concentrations recherchées sont de l'ordre du mg/L (sauf pour le Ba) et les raies sélectionnées sont suffisamment sensibles. La reproductibilité des répliques d'un même échantillon reste encore très faible malgré le court temps de mesure (RSD<1%).

- Délai de prélèvement

Le délai de prélèvement de l'échantillon a été déterminé en chronométrant son trajet jusqu'à la chambre de nébulisation et en prenant en compte le mode « pompage rapide » de la pompe péristaltique. Il s'est alors avéré que le temps nécessaire et suffisant de prélèvement à appliquer était de 20 secondes.

- Délai de stabilisation

Etant donné que lors du prélèvement la pompe est en mode rapide, un temps de stabilisation de 20 secondes est appliqué avant que l'aérosol ne pénètre dans le plasma et qu'il ne soit mesuré. L'aérosol a alors le temps de passer d'un flux turbulent à un flux laminaire, ne déstabilisant pas le plasma.

- Temps de rinçage

Afin de gagner du temps dans l'analyse d'une série d'échantillons ainsi que d'économiser du liquide de rinçage, le mode « rinçage optimisé » est activé. Ce mode permet de laisser à l'appareil le soin de définir le temps de rinçage adéquat après chaque échantillon de sorte à ce que le signal sur les longueurs d'ondes choisies revienne à une valeur proche du blanc, sachant qu'une limite de 10 secondes est tout de même fixée.

- Analyses en routine

Une séquence de 120 échantillons maximum peut être réalisée en environ 4h. Le schéma de la séquence en routine est le suivant :

Blanc (HNO ₃ 2%)	
Etalon 1	
Etalon 2	
Etalon 3	
Etalon 4	
Standard de référence	
5 échantillons	
Standard de référence	

La gamme d'étalonnage comprenant le blanc et le standard de référence est analysée au début, à la fin et au milieu de la séquence. Le standard de référence est principalement un standard interne au laboratoire EPOC (AME) qui est décrit dans la partie 5 de ce chapitre. Il sera analysé tous les cinq échantillons afin d'observer la dérive de l'appareil (stabilité) au cours d'une séquence et de pouvoir par la suite la corriger des échantillons. Un ou deux JCP-1 seulement est analysé par séquence afin d'avoir toujours un point de contrôle externe. Chaque nouvelle gamme d'étalonnage est passée en tant qu'échantillon par rapport à l'ancienne afin de vérifier qu'il n'y a pas de déviation trop importante de l'un des étalons. Lorsque le seuil

de 1% d'erreur entre la valeur théorique et la valeur mesurée est atteint pour plus d'un échantillon certain jour, l'analyse de la séquence est reportée ultérieurement.

IV. Comparaison MS/AES

Dans le but de s'assurer que la méthode ici mise en place sur les carbonates coralliens avec l'ICP-AES est optimale, l'analyse d'échantillons précédemment mesurés sur un ICP-MS (IRD, Bondy) s'avère être judicieuse. Une quarantaine d'échantillons sont alors sélectionnés sur la carotte CF2/2b (2 à 40) et mesurés par l'ICP-AES. La Figure 71 montre la courbe Sr/Ca obtenue après correction par rapport au standard de référence JCP-1 (courbe grise) ainsi que la courbe Sr/Ca après correction précédemment obtenue sur ICP-MS (courbe orange).

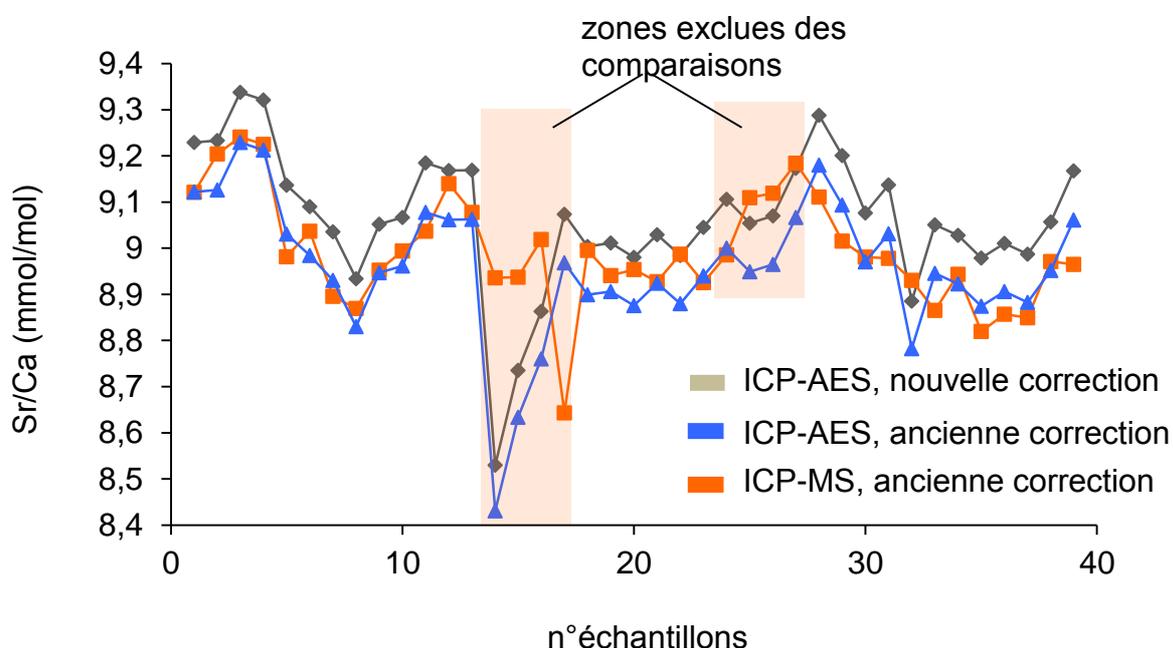


Figure 71 : Comparaison des résultats de 40 échantillons similaires sur ICP-AES et ICP-MS.

Globalement les deux courbes présentent la même forme et les mêmes amplitudes mais la courbe obtenue par ICP-AES présente des valeurs du rapport Sr/Ca plus élevées. Les moyennes des deux courbes sont calculées en excluant les deux zones jaunes pâles comprenant chacune 4 à 5 points très divergents afin d'apprécier la non-significativité de la différence des deux courbes (9,08 pour la courbe obtenue par ICP-AES et 8,97 pour la courbe obtenue par ICP-MS). Les analyses sur ICP-MS avaient été réalisées en 2007 et les valeurs certifiées du JCP-1 pour le rapport Sr/Ca (8,7) étaient alors différentes de celles certifiées et utilisées actuellement (8,82) pour la correction des rapports brutes. En corrigeant les valeurs du rapport brut Sr/Ca obtenues sur ICP-AES à l'aide de l'ancienne valeur certifiée du JCP-1 (courbe bleue), le décalage entre les deux courbes s'atténue nettement. Les valeurs du rapport Sr/Ca produites sur l'ICP-AES deviennent plus faibles et donc plus proches des valeurs du rapport Sr/Ca obtenues sur ICP-MS.

La différence entre les moyennes des valeurs ICP-AES (8,976) et des valeurs ICP-MS (8,975) en excluant toujours les zones jaunes pâles, confirme bien l'interprétation de la figure. Le décalage qui persiste est probablement dû à la différence de précision entre les deux

spectromètres ainsi qu'aux différentes méthodes utilisées pour les mesures de concentrations élémentaires (création d'une gamme d'étalonnage et mesure par une droite de calibration sur ICP-AES et mesure par dilution isotopique sur ICP-MS). Afin de vérifier si ce décalage des valeurs Sr/Ca peut affecter l'interprétation quantitative (conversion en températures °C des valeurs Sr/Ca), les différences entre les températures calculées à partir des valeurs Sr/Ca obtenues sur ICP-MS et sur ICP-AES (corrigées avec l'ancienne valeur certifiée Sr/Ca) sont établies. Seules les valeurs comprises dans les deux zones jaunes pâles présentent des différences supérieures à l'erreur analytique traditionnellement admise de 0,5°C. Le reste des différences de valeurs entre les deux courbes est compris entre 0,001°C et 0,444°C. Ainsi, les valeurs de concentrations élémentaires mesurées sur un spectromètre optique semblent tout aussi fiables même si la précision est légèrement moindre en comparaison aux valeurs mesurées sur un ICP-MS.

V. Etablissement d'un standard de référence propre au laboratoire EPOC (AME)

Afin d'être indépendant et pour des raisons économiques, un standard propre à l'ICP-AES du laboratoire EPOC est mis en place et est appelé AME. Il s'agit de calibrer un corail quelconque par rapport au standard international JCP-1 pour les rapports Sr/Ca, Mg/Ca et Ba/Ca. Un morceau de corail provenant du Pacifique ouest de plusieurs dizaines de grammes est débarrassé de toute matière organique grâce à un bain d'eau oxygénée dans lequel il est plongé pendant 24h. Le corail est ensuite rincé à l'eau Milli-Q puis placé en étuve pendant 48h afin de sécher (30°C). Il est alors broyé entièrement par soucis d'homogénéisation puis tamisé à l'aide d'un tamis d'une maille de 40 µm. La poudre de carbonate ainsi obtenue est alors composée de grains inférieurs à 40 µm. Toujours selon les concentrations cibles précédemment exposées, 25 mg de AME et dilué dans 250 ml d'HNO₃ 2%, agité et conservé en réfrigérateur. Trois séries de trente échantillons sont passées à l'ICP réparti sur une semaine afin de prendre en compte l'influence de la stabilité dans le temps de l'appareil dans la précision des mesures. Les valeurs ainsi obtenues (mmol/mol) sont corrigées par rapport aux valeurs certifiées du JCP-1 pour chacun des rapports. Les moyennes et les RSD des trois séries pour les trois rapports sont présentés dans la table ci-dessous :

Table 10 : Moyennes et RSD des trois séries de JCP-1.

Série 1	Sr/Ca	Mg/Ca	Ba/Ca
Moyenne	9,22	3,86	3,24
RSD %	0,53	1	3,56
Série 2	Sr/Ca	Mg/Ca	Ba/Ca
Moyenne	9,14	3,83	3,26
RSD %	0,38	0,73	2,58

<i>Série 3</i>	Sr/Ca	Mg/Ca	Ba/Ca
Moyenne	9,18	3,84	3,14
RSD %	0,61	0,7	2,42

Dans l'ensemble l'exactitude ainsi que la reproductibilité du AME semblent bonnes, particulièrement pour le rapport Sr/Ca. Seul le Ba/Ca présente des RSD élevés mais cela se retrouve pour la plupart des matériels coralliens analysés. Cela n'est pas handicapant pour les futures interprétations des mesures car ce rapport n'est étudié que d'un point de vue qualitatif. Les valeurs des rapports (mmol/mol) retenues et utilisées par la suite pour les corrections en routine sont les suivantes :

Table 11 : Valeurs certifiées pour le standard de référence AME.

rappports	Sr/Ca	Mg/Ca	Ba/Ca
Valeurs AME	9,20	3,85	3,12

Chapitre III Variabilité climatique dans la région tropicale centre/Est Pacifique au cours du dernier millénaire

1. <u>Démonstration de la non-influence de la variabilité des salinités de surface sur le paléothermomètre corallien (<i>Porites</i>) Sr/Ca</u>	106
1.1 Introduction.....	106
1.2 Article “Evidence for the non-influence of salinity variability on the <i>Porites</i> coral Sr/Ca paleothermometer” accepté dans <i>Climate of the Past</i>	107
1.3 Conclusion.....	126
2. <u>Reconstruction robuste des variations de températures de surface océanique par réplication du signal Sr/Ca sur plusieurs <i>Porites</i> provenant du Pacifique tropical Est (atoll de Clipperton) depuis 1874</u>	127
2.1 Introduction.....	127
2.2 Article “Investigation of sea surface temperature changes from replicated coral Sr/Ca variations in the eastern equatorial Pacific (Clipperton atoll) since 1874” publié dans <i>Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology</i>	128
2.3 Conclusion.....	150
2.4 Complément à l’étude	151
3. <u>Contrôle du Pacifique tropical centre (les Marquises) par la dynamique de l’Est Pacifique</u>	152
3.1 Introduction.....	152
3.2 Article “Central tropical Pacific (Marquesas archipelago) responds to eastern Pacific dynamic” à soumettre dans <i>EPSL</i> ou <i>Paleoceanography</i>	153
3.3 Conclusion.....	176
3.4 Complément à l’étude.....	176
4. <u>Variabilité des températures de surface océanique au cours du dernier millénaire enregistrée par les coraux du Pacifique Est (Clipperton Atoll)</u>	178
4.1 Introduction.....	178
4.2 Article « Eastern Pacific corals record SST variability over the last millenium » à soumettre à <i>Quaternary Science Reviews</i> ou <i>Scientific reports</i>	179
4.3 Conclusion.....	191
4.4 Complément à l’étude (Ba/Ca)	191

1. Démonstration de la non-influence de la variabilité des salinités de surface sur le paléothermomètre corallien (*Porites*) Sr/Ca

1.1 Introduction

Au cours de cette thèse, le principal paramètre climatique reconstitué sera la température de surface océanique à partir de la mesure du rapport Sr/Ca. Bien que le Sr/Ca soit à ce jour considéré comme le proxy corallien le plus robuste pour reconstruire les variations de SST passées, l'influence d'autres facteurs biologiques et/ou environnementaux sur la variation du rapport Sr/Ca a été suggéré. Parmi les facteurs environnementaux, une influence potentielle des variations de salinité de surface pourrait exister. Si cela s'avérait exact, ceci constituerait également un obstacle à la reconstruction du $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ de surface relié aux salinités de surface. En effet, la déconvolution du $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ peut se faire à partir de la combinaison $\delta^{18}\text{O}_c$ -Sr/Ca, le $\delta^{18}\text{O}_c$ enregistrant à la fois les variations de SST et de $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$. De précédentes études ayant discuté du rôle des SSS sur le ratio Sr/Ca ne sont pas parvenues à un consensus définitif. De plus, il s'agissait d'études menées à des échelles locales ne permettant pas d'appréhender pleinement l'effet des SSS sur le rapport Sr/Ca. En effet, pour une zone donnée les variations saisonnières de SSS restent trop faibles pour pouvoir mettre en évidence un éventuel biais des variations de salinité sur le rapport Sr/Ca.

Ainsi, un réseau de 15 enregistrements de Sr/Ca corallien (*Porites*) provenant de l'ensemble de l'océan Pacifique tropical, de l'océan Indien et de la Mer Rouge a été compilé et utilisé pour tester la potentielle influence des SSS sur ce proxy. En effet, ce large réseau permet d'obtenir la plus importante gamme spatiale de salinité envisageable (~7 psu).

1.2 Article “Evidence for the non-influence of salinity variability on the *Porites* coral Sr/Ca paleothermometer” accepté dans *Climate of the Past*

Mélanie Moreau and Thierry Corrège, Université de Bordeaux, UMR-CNRS 5805 EPOC, 33400 Talence, France

Emilie P. Dassié, Lamont-Doherty Earth Observatory of Columbia University, 61 Route 9w, P.O. Box 1000 Palisades, NY 10964, USA

Florence Le Cornec, IRD-Sorbonne Universités (UPMC, Univ Paris 06)-CNRS-MNHN, LOCEAN Laboratory, IRD France-Nord, 32, avenue Henri Varagnat, F-93143 Bondy, France

Corresponding author: M. Moreau, Université de Bordeaux, UMR-CNRS 5805 EPOC, 33400 Talence, France. (m.moreau@epoc.u-bordeaux1.fr)

Keywords

Coral Sr/Ca, sea surface salinity, sea surface temperature, proxy bias

Abstract

The influence of salinity in the incorporation of trace elements in the skeleton of calcareous organisms is still poorly understood. Studies on foraminiferal Mg/Ca thermometry have suggested a bias due to Sea Surface Salinity (SSS) variations, leading to potential erroneous estimation of Mg/Ca-based Sea Surface Temperature (SST). Laboratory experiments indicate that in three different coral species (not including the widely used *Porites* genus), salinity does not influence the Sr/Ca thermometer. In this study, we test the salinity effect on coral Sr/Ca-based SST reconstructions at monthly and interannual timescales in open-ocean environmental conditions. We are using a large spatial compilation of published coral data (*Porites* genus) originating from the Western tropical and subtropical Pacific Ocean, the Indian Ocean, the China Sea and the Red Sea and, we are adding a new Eastern Pacific coral Sr/Ca record from the Clipperton atoll.

Using two different salinity products (the SODA SSS reanalyzes product version 2.2.4; Carton and Giese, 2008; and the instrumental SSS product from IRD; Delcroix et al., 2011), we find no evidence for a salinity bias on the Sr/Ca SST proxy at monthly and interannual resolution. This study reinforces the use of coral Sr/Ca as a reliable paleothermometer.

1. Introduction

Massive scleractinian corals have been extensively used in the past three decades as source of environmental information for the tropical belt, at different time scales (from weekly to multi-annual) (Cole et al., 1993; Gagan et al., 1998; Cobb et al., 2003a; Linsley et al., 2006; Delong et al., 2012 and others). The hermatypic *Porites* genus is one of the most suitable coral to reconstruct past oceanic parameters such as sea surface temperature (SST) and to estimate qualitatively the sea surface salinity variability (SSS). *Porites* corals have a wide distribution area, a strong resistance to breakage and erosion, a potential to be accurately dated by U/Th method, and often seasonal banding allowing the establishment of a reliable chronology (Knutson et al., 1972; Barnes and Lough, 1993; Cobb et al., 2003b; Corrège, 2006; Helmle and Dodge, 2011).

Among the different geochemical tracers used in coral based paleoclimatology, the Sr/Ca ratio is usually regarded as the most robust and straightforward to reconstruct past SST changes (Smith et al., 1979; Beck et al., 1992; Alibert et McCulloch, 1997; Corrège, 2006; Linsley et al., 2006; Delong et al., 2012). Sr²⁺ ions substitute for Ca²⁺ ions in aragonite

depending on temperature and are therefore strongly bound to the crystal lattice (Amiel et al., 1973; Mitsuguchi et al., 2001; Watanabe et al., 2001; Allison et al., 2001; Finch et al., 2003).

However, correlation between coral Sr/Ca and instrumental SST variability is never optimal, suggesting the probable influence of others factors. Intrinsic effects such as “vital effects” could be due for example to zooxanthelae photosynthetic activity (Thompson and Livingston, 1970; Cohen et al., 2002) and growth rate variations (de Villier et al., 1995; Alibert and McCulloch, 1997; Mitsuguchi et al., 2003, Goodkin et al., 2007). Recently, a study showed that skeletogenesis within the living tissue layer could lead to an over-estimation of reconstructed SST (Gagan et al., 2012). Additionally, environmental factors such as spatial and temporal variations of the seawater Sr/Ca ratio could also influence coral Sr/Ca records (de Villier et al., 1995; Sun et al., 2005).

The role of salinity in the incorporation of trace elements in the skeleton of calcareous organisms is still under investigation. For example, studies on foraminiferal Mg/Ca thermometry have shown a bias due to salinity variations, leading to an erroneous estimation of Mg/Ca-based SST (Mathien-Blard and Bassinot, 2009; Arbuszewski et al., 2010; Hönisch et al., 2013). Coupled measurements of Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ in coral samples have been used to estimate past variations in the seawater oxygen isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$) (McCulloch et al., 1994; Gagan et al., 1998; Ren et al., 2003). $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ and SSS are affected by the same processes in the tropics (the precipitation to evaporation ratio, vertical and horizontal advection) therefore, the combination of Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ measurements in corals can theoretically provide information on SST and qualitative SSS changes through time (Gagan et al., 1998; Ren et al., 2003; Cahyarini et al., 2008). However, it is necessary to ensure that salinity does not influence the Sr/Ca thermometer in the first place. The pioneering work of Weber (1973) demonstrated the potential role of water depth, seawater composition, and salinity on physiological processes that in turn control skeletal chemistry. Since this study, the possibility of a salinity influence on coral Sr/Ca has been discussed without reaching a definitive consensus (Swart, 1981; Sinclair et al., 1998; Shen et al., 2005). Furthermore, other studies have investigated the effect of fluvial discharges (i.e. locally decreasing the SSS) and found no measurable influence on the Sr/Ca-SST calibration despite the fact that riverine inputs can potentially alter the Sr/Ca ratio of seawater (Alibert et al., 2003; Fallon et al., 2003; Stephans et al., 2004). However, these studies were rather local and did not encompass a large salinity range. A recent laboratory experiment based on three different coral genera (*Acropora* sp., *Montipora verrucosa* and *Stylophora pistillata*) found no effect of salinity (in the range 36-40 psu) on Sr/Ca, but this study did not encompass the *Porites* genus (Pretet et al., 2013).

Until recently, testing potential salinity bias on coral Sr/Ca thermometry was difficult because most coral Sr/Ca records originated from the Western tropical Pacific Ocean, a region characterised by a weak spatial mean salinity gradient (34.4-35.6 psu) (see figure 1 and Delcroix et al., 1998; Delcroix et al., 2011). Several *Porites* Sr/Ca records are now available in other regions encompassing a much larger salinity range (~7 psu) such as the Western subtropical Pacific Ocean, the Indian Ocean, the China Sea, and the Red Sea. In this paper we extend the spatial coverage of available Sr/Ca data by presenting a newly obtained Eastern Pacific coral record from the Clipperton atoll. The compilation of these coral records permits a more complete investigation of the salinity influence on the coral Sr/Ca paleothermometer in multiple open-ocean conditions at monthly and interannual timescales.

2. Material and Methods

2.1 Clipperton record (10°18N, 109°13W)

In February 2005, a sampling expedition led by the Institut de Recherche pour le Développement France (IRD) collected a 1.94 m length *Porites* core (labelled CL3) at 10 m water depth with a hydraulic drill. CL3 was cut in several slabs of 1 cm of thickness with a circular saw, along the main growth axis to allow the sampling of continuous corallites. The first two slabs (44 cm length in total) were cleaned with deionized water in an ultrasonic bath for 10 minutes and then dried at room temperature for 24 hours. Micro-sampling of the two slabs was conducted with a computer controlled three axis positioning system and a micro-drill at 1.5 mm increments to obtain a near-monthly resolution (based on a mean annual growth rate estimated from X- radiographs, not shown).

The Sr/Ca record from CL3 was generated on a VARIAN Ultramass® ICP MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) at the IRD center in Bondy (France), following the method developed by Le Cornec and Corrège (1997) (Fig. S1). Powdered carbonate samples (~1 mg; 277 samples) were dissolved in 8 mL of 2% nitric acid with a target concentration of ~40 ppm for Ca and ~0.8 ppm for Sr. An in-house coral standard was repeatedly measured ($n = 92$) achieving a one standard deviation of ± 0.05 mmol mol⁻¹. We obtained a 22-year old record spanning from 1982 to 2004. The chronology is based on maxima and minima peak matching between Sr/Ca and the OISST monthly product (version 2, Reynolds et al., 2002). The monthly Sr/Ca data were linearly interpolated (12 points year⁻¹) using the AnalySeries software (Paillard et al., 1996).

2.2 Coral database

We compile all the publicly available *Porites* Sr/Ca records, whatever their resolution, from NOAA and Pangea paleoclimatology database (<http://www.ncdc.noaa.gov/data-access/paleoclimatology-data> and <http://www.pangea.de/> respectively). These monthly to annual resolution records cover any intervals within the last 3 decades, from 5 to 25 years (Table 1 and Fig. 1). Our complete database is composed of fifteen records: one in the Eastern Pacific Ocean, four in the Central Pacific Ocean, seven in the Western tropical/subtropical Pacific Ocean, two in the southwestern Indian Ocean, one in the South China Sea and one in the Northern Red Sea (Fig. 1 and Table 1).

Most of those records are monthly resolved except the one from Western subtropical Pacific Ocean (Ogasawara), which is bimonthly and annually resolved. The one from Western tropical Pacific Ocean (Ha'afera, Tonga) which is annually resolved, the one from the Red Sea (Aqaba) and the one from Indian Ocean (Madagascar and Mayotte) which are bimonthly resolved and, the one from the Central Pacific Ocean (Rarotonga) which is composed of 8 points per year.

One of the most studied climatic mode of variability is the El-Niño Southern Oscillation (ENSO) that operates in the interannual band (typically 2 to 7 years) in the Pacific Ocean and has global impacts (Philander, 1990). The instrumental SST record being relatively short in the Pacific Ocean, corals have been used to extend it over the past several centuries and beyond to study the time evolution of ENSO (Cobb et al., 2003a; Nurhati et al., 2010; DeLong et al., 2012). To highlight this mode of variability in our compiled coral records, a Hanning filter (Blackman and Tukey, 1958) was used to smooth the seasonal variability; we used a 25, 17 or 13-point Hanning filter depending on the record time resolution, i.e. 12, 8 or 6 months respectively. We did not apply any filter to the Red Sea record due to its short time interval (5 years).

2.3. Data processing

To compare Sr/Ca to SST, a site-specific calibration is usually necessary to obtain the best-possible fit between the two variables (see Corrège 2006 for a compilation of published calibrations). This approach yields variable calibration slopes, indicating that the effect of

other factors (growth rate, salinity, zooxanthelae activity...) might be locally incorporated in the process. To investigate the influence of these other factors on the Sr/Ca in corals, we used a single Sr/Ca-SST calibration equation that we applied to each coral record. The calibration equation corresponds to the average of the 38 linear regressions compiled by Corrège, 2006 ($Sr/Ca = -0.0607 * SST + 10.553$; thereafter C06). However, the intercept of the C06 equation is representative of a mean SST of 25°C, which is not the mean SST at all coral sites of our database. Thus, we decided to calculate SST anomalies rather than absolute SST, using only the slope of C06 ($SST_{anom} = -0,0607/SrCa_{anom}$). We also use the rescaled bio-smoothing Sr/Ca-SST slope of Gagan et al. (2012) (-0.084 mmol/mol/°C) for a comparison. Moreover, in order to have a consistent instrumental reference, we chose to perform the Sr/Ca-SST calibrations using the OISST monthly product (version 2, Reynolds et al., 2002) for all Sr/Ca records. The OISST product blends instrumental data from different sources and is regularly updated. The use of other SST products does not change our main conclusions. We selected for each coral Sr/Ca record, the closest SST grid point in the OISST product (Table S1).

For each sites we subtracted the instrumental SST anomaly ($SSTI_{anom} = SSTI - \text{mean}SSTI$ for the considered time interval) from the SST_{anom} at monthly and interannual resolution to obtain residual temperatures (ΔT). Residual temperatures were then linearly regressed against the SODA SSS product (version 2.2.4, Carton and Giese, 2008; Fig.1a and 1b) at monthly and interannual resolution (Fig. 2a and Table 2; Fig. 2b and Table 3, respectively). The different relationships between ΔT and SSS are characterized by the coefficient of determination (R^2) and the corresponding p values established using a Student's t-test method (Table 2 and Table 3). As with SST, we used the closest SSS grid point for each location (Table S1). The SODA SSS product is a reanalysis product involving modeling and unfortunately does not include salinity observation in several oceanic regions. However, the SODA SSS product is the only global ocean gridded SSS database currently available, making it the only possible choice for this study. To test the potential limitation of the seasonal and interannual SSS variability in the SODA SSS product at our sites, we investigated the correlation between ΔT and SSS using the 1°*1° gridded instrumental IRD SSS product (covering 120E-70W, 30N-30S; Delcroix et al., 2011) at 10 tropical Pacific sites of our database (Fig.1c and Table 2 and Table 3). The IRD SSS product data set is made freely available by the French Sea Surface Salinity Observation Service (<http://www.legos.obs-mip.fr/observations/sss/>).

3. Results and Discussion

We first looked at each individual records at monthly resolution. We observe a weak but significant relationship between ΔT and SODA SSS at Ogasawara ($R^2 = 0.18$, $p < 0.01$; Table 2). The reason for these significant relationships is still unclear; there are no rivers surrounding these core locations ruling out any freshwater input that could have modified the Sr/Ca seawater concentration (Felis et al., 2009). One possible explanation could be a seasonal coupling between salinity and temperature variations. The Ogasawara island instrumental SSS and SST indeed present a significant correlation ($r = -0.66$, $p < 0.01$; Table 2).

We then regrouped all the individual records and no significant relationship ($R^2 = 0$; Fig. 2a) appears in ΔT vs SODA SSS, Fig.2a; ~3 psu, IRD SSS, not shown). The ΔT values presents a dispersion between +4°C and -4°C (Fig. 2a); reasons for this dispersion are not well-constrained, but it could be due, for the most part, to the use of the mean slope C06, that is not the best fit

between Sr/Ca and SSTI for each site.

The reliability of the SODA SSS product was tested by calculating the coefficient of determination between ΔT and salinity variability (Gagan et al., 2011) at 10 tropical Pacific sites. The coefficients of determination between ΔT and SODA SSS product used only at interannual resolution, but no consistent relationship is observed (Table 3). For example, the interannual Christmas R^2 decreases when using the IRD SSS product ($R^2 = 0.38$ with SODA SSS and $R^2 = 0.15$ with IRD SSS; $p < 0.01$) whereas the interannual E.Santo R^2 increases when using the IRD SSS product ($R^2 = 0$ with SODA SSS and $R^2 = 0.16$ with IRD SSS; $p < 0.01$) (Tables 3).

We then look each individual records at interannual resolution. Most filtered records give similar result to the unfiltered one and no significant relationships between ΔT and SODA SSS are found (Table 3). However, record from Christmas presents a significant relationship between ΔT and salinity variability ($R^2 = 0.38$; $p < 0.01$, Table 3). Here again, this relationship could be explained by a coupling between salinity and temperature variations at the interannual timescale ($r = -0.27$; $p < 0.01$, Table 3). Using the rescaled slope of Gagan et al. (2012), the Christmas and Amédée interannual records yield a higher relationship between ΔT and salinity variability ($R^2 = 0.56$ and $R^2 = 0.40$ against 0.37 and 0.20 with the C06 respectively; $p < 0.01$).

We then regrouped all the individual records and it appears that even at the interannual timescale, salinity has no significant influence on the Sr-based paleothermometer in corals ($R^2 = 0$) over the investigated salinity range (~ 7 psu, SODA SSS, Fig. 2b; ~ 3 psu, IRD SSS, figure not shown). This result does not change when using the rescaled slope of Gagan et al. (2012).

The results presented in this study are in agreement with previous laboratory investigations from Zhong and Mucci (1989) which concluded that for synthetic aragonite precipitated in seawater solutions of various salinity (from 5 to 44 psu), the incorporation of Sr^{2+} is unaffected by salinity variations. Our results are also in agreement with the recently published work of Pretet et al. (2013) who investigated the effect of salinity on the skeletal chemistry of cultured corals *Acropora sp.*, *Montipora verrucosa* and *Stylophora pistillata*. The three coral genera were bred in three different aquaria with artificial seawater and at a salinity of 36, 38 and, 40 psu. Although Pretet et al. (2013) did not work with *Porites sp.*, and had a smaller salinity range, they reached similar conclusion; Sr/Ca, Mg/Ca, Li/Ca and U/Ca ratios measured in the coral skeleton does not vary with salinity changes.

4. Conclusion

To strengthen our confidence in palaeo SST tracers, we have to test for potential biases. Studies on foraminiferal Mg/Ca thermometry have suggested a bias due to SSS variations, leading to potential erroneous estimations of Mg/Ca-based SST. In the present study, we investigated a possible salinity effect on coral Sr/Ca-based SST reconstructions at monthly and interannual timescales, in open-ocean environmental conditions, using a large spatial compilation of published and new *Porites* data. We find no evidence for a salinity perturbation of the Sr/Ca thermometer in *Porites* in open-ocean conditions, in agreement with the coastal studies of Alibert et al., 2003 and Fallon et al., 2003, and the laboratory study of Pretet et al., 2013. This result reinforces our confidence in this tracer and makes it suitable for palaeo SST reconstructions. Further work should include laboratory experiments with the

Porites genus, although its slow growth rate has so far been an obstacle.

Acknowledgements

The authors would like to thanks Antoine Grémare, Bruno Malaizé and Thibaut Caley for their comments and statistical advices. This article greatly benefited from the thorough reviews of C. Saenger and two anonymous reviewers. This research was funded by the INSU, through the Imago program “VADE RETRO” awarded to Thierry Corrège.

References

- Alibert, C. and McCulloch, M.T.: Strontium/calcium ratios in modern *Porites* corals from the Great Barrier Reef as a proxy for sea surface temperature: Calibration of the thermometer and monitoring of ENSO, *Paleoceanography*, 12(3) : 345-363, 1997.
- Alibert, C., Kinsley, L., Fallon, S. J., McCulloch, M. T., Berkelmans, R., McAllister, F.: Source of trace element variability in Great Barrier Reef corals affected by the Burdekin flood plumes, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67(2), 231-246, 2003.
- Alibert, C. and Kinsley, L.: A 170-year Sr/Ca and Ba/Ca coral record from the western Pacific warm pool: 1. What can we learn from an unusual coral record? *J. Geophys. Res. Oc.*, 113 : 2156-2202, 2008.
- Allison N., Finch A.A., Sutton, S.R., Newville, M.: Strontium heterogeneity and speciation in coral aragonite: implications for the strontium paleothermometer, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 65(16) : 2669-2676, 2001.
- Amiel, A.J., Friedman, G.M., Miller, D.S.: Distribution and nature of incorporation of trace elements in modern aragonitic corals, *Sedimentology*, 20 : 47– 64, 1973.
- Antonov, J.I., Locarnini, R.A., Boyer, T.P., Mishonov, A.V., Garcia, H.E. : World Ocean Atlas 2005, vol. 2, Salinity, NOAA Atlas NESDIS, vol. 62, edited by S. Levitus, NOAA, Silver Spring, Md., 2006.
- Arbuszewski, J., deMenocal, P., Kaplan, A., Farmer, E.C.: On the fidelity of shell derived $\delta^{18}\text{O}$ seawater estimates, *Earth Planet. Sci. Let.*, 300(3) : 185-196, 2010.
- Barnes, D. J. and Lough, J. M.: On the nature and causes of density banding in massive coral skeletons, *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 167(1), 91-108, 1993.
- Beck, J.W., Edwards, R.L., Ito, E., Taylor, F.W., Recy, J., Rougerie, F., Joannot, P., Henin, C.: Sea-surface temperature from coral skeletal strontium/calcium ratios, *Science*, 257 : 644-647, 1992.
- Blackman, R. and Tukey. J.: *The Measurement of Power Spectra From the Point of View of Communication Engineering*, Dover, Mineola, N. Y., 1958.
- Cahyarini, S.Y., Pfeiffer, M., Timm, O., Dullo, W.C., Garbe-Schönberg, D.: Reconstructing seawater $\delta^{18}\text{O}$ from paired coral $\delta^{18}\text{O}$ and Sr/Ca ratios: Methods, error analysis and problems, with examples from Tahiti (French Polynesia) and Timor (Indonesia), *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 72(12) : 2841–2853, 2011.
- Carton, J.A., Giese, B.S.: A Reanalysis of Ocean Climate Using Simple Ocean 854 Data Assimilation (SODA), *Mon. Weather Rev.*, 136, 2999–3017, 2008.
- Cobb, K.M., Charles, C.D., Cheng, H., Edwards, R.L.: El Niño/Southern Oscillation and tropical Pacific climate during the last millennium, *Nature* 424 : 271-276, 2003a.
- Cobb, K. M., Charles, C. D., Cheng, H., Kastner, M., Edwards, R. L.: U/Th-dating living and young fossil corals from the central tropical Pacific, *Earth Planet. Sci. Let.*, 210(1), 91-103, 2003b.
- Cohen, A.L., Owens, K.E., Layne, G.D., Shimizu, N.: The effect of algal symbionts on the accuracy of Sr/Ca paleotemperatures from coral, *Science*, 296 : 331-333, 2002.
- Cole, J. E., Fairbanks, R. G., Shen, G. T. : Recent variability in the Southern Oscillation: Isotopic results from a Tarawa Atoll coral. *Science*, 260 : 1790-1793, 1993.
- Corrège, T.: Sea surface temperature and salinity reconstruction from coral geochemical tracers, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol.*, 232(2) : 408–428, 2006.
- Delcroix, T.: Observed surface oceanic and atmospheric variability in the tropical Pacific at seasonal and ENSO timescales: A tentative overview, *J. Geophys. Res. Oc.*, 103(C9), 18611-18633, 1998.

- Delcroix, T., Alory, G., Cravatte, S., Corrège, T., McPhaden, M. J. : A gridded sea surface salinity data set for the tropical Pacific with sample applications (1950–2008), *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 58(1), 38-48, 2011.
- DeLong, K.L., Quinn, T.M., Taylor, F.W., Lin, K., Shen, C.C.: Sea surface temperature variability in the southwest tropical Pacific since AD 1649, *Nature Clim.*, 2(11) : 799-804, 2012.
- de Villiers, S., Nelson, B.K., Chivas, A.R.: Biological Controls on Coral Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ Reconstructions of Sea Surface Temperatures, *Science*, 269 : 1247-1249, 1995.
- Fallon, S. J., McCulloch, M. T., Alibert, C.: Examining water temperature proxies in *Porites* corals from the Great Barrier Reef: a cross-shelf comparison, *Coral Reefs*, 22(4), 389-404, 2003.
- Felis, T., Lohmann, G., Kuhnert, H., Lorenz, S.J., Scholz, D., Pätzold, J., Al-Rousan, S., Al-Moghrabi, S.M.: Increased seasonality in Middle East temperatures during the last interglacial period, *Nature*, 429 :164-168, 2004.
- Felis, T., Suzuki, A., Kuhnert, H., Dima, M., Lohmann, G., Kawahata, H.: Subtropical coral reveals abrupt early-twentieth-century freshening in the western North Pacific Ocean, *Geology*, 37(6), 527-530, 2009.
- Finch, A.A., Allison, N.: Strontium in coral aragonite: 2. Sr coordination and the long-term stability of coral environmental records, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67 (23), 4519–4527, 2003.
- Gagan, M.K., Ayliffe, L.K., Hopley, D., Cali, J.A., Mortimer, G.E., Chappell, J., McCulloch M.T., Head, M.J.: Temperature and surface-ocean water balance of the mid-Holocene tropical western Pacific, *Science*, 279(5353) : 1014-1018, 1998.
- Gagan, M.K., Dunbar, G.B., Suzuki, A.: The effect of skeletal mass accumulation in *Porites* on coral Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ paleothermometry, *Paleoceanography*, 27(1) : 1944-9186, 2012.
- Goodkin, N. F., Hughen, K. A., Cohen A. L. : A multicoral calibration method to approximate a universal equation relating Sr/Ca and growth rate to sea surface temperature, *Paleoceanography*, 22, PA1214, 2007.
- Hathorne, E.C., Gagnon, A., Felis, T., Adkins, J., Asami, R., Boer, W., Caillon, N., Case, D., Cobb, K.M., Douville, E., DeMenocal, P., Eisenhauer, A., Garbe-Schönberg, D., Geibert, W., Goldstein, S., Hughen, K., Inoue, M., Kawahata, H., Kölling, M., Le Cornec, F., Linsley, B.K., McGregor, H. V., Montagna, P., Nurhati, I.S., Quinn, T.M., Raddatz, J., Rebaubier, H., Robinson, L., Sadekov, A., Sherrell, R., Sinclair, D., Tudhope, A.W., Wei, G., Wong, H., Wu, H.C., You, C.-F.: Interlaboratory study for coral Sr/Ca and other element/Ca ratio measurements, *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 14, 3730–3750, 2013.
- Helmle, K.P. and Dodge, R.E.: *Encyclopedia of Modern Coral Reefs: Structure, Form and Process, Sclerochronology*, In: Hopley, D. (Ed.), Springer, Dordrecht, pp. 958–966, 2011.
- Hönisch, B., Allen, K.A., Lea, D.W., Spero, H.J., Eggins, S.M., Arbuszewski, J., deMenocal, P., Rosenthal, Y., Russel, A.D., Elderfield, H.: The influence of salinity on Mg/Ca in planktic foraminifers—Evidence from cultures, core-top sediments and complementary $\delta^{18}\text{O}$, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 21 : 196-213, 2013.
- Kilbourne, K.H., Quinn, T.M., Taylor, F.W., Delcroix, T., Gouriou, Y.: El Niño Southern Oscillation–related salinity variations recorded in the skeletal geochemistry of a *Porites* coral from Espiritu Santo, Vanuatu, *Paleoceanography*, 19(4) : PA400, 2004.
- Knutson, D. W., Buddemeier, R. W., Smith, S. V.: Coral chronometers: seasonal growth bands in reef corals, *Science*, 177(4045), 270-272, 1972.

- Le Cornec, F., Corrège, T.: Determination of uranium to calcium and strontium to calcium ratios in corals by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 12, 969–973, 1997.
- Linsley, B.K., Wellington, G.M., Schrag, D.P.: Decadal sea surface temperature variability in the subtropical South Pacific from 1726 to 1997 AD, *Science*, 290 : 1145-1148, 2000b.
- Linsley, B.K., Kaplan, A., Gouriou, Y., Salinger, J., Demenocal, P.B., Wellington, G.M., Howe, S.S.: Tracking the extent of the South Pacific Convergence Zone since the early 1600s, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 7(5) : 1525-2027, 2006.
- Mathien-Blard, E., Bassinot, F.: Salinity bias on the foraminifera Mg/Ca thermometry: Correction procedure and implications for past ocean hydrographic reconstructions, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 10(12), 2009.
- Mitsuguchi, T., Uchida, T., Matsumoto, E., Isdale, P.J., Kawana, T.: Variations in Mg/Ca, Na/Ca and Sr/Ca ratios of coral skeletons with chemical treatments: implications for carbonate geochemistry, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65 (17), 2865– 2874, 2003.
- Mitsuguchi, T., Matsumoto, E., Uchida, T.: Mg/Ca and Sr/Ca ratios of *Porites* coral skeleton: Evaluation of the effect of skeletal growth rate, *Coral Reefs*, 22(4) : 381-388, 2003.
- Nurahti, I.S., Cobb, K.M., Charles, C.D., Dunbar, R.B.: Late 20th century warming and freshening in the central tropical Pacific, *Geophys. Res. Lett.*, 36(21) : 1944-8007, 2009.
- Paillard, D., Labeyrie, L., Yiou, P.: Macintosh program performs time-series analysis, *Eos Trans. AGU*, 77 : 379, 1996. (An electronic supplement of this reference is available at (http://www.agu.org/eos_elec/96097e.html))
- Philander, G.: *El Niño, La Niña, and the southern oscillation*. Academic Press, San Diego, CA., 1990.
- Pretet, C., Reynaud, S., Ferrier-Pagès, C., Gattuso, J.P., Kamber, B.S., Samankassou, E.: Effect of salinity on the skeletal chemistry of cultured scleractinian zooxanthellate corals: Cd/Ca ratio as a potential proxy for salinity reconstruction, *Coral Reefs*, 1-12, 2013.
- Quinn, T.M., Taylor, F.W., Crowley, T.J.: Coral-based climate variability in the Western Pacific Warm Pool since 1867, *J. Geophys. Res.*, 111 : 2156-2202, 2006.
- Ren, L., Linsley, B.K., Wellington, G.M., Schrag, D.P., Hoegh-Guldberg, O.: Deconvolving the $\delta^{18}\text{O}$ seawater component from subseasonal coral $\delta^{18}\text{O}$ and Sr/Ca at Rarotonga in the southwestern subtropical Pacific for the period 1726 to 1997, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 67(9) : 1609-1621, 2003.
- Reynolds, R.W., Rayner, N.A., Smith, T.M., Stokes, D.C., Wang, W.: An improved in situ and satellite SST analysis for climate, *J. Climate*, 15(13) : 1609-1625, 2002.
- Shen, C.-C., Lee, T., Liu, K.-K., Hsu, H.-H., Edwards, R.L., Wang, C.-H., Lee, M.-Y., Chen, Y.-G., Lee, H.-J., Sun, H.-T. : An evaluation of quantitative reconstruction of past precipitation records using coral skeletal Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ data, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 237(3), 370-386, 2005.
- Sinclair, D.J., Kinsley, L.P.J., McCulloch, M.T. : High resolution analysis of trace elements in corals by laser ablation ICP-MS, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62(11), 1889-1901, 1998.
- Smith, S.V., Buddemeier, R.W., Redalje, R.C., Houck, J.E.: Strontium-Calcium Thermometry in Coral Skeletons, *Science*, 204 : 404-407, 1979.
- Stephans, C.L., Quinn, T.M., Taylor, F.W., Corrège T. : Assessing the reproducibility of coral-based climate records, *Geophys. Res. Lett.*, 31 (18) : 1944-8007, 2004.
- Sun, Y., Sun, M., Lee, T., Nie, B.: Influence of seawater Sr content on coral Sr/Ca and Sr thermometry, *Coral Reefs*, 24(1) : 23-29, 2005.

- Swart, P.K. : The strontium, magnesium and sodium composition of recent scleractinian coral skeletons as standards for palaeoenvironmental analysis, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 34, 115-136, 1981.
- Thompson, G., Livingston, H.D.: Strontium and uranium concentrations in aragonite precipitated by some modern corals, *Earth Planet. Sci. Let.*, 8(6), 439-442, 1970.
- Watanabe, T., Minagawa, M., Oba, T., Winter, A.: Pretreatment of coral aragonite for Mg and Sr analysis: implications for coral thermometers, *Geochem. J.*, 35 (4), 265–269, 2001.
- Weber, J.N.: Incorporation of strontium into reef coral skeletal carbonate, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 37, 2173-2190, 1973.
- Wu, H.C., Linsley, B.K., Dassié, E.P., Schiraldi, B., deMenocal, P.B. : Oceanographic variability in the South Pacific Convergence Zone region over the last 210 years from multi-site coral Sr/Ca records, *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 14, 1435–1453, 2013.
- Zhong, S. and Mucci, A.: Calcite and aragonite precipitation from seawater solutions of various salinities: Precipitation rates and overgrowth compositions, *Chem. Geol.*, 78(3) : 283-299, 1989.
- Zinke, J., Dullo, W.C., Heiss, G.A., Eisenhauer, A.: ENSO and Indian Ocean subtropical dipole variability is recorded in a coral record off southwest Madagascar for the period 1659 to 1995, *Earth Planet. Sci. Let.*, 228(1) : 177-194, 2004.
- Zinke, J., Pfeiffer, M., Timm, O., Dullo, W.C., Kroon, D., Thomassin, B.A.: Mayotte coral reveals hydrological changes in the western Indian Ocean between 1881 and 1994, *Geophys. Res. Let.*, 35(23) : 1944-8007, 2008.

Table 1. Summary of the different coral sites location, references and, periods of coral record used over this study.

Site numbers	Location	References	Period
1	E.Santo, Vanuatu (15°7'S-167°2'E)	Kilbourne et al., 2004	1981-1992
2	Kavieng, Papua New Guinea (2°5'S-150°5'E)	Alibert et al., 2008	1981-1997
3	Rabaul, Papua New Guinea (4°S-152°E)	Quinn et al., 2006	1981-1997
4	Amédée, New Caledonia (22°28'S-166°28'E)	DeLong et al., 2012	1981-1999
5	Ha'afera island, Tong (19°9'N- 174°71'W)	Wu et al., 2013	1982-2003
6	Rarotonga (21°14'S-159°49'W)	Linsley et al., 2000b	1981-1996
7	Christmas Island, Kiribati (1°52'N-157°24'W)	Nurhati et al., 2010	1981-1998
8	Fanning, Kiribati (3°51'N-159°21'W)	Nurhati et al., 2010	1981-2005
9	Palmyra, Central Pacific (5°53'N-162°5'W)	Nurhati et al., 2010	1981-1998
10	Clipperton, East Pacific (10°18'N- 109°13'W)	This paper	1982-2005
11	Xisha, China Sea (16°51'N-112°20'E)	Sun et al., 2004	1981-1994
12	Ogasawara, Japan (27°6'N-142°11'E)	Felis et al., 2009	1982-1994
13	Madagascar (23°8'S-43°34'E)	Zinke et al., 2004	1981-1994
14	Mayotte (12°39'S-45°06'E)	Zinke et al., 2009	1981-1994
15	Aqaba, Red Sea (29°27'N-34°58'E)	Felis et al., 2004	1991-1996

Table 2. Summary of the coefficients of determination (R^2) between residual temperature and salinity (SODA SSS and IRD SSS) at the different locations used in this study at monthly resolution. The coefficient of correlation r between the SST and the SSS (SODA and IRD) are also given for each sites at monthly resolution. n is the number of values for each records. Correlations are significant at the 99% confidence level.

Location	R^2 (SODA)	R^2 (IRD)	r (SST;SSS) (SODA)	r (SST;SSS) (IRD)	Period and n
1-E.Santo, Vanuatu	0	0	-0.47	0.29	1981-1992 128
2-Kavieng, Papua New Guinea	0	0	0.13	0.46	1981-1997 186
3-Rabaul, Papua New Guinea	0	0	0	0	1981-1997 189
4-Amédée, New Caledonia	0	0	-0.20	0.36	1981-1999 216
6-Rarotonga	0	0	0	-0.30	1981-1996 121
7-Christmas Island, Kiribati	0	0	-0.22	-0.20	1981-1998 199
8-Fanning, Kiribati	0	0	-0.1	-0.53	1981-2005 285
9-Palmyra, Central Pacific	0	0	-0.49	-0.38	1981-1998 198
10-Clipperton, East Pacific	0	0	0.40	0	1981-2005 275
11-Xisha, China Sea	0	-	-0.12	-	1981-1994 151
12-Ogasawara, Japan	0.18	-	-0.66	-	1982-1994 79
13-Madagascar, Indian Ocean	0	-	-0.14 $p>0.01$	-	1981-1994 79
14-Mayotte, Indian Ocean	0	-	-0.27	-	1981-1994 75
15-Aqaba, Red Sea	0	-	-0.31 $p>0.01$	-	1991-1996 32

Table 3. Summary of the coefficients of determination (R^2) between residual temperature and salinity (SODA SSS and IRD SSS) at the different locations used in this study at interannual resolution. The coefficient of correlation r between the SST and the SSS (SODA and IRD) are also given for each sites at interannual resolution. n is the number of values for each records. Correlations are significant at the 99% confidence level.

Location	R^2 (SODA)	R^2 (IRD)	r (SST;SSS) (SODA)	r (SST;SSS) (IRD)	Period and n
1-E.Santo, Vanuatu	0	0.16	-0.8	-0.68	1981-1992 104
2-Kavieng, Papua New Guinea	0	0	0.44	0.86	1981-1997 162
3-Rabaul, Papua New Guinea	0	0	0.15	0.37	1981-1997 165
4-Amédée, New Caledonia	0	0	-0.7	-0.5	1981-1999 192
5-Ha'afera island, Tonga	0	0	0	0	1982-2003 22
6-Rarotonga	0	0	-0.23 $p>0.01$	0.27	1981-1996 96
7-Christmas Island, Kiribati	0.38	0.15	-0.27	-0.25	1981-1998 175
8-Fanning, Kiribati	0	0.38	-0.16	-0.13	1981-2005 261
9-Palmyra, Central Pacific	0	0	-0.15	-0.49	1981-1998 174
10-Clipperton, East Pacific	0	0.1	0	-0.31	1981-2005 251
11-Xisha, China Sea	0.13	-	0.25	-	1981-1994 127
12-Ogasawara, Japan	0.32	-	-0.13 $p>0.01$	-	1982-1994 13
13-Madagascar, Indian Ocean	0	-	-0.25 $p>0.01$	-	1981-1994 66
14-Mayotte, Indian Ocean	0	-	-0.3	-	1981-1994 62

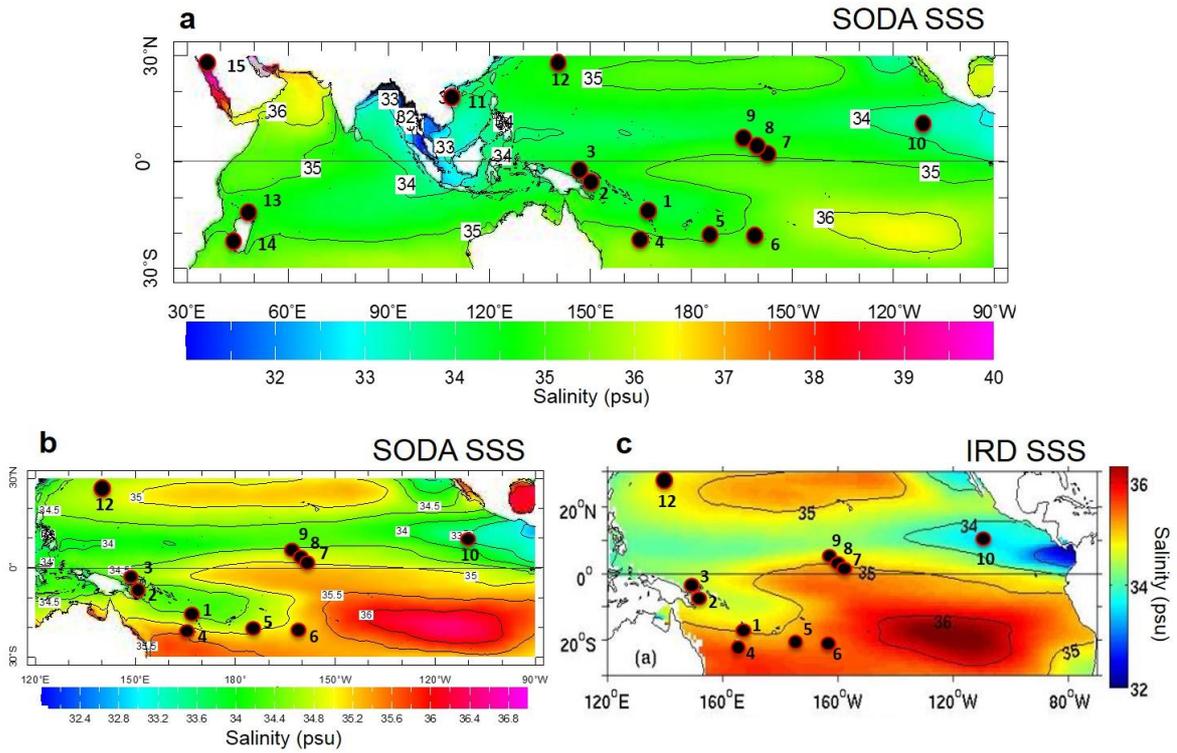


Fig. 1. Study sites (black and red circles) plotted over averaged salinity maps.
a : SODA SSS product v2.2.4, Carton and Giese (2008) averaged over 1982-2008 ; **b** : same as **a** but zoomed over the tropical Pacific Ocean to highlight the salinity structure in that zone and to compare it with instrumental IRD SSS product; **c** : Instrumental IRD SSS product (figure from Delcroix et al., 2011) over the 1950-2008 period.

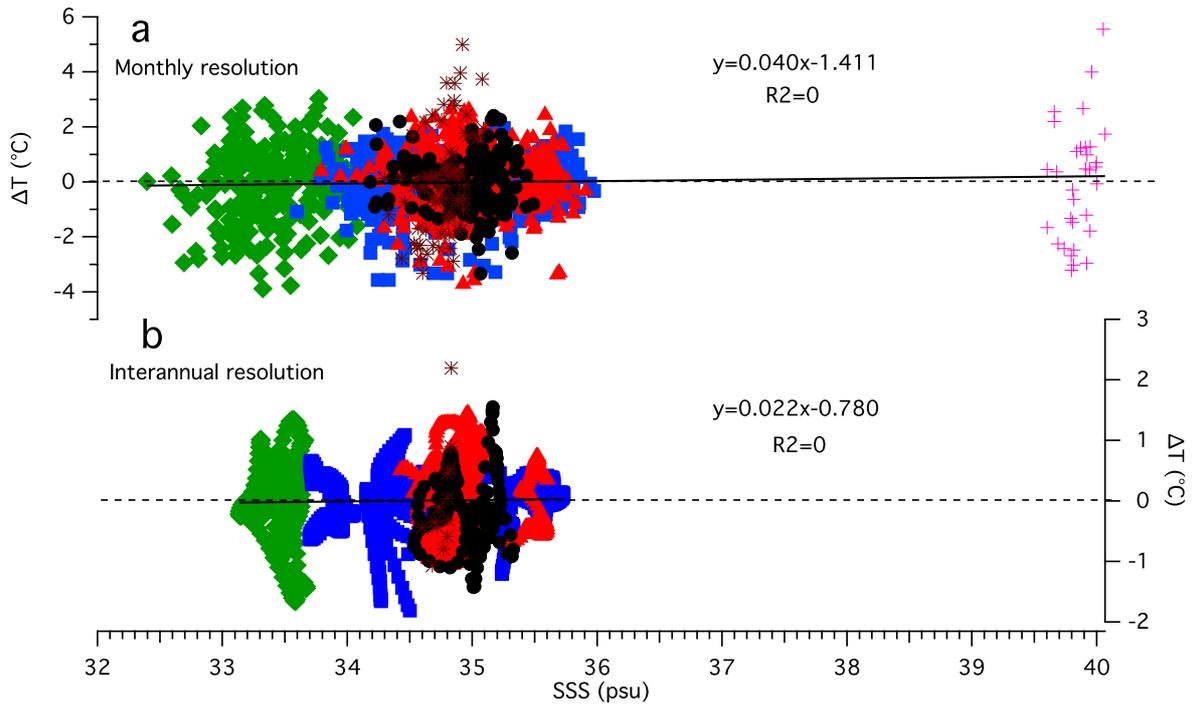


Fig. 2. ΔT ($=T_{\text{Sr/Ca}} - T_1$) plotted against salinity (SODA SSS product v2.2.4, Carton and Giese 2008) at monthly (a) and interannual (b) resolution for all coral data. Green diamonds: eastern tropical Pacific; Blue squares: western tropical Pacific; Brown stars: western subtropical Pacific (Japan); Red triangles: central tropical Pacific; Black circles: Indian Ocean; Pink crosses: Red Sea.

Supplementary Material

Evidence for the non-influence of salinity variability on the coral Sr/Ca paleothermometer

M. Moreau¹, T. Corrège¹, E. P. Dassié², F. Le Cornec³

[1]{Université de Bordeaux, UMR-CNRS 5805 EPOC, 33615 Pessac, France}

[2]{Lamont-Doherty Earth Observatory of Columbia University, 61 Route 9w, P.O. Box 1000 Palisades, NY 10964, USA}

[3]{IRD-Sorbonne Universités (UPMC, Univ Paris 06)-CNRS-MNHN, LOCEAN

Laboratory, IRD France-Nord, 32, avenue Henri Varagnat, F-93143 Bondy, France}

Correspondence to: M. Moreau (m.moreau@epoc.u-bordeaux1.fr)

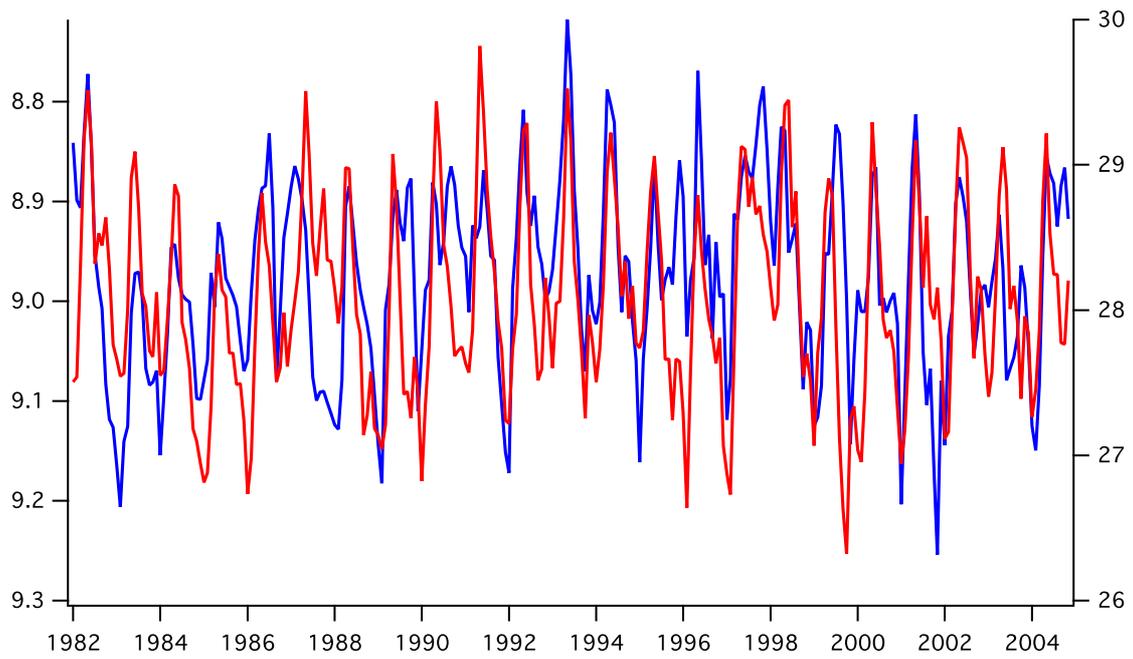


Fig. S1. Sr/Ca record from Clipperton atoll (blue curve) and the instrumental SST record [Reynold *et al.*, 2002] at this location (red curve).

Table S1. Summary of the SST (OISST monthly product, version 2, Reynolds et al., 2002) and SSS (SODA SSS product v2.2.4, Carton and Giese 2008 and IRD SSS product, Delcroix et al., 2011) grid point for each location.

Location	SST grid point	SODA SSS grid point	IRD SSS grid point
1-E.Santo, Vanuatu	15°5'S-167°5'E	15°75'S-167°25'E	15°S-167°E
2-Kavieng, Papua New Guinea	2°5'S-150°5'E	2°27'S-150°25'E	2°S-150°E
3-Rabaul, Papua New Guinea	4°5'S-151°5'E	4°25'S-151°75'E	4°S-152°E
4-Amédée, New Caledonia	22°5'S-166°5'E	22°25'S-166°25'E	22°S-166°E
5-Ha'afera, Tonga	19°5'S-174°5'W	20°25'S-174°75'W	20°S-174°W
6-Rarotonga	16°5'N-112°5'E	16°75'N-122°25'E	21°S-159°W
7-Christmas Island, Kiribati	1°5'N-157°5'W	1°75'-157°25'W	1°N-157°W
8-Fanning, Kiribati	3°5'N-159°5'W	3°75'N-159°25'W	3°N-159°W
9-Palmyra, Central Pacific	5°5'N-162°5'W	5°75'N-162°75'W	5°N-162°W
10-Clipperton, East Pacific	10°5'N-109°5'W	9°75'N-109°25'W	10°N-109°W
11-Xisha, China Sea	16°5'N-112°5'E	16°75'N-112°25'E	-
12-Ogasawara, Japan	27°5'N-141°5'E	27°75'N-141°75'E	-
13-Madagascar	23°5'S-43°5'E	23°25'S-42°75'E	-
14-Mayotte	12°5'S-44°5'E	12°25'S-45°25'E	-
15-Aqaba, Red Sea	29°5'N-34°5'E	28°25'N-34°75'E	-

SM References

Reynolds, R.W., Rayner, N.A., Smith, T.M., Stokes, D.C., Wang, W.: An improved in situ and satellite SST analysis for climate, *J. Climate*, 15(13) : 1609-1625, 2002.

1.3 Conclusion

Afin de renforcer la confiance que nous portons dans différents traceurs de paléo-SST, il est nécessaire d'explorer les biais potentiels de ces traceurs. Dans cette étude, nous avons testé l'effet possible des variations de salinité sur les reconstructions de SST basées sur le ratio Sr/Ca aux échelles mensuelle et interannuelle, dans des conditions d'océan ouvert et en utilisant une compilation d'enregistrements de Sr/Ca de *Porites* couvrant une large gamme de SSS. Nous n'avons trouvé aucune évidence d'une perturbation du thermomètre Sr/Ca par les variations de SSS. Ceci est en accord avec les expérimentations réalisées en laboratoire sur d'autres genres de coraux.

Ayant vérifié la robustesse du proxy corallien Sr/Ca, nous pouvons alors reconstruire les variations de SST au cours du dernier siècle à Clipperton.

2. Reconstruction robuste des variations de températures de surface océanique par réplication du signal Sr/Ca sur plusieurs *Porites* provenant du Pacifique tropical Est (atoll de Clipperton) depuis 1874

2.1 Introduction

Etudier le Pacifique tropical Est est d'une importance capitale dans notre compréhension du climat global. En effet, différents modes climatiques tels que ENSO à l'échelle interannuelle et la PDO à l'échelle décennale sont à l'origine d'anomalies de certains paramètres climatiques tels que les SST, les SSS ou les précipitations dans la zone du Pacifique et ont des répercussions mondiales par l'intermédiaire de téléconnexions. Afin d'étudier la variabilité de ces phénomènes et leur évolution dans le temps, des archives climatiques telles que les coraux vivants et fossiles sont utilisés. De nombreux enregistrements coralliens ont déjà été étudiés dans le Pacifique tropical et équatorial Ouest et centre, mais très peu du côté Est. Cela s'explique principalement par le fait que le Pacifique tropical Est ne compte que quelques rares formations coralliennes telles que les îles des Galapagos, de Secas ou de Ravillagiedo par exemple, et un seul atoll corallien, Clipperton. Linsley et al. ont pu réaliser des analyses en isotopes stables sur des *Porites* de cet atoll et ont publié ces enregistrements à résolution mensuelle en 1999 et 2000. Ces auteurs ont montré d'une part la reproductibilité inter-colonie corallienne de la variabilité du $\delta^{18}\text{O}$ et d'autre part la représentativité des modes climatiques interannuel et décennal de ce proxy.

Afin de compléter ces données, nous proposons ici d'étudier une reconstruction de SST basée sur la mesure du ratio Sr/Ca depuis 1874, à une résolution mensuelle. Le premier but de ce travail a été d'optimiser le signal climatique en réalisant une étude de réplication du Sr/Ca sur plusieurs coraux modernes et un fossile (carottes CF1b, analysée durant cette thèse) se recouvrant temporellement. En effet, cet exercice permet de réduire la variabilité non-climatique du Sr/Ca. L'enregistrement de Sr/Ca ici présenté est alors un composite multicoraux à résolution mensuelle couvrant la période 1874-1994.

Cette reconstitution couvrant la période instrumentale va permettre de vérifier les bases de données de SST mesurées qui sont souvent contradictoires dues à des limitations dans la résolution spatiale et temporelle ainsi qu'à des biais de corrections.

Pour finir, la combinaison entre le Sr/Ca et le $\delta^{18}\text{O}$ va permettre d'extraire le signal $\delta^{18}\text{O}_{\text{de l'eau de mer}}$ afin d'avoir un aperçu sur le bilan hydrologique de la zone et éventuellement des variations des salinités. Les reconstructions de SST et du $\delta^{18}\text{O}_{\text{de l'eau de mer}}$ seront comparées à celles obtenues dans le centre Pacifique.

2.2 Article “Investigation of sea surface temperature changes from replicated coral Sr/Ca variations in the eastern equatorial Pacific (Clipperton atoll) since 1874” publié dans *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*.

Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 412 (2014) 208–222



Contents lists available at ScienceDirect

Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/palaeo



Investigation of sea surface temperature changes from replicated coral Sr/Ca variations in the eastern equatorial Pacific (Clipperton Atoll) since 1874



Henry C. Wu^{a,*}, Mélanie Moreau^b, Braddock K. Linsley^c, Daniel P. Schrag^d, Thierry Corrège^b

^a MARUM—Center for Marine Environmental Sciences, University of Bremen, 28359 Bremen, Germany

^b UMR 5805 EPOC, University of Bordeaux, Talence, France

^c Lamont-Doherty Earth Observatory of Columbia University, Palisades, NY 10964, USA

^d Department of Earth and Planetary Sciences, Harvard University, Cambridge, MA 01451, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 March 2014

Received in revised form 11 July 2014

Accepted 30 July 2014

Available online 8 August 2014

Keywords:

Sea surface temperature
Sea surface salinity
Porites lobata
El Niño/Southern Oscillation

ABSTRACT

Sub-seasonally resolved and replicated coral Sr/Ca time series at Clipperton Atoll (10°18'N, 109°13'W) in the eastern Pacific are assessed as a sea surface temperature (SST) proxy in this region with small seasonal SST variability. The composite coral Sr/Ca time series is a partially replicated record of three live and one sub-modern colony of *Porites lobata* extending back to 1874. Large inter-colony coral Sr/Ca offsets equate to relative SST differences of 0.6 to 4.3 °C and limit the ability to reconstruct absolute SST changes. Moreover, the replication method revealed a 12-year section of growth in one colony where mean Sr/Ca was anomalously low (~1 °C higher SST) relative to the other colonies without evidence of diagenesis or other significant skeletal alterations. The presence of this anomalous interval supports the need for multi-coral Sr/Ca replication in specific sites or regions. The Clipperton Composite Sr/Ca anomaly record is significantly coherent ($r = 0.71$ – 0.76 , $p < 0.001$) with gridded instrumental SSTs but with larger amplitude decadal variance that appears to more accurately represent actual SST variability at Clipperton. The amplitude of the secular warming trend during the last century at Clipperton is 0.3 to 0.6 °C larger (~twice as large) than the trend in the poorly “ground-truthed” instrumental SST records for the region. The interannual and decadal variability in Clipperton coral Sr/Ca demonstrates strong coherence to the Pacific Decadal Oscillation and the El Niño/Southern Oscillation (ENSO) with reduced ENSO variability from 1920 to late 1930s and enhanced variability in the late twentieth century.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Understanding natural trends and variability of tropical sea surface temperature (SST) over the last century remains an important objective in climate change research (Solomon et al., 2007). To assist future climate change predictions, it is important to identify the different modes of naturally occurring climate variability forcing temporal and spatial SST patterns (Solomon et al., 2011). Known natural modes of climate variability in the Pacific Ocean include the interannual El Niño/Southern Oscillation (ENSO) (Enfield and Mestas-Núñez, 2000) and decadal-scale Pacific Decadal Oscillation (PDO) (Mantua et al., 1997; Mantua and Hare, 2002). Interpolated SST databases (Reynolds et al., 2002; Rayner et al., 2003) are now available based on a variety of records (e.g. shipboard bucket/engine intake measurements, historical documents) that allow some limited assessment of temporal changes in ENSO and the PDO. However, in constructing these databases, large assumptions are made about the spatial pattern of SST variability and,

in addition, each SST data product also contains observational bias corrections (Rayner et al., 2003) or uncertainties from irregular spatial/temporal representation (Deser et al., 2010a). These limitations are even more pronounced in the eastern equatorial Pacific where recent studies found significant disagreement in the twentieth century trend (positive/negative) between multiple SST databases (Deser et al., 2010b). Here we evaluate Sr/Ca in massive hermatypic (*Porites lobata*) corals from Clipperton Atoll at 10°N in the eastern Pacific as a SST proxy and evaluate this unique archive as a means of verifying instrumental SST databases in the region and to investigate the different modes of eastern Pacific SST variability.

Porites spp. corals growing in the surface mixed layer of the tropics and subtropics contain geochemical evidence in their skeletons of past variations in environmental conditions (e.g. Dunbar and Cole, 1993; Druffel, 1997; Gagan et al., 2000; Corrège, 2006). One proxy of SST found in *Porites* corals is the trace element ratio of strontium to calcium (Sr/Ca) (Weber, 1973; Smith et al., 1979). Studies have employed this tool to reconstruct records of SST where the Sr/Ca ratio of the coral skeleton decreases (increases) in response to increases (decreases) of SST (Beck et al., 1992; Guilderson et al., 1994). Fundamental to the

* Corresponding author.

E-mail address: hwu@marum.de (H.C. Wu).

reconstruction of past SST using Sr/Ca ratios is the assumption that seawater Ca^{2+} and Sr^{2+} concentrations are constant over space and time. However, it has been shown that seawater Sr/Ca can vary by location (de Villiers et al., 1994; Shen et al., 1996) and over long time periods (Stoll and Schrag, 1998). Despite these possible limitations, many studies have provided robust evidence on the SST dependence of Sr/Ca ratios in corals (Alibert and McCulloch, 1997; Linsley et al., 2000a; Corrège et al., 2001; Hendy et al., 2002; Quinn et al., 2006; Wu et al., 2013). Examples include the reconstruction of ENSO events (Alibert and McCulloch, 1997; Ourbak et al., 2006; Nurhati et al., 2009) as well as decadal-scale changes in SST (Linsley et al., 2000a; Hendy et al., 2002; Calvo et al., 2007; DeLong et al., 2007, 2012; Nurhati et al., 2011).

Although studies using *Porites* corals from the Pacific indicate robust SST reconstructions, non-climatic impacts on Sr/Ca variability have been reported. The impacts on coral Sr/Ca-SST reconstructions include: growth rate effects (de Villiers et al., 1994, 1995; Meibom et al., 2003; Allison and Finch, 2004; Grove et al., 2013), photosynthetic related kinetic effects (Cohen et al., 2001), and elemental partitioning efficiency effects during aragonite precipitation from seawater (Gaetani and Cohen, 2006). In addition, Gagan et al. (2012) reported significant bio-smoothing of geochemical tracers in *Porites* leading to the over-estimation of the true amplitude of water temperature and/or salinity variability over time. Studies have also described sampling issues (Alibert and McCulloch, 1997; DeLong et al., 2007), local environmental condition differences (e.g. water-depth) (Weber, 1973; Fallon et al., 2003), and differences in analytical instrumentation or proxy calibration techniques that produced discrepancies in absolute SST reconstructions (Corrège, 2006). Post-depositional coral skeletal alterations including diagenesis (McGregor and Gagan, 2003; McGregor and Abram, 2008; Sayani et al., 2011), micro-dissolution and secondary aragonite formation (Hendy et al., 2007) can result in anomalous Sr/Ca-SST thermometry. These wide-ranging potential impacts on coral Sr/Ca-SST thermometry highlight the concern of using a single coral colony for climate

reconstruction. To reduce the non-climatic variability of Sr/Ca-SST reconstructions, Lough (2004) recommended the routine replication of coral proxy records from a single reef or region. Recent studies following the above recommendations have examined the reliability of *Porites* spp. Sr/Ca ratios in multi-colony reproducibility studies (DeLong et al., 2007, 2013; Pfeiffer et al., 2009; Grove et al., 2013; Wu et al., 2013).

Here we present a new near-monthly resolved 120-year composite multi-coral Sr/Ca record (1874–1994) generated from four *Porites lobata* colonies at Clipperton Atoll ($10^{\circ}18' \text{ N}$, $109^{\circ}13' \text{ W}$; Fig. 1). As there are no other islands north of the equator in the eastern Pacific between Clipperton and the Line Islands (2° N , 157° W), coral proxy records from this location contain valuable and unique paleo-environmental information (Linsley et al., 2000b). The primary goal of this study is to examine the reproducibility of inter-colony *P. lobata* Sr/Ca values and assess the fidelity of Sr/Ca as a proxy of SST in the eastern equatorial Pacific. The Sr/Ca record from this study is combined with the coral $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{c}}$) records (Linsley et al., 1999, 2000b) to reconstruct variations of seawater $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$) that has been shown to be linearly related to sea surface salinity (SSS) at least at some tropical sites (Fairbanks et al., 1997). The proxy reconstructions will allow for the investigation of interannual to longer-term decadal variability in addition to the secular trends from this location.

2. Materials and methods

2.1. Climatic setting of the study area

Clipperton Atoll is situated in the eastern tropical Pacific and experiences a seasonal SST range of $1.5 \pm 0.28^{\circ} \text{ C}$ with an annual mean SST of $27.9 \pm 0.23^{\circ} \text{ C}$ (Fig. 1A) (Locarnini et al., 2010). Based on the 2° by 2° gridded Extended Reconstructed Sea Surface Temperature version 3b (ERSST) for the grid centered on 10° N , 110° W (Smith et al., 2008), the annual SST maxima for the 100-year period from 1894 to 1994 is

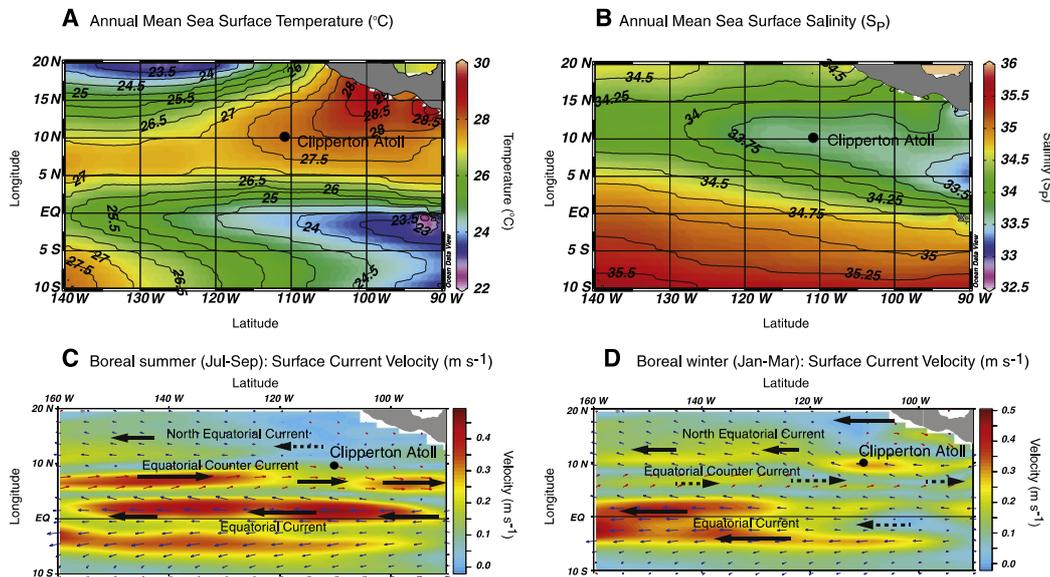


Fig. 1. The mean annual (A) sea surface temperature ($^{\circ} \text{ C}$) and (B) sea surface salinity (S_p) surrounding Clipperton Atoll ($10^{\circ}18' \text{ N}$, $109^{\circ}13' \text{ W}$) in the eastern tropical Pacific. The seasonally varying strength of surface currents velocity (m s^{-1}) is shown for (C) boreal summer (Jul–Sep) and (D) boreal winter (Jan–Mar).

in May (28.77 ± 0.22 °C) prior to boreal summer (July to September) and annual SST minima in January (27.28 ± 0.35 °C) in boreal winter (January to March). The mean SSS at Clipperton Atoll is 33.6 ± 0.38 S_P (Antonov et al., 2010) with a seasonal range of 0.90 ± 0.33 S_P based on the 0.5° by 0.5° gridded Simple Ocean Data Assimilation data product (SODA SSS version 2.2.4) centered on 10.25° W and 109.25° W (Carton and Giese, 2008) (Fig. 1B). Clipperton Atoll is also located in the seasonally varying paths of the North Equatorial (NEC) and the Equatorial Counter (ECC) Currents (Fig. 1C–D) (Bonjean and Lagerloef, 2002). Finally, the seasonally shifting ITCZ also affects climatic conditions of Clipperton Atoll (Hubert et al., 1969; Philander, 1990; Mitchell and Wallace, 1992; Philander et al., 1996) producing a distinct wet season in boreal summer and low precipitation in boreal winter.

On interannual timescales, the eastern equatorial Pacific and Clipperton Atoll are affected by ENSO displaying anomalously warm SST during El Niño (EN) events and cool SST during La Niña (LN) events (e.g. Wang and Fiedler, 2006). During a standard or canonical EN (e.g. 1997–1998), positive SST anomalies of 0.5 °C were recorded at Clipperton in addition to a >1 °C SST anomaly during the 1972–73 event. Recently, several studies have suggested the differentiation of ENSO events originating from the eastern equatorial Pacific and the central equatorial Pacific also known as ENSO Modoki (Ashok et al., 2007; Ashok and Yamagata, 2009; Kug et al., 2009). ENSO Modoki events are characterized by warm SST anomalies in the central Pacific further west than SST anomalies associated with canonical EN (eastern Pacific) events and with cooling anomalies in the east. It is suggested that central Pacific events may have become more frequent during the recent decades (Yeh et al., 2009; Banholzer and Donner, 2014). Thus, high-resolution proxy climate records from the eastern Pacific have the unique opportunity to provide insight and the possibility to distinguish these two different ‘flavors’ of EN by comparison to central Pacific corals.

2.2. Coral core collection and micro-sampling

Three colonies of *P. lobata* (C2B, C4B, and C6A) were live cored in April 1994 at Clipperton Atoll (Supplementary Fig. S1). Detailed methodology for coral core collection, core slabbing, and cleaning is discussed elsewhere (Linsley et al., 1999, 2000b). Clipperton *P. lobata* corals are accreting skeleton at rates that average ~ 2 cm yr⁻¹ compared to growth rates of 1 – 1.2 cm yr⁻¹ at most other Pacific sites. This results in a less dense skeleton that is easily drilled into homogeneous powder samples with low speed hand-held drills. Two of the three coral colonies (C2B and C4B) analyzed for Sr/Ca in this study were previously discussed in terms of $\delta^{18}\text{O}_c$ (Linsley et al., 1999, 2000b). Due to the lack of original powder samples from $\delta^{18}\text{O}_c$ sampling in C2B and C4B, new micro-sampling for Sr/Ca was completed at 1 mm resolution with a handheld Dremmel tool (1 mm diamond tip drill bit). The Sr/Ca sampling tracks are 2 mm in width and 1 mm in depth encompassing more than a single coral polyp on parallel sampling tracks to the $\delta^{18}\text{O}_c$ sampling (Fig. 2). We note that the lowermost sections of C4B were sampled for Sr/Ca along a trajectory sub-parallel to corallite growth orientation (Fig. 2). C6A was neither sampled nor analyzed for $\delta^{18}\text{O}_c$ at a high resolution. Previous discussion of this colony was based on the bulk analysis of annual samples (Linsley et al., 2000b). The newly drilled Sr/Ca samples of C6A were collected under the same conditions as C2B and C4B.

In February 2005, a sampling expedition led by Institut de Recherche pour le Développement France (IRD) collected a 1.78 m length sub-modern coral used in this study (CF1B). This sub-modern *P. lobata* coral was most likely deposited on shore by a storm event. The CF1B core was slabbed (1 cm) with a circular saw along the main growth axis to allow the sampling of continuous corallites. The slabs were cleaned with deionized water in an ultrasonic bath for 10 min and then dried at room temperature for 24 h. Micro-sampling of CF1B slabs was conducted with a computer controlled three-axes positioning system and a micro-drill at 1.5 mm increments to obtain a near-

monthly resolution perpendicular to the growth banding (Fig. 2). Simultaneous sampling on two adjacent corallites gave two contemporaneous aliquots for trace elements and stable isotopes analyses on a total of 1057 samples.

2.3. Sr/Ca analyses and chronology construction of C2B, C4B, and C6A

Coral skeletal Sr/Ca measurements of C2B, C4B, and C6A were completed using an inductively coupled plasma-optical emission spectrophotometer (ICP-OES) at Harvard University following the technique described in detail by Schrag (1999). Relative standard deviation of the entire Sr/Ca analyses ($n = 2556$) completed at Harvard University was better than 0.15%. Coral Sr/Ca ratios were analyzed at every-other 1 mm interval which at a minimum equates to ~ 10 samples year⁻¹. This analytical method (measurement at every-other 1 mm) has been shown to successfully resolve seasonal cycles in *Porites* spp. without aliasing the annual signal (Wu et al., 2013), and was verified against the previously published mm-scale resolved $\delta^{18}\text{O}_c$ results of C2B and C4B (Linsley et al., 2000b).

Due to the offset in mean Sr/Ca data in the 12-year section from 1962 to 1974 in core C4B relative to the other two live colonies, this section was resampled on a third parallel sampling transect in between the original Sr/Ca and stable isotopes transects following the same micro-sampling procedures (Fig. 2). The new Sr/Ca samples ($n = 175$) were analyzed on an ICP-OES at the Lamont-Doherty Earth Observatory following the same analytical procedure as the Harvard analyses. The relative standard deviation of the new Sr/Ca analysis ($n = 175$) was better than 0.05%. Repeat measurements of an internal laboratory standard for Sr/Ca determined an overall analytical precision of ± 0.023 mmol mol⁻¹ (1σ , $n = 100$).

The Sr/Ca chronologies were developed independent of the published $\delta^{18}\text{O}_c$ chronologies (Linsley et al., 1999, 2000b) because in several short sections the two tracers were measured on samples from different sampling transects. Nevertheless, the resulting Sr/Ca chronologies are identical with the same number of years as the published $\delta^{18}\text{O}_c$ chronologies (Linsley et al., 1999, 2000b). Both Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}_c$ records were tuned to the annual SST cycle with annual proxy maxima set to January (month of lowest SST) and annual proxy minima assigned to May (month of highest SST). For further verification, we compared the chronologies based on the annual $\delta^{18}\text{O}_c$ and Sr/Ca cycles to the annual density bandings (Fig. 2) and known ENSO events identified by the National Oceanic Atmospheric Association–Climate Prediction Center Indices: the Oceanic Niño Index (available from http://www.cpc.noaa.gov/products/analysis_monitoring/ensostuff/ensoyears.shtml). The conversion of Sr/Ca measurements from micro-sampling depth to the time domain was completed with AGER and TIMER programs in the ARAND software package (Howell et al., 2006). The linearly interpolated monthly-resolved records allow for the comparison to monthly instrumental datasets and were not compromised by aliasing or biasing of the annual cycle (Supplementary Fig. S2).

2.4. Geochemical analyses and chronology construction of CF1B

Stable isotope analyses for coral CF1B were carried out on a Micromass Optima isotope ratio mass spectrometer coupled to a Multiprep carbonate inlet system at UMR 5805 EPOC (University of Bordeaux, France). A target weight of 50–100 μg was analyzed. The samples were individually dissolved in an ultrapure acid and the CO₂ released was measured. The results are reported against Vienna Pee Dee Belemnite (V-PDB) by using the NBS-19 standard. Analytical standard deviation is $\pm 0.05\%$ (1σ).

Sr/Ca ratios were measured on a Varian ultramass inductively coupled plasma-mass spectrometer (ICP-MS) at IRD following the method developed by Le Cornec and Corrège (1997). Powder carbonate samples (<1 mg) were dissolved in 10 mL of 2% nitric acid and contained ~ 40 ppm of Ca and ~ 0.8 ppm of Sr. Concentrations of Sr and

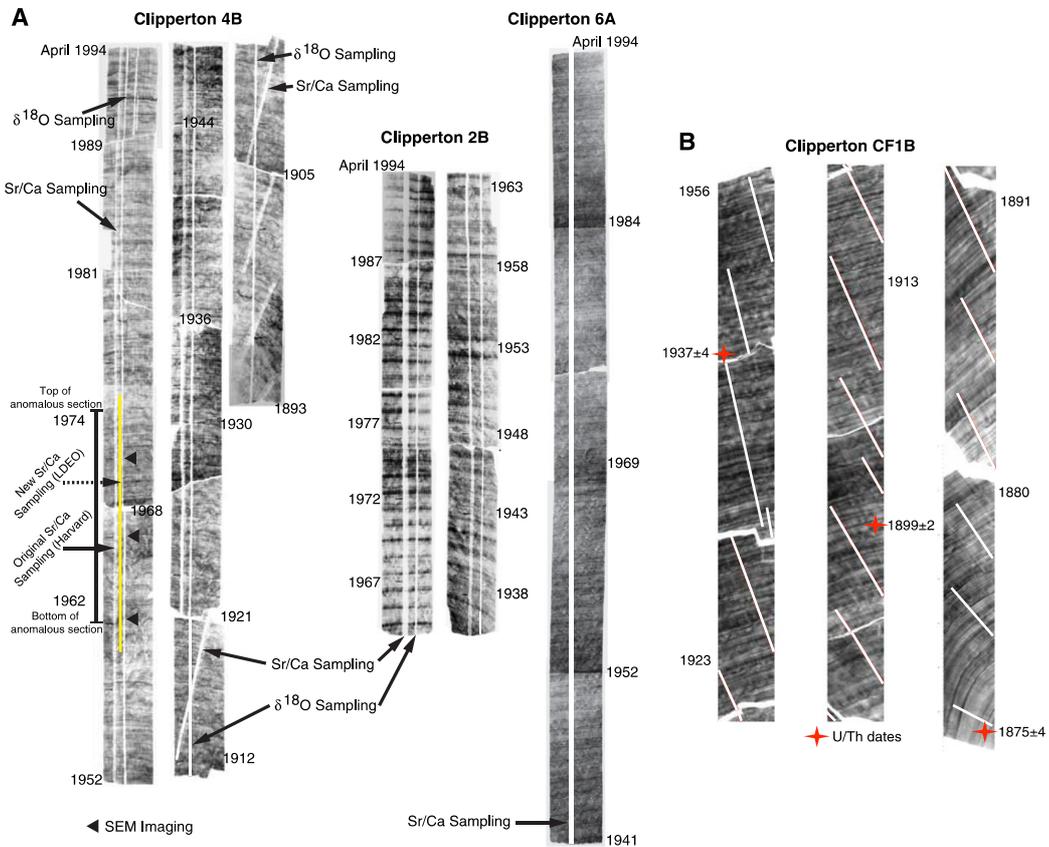


Fig. 2. X-radiograph images of the Clipperton coral colonies in this study. Carbonate material micro-sampling transects at every millimeter interval down the length of available core are shown (white). The wider sampling paths for colonies C2B, C6A, and C4B are used for the Sr/Ca analysis of this study. The thinner sampling path is the original sampling for $\delta^{18}\text{O}$ (Linsley et al., 1999, 2000b). C6A was neither sampled nor analyzed for $\delta^{18}\text{O}$. The anomalous Sr/Ca results section of C4B between 1962 and 1974 is indicated in addition to the location of the new sampling path for reanalysis (yellow). Black triangles next to this section of C4B mark the sample horizon where materials were retrieved for Scanning Electron Microscopy Analysis. Sub-modern colony CF1B is shown with the sampling transects and marked horizons where $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -dating samples were analyzed.

Ca were determined by isotopic dilution using internal standards of ^{89}Y and ^{45}Sc , respectively with measurement uncertainties of less than 1% (Le Cornec and Corrège, 1997). An in-house coral standard was repeatedly measured ($n = 82$) achieving a relative standard deviation of $\pm 0.05 \text{ mmol mol}^{-1}$ (1σ).

The age of colony CF1B was determined by $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -dating following established methodology (Edwards et al., 1987; Shen et al., 2002) at the University of Minnesota. Three dates were performed at the top, middle, and bottom of the CF1B core. All ages were corrected for the effect of detrital Th contamination assuming a bulk earth $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ weight ratio of 3.8 for the detritus and ^{230}Th , ^{234}U , and ^{238}U in secular equilibrium. The reliability of the determined $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -ages was verified using established criteria such as initial $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ in agreement with $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ of modern seawater (i.e., $146 \pm 3\%$) (Shen et al., 2008). The precision of this method is 1%–2% (± 5 years, 2σ) for young corals that are less than a few thousand years old (Cobb et al., 2003b).

The conversion of $\delta^{18}\text{O}_c$ and Sr/Ca values from depth to the time domain was completed using the Analyseries software (Paillard et al., 1996). This procedure for the independently derived age model of CF1B is similar to the live colonies based on the combination of annual

density banding, stable isotopes, and Sr/Ca measurements. The final CF1B chronology was constructed by tuning the age model within the $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -age's 2σ uncertainty matching the established $\delta^{18}\text{O}_c$ chronology of core C4B (Linsley et al., 2000b).

2.5. Coral Sr/Ca time series analyses

Time series analyses were completed by Singular Spectrum Analysis (SSA) using the kSpectra Toolkit (SpectraWorks, 2013). SSA was applied as a nonparametric estimation technique based on principal component analysis to decompose the time series into several significant frequency components allowing for the quantification of variance (Vautard and Ghil, 1989; Vautard et al., 1992; Ghil et al., 2002). Cross-wavelet coherence analysis (Torrence and Compo, 1998; Grinsted et al., 2004) was completed to examine the relationships and coherences between the Clipperton Composite Sr/Ca anomaly and the following datasets: Niño Region 3 SST anomaly (Reynolds et al., 2002), ERSSTA (Smith et al., 2008), ENSO Modoki Index (Ashok et al., 2007), and the central Pacific Sr/Ca anomaly record from Palmyra (Nurhati et al., 2011).

3. Results

3.1. Inter-colony Sr/Ca replication

Sr/Ca results of the four Clipperton colonies indicate inter-colony offsets in Sr/Ca value (Supplementary Fig. S2, Table 1). Inter-colony mean Sr/Ca comparison shows offsets that would equate to a range of 0.6 °C (0.04 mmol mol⁻¹) to 4.3 °C (0.259 mmol mol⁻¹) in SST reconstructions. These Sr/Ca to SST conversions are derived from this study (see Section 3.3) and are similar to the commonly found Sr/Ca-SST sensitivity (slope) of -0.06 mmol mol⁻¹ °C⁻¹ (Corrège, 2006). The Clipperton Sr/Ca-SST slope (-0.061 mmol mol⁻¹ °C⁻¹) is less than the rescaled bio-smoothing Sr/Ca-SST slope of -0.084 mmol mol⁻¹ °C⁻¹ (Gagan et al., 2012).

The interpolated Sr/Ca records were converted to anomalies by removing the average annual cycle from each time series to aid inter-colony comparison (Fig. 3A). We aimed to increase the signal to noise ratio (i.e. Lough, 2004) of the records by generating a composite Sr/Ca anomaly record for Clipperton, termed "Clipperton Composite". The Clipperton Composite Sr/Ca anomaly record omitted values of C4B between 1962 and 1974 from two separate independent ICP-OES analyses. This was done because of our inability to reconcile the anomalously low mean Sr/Ca values in this C4B section relative to the other cores (see Section 3.2). To verify the accuracy of the Clipperton Composite Sr/Ca anomaly record to the theoretical distribution of the coral colony records for reconstructing SST, the 1 σ unbiased uncertainty envelop for multiple coral time series was calculated (Linsley et al., 2008) (Fig. 3B). The average unbiased estimate of the standard deviation of the three colonies is ± 0.027 mmol mol⁻¹. The total length of the Clipperton Composite Sr/Ca anomaly record spans from 1874 to 1994 with replications varying between 2 and 4 colonies down to 1894 and extends back to 1874 with the longest sub-modern colony of CF1B (Fig. 3C).

3.2. Clipperton colony 4B reanalysis

As indicated, anomalously low Sr/Ca values between 1962 and 1974 were found in C4B relative to C2B and C6A (Fig. 3A). The maximum absolute difference of 0.26 mmol mol⁻¹ in this section relative to the other two colonies is ~10 times the analytical precision of the new C4B

Table 1

Summary details of the Clipperton corals.

For the live corals, coral slabs were sampled at every mm (Core sampling length) and analyzed at every-other mm (Total samples analyzed). For the sub-modern coral CF1B, samples were micro-drilled at 1.5 mm increments. Mean annual extension rate (mm year⁻¹) of each individual colony is determined from the measurements between the annual winter maxima of Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ values (January). The length of each time series is listed in years (CE). Mean, median, maximum, and minimum Sr/Ca (mmol mol⁻¹) ratios of the raw measurements and interpolated 12-month records of each individual coral colony are listed.

Statistic	C2B	C6A	C4B	CF1B
Coral collection depth (m)	-13.1	-11.3	-8.2	Atoll beach
Core sampling length (mm)	1264	1138	2448	1630.5
Total samples analyzed (n)	632	568	1221	1055
Mean Annual Extension Rate \pm standard deviation (1 σ)	19.6 \pm 3.8	21.7 \pm 3.6	22.9 \pm 5.1	19.1 \pm 1.3
Record Length (CE)	1935–1994	1941–1994	1894–1994	1874–1957
Mean Raw Sr/Ca	9.280	9.191	9.231	8.972
Median Raw Sr/Ca	9.280	9.190	9.230	8.972
Standard deviation (1 σ)	0.069	0.067	0.069	0.083
Maximum	9.510	9.420	9.470	9.294
Minimum	9.120	8.970	9.018	8.741
Mean Interpolated Sr/Ca	9.276	9.190	9.229	8.970
Median Interpolated Sr/Ca	9.276	9.188	9.229	8.970
Standard deviation (1 σ)	0.067	0.062	0.068	0.073
Maximum	9.486	9.404	9.450	9.226
Minimum	9.120	9.003	9.019	8.771

analysis. New samples for Sr/Ca analysis from C4B were collected away from the margins between adjacent corallites fans (valleys). Sr/Ca ratios from the margins have been shown to be problematic with systematically higher Sr/Ca values (Alibert and McCulloch, 1997). Intra-colony comparison of the two different Sr/Ca sampling paths revealed similar patterns with mean values that are not significantly different (Supplementary Fig. S3).

This anomalous section of C4B was scanned under a Zeiss EVO-50 Scanning Electron Microscope (SEM). Despite the coral skeletal microstructure analysis in this section of C4B (Fig. 4), we were unable to precisely determine the cause of the anomalous Sr/Ca values relative to C2B and C6A. The old and new Sr/Ca results from this section were averaged and merged to form the C4B Sr/Ca time series shown in Fig. 3A. However, the divergence of Sr/Ca values in core C4B from 1962 to 1974 relative to C2B and C6A remains unexplained. This anomalous 12-year long section of C4B was thus omitted in the final Clipperton Composite Sr/Ca anomaly record (Fig. 3B) and not analyzed for discussion. The presence of this "anomalous" interval serves to validate our approach of reproducing multiple replicated individual coral records for paleoclimate studies.

3.3. Coral Sr/Ca-SST calibration

The monthly Clipperton Composite and individual Sr/Ca records were calibrated to SST over the period, November 1981–December 1994 ($n = 146$). Significant relationships ($p < 0.001$) were found using bivariate analysis fitted by least squares linear regression between the interpolated monthly Clipperton Sr/Ca records to the 1° latitude by 1° longitude gridded Reynolds Optimum Interpolated SST version 2 (OI-SST) (Reynolds et al., 2002) centered on the grid 10.5° N, 109.5° W. The Clipperton Sr/Ca-SST calibration slopes are: -0.059 ± 0.005 mmol mol⁻¹ °C⁻¹ (1 σ) for C2B, -0.063 ± 0.005 mmol mol⁻¹ °C⁻¹ (1 σ) for C6A, and -0.061 ± 0.006 mmol mol⁻¹ °C⁻¹ (1 σ) for C4B (Table 2). The 3-core average Clipperton Sr/Ca-SST slope or sensitivity is near identical to the published value of -0.06 mmol mol⁻¹ °C⁻¹ for *Porites* spp. from the Pacific (Corrège, 2006). Clipperton Composite Sr/Ca-SST slope of -0.061 ± 0.004 mmol mol⁻¹ °C⁻¹ (1 σ) derived from this study is discussed in addition to the rescaled relationship of -0.084 mmol mol⁻¹ °C⁻¹ to compensate for bio-smoothing effects (Gagan et al., 2012). As the sub-modern CF1B coral record begins in 1957 based on a floating time window with dating uncertainty, this colony was not used for calibration purposes so the modern calibration is achieved with the most recent and presumably the time period with the most accurate instrumental SST.

3.4. Coral-based $\delta^{18}\text{O}$ of seawater ($\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$) reconstruction

We followed the method of Ren et al. (2003) and calculated temporal variations in $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ assuming that coral Sr/Ca variability at this site is only a function of SST and that $\delta^{18}\text{O}_{\text{c}}$ is a function of both SST and the ambient $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$. The Clipperton Composite $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ time series (1874–1994) was reconstructed from the partially replicated Clipperton Composite $\delta^{18}\text{O}_{\text{c}}$ record (Fig. 5A, B) and the Clipperton Composite Sr/Ca record of this study (Fig. 3). The Clipperton Composite $\delta^{18}\text{O}_{\text{c}}$ record was generated from the mean monthly-resolved $\delta^{18}\text{O}_{\text{c}}$ records of C2B and C4B (Linsley et al., 1999) between 1968 and 1994 and extended to 1874 with the combination of C4B (Linsley et al., 2000b) and CF1B (1874–1957). Previous analysis of stable isotopes for C6A was completed on bulk annually averaged samples (Linsley et al., 2000b) and not used in the reconstruction of $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$. The total compounded uncertainty estimate for the Clipperton Composite $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ record is reported as $\pm 0.13\%$ (1 σ) and is associated with the following uncertainties: (i) analytical precision of Sr/Ca (± 0.026 mmol mol⁻¹; this study), (ii) analytical precision of $\delta^{18}\text{O}_{\text{c}}$ ($\pm 0.036\%$; Linsley et al., 2000b), (iii) $\delta^{18}\text{O}_{\text{c}}$ -SST regression slope ($-0.21\% \pm 0.03$ °C⁻¹; Ren et al., 2003), and (iv) Sr/Ca-SST regression

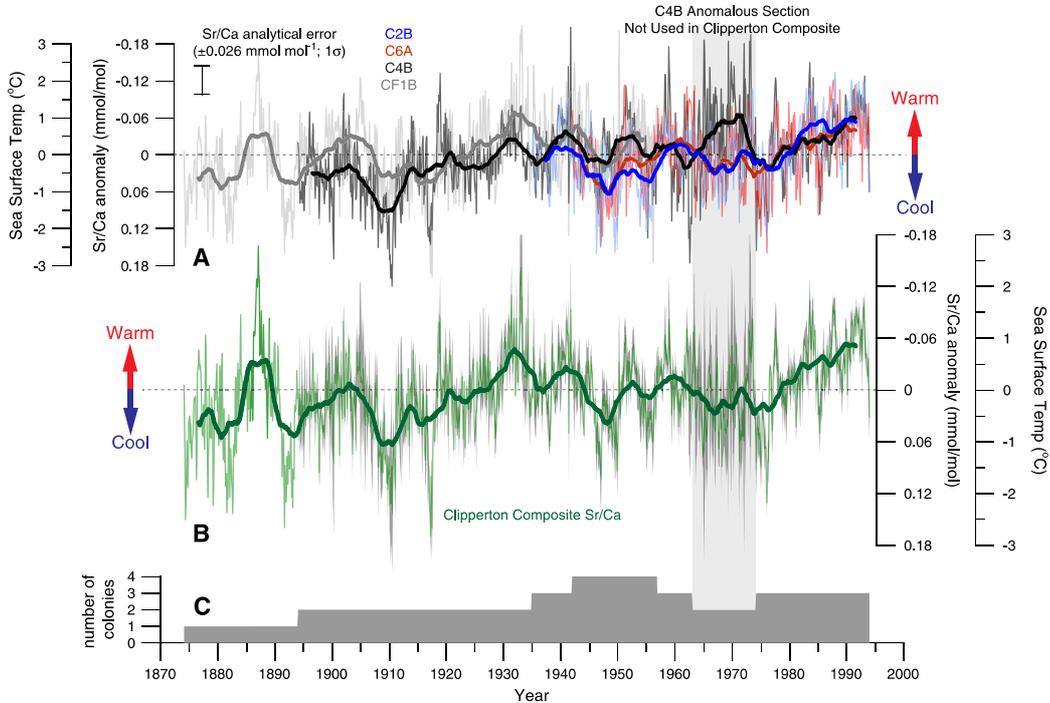


Fig. 3. (A) Monthly Clipperton inter-colony coral Sr/Ca anomaly time series replication (C4B = black, C6A = red, C2B = blue, and CF1B = gray) with conversion to sea surface temperature (SST) anomaly after calibration to the 1° latitude by 1° longitude Reynolds Optimum Interpolated Sea Surface Temperature (Reynolds OI-SST; Reynolds et al., 2002). Calculated Sr/Ca to SST sensitivity (slope) for the composite record is -0.061 mmol mol⁻¹ °C⁻¹. The error bar is the $\pm 1\sigma$ analytical uncertainty. (B) The monthly Clipperton Composite Sr/Ca time series (green) is bounded by the 1 σ unbiased estimate of the standard error (gray) of the inter-colony replication. (C) Total number of coral colonies used in the composite record for the error calculation of (B). The gray vertical bar between 1962–1974 is the identified anomalous section of colony C4B that was omitted in the calculation of the Clipperton Composite Sr/Ca anomaly record in (B).

slope (-0.061 ± 0.004 mmol mol⁻¹ °C⁻¹; this study). The error propagation method is described in detail in Nurhati et al. (2011).

Analysis by Pearson product moment correlation between monthly coral-reconstructed $\delta^{18}O_{sw}$ and the 1° by 1° gridded SSS dataset (10°N, 111°W) (Delcroix et al., 2011) (<http://www.legos.obs-mip.fr/observations/sss/>) was 0.25 (1965–1994, $n = 346$, $p < 0.001$) (Fig. 6A, Table 3). A similar comparison to the 0.5° by 0.5° gridded (10.25° N, 109.25° W) Simple Ocean Data Assimilation SSS version 2.1.6 (Carton and Giese, 2008) was lower (1958–1994, $r = 0.15$, $n = 430$, $p < 0.001$) (Fig. 6B, Table 3). Correlation between our $\delta^{18}O_{sw}$ record and the 2.5° by 2.5° gridded NOAA National Centers for Environmental Prediction–Climate Prediction Center Merged Analysis of Precipitation (CMAP) (Xie and Arkin, 1996) for the nearest grid to Clipperton Atoll (8.75° N, 111.25° W) was low and not significant (1979–1994, $r = 0.16$, $n = 178$; Fig. 6C). Correlation between CMAP and SODA SSS was also not significant ($r = -0.18$) for the 15-year period from 1979 to 1994.

3.5. Coral proxies evaluation and secular trends

The Clipperton Composite Sr/Ca anomaly (SST anomaly) record was compared against two gridded instrumental SST anomaly datasets. Significant Pearson product moment correlation relationships ($p < 0.001$) between the Clipperton Composite and instrumental SST records were found for both the monthly anomalies and the 5-year running mean

records (Fig. 7A, B and Table 4). The Clipperton Composite Sr/Ca anomaly record closely tracks the ERSST anomaly dataset (Smith et al., 2008) for the grid centered on 10° N, 110° W ($r = 0.46$ for monthly and $r = 0.76$ for 5-year running mean; Table 4). The relationships were slightly lower with the Hadley Centre SST v.1 (HadSST) (Rayner et al., 2003) for the grid centered on 10.5° N, 110.5° W ($r = 0.38$ for monthly and $r = 0.71$ for 5-year running mean; Table 4). An overall decreasing Sr/Ca trend (warming trend) over the period of 1874–1994 is evident (Fig. 7A). The secular trend of the Clipperton Composite record was -0.048 mmol mol⁻¹ over the last century or $+0.8$ °C warming, while the instrumental SST warming trends were only $+0.2$ °C for HadSST and $+0.5$ °C for ERSST (Fig. 7A, B).

In addition to the decreasing Sr/Ca trend (warming trend) at Clipperton over the last century, the Clipperton Composite $\delta^{18}O_c$ record displays a slightly decreasing long-term secular trend (Fig. 5B). This $\delta^{18}O_c$ record decrease reflects possible warming and freshening trends as previously reported in Linsley et al. (2000b). The Clipperton Composite $\delta^{18}O_{sw}$ record (Figs. 5C and 7C) yielded a negligible long-term trend of -0.027‰ over the last century within the propagated $\delta^{18}O_{sw}$ uncertainty or noise of $\pm 0.13\text{‰}$ (Fig. 7C). The lack of a secular trend in the Clipperton $\delta^{18}O_{sw}$ record is in contrast to the -0.7 ‰ freshening trend in SODA SSS 2.2.4 (Carton and Giese, 2008) over the same period (Fig. 7D). We compared the Clipperton Composite $\delta^{18}O_{sw}$ record to this new release of SODA SSS assimilation run as it extends further back in

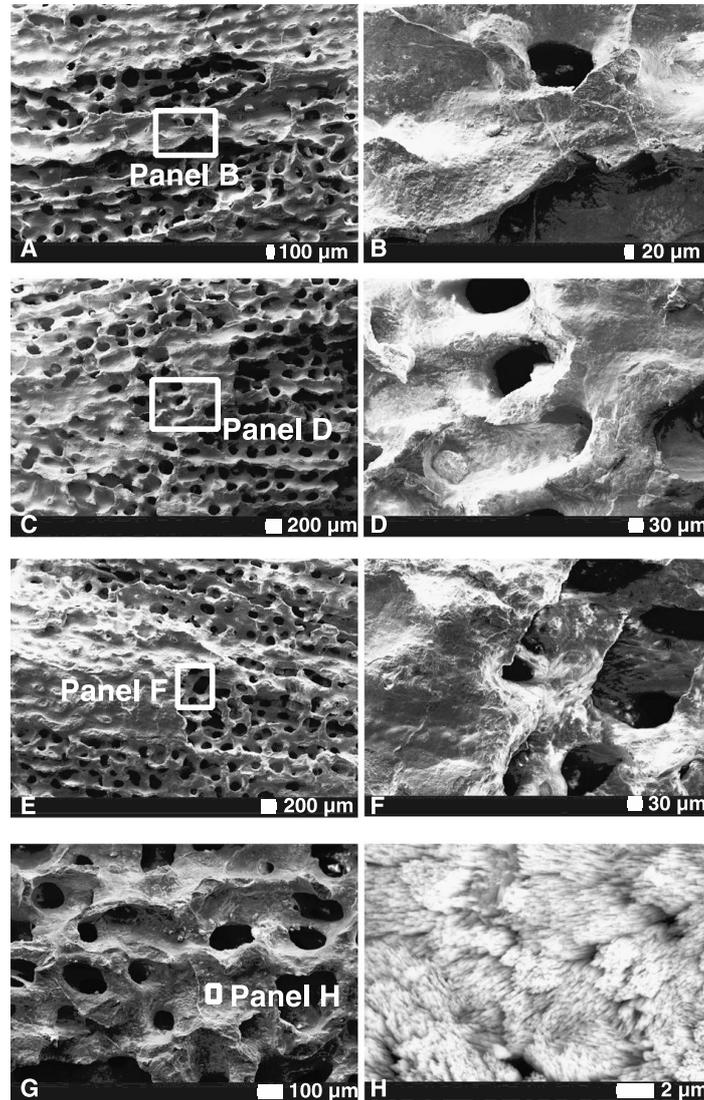


Fig. 4. A collection of representative Scanning Electron Microscopy (SEM) images of Clipperton C4B colony in the ~24 cm anomalous section (1962–1974). The scale bars in microns (μm) are located on the bottom right corner of every panel. The SEM images display pristine primary *P. lobata* skeletal structure without any incidences of major alteration from diagenesis, are without infilling and show no evidence of secondary aragonite material or dissolution in the microstructure. (A and B) Smooth surface morphology of primary aragonite in the pristine skeletal material preceding the anomalous section in C4B. (C and D) Skeletal material within the anomalous Sr/Ca results section of C4B, approximately 12 cm down-core displaying pristine aragonite without dissolution in the microstructure or infilling of skeletal pore spaces. (E and F) Approximately 20 cm down-core within the anomalous section of C4B again displaying pristine surfaces with smooth morphology. (G and H) Examination of the closely packed primary aragonite fiber bundles at 2 μm to distinguish from secondary aragonite cement that typically appear as larger, loosely-packed, acicular aragonite cement linings (see Figs. 4 and 6 of Sayani et al. (2011)).

time to 1871. The Clipperton $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ record (or $\delta^{18}\text{O}_{\text{c}}$ and Sr/Ca records) does not contain the quasi 30 to 40-year 'steps' toward higher salinity such as the 1915–1916 'step' increase of greater than $+0.25 S_p$ and the 1952–1953 increase of the baseline values once more by $+0.25 S_p$ in SODA SSS (Fig. 7D). These unusual 'step' features in SODA SSS are

most likely artifacts of incorrect original data or the general lack of data in this remote area. Due to the uncertainty in the accuracy of the instrumental SSS data (SODA SSS versions 2.1.6 and 2.2.4, and LEGOS SSS) for the Clipperton grid, the true fidelity of our reconstructed $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ as a proxy of SSS at this location cannot be fully explored as SODA SSS 2.2.4

Table 2

Clipperton coral Sr/Ca to SST calibration. Live collected Clipperton *P. lobata* Sr/Ca (mmol mol⁻¹) calibration to Reynolds Optimum Interpolated Sea Surface Temperature (OI-SST; °C) (Reynolds et al., 2002). Sr/Ca-SST sensitivity functions are calculated by bivariate analysis using interpolated monthly Sr/Ca fitted by least squares linear regression to OI-SST for the interval November 1981–December 1994 (n = 146). All relationships are significant (p < 0.001).

	C2B	C6A	C4B	Clipperton Composite
Sr/Ca-SST slope	-0.059	-0.063	-0.061	-0.061
Slope standard error	0.005	0.005	0.006	0.004
Y-intercept	10.91	10.94	10.92	10.92
Y-intercept standard error	0.15	0.15	0.18	0.11
R ²	0.45	0.47	0.40	0.62

(1894–1994) only explains 12% of the variability in Clipperton Composite $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ record. This suggests that coral-based $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ reconstruction may be a more capable proxy of SSS at this location than some of the instrumental SSS reanalysis products.

3.6. Interannual to decadal variability at Clipperton

Significant interannual to decadal variance was detected in the coral anomaly records (composite Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$) as well as in instrumental SST since 1874 (Fig. 8, Table 5). Indices of climate such as the Niño Region 3 SST anomalies (Reynolds et al., 2002), ENSO Modoki Index (Ashok et al., 2007), and the PDO Index (Mantua et al., 1997) were processed similarly to the Clipperton Composite Sr/Ca record. Spectral peaks from SSA indicate common interannual periodicities between 3 and 7 years that account for 33% of the total variance in the Composite Sr/Ca record and 17% of the total variance in the Composite $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$

record (Table 5). Our Clipperton Sr/Ca anomaly record contains almost identical interannual variability (timing and amplitude) as Palmyra in the central Pacific (Nurhati et al., 2011) (Table 5) clearly suggesting a common influence at both locations.

Correlation of Niño 3 SSTA with the Clipperton Composite Sr/Ca record indicates that ~40% of the variance in Clipperton coral Sr/Ca is related to ENSO (Fig. 8A). The lower frequency (decadal to interdecadal) variance in the eastern Pacific showed similar coherence (Fig. 8C) with Niño 3 SST. 34% of the total variance in the Clipperton Composite Sr/Ca anomaly record contains a mean periodicity of ~17 years (Table 5). This decadal variability is in-phase and coherent with the PDO Index and decadal changes in ERSST anomaly at Clipperton. This is in contrast with the decadal-scale reconstructed components at Palmyra, which are not coherent with the PDO (Fig. 8D). Wavelet coherence (Torrence and Compo, 1998; Grinsted et al., 2004) results lead to the same conclusion (Fig. 8A–D).

4. Discussion

4.1. Replication of Coral Sr/Ca records and relationship to SST

Clipperton Atoll coral Sr/Ca records reveal significant offsets in mean Sr/Ca value. Assuming the corals were all living in the same surface ocean mixed layer environment, the offsets limit the ability to reconstruct absolute SST at Clipperton using *P. lobata* corals. Offsets in inter-colony $\delta^{18}\text{O}_c$ records from the same Clipperton *P. lobata* samples were previously reported (Linsley et al., 1999, 2000b) and attributed to the disequilibrium vital effect of $\delta^{18}\text{O}_c$. The inter-laboratory offset between samples measured by ICP-OES (C4B, C2B, C6A) and samples measured on an ICP-MS (CF1B) is an obvious cause. Inter-laboratory differences

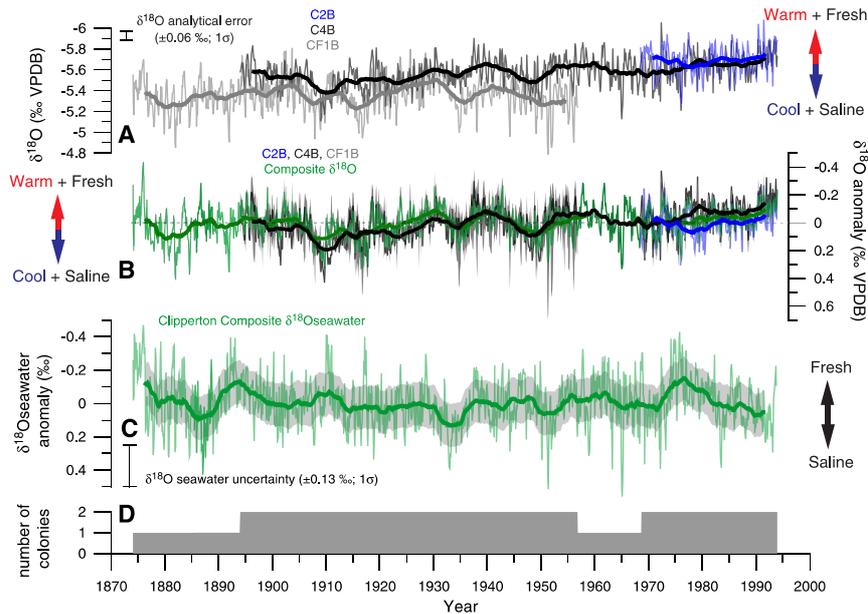


Fig. 5. (A) Monthly Clipperton inter-colony coral $\delta^{18}\text{O}$ time series (‰ VPDB; C4B = black, C2B = blue, and CF1B = gray). The error bar is the $\pm 1\sigma$ analytical uncertainty. (B) Clipperton inter-colony coral $\delta^{18}\text{O}$ anomaly time series replication (C4B = black, C2B = blue, and CF1B = gray) with the partially replicated composite $\delta^{18}\text{O}$ anomaly time series (green). (C) The reconstructed monthly Clipperton Composite $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ anomaly time series (green) bounded by the 1σ propagated error uncertainty of $\pm 0.13\text{‰}$ (gray) calculated following the method of (Nurhati et al., 2011). (D) Total number of coral colonies used in the composite record shown in (B).

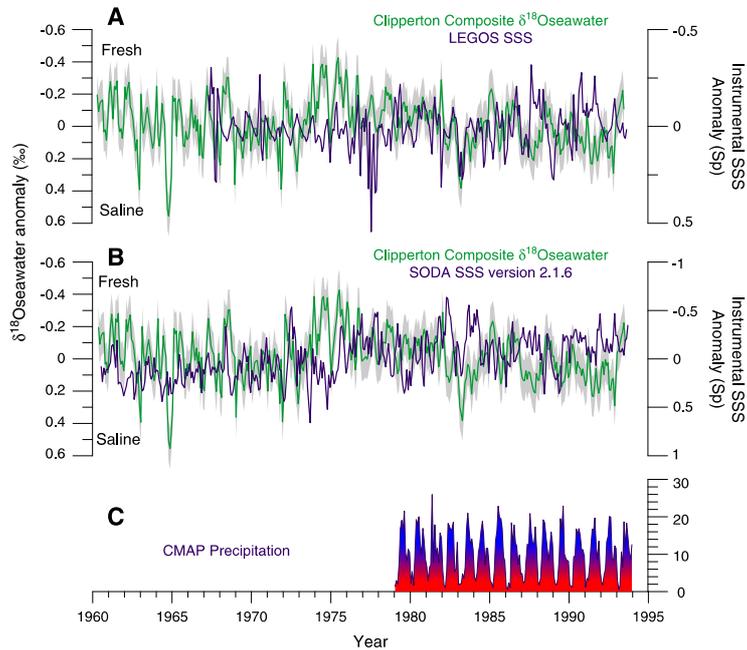


Fig. 6. (A) Monthly Clipperton Composite $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ anomaly time series (green) comparison to the 1° by 1° gridded (10° N, 111° W) sea surface salinity (SSS) from the French Sea Surface Salinity Observations Service (<http://www.legos.obs-mip.fr/observations/sss/>) was significant ($r = 0.25$, $n = 346$, $p < 0.001$; Table 3). (B) The same monthly Clipperton Composite $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ anomaly time series (green) comparison to the 0.5° by 0.5° gridded (10.25° N, 109.25° W) Simple Ocean Data Assimilation (SODA) SSS v. 2.1.6 (Carton and Giese, 2008) is low ($r = 0.15$, $n = 430$, $p < 0.01$; Table 3). The gray shading surrounding the Clipperton Composite $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ in (A) and (B) is the $\pm 0.13\text{‰}$ propagated uncertainty following Nurhati et al. (2011). (C) The monthly 2.5° by 2.5° gridded (8.75° N, 111.25° W) NOAA NCEP CPC Merged Analysis of Precipitation (CMAP) of average precipitation (mm day^{-1}) (Xie and Arkin, 1996) is low and not significant ($r = 0.16$, $n = 178$; Table 3). Correlation between CMAP and SODA SSS is also not significant ($r = -0.18$) for the 15-year period from 1979 to 1994.

have often been referenced as an issue in absolute SST reconstructions (Corrège, 2006; Hathorne et al., 2013). This would equate to warmer absolute SST derived from the ICP-MS than the ICP-OES. Differences in location and depths have been previously proposed inducing inter-colony differences in Sr/Ca ratios (Weber, 1973). Thus, it cannot be ruled out that slight differences in microenvironments such as the distances between coral collection sites across the atoll may have a minor contribution to the offsets in Sr/Ca values.

Another possible explanation for the inter-colony Sr/Ca offset is the biological vital effect on coral skeletogenesis and calcification leading to differences in Sr^{2+} incorporation as suggested by previous studies

(Sinclair et al., 2006; Grove et al., 2013). Distinct daily biological changes and metabolic effects occurring at the centers of calcification have been shown to impact reproducibility of Sr/Ca records (Cohen et al., 2001). However, other studies have also shown no observed significant differences between mean Sr/Ca values of different skeletal elements in both fast and slow growing corals (Allison and Finch, 2004). It appears that the Clipperton Sr/Ca records were not affected by any potential growth differences because extension rates were not significantly different (Table 1). Furthermore, the Sr/Ca-SST relationships of the three colonies using the least squares linear regression method were similar ($-0.059 \text{ mmol mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ for C2B, $-0.063 \text{ mmol mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ for C6A, and $-0.061 \text{ mmol mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ for C4B; Table 2). The three slopes or Sr/Ca-SST relationships are all within the errors determined for the slopes (Table 2) and are in agreement with reported Sr/Ca-SST sensitivity from other Pacific *Porites* spp. studies ($-0.06 \text{ mmol mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) (Corrège, 2006). Nevertheless, the almost exact Sr/Ca-SST slopes from three different colonies surrounding the same atoll provide confidence in the fidelity of Sr/Ca as an SST proxy despite the significant Sr/Ca offsets. By calculating anomalies or by centering the data over a common time-period, this offset issue is eliminated and the data can be confidently used to make relative SST reconstructions.

Table 3

Clipperton composite $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ correlation to instrumental SSS. Pearson product moment correlation relationship of monthly-resolved Clipperton Composite $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ time-series to instrumental sea surface salinity (SSS) and precipitation datasets. (a) Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales (LEGOS) SSS from the French Sea Surface Salinity Observation Service (Delcroix et al., 2011) for the 1° by 1° grid centered on 10° N, 111° W over the period 1965–1994. (b) Simple Ocean Data Assimilation (SODA) SSS version 2.1.6 (Carton and Giese, 2008) for the 1° by 1° grid centered on 10.25° N, 109.25° W over the period 1958–1994. (c) The 2.5° by 2.5° gridded NOAA National Centers for Environmental Prediction–Climate Prediction Center Merged Analysis of Precipitation (CMAP) (Xie and Arkin, 1996) for the nearest grid to Clipperton Atoll (8.75° N, 111.25° W) over the period 1979–1994.

	$\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (‰)
LEGOS SSS (S_p)	0.25; $p < 0.001$; $n = 346$
SODA SSS (S_p)	0.15; $p = 0.002$; $n = 430$
CMAP Precip (mm day^{-1})	0.16; $p = 0.03$; $n = 178$

4.2. Anomalous Sr/Ca results detection in C4B

Our replication approach revealed a section of Sr/Ca data (1962–1974) in C4B that was anomalous with respect to C2B and C6A (Fig. 3A). X-radiograph imaging showed no obvious physical abnormalities in this interval (Fig. 2). Previously observed fish-grazing scars

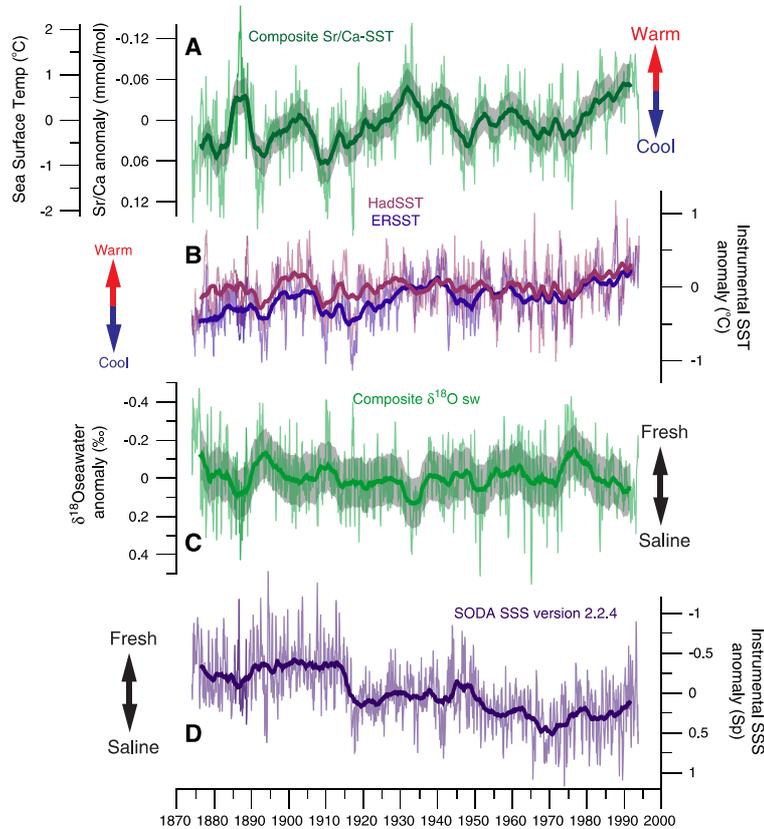


Fig. 7. Comparison of (A) monthly Clipperton Composite Sr/Ca-SST anomaly time series with calibrations based on the bio-smoothing corrected slope of $-0.084 \text{ mmol mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (Gagan et al., 2012) to (B) gridded instrumental datasets from HadsST (Rayner et al., 2003) and ERSST (Smith et al., 2008). All SST correlation relationships are significant (Table 4). The gray shading surrounding (A) is the propagated error of the coral Sr/Ca-derived SST ($\pm 0.38 \text{ } ^\circ\text{C}$) following Nurhati et al. (2011) incorporating analytical and calibration uncertainties. (C) The monthly Clipperton Composite $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ anomaly time series does not agree with the (D) assimilated run SODA SSS v. 2.2.4 (Carton and Giese, 2008) over the same period that indicates a trend towards more saline conditions over the last century. The gray shading surrounding (C) is the $\pm 0.13\%$ propagated uncertainty of the Clipperton Composite $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ following Nurhati et al. (2011). The 5-year running means are calculated (bold lines) in all panels to demonstrate the prominent interannual variability.

throughout the samples were visible in the x-radiographs but without any obvious increase or decrease in scarring in this core section or any other section of the core (Linsley et al., 1999). Examination with the SEM also did not reveal visible signs of secondary aragonite cements, infilling of pore spaces, or dissolution of primary aragonite as compared to the skeletal materials in the immediate adjacent 'normal' areas (Fig. 4). The overall aragonite crystals in this section appear as submicron-scale bundled packets indicating primary structure (Fig. 4H)

Table 4

Clipperton composite Sr/Ca-SST correlation to instrumental SST. Pearson product moment correlation relationship of monthly-resolved and 5-year running mean Clipperton Composite Sr/Ca anomaly to instrumental SST anomaly datasets: Extended Reconstructed SST v. 3b (ERSST) for the grid centered on 10° N , 110° W (Smith et al., 2008) and Hadley Centre SST v.1 (HadsST) for the grid centered on 10.5° N , 110.5° W . All relationships are significant ($p < 0.001$).

	Monthly Clipperton Composite Sr/Ca anom	5-yr running mean Clipperton Composite Sr/Ca anom
ERSSTA	0.46	0.76
HadsSTA	0.38	0.71

and not the isolated loosely-packed large acicular secondary aragonite indicating diagenetic alteration (Sayani et al., 2011). If secondary aragonite minerals were present, anomalously higher Sr/Ca values (lower reconstructed SST) would have been recorded (Hendy et al., 2007). Instead, the Sr/Ca values in the 1962–1974 section of C4B were lower, which was confirmed by a second independent analysis of Sr/Ca from newly drilled and collected samples (Supplementary Fig. S3).

$\delta^{18}\text{O}_c$ results from the parallel sampling track in this section were not anomalous (relative to the other colonies), supporting our conclusion that anomalously lower Sr/Ca results from this section are due to neither skeletal diagenesis such as secondary aragonite nor fish scarring. Furthermore, analytical error can also be ruled out following replication analyses that produced similar results (Supplementary Fig. S3). The lower Sr/Ca values in the anomalous section of C4B may have been caused by stress experienced in this colony. Stress from diseases, decrease in nutrients, decrease in light intensity, or thermal stress may potentially cause localized breakdown of normal growth thereby affecting Ca^{2+} and Sr^{2+} transport to the center of calcification yielding irregular Sr/Ca ratios (Marshall and McCulloch, 2002). It is possible that seepage of lagoonal water (with very different chemical composition)

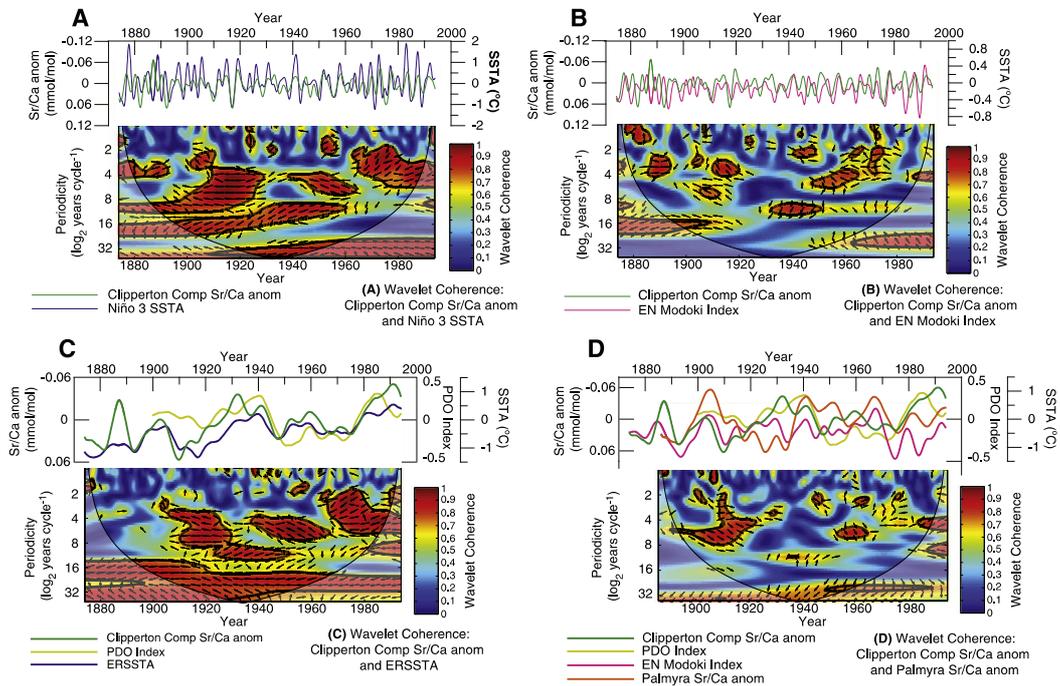


Fig. 8. On top of each individual panel are the interannual (3–7 year) modes extracted using Singular Spectrum Analysis (SSA) results of the Clipperton Composite Sr/Ca anomaly (green) compared to various Pacific Ocean climate time series anomalies and indices. Panels (A) and (B) are the combined 3–7 years variance of the Clipperton Composite Sr/Ca anomaly with (A) Niño Region 3 SSTA (Smith et al., 2008) (blue) and (B) the ENSO Modoki Index (Ashok et al., 2007) (pink). The combined decadal–interdecadal variance (10–20 years) is shown in panels (C) and (D) of the Clipperton Composite Sr/Ca anomaly with (C) ERSSTA (Smith et al., 2008) (blue), the PDO Index (Mantua et al., 1997) (yellow), and the ENSO Modoki Index. (D) The Palmyra Sr/Ca anomaly (Nurhati et al., 2011) (orange), PDO Index, and the ENSO Modoki Index. Below each spectral result is the cross-wavelet coherence plot (Torrence and Compo, 1998; Grinsted et al., 2004) of two selected time series from each panel. Arrows pointing to the right indicate in-phase coherence (anti-phase pointing left) and the black contour lines are enclosing the time–periodicity regions with significant concentrations of coherence (r^2) assessed by Monte Carlo methods ($p = 0.05$) (Grinsted et al., 2004).

Table 5

Singular Spectrum Analysis (SSA) results of the Clipperton composite Sr/Ca and $\delta^{18}O_{sw}$ time-series with various greater Pacific Ocean climate indices and time-series. The percent variances of the interannual variability (~3–7 years) and decadal/interdecadal variability (10–20 years) frequencies are listed separately. The power spectral density (power distribution of the variance of the time series over each frequency) of each reconstructed component is listed. All time-series were processed identically for: Niño Regions 3 and 3.4 SST anomaly (Reynolds et al., 2002); Extended Reconstructed SST anomaly v.3b (ERSST) for the grid centered on 10° N, 110° W (Smith et al., 2008); Palmyra Sr/Ca anomaly (Nurhati et al., 2011); ENSO Modoki Index (Ashok et al., 2007); and the Pacific Decadal Oscillation (PDO) Index (Mantua et al., 1997).

	Frequency (Year)	% Variance	Power
<i>Interannual variability</i>			
Clipperton Comp Sr/Ca anom	3.1–6.4	33.2	0.01–0.02
Clipperton Comp $\delta^{18}O_{sw}$ anom	4.4–6.9	17.0	0.08–0.14
Niño 3 SSTA	3.9–4.4	43.4	8.20–8.65
Niño 3.4 SSTA	4.2–4.6	43.3	8.12–8.29
Palmyra Sr/Ca anom	3.0–6.4	36.9	0.02–0.04
ENSO Modoki Index	2.9–5.9	37.4	0.78–1.51
<i>Decadal/Interdecadal variability</i>			
Clipperton Comp Sr/Ca anom	16.7	34.2	0.04
Clipperton Comp $\delta^{18}O_{sw}$ anom	13.9	15.3	0.20
ERSSTA	20.8	31.5	1.82
PDO Index	20.8	29.6	18.6
Palmyra Sr/Ca anom	16.7	28.8	0.07
ENSO Modoki Index	10.4	18.1	1.64

through the atoll substrate had a localized effect at the shallower C4B location during this time inducing stress to this coral. Although we are unable to determine the exact cause of the anomalous Sr/Ca in this one interval of C4B, the benefits of having a multi-coral replication approach are indisputable. The inter-colony offset cannot be compared to the irreproducible results of C4B from 1962 to 1974 relative to colonies C2B and C6A because C4B yielded both a warmer and stronger interannual variability during this time that would have yielded inaccurate SST reconstructions and oceanographic interpretations. Our findings are in agreement with Lough (2004) who advocates for a thorough assessment and replication process to capture a more accurate climate signal from corals similar to the approach applied in dendrochronology studies (Lough, 2004; DeLong et al., 2007, 2013).

4.3. Long-term secular trends in the eastern Pacific

The Clipperton Composite Sr/Ca-derived SST displays a warming trend of +0.8 °C based on our calibration ($-0.061 \text{ mmol mol}^{-1} \text{ °C}^{-1}$) or +0.6 °C based on the bio-smoothing corrected Sr/Ca-SST sensitivity ($-0.084 \text{ mmol mol}^{-1} \text{ °C}^{-1}$) of Gagan et al. (2012) since 1874 (Fig. 7A). This is larger than the +0.2 °C warming trend in HadSST and the +0.5 °C trend in ERSST over the same period (Fig. 7B). The discrepancies among the instrumental SST datasets are likely associated with

known differences in bias correction strategies and paucity of actual SST data from this remote region back in time. However, the significant inter-annual coherence between the Composite Sr/Ca anomaly and instrumental records ($r = 0.71$ – 0.76 ; $p < 0.001$; Table 4) reflects the ability of coral records to capture the subtle variability of SST on multiple timescales at this location. The results from Clipperton in the eastern Pacific are also nearly equivalent to the $+0.6$ °C warming trend from the central Pacific since 1886 inferred from the Palmyra coral Sr/Ca record (Nurhati et al., 2011). Furthermore, our results are in line with the warming trend from other Pacific corals and land-based proxy studies that have documented rising surface temperature of similar magnitude since the end of the Little Ice Age into the twentieth century (DeLong et al., 2007; Mann et al., 2008; Deser et al., 2010b).

Beginning with the 1975–1977 EN event, an oceanographic change in the Pacific has been noted in both instrumental and paleoclimate data and has been referred to as the 1976 Pacific climate shift (Trenberth, 1990; Guilderson and Schrag, 1998; Hartmann and Wendler, 2005). The Clipperton Composite Sr/Ca anomaly record since 1976 captured this Pacific climate shift accompanied by rapid warming in the eastern Pacific (Fig. 7A). This warmer interval beginning in 1976 is also observed in Palmyra in the central equatorial Pacific (Urban et al., 2000; Cobb et al., 2003a; Nurhati et al., 2009). These similarities suggest a link with equatorial SST influence. Since 1976 was also the transitional point between the negative and positive phases of the PDO, the change in Clipperton Sr/Ca-SST anomaly in the 1960s and 1970s also suggests a link with the north Pacific PDO.

The reconstructed composite $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ from Clipperton indicates a sharp increase to more saline conditions from 1976 to the end of the record (1994), which may be indicating decreases in ITCZ-related precipitation or anomalous changes of the mixed layer depth (Fig. 7C). Moreover, an ITCZ-related precipitation record (coral $\delta^{18}\text{O}$ anomaly) from Secas Island, Panama (Linsley et al., 1994) suggested a modest increase in post-1976 precipitation that is overshadowed by the large decadal change peaking in the early 1970s. This monthly-resolved coral $\delta^{18}\text{O}$ anomaly record is only significantly correlated to the Clipperton Composite $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ anomaly record at longer timescales (5-year running mean, 1874–1984, $n = 1266$, $r = 0.21$; $p < 0.001$) and not at sub-seasonal timescales. Our record from Clipperton Atoll in the eastern Pacific may be suggesting the sensitive nature of this location to the influence of interannual changes in water advection past the site in addition to the dominant interannual ENSO variability.

Cahyarini et al. (2008) noted that when the propagated uncertainty for $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ is larger than the seasonal variations of $\delta^{18}\text{O}_c$, then it is not possible to accurately reconstruct SSS, as the variability would be considered noise in the data. However, this is not the case at Clipperton as the seasonal variation of $\delta^{18}\text{O}_c$ for C2B is 0.27‰, C4B is 0.22‰, and CF1B is 0.17‰, which are all larger than the ± 0.13 ‰ $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ propagated uncertainty. Furthermore, it has been shown from Tahiti that when the seasonal maximum and minimum months of SST and SSS are decoupled (i.e. not aligned during the same months) then it is also not possible to reliably reconstruct seasonal $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ cycle from corals (Cahyarini et al., 2008). This may be a likely cause of the low correlation between reconstructed $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ and SSS at Clipperton because the most recent instrumental data (HadSST and LEGOS SSS) between 1984 and 2004 indicate a 1–2 month lag between the two maximum conditions. Thus, the low correlation is not unusual and may be indicating a non-linear relationship of $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ to SSS at this site or possibly the unsuitable nature of this $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ reconstruction method at this particular location. The sensitive and complicated $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ variability at this location may also involve multiple factors hampering our reconstruction and may indicate the combined result of (a) the balance of precipitation minus evaporation ($P - E$) with horizontal and vertical advection of water masses with different isotopic and salinity values (Hasson et al., 2013) and (b) changes related to equatorial undercurrent source as suggested by radiocarbon records from the Galapagos (Guilderson and Schrag, 1998).

4.4. Interannual to decadal changes in the eastern Pacific

As expected, the interannual variability of the Clipperton Composite Sr/Ca anomaly record is in-phase and coherent to Niño 3 SSTA, with some observed amplitude differences (Fig. 8A), which could be related to a) meso-scale variability at Clipperton relative to the larger Niño 3 region and b) Sr/Ca-SST sensitivity scaling as discussed above and by Gagan et al. (2012). On decadal timescales, the gridded instrumental SST datasets at this location are muted and do not display the large amplitude ± 0.6 °C fluctuations observed in the Clipperton Composite Sr/Ca record (Fig. 8C). This underrepresentation of decadal variability in the instrumental SST dataset compared to coral-derived SST is similar to the findings of the central Pacific coral-derived SST reconstruction (Nurhati et al., 2011). Thus, the generation of replicated century to multiple century-long Sr/Ca-derived records of SST is useful to augment and improve the existing SST databases further back in time.

Interannual variability in instrumental SST (ERSST) and coral Sr/Ca-SST at Clipperton suggests an interval of reduced ENSO activity between the mid 1920s and late 1930s. This period of reduced ENSO activity is visible in the missing wavelet coherence (Fig. 8A) in agreement with the conclusion based on $\delta^{18}\text{O}_c$ variability from Clipperton (Linsley et al., 2000a). The observation of a lull in ENSO activity is consistent with previous research at other sites in the equatorial Pacific that found similarly attenuated interannual variance of SST in the 1920s (Cole et al., 1993; Urban et al., 2000). Our results further indicate the intensification of interannual variability after this period in the eastern Pacific to the end of the last century (Fig. 8A). Given this observation, our results support the conclusion that ENSO events during the latter half of the twentieth century were more frequent. In addition, the wavelet coherence results appear to indicate this increased frequency in ENSO events in the eastern Pacific since 1940s compared to the first 40 years of our record (Fig. 8A). These results have important implications for understanding trends in ENSO activity as other studies have also noted an increase in ENSO activity in recent decades yet the cause of this increase is still a topic of debate (McGregor et al., 2010).

Similar to the Palmyra Sr/Ca record in the central Pacific (Nurhati et al., 2011), the Clipperton record from the eastern Pacific is also equally influenced by both eastern and central Pacific ENSO events. Thus, the SSA results between Clipperton Composite Sr/Ca and across the equatorial Pacific to the ENSO Modoki Index (Fig. 8B) suggest similarities with subtle differences or possible temporal shifts between the central and the eastern Pacific during the last century. The intervals of significant interannual wavelet coherence between the eastern Pacific and the ENSO Modoki Index since the mid-1940s (Fig. 8B) may be suggesting similarity across the central and eastern Pacific at the end of the last century, possibly indicating the increase in dominance and frequency of the central Pacific ENSO on the eastern Pacific as other researchers have suggested (Yeh et al., 2009; Lee and McPhaden, 2010; McPhaden et al., 2011). It should be noted that possible subtle chronology errors may have contributed to the lack of in-phase ENSO variability (Fig. 8A) manifesting as suppressed ENSO activity from 1874 to 1900 (Fig. 8C).

The close in-phase coupling between the PDO Index calculated from the north Pacific and the decadal variability of Clipperton SST (both ERSSTA and Clipperton Composite Sr/Ca-derived SST) (Fig. 8C) suggests that Clipperton is in fact very sensitive to decadal-scale oceanographic variability of the Pacific even though the decadal SST signal is small. Our Sr/Ca record also indicates a negative phase of the PDO from 1890 that ended in the 1920s. Contrary to the Clipperton record, the Palmyra Sr/Ca anomaly (Nurhati et al., 2011) is not in phase with the PDO Index (Fig. 8D). Indeed, the eastern tropical Pacific is known to be sensitive to the North Pacific Decadal Oscillation (Mestas-Núñez and Miller, 2006) with long-range atmospheric influence while the central tropical Pacific is sensitive to the North Pacific Gyre Oscillation (Nurhati et al., 2011) representing the second leading mode of SST variability in the North Pacific, after the PDO (Di Lorenzo et al., 2008). This may explain the weak and lack of significant decadal wavelet coherence between the

Composite Sr/Ca anomaly and the Palmyra Sr/Ca anomaly (Fig. 8D), which may be detailing the difference in influence and climate manifestation across the equatorial Pacific.

5. Summary

Sub-seasonally resolved time series of coral skeletal Sr/Ca variations were generated from four rapidly growing *P. lobata* coral colonies at Clipperton Atoll in the eastern Pacific to examine the relationship to SST. Calibration of the coral Sr/Ca values with the 1° by 1°-gridded SST (OI-Reynolds SST) revealed a robust relationship between Sr/Ca of the three live collected corals and SST. This replication procedure with a 3-core average calibration increased the signal to noise ratio similar to methods used in dendrochronology studies. The partially replicated modern Sr/Ca record were lengthened back to 1874 with a precision-dated (± 5 years, 2σ uncertainty $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -dating) sub-modern colony Sr/Ca record yielding the Clipperton Composite Sr/Ca that closely tracked two instrumental SST datasets (ERSST and HadsST). Furthermore, our replication method detected anomalous Sr/Ca data of unknown origin in one 12-year section of *P. lobata* colony that was not reproducible relative to the other live colonies. This confirms the need for replication in coral-based paleoclimate reconstructions.

The secular-warming trend observed in the Clipperton coral Sr/Ca-SST in the eastern equatorial Pacific over the last century was $+0.3\text{--}0.6$ °C ($+0.1\text{--}0.4$ °C with Gagan et al. (2012) calibration) and is larger than instrumental SST datasets (ERSST and HadsST) observations. This may be evidence of a more regional warming over the last century that is in agreement with large-scale equatorial warming of $+0.8$ °C in global climate model results (Held and Soden, 2006). Coral-based results from other sites in the tropical Pacific also indicate this under-representation of secular and decadal trends in instrumental gridded data products. This may be due to the paucity of historical records in these remote locations (DeLong et al., 2012). Despite this discrepancy, the significant coherence between the replicated coral Sr/Ca-thermometry at this location and large-scale perturbations in the Pacific (ENSO and PDO) throughout portions of the last century supports the sensitivity of coral-based proxy records and justifies our replication approach. Compelling coral Sr/Ca evidence of interannual variability from this region indicates periods of reduced ENSO variability and reveals temporal differences of the occurrence of central or the eastern Pacific during the last century. Our climate reconstruction in this region with low annual SST range is also extremely sensitive to PDO variability providing a possible longer-term perspective on PDO changes.

One possible consequence from our results indicating increasing SST in the twentieth century is the possible northward shift of the ITCZ (Sachs et al., 2009). However, the direct response in precipitation amount cannot be calculated from our reconstructed $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ record because of the complicated setting involving multiple sources of influence on SSS variability. Since Clipperton lies near the northern boundary of the seasonally shifting ITCZ, a weakened Walker circulation under future global warming scenarios would lead to changes in ITCZ position that will significantly influence regional precipitation and SSS variability (Held and Soden, 2006; Vecchi and Soden, 2007). Nevertheless, as our study has shown, modern calibrated and replicated corals can be combined with sub-modern or fossil corals to augment the existing instrumental records and improve our ability to reconstruct climate of the past.

Acknowledgement

Major funding for this work was provided to B.K.L. through NSF Grant SGER ATM 9409368. Part of this research (CF1B core analysis) was funded by the INSU, through the Imago program "VADE RETRO" awarded to T.C. Core CF1B was collected with financial support from Institut de Recherche et Développement (IRD). Financial support was provided by the Deutsche Forschungsgemeinschaft through DFG-Research Center/Cluster of Excellence "The Ocean in the Earth System"

to H.C.W. (MARUM Fellowship). We thank the following people and organizations for their assistance: G. Wellington, D. Mucciarone, and the crew of the Royal Star for assistance in field sampling; ICP-OES laboratory of P.B. deMenocal at Lamont Doherty Earth Observatory of Columbia University; the Scanning Electron Microscope facility of J.I. Garver at Union College and M.J. Montario for technical assistance. M.M. and T.C. would like to thank the fellow coauthors for this collaboration. H.C.W. would also like to thank all of the anonymous reviewers for their helpful and constructive comments and suggestions throughout the development of this manuscript.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2014.07.039>. These data include Google map of the most important areas described in this article.

References

- Alibert, C., McCulloch, M.T., 1997. Strontium/calcium ratios in modern *Porites* corals from the Great Barrier Reef as a proxy for sea surface temperature: calibration of the thermometer and monitoring of ENSO. *Paleoceanography* 12, 345–363.
- Allison, N., Finch, A.A., 2004. High-resolution Sr/Ca records in modern *Porites lobata* corals: effects of skeletal extension rate and architecture. *Geochim. Geophys. Geosyst.* 5, Q05001.
- Antonov, J., Seidov, D., Boyer, T., Locarnini, R., Mishonov, A., Garcia, H., Baranova, O., Zweng, M., Johnson, D., 2010. *World Ocean Atlas 2009*. NOAA Atlas NESDIS 2. Salinity. vol. 2, p. 184.
- Ashok, K., Yamagata, T., 2009. The El Niño with a difference. *Nature* 461, 481–484.
- Ashok, K., Behera, S.K., Rao, S.A., Weng, H., Yamagata, T., 2007. El Niño Modoki and its possible teleconnection. *J. Geophys. Res.* 112, C11007.
- Banholzer, S., Donner, S., 2014. The influence of different El Niño types on global average temperature. *Geophys. Res. Lett.* 41, 2093–2099.
- Beck, J.W., Edwards, R.L., Ito, E., Taylor, F.W., Recy, J., Rougerie, F., Joannot, P., Henin, C., 1992. Sea-surface temperature from coral skeletal strontium/calcium ratios. *Sci. New Ser.* 257, 644–647.
- Bonjean, F., Lagerloef, G.S.E., 2002. Diagnostic model and analysis of the surface currents in the tropical Pacific Ocean. *J. Phys. Oceanogr.* 32, 2938–2954.
- Cahyarini, S.Y., Pfeiffer, M., Timm, O., Dullo, W.-C., Schönberg, D., Schönberg, D.G., 2008. Reconstructing seawater $\delta^{18}\text{O}$ from paired coral $\delta^{18}\text{O}$ and Sr/Ca ratios: methods, error analysis and problems, with examples from Tahiti (French Polynesia) and Timor (Indonesia). *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 2841–2853.
- Calvo, E., Marshall, J.F., Pelejero, C., McCulloch, M.T., Gagan, M.K., Lough, J.M., 2007. Interdecadal climate variability in the Coral Sea since 1708 A.D. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 248, 190–201.
- Carton, J.A., Giese, B.S., 2008. A reanalysis of ocean climate using Simple Ocean Data Assimilation (SODA). *Mon. Weather Rev.* 136, 2999–3017.
- Cobb, K.M., Charles, C.D., Cheng, H., Edwards, R.L., 2003a. El Niño/Southern Oscillation and tropical Pacific climate during the last millennium. *Nature* 424, 271–276.
- Cobb, K.M., Charles, C.D., Cheng, H., Kastner, M., Edwards, R.L., 2003b. U/Th-dating living and young fossil corals from the central tropical Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.* 210, 91–103.
- Cohen, A.L., Layne, G.D., Hart, S.R., Lobel, P.S., 2001. Kinetic control of skeletal Sr/Ca in a symbiotic coral: implications for the paleotemperature proxy. *Paleoceanography* 16, 20–26.
- Cole, J.E., Fairbanks, R.G., Shen, G.T., 1993. Recent variability in the southern oscillation: isotopic results from a tarawa atoll coral. *Science* 260, 1790–1793.
- Corrège, T., 2006. Sea surface temperature and salinity reconstruction from coral geochemical tracers. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 232, 408–428.
- Corrège, T., Quinn, T., Delcroix, T., Le Cornec, F., Récy, J., Cabioch, G., 2001. Little ice age sea surface temperature variability in the southwest tropical Pacific. *Geophys. Res. Lett.* 28, 3477–3480.
- De Villiers, S., Shen, G.T., Nelson, B.K., 1994. The temperature relationship in coralline aragonite: influence of variability in and skeletal growth parameters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 197–208.
- De Villiers, S., Nelson, B., Chivas, A., 1995. Biological controls on coral Sr/Ca and ^{18}O reconstructions of sea surface temperatures. *Science* 269, 1247–1249.
- Delcroix, T., Alory, G., Cravatte, S., Corrège, T., McPhaden, M.J., 2011. A gridded sea surface salinity data set for the tropical Pacific with sample applications (1950–2008). *Deep Sea Res. I Oceanogr. Res. Pap.* 58, 38–48.
- DeLong, K.L., Quinn, T.M., Taylor, F.W., 2007. Reconstructing twentieth-century sea surface temperature variability in the southwest Pacific: a replication study using multiple coral Sr/Ca records from New Caledonia. *Paleoceanography* 22, 1–18.
- DeLong, K.L., Quinn, T.M., Taylor, F.W., Lin, K., Shen, C.-C., 2012. Sea surface temperature variability in the southwest tropical Pacific since AD 1649. *Nat. Clim. Chang.* 2, 1–6.
- DeLong, K.L., Quinn, T.M., Taylor, F.W., Shen, C.-C., Lin, K., 2013. Improving coral-base paleoclimate reconstructions by replicating 350 years of coral Sr/Ca variations. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 373, 6–24.

- Deser, C., Alexander, M.A., Xie, S.-P., Phillips, A.S., 2010a. Sea surface temperature variability: patterns and mechanisms. *Ann. Rev. Mar. Sci.* 2, 115–143.
- Deser, C., Phillips, A.S., Alexander, M.A., 2010b. Twentieth century tropical sea surface temperature trends revisited. *Geophys. Res. Lett.* 37, 1–6.
- Di Lorenzo, E., Schneider, N., Cobb, K.M., Franks, P.J.S., Chhak, K., Miller, A.J., McWilliams, J.C., Bograd, S.J., Arango, H., Curchitser, E., Powell, T.M., Riviere, P., 2008. North Pacific Gyre Oscillation links ocean climate and ecosystem change. *Geophys. Res. Lett.* 35, L08607.
- Druffel, E.R.M., 1997. Geochemistry of corals: proxies of past ocean chemistry, ocean circulation, and climate. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 94, 8354.
- Dunbar, R.B., Cole, J.E., 1993. Coral records of ocean–atmosphere variability. *NOAA Clim. Glob. Chang. Progr. Spec. Rep.* 10, 38.
- Edwards, R.L., Chen, J.H., Wasserburg, G.J., 1987. ^{238}U – ^{234}U – ^{230}Th – ^{232}Th systematics and the precise measurement of time over the past 500,000 years. *Earth Planet. Sci. Lett.* 81, 175–192.
- Enfield, D., Mestas-Núñez, A., 2000. Global modes of ENSO and non-ENSO sea surface temperature variability and their associations with climate. In: Dias, H.F., Markgraf, V. (Eds.), *El Niño and the Southern Oscillation: Multiscale Variability and Global and Regional Impacts*. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 89–112.
- Fairbanks, R.G., Evans, M.N., Rubenstone, J.L., Mortlock, R.A., Broad, K., Moore, M.D., Charles, C.D., 1997. Evaluating climate indices and their geochemical proxies measured in corals. *Coral Reefs* 16, 93–100.
- Fallon, S.J., McCulloch, M.T., Alibert, C., 2003. Examining water temperature proxies in *Porites* corals from the Great Barrier Reef: a cross-shelf comparison. *Coral Reefs* 22, 389–404.
- Gaetani, G., Cohen, A., 2006. Element partitioning during precipitation of aragonite from seawater: a framework for understanding paleoproxies. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 4617–4634.
- Gagan, M., Ayliffe, L., Beck, J., Cole, J., Druffel, E., Dunbar, R., Schrag, D., 2000. New views of tropical paleoclimates from corals. *Quat. Sci. Rev.* 19, 45–64.
- Gagan, M.K., Dunbar, R.B., Suzuki, A., 2012. The effect of skeletal mass accumulation in *Porites* on coral Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ paleothermometry. *Paleoceanography* 27, 1–16.
- Ghil, M., Allen, M., Dettinger, M., Ide, K., Kondrashov, D., Mann, M., Robertson, A., Saunders, A., Tian, Y., Yiu, P., 2002. Advanced spectral methods for climatic time series. *Rev. Geophys.* 40, 1–41.
- Grinsted, A., Moore, J.C., Jevrejeva, S., 2004. Application of the cross wavelet transform and wavelet coherence to geophysical time series. *Nonlinear Process. Geophys.* 11, 561–566.
- Grove, C.A., Kasper, S., Zinke, J., Pfeiffer, M., Garbe-Schönberg, D., Brummer, G.-J.A., 2013. Confounding effects of coral growth and high SST variability on skeletal Sr/Ca: implications for coral paleothermometry. *Geochim. Geophys. Geosyst.* 14, 1277–1293.
- Guilderson, T.P., Schrag, D.P., 1998. Abrupt shift in subsurface temperatures in the Tropical Pacific associated with changes in El Niño. *Science* 281, 240–243.
- Guilderson, T.P., Fairbanks, R.G., Rubenstone, J.L., 1994. Tropical temperature variations since 20,000 years ago: modulating interhemispheric climate change. *Science* 263, 663–665.
- Hartmann, B., Wendler, G., 2005. The significance of the 1976 Pacific climate shift in the climatology of Alaska. *J. Clim.* 18, 4824–4839.
- Hasson, A.E., Delcroix, T., Dussin, R., 2013. An assessment of the mixed layer salinity budget in the tropical Pacific Ocean. Observations and modelling (1990–2009). *Ocean Dyn.* 63, 179–194.
- Hathorne, E.C., Gagnon, A., Felis, T., Adkins, J., Asami, R., Boer, W., Caillon, N., Case, D., Cobb, K.M., Douville, E., deMenocal, P.B., Eisenhauer, A., Garbe-Schönberg, D., Geibert, W., Goldstein, S., Hugen, K., Inoue, M., Kawahata, H., Kölling, M., Cornec, F.L., Linsley, B.K., McGregor, H.V., Montagna, P., Nurhati, I.S., Quinn, T.M., Raddatz, J., Rebaubier, H., Robinson, L., Sadokov, A., Sherrell, R., Sinclair, D., Tudhope, A.W., Wei, G., Wong, H., Wu, H.C., You, C.-F., 2013. Interlaboratory study for coral Sr/Ca and other element/Ca ratio measurements. *Geochim. Geophys. Geosyst.* 14, 3730–3750.
- Held, I.M., Soden, B.J., 2006. Robust responses of the hydrological cycle to global warming. *J. Clim.* 19, 5686–5699.
- Hendy, E.J., Gagan, M.K., Alibert, C.A., McCulloch, M.T., Lough, J.M., Isdale, P.J., 2002. Abrupt decrease in tropical Pacific sea surface salinity at end of Little Ice Age. *Science* 295, 1511–1514.
- Hendy, E.J., Gagan, M.K., Lough, J.M., deMenocal, P.B., 2007. Impact of skeletal dissolution and secondary aragonite on trace element and isotopic climate proxies in *Porites* corals. *Paleoceanography* 22, 1–10.
- Howell, P., Pissias, N., Ballance, J., Baughman, J., Ochs, L., 2006. ARAND Time-Series Analysis Software.
- Hubert, L., Krueger, A., Winston, J., 1969. The double intertropical convergence zone—fact or fiction? *J. Atmos. Sci.* 26, 771–772.
- Kug, J.-S., Jin, F.-F., An, S.-I., 2009. Two types of El Niño events: cold tongue El Niño and warm pool El Niño. *J. Clim.* 22, 1499–1515.
- Le Cornec, F., Corrége, T., 1997. Determination of uranium to calcium and strontium to calcium ratios in corals by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 12, 969–973.
- Lee, T., McPhaden, M.J., 2010. Increasing intensity of El Niño in the central–equatorial Pacific. *Geophys. Res. Lett.* 37, L14603.
- Linsley, B.K., Dunbar, R.B., Wellington, G.M., Mucciarone, D.A., 1994. A coral-based reconstruction of Intertropical Convergence Zone variability over Central America since 1707. *J. Geophys. Res. Ser.* 99, 9977.
- Linsley, B.K., Messier, R.G., Dunbar, R.B., 1999. Assessing between-colony oxygen isotope variability in the coral *Porites lobata* at Clipperton Atoll. *Coral Reefs* 18, 13–27.
- Linsley, B.K., Ren, L., Dunbar, R.B., Howe, S.S., 2000a. El Niño Southern Oscillation (ENSO) and decadal-scale climate variability at 10 N in the Eastern Pacific from 1893 to 1994: a coral-based reconstruction from Clipperton Atoll. *Paleoceanography* 15, 322–335.
- Linsley, B.K., Wellington, G.M., Schrag, D.P., 2000b. Decadal sea surface temperature variability in the subtropical South Pacific from 1726 to 1997 A.D. *Science* 290, 1145–1148.
- Linsley, B.K., Zhang, P., Kaplan, A., Howe, S.S., Wellington, G.M., 2008. Interdecadal–decadal climate variability from multicolored oxygen isotope records in the South Pacific Convergence Zone region since 1650 AD. *Paleoceanography* 23, PA2219.
- Locarnini, R., Mishonov, A., Antonov, J., Boyer, T., Garcia, H., Baranova, O., Zweng, M., Johnson, D., 2010. *World Ocean Atlas 2009*. NOAA Atlas NESDIS 1. Temperature, vol. 1, p. 184.
- Lough, J.M., 2004. A strategy to improve the contribution of coral data to high-resolution paleoclimatology. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 204, 115–143.
- Mann, M.E., Zhang, Z., Hughes, M.K., Bradley, R.S., Miller, S.K., Rutherford, S., Ni, F., 2008. Proxy-based reconstructions of hemispheric and global surface temperature variations over the past two millennia. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 105, 13252–13257.
- Mantua, N.J., Hare, S.R., 2002. The Pacific decadal oscillation. *J. Oceanogr.* 58, 35–44.
- Mantua, N.J., Hare, S.R., Zhang, Y., Wallace, J.M., Francis, R.C., et al., 1997. A Pacific interdecadal climate oscillation with impacts on salmon production. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 78, 1069–1080.
- Marshall, J.F., McCulloch, M.T., 2002. An assessment of the Sr/Ca ratio in shallow water hermatypic corals as a proxy for sea surface temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 3263–3280.
- McGregor, H.V., Abram, N.J., 2008. Images of diagenetic textures in *Porites* corals from Papua New Guinea and Indonesia. *Geochim. Geophys. Geosyst.* 9, 1–17.
- McGregor, H., Gagan, M., 2003. Diagenesis and geochemistry of *Porites* corals from Papua New Guinea: implications for paleoclimate reconstruction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 2147–2156.
- McGregor, S., Timmermann, A., Timm, O., 2010. A unified proxy for ENSO and PDO variability since 1650. *Clim. Past* 6, 1–17.
- McPhaden, M.J., Lee, T., McClurg, D., 2011. El Niño and its relationship to changing background conditions in the tropical Pacific Ocean. *Geophys. Res. Lett.* 38, L15709.
- Meibom, A., Stage, M., Wooden, J., Constantz, B., Dunbar, R.B., Owen, A., Grumet, N.S., Bacon, C.R., Chamberlain, C.P., 2003. Monthly strontium/calcium oscillations in symbiotic coral aragonite: biological effects limiting the precision of the paleotemperature proxy. *Geophys. Res. Lett.* 30, 7–10.
- Mestas-Núñez, A.M., Miller, A.J., 2006. Interdecadal variability and climate change in the eastern tropical Pacific: a review. *Prog. Oceanogr.* 69, 267–284.
- Mitchell, T., Wallace, J., 1992. The annual cycle in equatorial convection and sea surface temperature. *J. Clim.* 5, 1140–1156.
- Nurhati, I.S., Cobb, K.M., Charles, C.D., Dunbar, R.B., 2009. Late 20th century warming and freshening in the central tropical Pacific. *Geophys. Res. Lett.* 36, L21606.
- Nurhati, I.S., Cobb, K.M., Di Lorenzo, E., 2011. Decadal-scale SST and salinity variations in the central tropical Pacific: signatures of natural and anthropogenic climate change. *J. Clim.* 24, 3294–3308.
- Ourbak, T., Corrége, T., Malaizé, B., Le Cornec, F., Charlier, K., Peypouquet, J., 2006. ENSO and interdecadal climate variability over the last century documented by geochemical records of two coral cores from the South West Pacific. *Adv. Geosci.* 6, 23–27.
- Pailard, D., Labeyrie, L., Yiu, P., 1996. Macintosh program performs time-series analysis. *Eos Trans. AGU* 77, 379.
- Pfeiffer, M., Dullo, W.-C., Zinke, J., Garbe-Schönberg, D., 2009. Three monthly coral Sr/Ca records from the Chagos Archipelago covering the period of 1950–1995 A.D.: reproducibility and implications for quantitative reconstructions of sea surface temperature variations. *Int. J. Earth Sci.* 98, 53–66.
- Philander, S.G., 1990. El Niño, La Niña, and the Southern Oscillation. *International Geophysics Series*. Acad. Press.
- Philander, S., Gu, D., Halpern, D., Lambert, G., Lau, N., Li, T., Pacanowski, R., 1996. Why the ITCZ is mostly north of the equator. *J. Clim.* 9, 2958–2972.
- Quinn, T.M., Taylor, F.W., Crowley, T.J., 2006. Coral-based climate variability in the Western Pacific Warm Pool since 1867. *J. Geophys. Res.* 111, 1–11.
- Rayner, N.A., Parker, D.E., Horton, E.B., Folland, C.K., Alexander, L.V., Rowell, D.P., Kent, E.C., Kaplan, A., 2003. Global analyses of sea surface temperature, sea ice, and night marine air temperature since the late nineteenth century. *J. Geophys. Res.* 108, 4407.
- Ren, L., Linsley, B.K., Wellington, G.M., Schrag, D.P., Hoegh-Guldberg, O., 2003. Deconvolving the $\delta^{18}\text{O}$ seawater component from subseasonal coral $\delta^{18}\text{O}$ and Sr/Ca at Rarotonga in the southwestern subtropical Pacific for the period 1726 to 1997. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 1609–1621.
- Reynolds, R.W., Rayner, N.A., Smith, T.M., Stokes, D.C., Wang, W., 2002. An improved in situ and satellite SST analysis for climate. *J. Clim.* 15, 1609–1625.
- Sachs, J.P., Sachse, D., Smittenberg, R.H., Zhang, Z., Battisti, D.S., Golubic, S., 2009. Southward movement of the Pacific intertropical convergence zone AD 1400–1850. *Nat. Geosci.* 2, 519–525.
- Sayani, H.R., Cobb, K.M., Cohen, A.L., Elliott, W.C., Nurhati, I.S., Dunbar, R.B., Rose, K.A., Zaubrecher, L.K., 2011. Effects of diagenesis on paleoclimate reconstructions from modern and young fossil corals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 6361–6373.
- Schrag, D.P., 1999. Rapid analysis of high-precision Sr/Ca ratios in corals and other marine carbonates. *Paleoceanography* 14, 97–102.
- Shen, C., Lee, T., Chen, C., Wang, C., Dai, C., Li, L., 1996. The calibration of D[Sr/Ca] versus sea surface temperature relationship for *Porites* corals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 3849–3858.
- Shen, C.-C., Edwards, R.L., Cheng, H., Dorale, J.A., Thomas, R.B., Moran, B.S., Weinstein, S.E., Edmonds, H.N., 2002. Uranium and thorium isotopic and concentration measurements by magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Chem. Geol.* 185, 165–178.
- Shen, C.-C., Li, K.-S., Stieh, K., Natawidjaja, D., Cheng, H., Wang, X., Edwards, R.L., Lam, D.D., Hsieh, Y.-T., Fan, T.-Y., Meltzner, A.J., Taylor, F.W., Quinn, T.M., Chiang, H.-W., Kilbourne, K.H., 2008. Variation of initial $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ and limits of high precision U–Th dating of shallow-water corals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 4201–4223.

- Sinclair, D.J., Williams, B., Risk, M., 2006. A biological origin for climate signals in corals – trace element “vital effects” are ubiquitous in Scleractinian coral skeletons. *Geophys. Res. Lett.* 33, L17707.
- Smith, S., Buddemeier, R., Redalje, R., Houck, J., 1979. Strontium–calcium thermometry in coral skeletons. *Science* 204, 404–407.
- Smith, T.M., Reynolds, R.W., Peterson, T.C., Lawrimore, J., 2008. Improvements to NOAA’s historical merged land–ocean surface temperature analysis (1880–2006). *J. Clim.* 21, 2283–2296.
- Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Alley, R.B., Bernsten, T., Bindoff, N.L., Chen, Z., Chidthaisong, A., Gregory, J.M., Hegerl, G.C., Heimann, M., Hewitson, B., Hoskins, B.J., Joos, F., Jouzel, J., Kattsov, V., Lohmann, U., Matsuno, T., Molina, M., Nicholls, N., Overpeck, J., Raga, G., Ramaswamy, V., Ren, J., Rusticucci, M., Somerville, R., Stocker, T.F., Whetton, P., Wood, R.A., Watt, D., 2007. Technical summary. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Solomon, A., Goddard, L., Kumar, A., Carton, J., Deser, C., Fukumori, I., Greene, A.M., Hegerl, G., Kirtman, B., Kushnir, Y., Newman, M., Smith, D., Vimont, D., Delworth, T., Meehl, G.A., Stockdale, T., 2011. Distinguishing the roles of natural and anthropogenically forced decadal climate variability. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 92, 141–156.
- SpectraWorks, 2013. kSpectra Toolkit.
- Stoll, H., Schrag, D., 1998. Effects of Quaternary sea level cycles on strontium in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 1107–1118.
- Torrence, C., Compo, G., 1998. A practical guide to wavelet analysis. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 79, 61–78.
- Trenberth, K., 1990. Recent observed interdecadal climate changes in the Northern Hemisphere. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 71, 988–993.
- Urban, F.E., Cole, J.E., Overpeck, J.T., 2000. Influence of mean climate change on climate variability from a 155-year tropical Pacific coral record. *Nature* 407, 989–993.
- Vautard, R., Ghil, M., 1989. Singular spectrum analysis in nonlinear dynamics, with applications to paleoclimatic time series. *Phys. D Nonlinear Phenom.* 35, 395–424.
- Vautard, R., Yiou, P., Ghil, M., 1992. Singular-spectrum analysis: a toolkit for short, noisy chaotic signals. *Phys. D Nonlinear Phenom.* 58, 95–126.
- Vecchi, G.A., Soden, B.J., 2007. Global warming and the weakening of the tropical circulation. *J. Clim.* 20, 4316–4340.
- Wang, C., Fiedler, P.C., 2006. ENSO variability and the eastern tropical Pacific: a review. *Prog. Oceanogr.* 69, 239–266.
- Weber, J.N., 1973. Incorporation of strontium into reef coral skeletal carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 2173–2190.
- Wu, H.C., Linsley, B.K., Dassié, E.P., Schiraldi, B., deMenocal, P.B., 2013. Oceanographic variability in the South Pacific Convergence Zone region over the last 210 years from multi-site coral Sr/Ca records. *Geochim. Geophys. Geosyst.* 14, 1435–1453.
- Xie, P., Arkin, P., 1996. Analyses of global monthly precipitation using gauge observations, satellite estimates, and numerical model predictions. *J. Clim.* 9, 840–858.
- Yeh, S.-W., Kug, J.-S., Dewitte, B., Kwon, M.-H., Kirtman, B.P., Jin, F.-F., 2009. El Niño in a changing climate. *Nature* 461, 511–514.

1 Supplementary Information for

2

3 **Investigation of sea surface temperature changes from replicated**
4 **coral Sr/Ca variations in the eastern equatorial Pacific (Clipperton**
5 **Atoll) since 1874**

6

7 Henry C. Wu^{1*}, Mélanie Moreau², Braddock K. Linsley³, Daniel P. Schrag⁴ and

8 Thierry Corrège²

9

10 ¹*MARUM - Center for Marine Environmental Sciences, University of Bremen, 28203*

11 *Bremen, Germany*

12 ²*UMR 5805 EPOC, University of Bordeaux, Talence, France*

13 ³*Lamont-Doherty Earth Observatory of Columbia University, Palisades, NY 10964,*

14 *USA*

15 ⁴*Department of Earth and Planetary Sciences, Harvard University, Cambridge, MA*

16 *01451, USA*

17

18 * Corresponding author: hwu@marum.de

19

20

21 **This PDF file includes**

22 Supplementary Figures S1 to S3

23 Supplementary References

24

25

1

26 **Supplementary Figures**

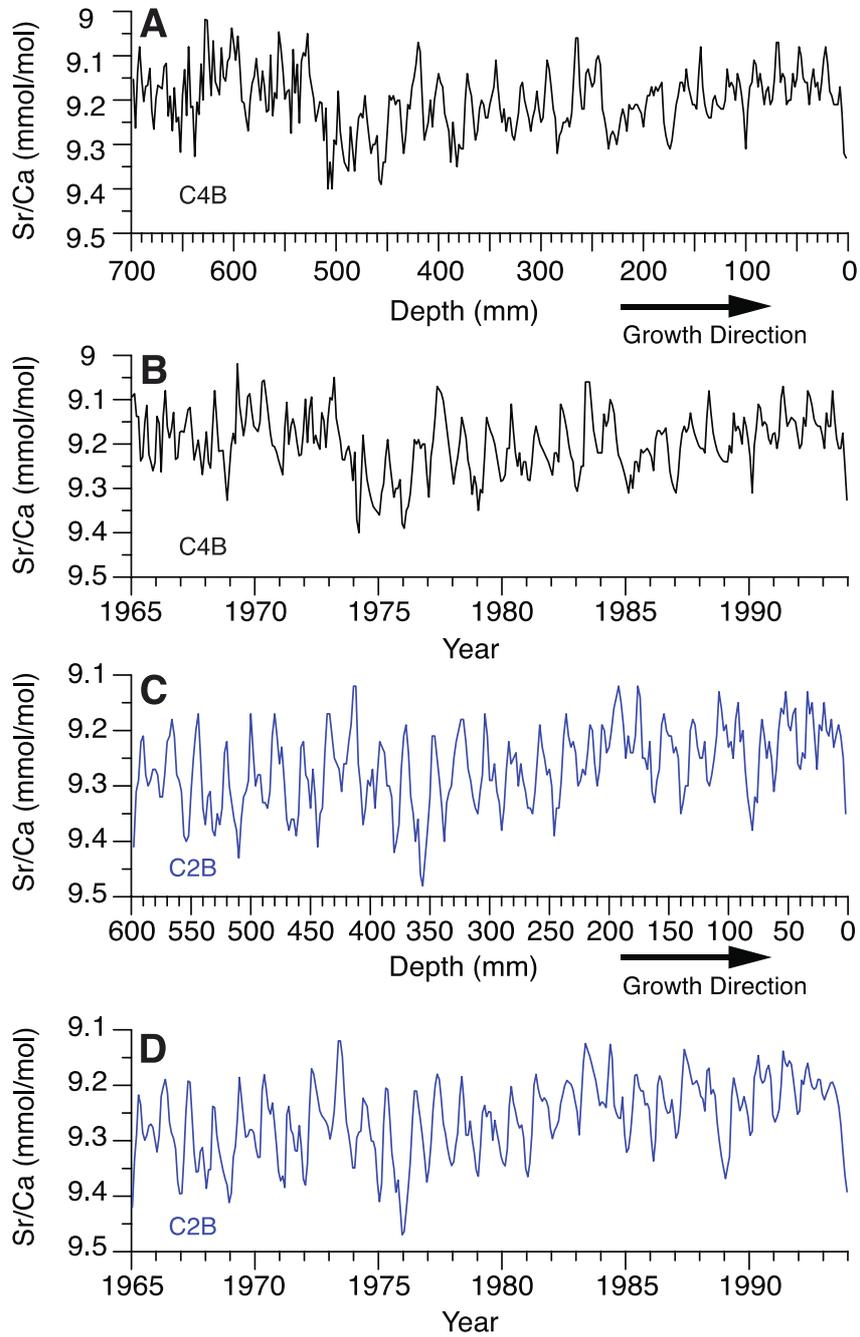
27



28

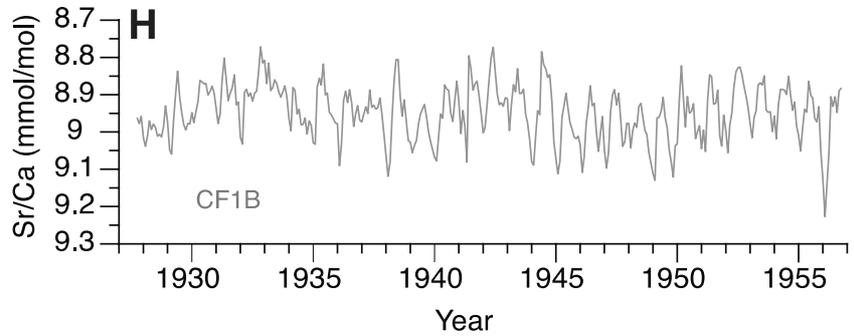
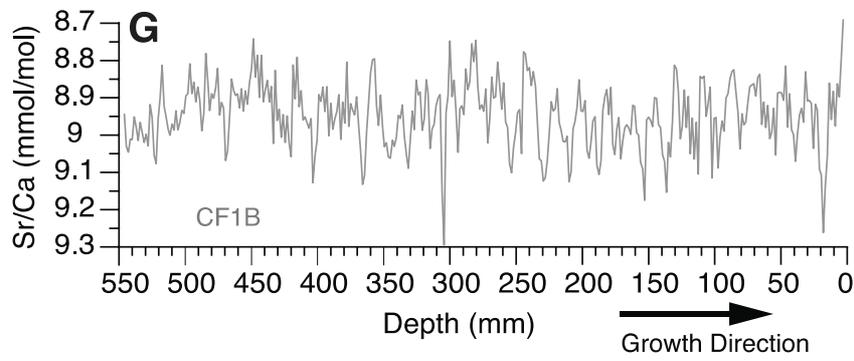
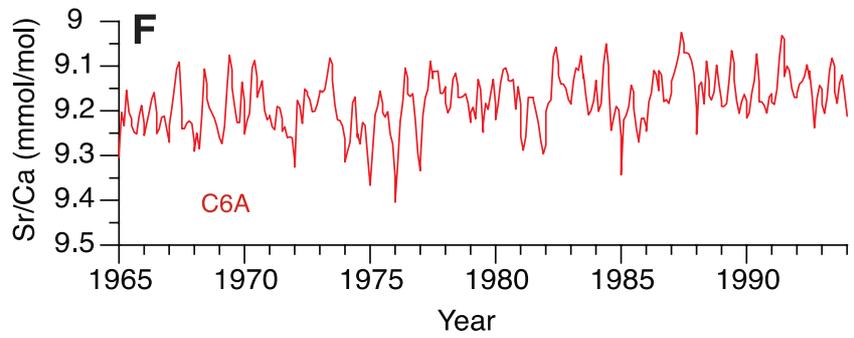
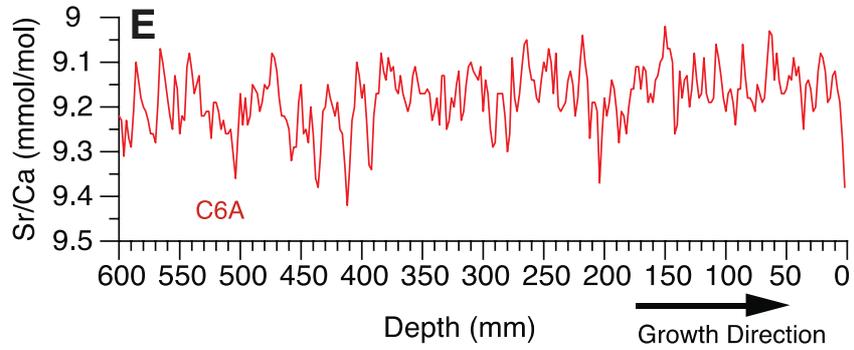
29 **Fig. S1.** Google Earth image of the coral collection site surrounding Clipperton
30 Atoll (10° N, 109° W) in the tropical eastern Pacific. The collection method and depth
31 of live Clipperton coral colonies was previously described in detail in Linsley et al.
32 (2000). Briefly, C2B was collected at 13.1 m, C6A at 11.3 m, and C4B at 8.2 m.
33 Clipperton colony CF1B was collected on the beach on the northwest corner of the
34 atoll.

35



36

3

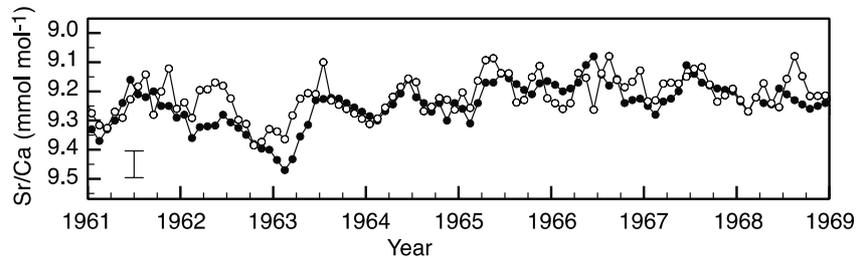


37

4

38 **Fig. S2.** The Clipperton coral Sr/Ca records (mmol mol^{-1}) conversion from
39 depth (mm) to time (monthly) for each coral colony. **(a)** Clipperton colony 4B Sr/Ca
40 from 0 to 700 mm, **(b)** monthly-resolved Clipperton colony 4B Sr/Ca between 1965
41 and 1994, **(c)** Clipperton colony 2B Sr/Ca from 0 to 600 mm, **(d)** monthly-resolved
42 Clipperton colony 2B Sr/Ca between 1965 and 1994, **(e)** Clipperton colony 6A Sr/Ca
43 from 0 to 600 mm, **(f)** monthly-resolved Clipperton colony 6A Sr/Ca between 1965
44 and 1994, **(g)** sub-modern Clipperton colony F1B Sr/Ca from 0 to 550 mm, and **(h)**
45 monthly-resolved sub-modern Clipperton colony F1B Sr/Ca corresponding to the
46 period from 1928 to 1957.
47

48



49

50 **Fig. S3.** Intra-colony comparison of Clipperton colony 4B Sr/Ca time-series
 51 over the period 1961-1969 between the original analysis and the resampled analysis.
 52 Portion of colony 4B was found to be anomalous (elevated Sr/Ca ratios) relative to the
 53 other two colonies between 1962-1974 (Fig. 3) with the original sampling and analysis
 54 completed at Harvard University (filled circle). The new sampling track is shown in
 55 Fig. 2 with new sample analysis completed at Lamont-Doherty Earth Observatory of
 56 Columbia University (open circle). The means of the parallel sampling track analyses
 57 are not statistically different with near identical seasonal variability within the new
 58 analytical uncertainty of $\pm 0.023 \text{ mmol mol}^{-1}$ (1σ , $n = 100$).

59

60

61 **References**

62 Linsley, B.K., Ren, L., Dunbar, R.B., Howe, S.S., 2000. El Nino Southern Oscillation
 63 (ENSO) and Decadal-Scale Climate Variability at 10N in the Eastern Pacific
 64 from 1893 to 1994: A Coral-Based Reconstruction from Clipperton Atoll.
 65 *Paleoceanography* 15, 322–335.

66

2.3 Conclusion

La calibration robuste du Sr/Ca avec les SST instrumentales ainsi que la replication du signal à partir de trois carottes de *Porites* modernes et une fossile a permis d'augmenter le rapport signal/bruit et d'obtenir une reconstruction des SST fiable et representative du Pacifique tropical Est. De plus, la carotte fossile CF1b analysée au cours de cette thèse a permis d'augmenter la couverture temporelle du composite moderne avec une précision de ± 5 ans obtenue grâce aux datations U/Th. Les SST reconstruites montrent une tendance à l'augmentation au cours du 20^{ème} siècle qui est supérieure à la tendance observée dans les données instrumentales mais similaire à celle reproduite dans certains modèles climatiques. Une sous-estimation de cette tendance a déjà été observée dans d'autres zones du Pacifique. Ainsi, cela met en évidence un biais dans les enregistrements instrumentaux probablement dû à la rareté des données, surtout avant 1950, dans les zones reculées du Pacifique.

L'extraction du signal $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ a révélé que ce signal n'était pas relié aux SSS. Cette absence de relation peut s'expliquer par différents processus régissant les variations de SSS et qui affectent différemment le $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ (balance precipitation-évaporation, advection...).

A l'échelle interannuelle et décennale, notre composite corallien est sensible à la variabilité du phénomène ENSO et de la PDO respectivement. En effet, à l'instar d'autres enregistrements coralliens de SST dans le Pacifique, une période d'activité réduite d'ENSO est observée entre 1920 et 1950. Une évolution au cours du dernier siècle de l'ENSO Est Pacifique (canonique) vers l'ENSO de type centre Pacifique (Modoki) est aussi suggérée et confirme de précédentes études. Cependant, il paraît intrigant qu'un enregistrement Est Pacifique soit sensible à l'ENSO centre Pacifique. Des enregistrements de SST centre Pacifique sont alors nécessaires pour une meilleure compréhension de la structure spatiale et de la dynamique de ces deux types d'ENSO.

2.4 Complément à l'étude

La figure 72 montre un exemple des séries U/Ca, Mg/Ca et Ba/Ca ayant permis la détermination des cycles annuels lors de la construction de la chronologie de la carotte CF1b. Le ratio U/Ca présente une corrélation de 0,50 avec le ratio Sr/Ca, indiquant un fort contrôle des variations des SST sur l'intégration de l'uranium dans le squelette corallien.

Des cycles saisonniers sont aussi observés dans l'enregistrement de Mg/Ca. Cependant, nous constatons une excursion positive centrée à 1920 (~7 mmol/mol) incluant plusieurs années. Il pourrait s'agir de magnésium présent dans des fragments de matière organique ou adsorbé à la surface des cristaux d'aragonite.

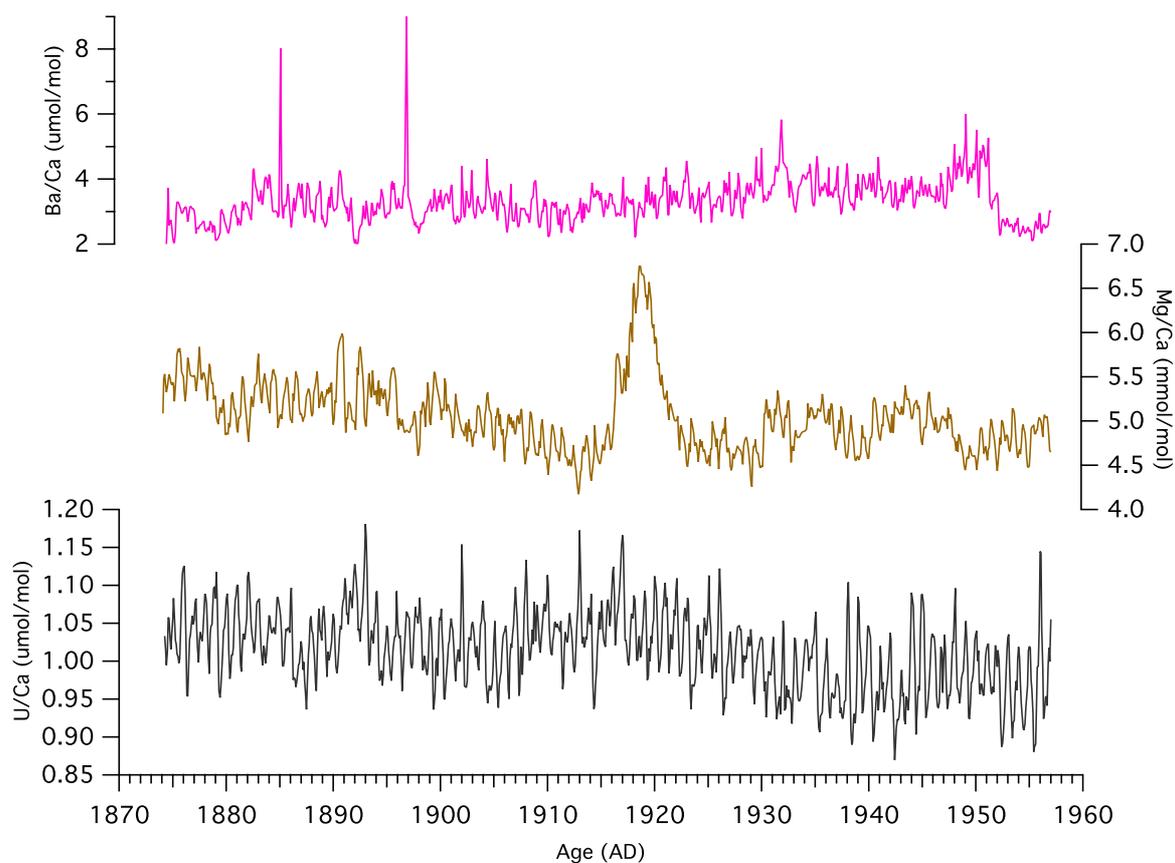


Figure 72 : U/Ca (noire), Mg/Ca (marron) et Ba/Ca (rose) de la carotte CF1b.

3. Contrôle du Pacifique tropical centre (les Marquises) par la dynamique de l'Est Pacifique

3.1 Introduction

De récentes études ont montré une nouvelle forme du phénomène ENSO dont l'anomalie positive maximum de SST se situerait au centre Pacifique au lieu de l'Est Pacifique. Ce type d'ENSO a été nommé ENSO Modoki (ou centre Pacifique) par opposition à l'ENSO "traditionnel" ou canonique (ou Est Pacifique). La fréquence et l'intensité de l'ENSO Modoki augmenteraient depuis le début du 21^{ème} siècle, une tendance qui pourrait perdurer sous le réchauffement climatique selon certains résultats de modèles climatiques. A l'échelle décennale, la variabilité Pacifique Est contrôlée par la PDO (influençant en particulier la partie est du bassin) ainsi que par la NPGO (influençant la partie centre du bassin). Le mode PDO serait dynamiquement lié à l'ENSO canonique par des mécanismes en chaîne liant l'atmosphère à l'océan et est connu sous le nom de "pont atmosphérique". Une explication mécanistique similaire a été proposée concernant le lien observé entre l'ENSO Modoki et la NPGO.

Les observations ont montré que les impacts mondiaux de chacun des deux types d'ENSO étaient différents justifiant la nécessité d'étudier ces deux ENSO.

Afin d'étudier ces modes de variabilités interannuel et décennal du couplage océan-atmosphère, les analyses géochimiques de coraux massifs localisés à l'Est et au centre du Pacifique sont des outils tout à fait adéquats.

A ce jour, seul un enregistrement de SST reconstruit à partir du Sr/Ca corallien a été publié dans le centre Pacifique (Palmyra) et dans l'Est Pacifique (Clipperton) et couvrent la période instrumentale. Bien que représentatives des deux types d'ENSO, ces deux zones semblent être sensibles à la fois à l'ENSO canonique et à l'ENSO Modoki.

Nous présentons ici de nouvelles reconstitutions de SST et de $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ provenant du Pacifique tropical centre (archipel des Marquises). Nous discuterons de la variabilité des deux types d'ENSO et de leurs relations avec le mode décennal grâce notamment à la comparaison des nos signaux avec ceux de Clipperton et de Palmyra.

3.2 Article “Central tropical Pacific (Marquesas archipelago) responds to eastern Pacific dynamic” à soumettre dans EPSL ou paleoceanography.

Mélanie Moreau¹, Thierry Corrège¹, Julia E. Cole², Florence Le Cornec³

1 Université de Bordeaux, UMR-CNRS 5805 EPOC, 33400 Talence, France

2 University of Arizona, Department of Geosciences, Tucson, AZ 85721, USA

3 IRD-Sorbonne Universités (UPMC, Univ Paris 06)-CNRS8-MNHN, LOCEAN Laboratory, IRD France-Nord, 32, avenue Henri Varagnat, F-93143 Bondy, France

Corresponding author: M. Moreau, Université de Bordeaux, UMR-CNRS 5805 EPOC, 33400 Talence, France. (m.moreau@epoc.u-bordeaux1.fr)

Abstract

Climate records from the central-eastern tropical Pacific are scarce. However, reconstructing the climate variability in this region is important to understand ENSO dynamic. In this study, we present new monthly resolved Sr/Ca based sea surface temperature (SST) and coral $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}_c$) records based on *Porites sp* from the Marquesas archipelago (10°N, 140°W) located in a transition area between eastern and central Pacific dynamic. Our results indicate an equivalent contribution of seawater $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}_{sw}$) and SST changes to the $\delta^{18}\text{O}_c$ signal highlighting the complexity of this signal and the necessity to obtain independent record of SST. A high positive correlation between reconstructed $\delta^{18}\text{O}_{sw}$ and Sr/Ca-based SST suggests an important coupling between SST changes and the hydrological processes. Nonetheless, reconstructed $\delta^{18}\text{O}_{sw}$ do not show a significant relationship with sea surface salinity (SSS), pointing to a complex relationship between oxygen isotope fractionation and sea surface salinity variations.

We then demonstrate that our Sr/Ca-based SST only captures canonical ENSO variability contrary to another central coral record from Palmyra Island. We justify the sensitivity to both kinds of ENSO at Palmyra by the existing correlation between ENSO Modoki index and characteristic canonical ENSO indexes (NINO3.4 and NINO3). We therefore propose that there could exist an ambiguity in the definition of ENSO Modoki. The sensitivity to canonical ENSO in our coral (located outside the NINO3.4 box) increases towards present day (correlation between NINO3.4 index and coral proxies), supporting the idea of a latitudinal extension of the tropical belt. At decadal time scale, the Marquesas archipelago zone is under the PDO mode influence over the complete time period (1818-1997).

1. Introduction

The interannual (2-7 years) variability of the El Niño Southern Oscillation (ENSO) phenomenon influences the sea surface temperature (SST) and hydrological cycle of the Pacific but this phenomenon also impacts global climate dynamic via teleconnections with mid and high latitudes. ENSO warm events are characterised by positive SST and precipitation anomalies in the eastern tropical Pacific due to a weakening of the easterly trade winds (Rasmusson and Carpenter, 1982; Philander, 1990).

Distinctions were recently proposed between central and eastern tropical Pacific dynamics. Anomalous warming events different from traditional El Niño were documented in the central equatorial Pacific (Weare et al., 1976; Donguy and Dessier, 1983; Meyers et al., 1999; 2007; Ashok et al., 2007). This warming in the central equatorial Pacific is associated with a horseshoe pattern, i.e. the warming center is flanked by a colder SST anomaly on both sides along the equator. These particular El Niño events were termed El Niño Modoki (Ashok et al., 2007; 2009) or central Pacific El Niño event (Kao and Yu, 2009) as opposed to canonical (traditional) El Niño. ENSO Modoki frequency and intensity seems to increase under global anthropogenic warming according to 1) instrumental datasets (Ashok et al., 2007; McPhaden et al., 2011; Banholzer et al. 2014) and 2) GCMs simulations (Yeh et al., 2009). Observations show that ENSO Modoki impacts in several regions are different from ENSO canonical ones (Ashok et al., 2007; Jeong et al., 2012; Tedeshi et al., 2012). Predicting ENSO Modoki is therefore essential for society's adaptation to climate change. Nonetheless, other studies disagree with the existence of a second kind of ENSO and rather suggest a high internal variability of ENSO in particular in term of spatial pattern (Takahashi et al., 2011 ; Karnauskas, 2013).

Decadal variability in the tropical Pacific is characterised by the Pacific Decadal Oscillation (PDO; Mantua et al., 1997; Zhang et al., 1997) and the North Pacific Gyre Oscillation (NPGO) (Di Lorenzo et al., 2008). Both modes were defined respectively as the first and the second leading mode of SST variability in the North Pacific. The PDO is manifested as an "ENSO-like" event that exhibits more persistent (15-30 years) variability as opposed to interannual (Zhang et al., 1997).

Combination of tropical and extratropical coupled ocean/atmosphere dynamics were often proposed to explain the PDO (Pierce 2002; Deser et al. 2004; Schneider and Cornuelle 2005). More particularly, the variability of the PDO would be dynamically linked to the canonical ENSO (Pierce et al., 2000 ; Alexander et al., 2002 ; Deser et al., 2004 ; Vimont, 2005). Indeed, the canonical ENSO would influence teleconnections to the extratropics and these teleconnections would be projected onto the atmospheric fluctuations of the Aleutian Low which would then trigger the PDO variability (Newman et al., 2003). This chain mechanism is referred to an 'atmospheric bridge' (Alexander et al., 2002 ; 2004). The principle of an 'atmospheric bridge' was also proposed as the origin of the NPGO low-frequency variability (Di Lorenzo et al., 2010). Indeed, the ENSO Modoki would influence atmospheric circulation in the central North Pacific that in turn would be integrated by ocean through the NPGO pattern (Di Lorenzo et al., 2010).

Interactions between interannual and decadal variability are important to understand because there could be at the origin of several observed global warming slowdowns (or hiatuses). Slowdowns surface warming could be due to deep ocean uptake during a negative/cold phase of the PDO (Trenberth and Fasullo, 2010; Meehl et al., 2011, 2013; Balmaseda et al., 2013) and canonical La Niña (El Niño) events occur more likely during the negative/cold (positive/warm) phase of the PDO (Verdon and Franks, 2006). These hiatuses

in the rate of global surface warming could be therefore related to decadal variability in the frequency of both kinds of ENSO events (Banholzer et al., 2014).

In order to study these decadal and interannual coupled ocean-atmosphere mode of variability, geochemical analyses from coral located in the eastern and central tropical Pacific are adequate tools.

Monthly-resolved Sr/Ca records of coral aragonitic skeleton allows reconstructing past SST changes (Smith et al., 1979; Beck et al., 1992; Alibert and McCulloch, 1997 and see review of Corrège (2006)). The oxygen isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}_c$) of coral skeleton captures SST and $\delta^{18}\text{O}$ of seawater ($\delta^{18}\text{O}_{sw}$), the latter being linearly linked to sea surface salinity (SSS) variations in the tropics (Fairbanks et al., 1997). Therefore, combination of Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}_c$ measurements allows to estimate $\delta^{18}\text{O}_{sw}$ (and thus SSS) changes through time (McCulloch et al., 1994; Gagan et al., 1998; Ren et al., 2003; Cahyarini et al., 2008).

To date, available monthly resolved coral (*Porites*) geochemical records from central (Palmyra Island; Cobb et al., 2003a; Nurhati et al., 2009; 2011) and eastern tropical Pacific (Clipperton atoll; Linsley et al., 2000a; Wu et al., 2014) and covering the instrumental period support that 1) eastern Pacific is under the influence of the PDO mode and 2) central Pacific in under the influence of the NPGO mode. At the interannual timescale, both locations seem sensitive to both “flavours” of ENSO. Our knowledge of the decadal and interannual variability in central Pacific is also restricted to a unique record (Palmyra record; 1886-1998).

In this study we present new monthly resolved SST and $\delta^{18}\text{O}_{sw}$ records (179-years long) based on *Porites lobata* from the Marquesas archipelago (10°N, 140°W) located in a transition area between eastern and central Pacific dynamic. We will discuss the interannual and decadal dynamic of the central Pacific in the light of this new record. The influence of both kinds of ENSO and the relationship with the decadal variability will be discussed thanks to the comparison with the Palmyra Island (1886-1998) and the Clipperton atoll (1874-1993) records.

2. Environmental setting

The Marquesas archipelago (French Polynesia) is centred on 140°W-10°S and is located to the north of the Tuamotu archipelago and the Society Islands, some 1000 km south of the equator. The archipelago is composed of eight main islands and of some secondary smaller islands. It extends along 400 km from Fatu Hiva (SE) to Eiao (NW) following a N140°E±5° direction (Brousse et al., 1990). In this study, we focus on the Nuku Hiva island centred on 8.5°S and 140.2°W.

The Marquesas Islands lie within the South Equatorial Current (SEC) induced by easterly winds and are not under the zone of influence of the ITCZ unlike the Line Islands and Clipperton atoll (Philander et al., 1996 ; Kessler, 2006). This area is sensitive to seasonal variations of the equatorial upwelling despite its remote location (Wauthy et al., 1988).

The seasonal SST range from 27.2°C in September to 28.7°C in April based on the 1° by 1° gridded Optimum Interpolation Sea Surface Temperature (OISST version 2, Reynolds et al., 2002) centred on 8.5°S and 140.5°W for the 1981-2008 period (common period of instrumental SST and SSS datasets used) . The mean surface salinity is 35.7 psu based on the 1°*1° gridded instrumental Institut pour la Recherche et le Développement (IRD) SSS product centred on 8°S and 140°W, showing a broader seasonal SSS range (covering 120E-70W, 30N-30S; Delcroix et al., 2011) (Figure 1). SSS maxima occur in April (35.7 psu) and SSS minima occur in Septembre (35.6 psu). This is quite different from the 0.5° by 0.5° gridded SSS Simple Ocean Data Assimilation reanalysis (SODA SSS version 2.1.6, Carton and Giese, 2008) centred on 8.25°S and 140.25°W for the same period (Figure 1). The mean

surface salinity is 35.4 psu, SSS maxima occur in February (35.4 psu) and SSS minima occur in July (35.2 psu).

On interannual timescales, the archipelago is affected by the ENSO phenomenon, displaying anomalously warm SST during El Niño events (e.g. 30.2°C during the 1982-1983 event) and cool SST during La Niña events (e.g. 25.9°C during the 2010-2011 event) (OISST version 2, Reynolds et al., 2002).

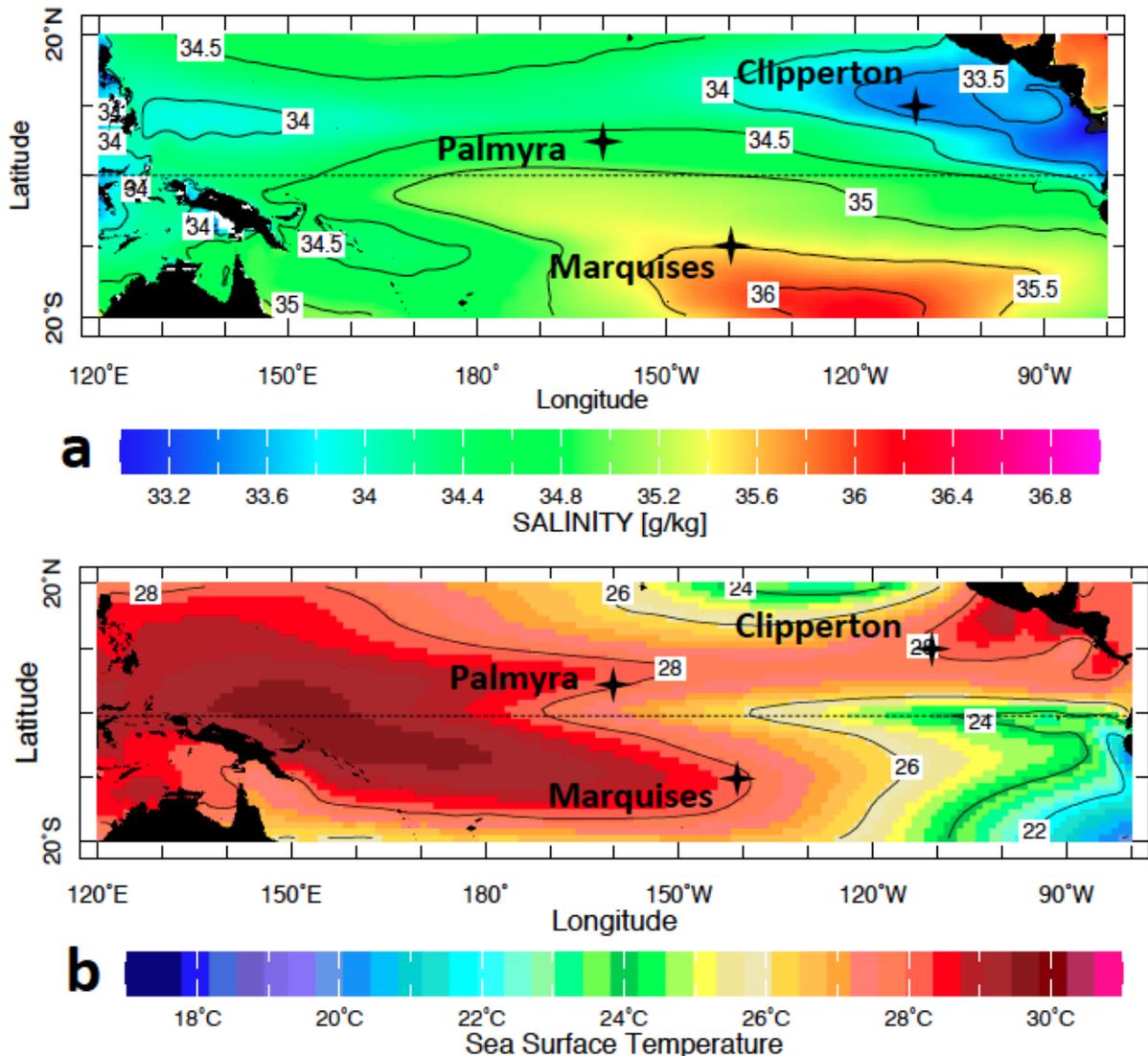


Figure 1: (a) Averaged SODA SSS map (v2p1p6, Carton and Giese, 2008) and averaged OISST (version 2, Reynolds et al., 2002) map for the 1981-2008 period. Black stars denote the Palmyra Island, the Marquesas archipelago and the Clipperton atoll location.

3. Material and Methods

3.1. Sampling

In September 1997, a sampling expedition (PALEOMARQ mission) led by ORSTOM (now Institut de Recherche pour le Développement (IRD), France) collected several cores from live *Porites* corals around the different islands of the archipelagos (Figure 2). In this paper we study two cores (labelled NH3 and NH6) coming from two different *Porites lobata* colonies from the Nuku Hiva island. Core NH3 (4.15 m long) was collected in the Taiohae

Bay (south of the island; 8°55S-140°05W; Figure 2 and S1) in 4 m water depth, while core NH6 (2.23 m long) was collected in the Anaho Bay (NE of the island ; 8°49S-140°03W) in 3 m water depth (Figure 2, S1 and S2). Both cores were collected with a hydraulic drill. They were cut with a circular saw, along their main growth axis to allow the sampling of continuous corallites.



Figure 2: Marquesas (Nuku Hiva Island) coral sampling locations.

Each slab (7 mm to 1 cm thick) was cleaned with deionized water in an ultrasonic bath for 10 minutes and then dried at room temperature for 24 hours. Micro-sampling was conducted with a computer controlled three axis positioning system and a micro-drill at 1mm increments to obtain a near-monthly resolution (based on a mean annual growth rate estimated from X- radiographs, see Supplementary Method). Additional sampling had to be carried out at the University of Arizona for coral $\delta^{18}\text{O}_c$ ($\delta^{18}\text{O}_c$) analyses.

3.2. Trace elements analyses

The Sr/Ca records from NH3 and NH6 were generated on a VARIAN Ultramass® ICP MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) at the IRD center in Bondy (France), following the method developed by Le Cornec and Corrège (1997) (Figure S2). Powdered carbonate samples (~1 mg; 2067 and 1856 samples for NH3 and for NH6 respectively) were dissolved in 8 mL of 2% nitric acid with a target concentration of ~40 ppm for Ca and ~0.8 ppm for Sr. The average drift-corrected precision for Sr/Ca of a coral standard (NC20) was $\pm 0.048 \text{ mmol mol}^{-1}$ (2σ , $n = 155$, NH6) and $\pm 0.049 \text{ mmol mol}^{-1}$ (2σ , $n = 258$, NH3).

3.3. Stable isotope analyses

Stable isotope analyses for NH3 (n= 2123) and for NH6 (n=1743) were carried out on a Micromass Optima isotope ratio mass spectrometer coupled to a Multiprep carbonate inlet system at the Department of Geosciences (University of Arizona, USA). A target weight of 50-100 µg was analyzed. The samples were individually dissolved in an ultrapure acid (H₃PO₄) at 90°C and the CO₂ released was measured. The results are reported against Vienna Pee Dee Belemnite (V-PDB) by using the NBS-19 standard. Analytical standard deviation is 0.08‰ (2σ).

3.4. Age model

The chronology of each core is based on the identification of maxima and minima peak for the different proxies. The Sr/Ca record was matched to an artificial time serie composed of repeating mean monthly SST determined from the 1° by 1° gridded OISST product (Reynolds et al., 2002) centred on 8.5°S and 140.5°W for the interval 1981-2013, using the AnalySeries software (Paillard et al., 1996). The raw Sr/Ca data were linearly interpolated (12 points year⁻¹) using the AnalySeries software. NH3 and NH6 cover the periods 1818-1915 and 1898-1997 respectively. *Porites lobata* can be, as the name implies, a very lobate coral. Thus, growth directions can be sometimes quite erratic and difficult to follow. To build the best possible chronology, we had to combine the top portion of NH6 with the bottom portion of NH3. The overlapping period for these two cores (1898-1915) shows a good reproductibility, particularly for Sr/Ca, and was averaged in order to obtain a composite record (Figure S3).

3.5. Coral proxies time series analyses

In order to highlight the evolution pattern of periodicities with time in our records we performed a wavelet spectrum analyses (Torrence and Compo, 1998) at the 80% confidence level (Figure 4). We thus applied a 2-7 years bandpass filter and an 8 years low-pass filter to our records in order to extract interannual and decadal variability. Pearson product moment correlations were also used to measure the relationship between different records at the 95% confidence level.

4. Results

4.1. Sr/Ca-SST calibration

The monthly composite Sr/Ca was calibrated to instrumental SST (OISST) centred on 8.5°S and 140.5°W for the period 1981-1997 using a reduced major axis regression (RMA) ($SST = 97.18 \pm 0.09 - 7.71 \pm 0.92 * Sr/Ca$; $R^2=0.6$, $p\text{-value}<0.05$; $n=183$). The RMA regression technic assumes that there are errors in both y (Sr/Ca) and x (instrumental SST). This regression thus minimizes residuals in both variables that have uncertainties. In order to compare our Sr/Ca-SST calibration with other published calibrations using an ordinary least squares regression (OLS), it is also necessary to apply an OLS regression. The Marquesas OLS regression yields a slope of -0.076 ± 0.008 mmol/°C.

4.2. Coral-based $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ of seawater ($\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$) reconstruction

In order to reconstruct the $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ variations (Figure 3), the Ren et al. (2003) method was applied. This deconvolution method is based on the calculation of instantaneous changes in $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ from paired Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ measurements. To obtain the cumulative $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ contribution, an initial value of 0.55‰ was chosen. This value corresponds to the present-day $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ value at 8.78°S-144.37°W (Laube-L'Enfant, 1996) according to the Global Seawater Oxygen-18 Database (version 1.21, Schmidt et al., 1999). For the calculations, we used Sr/Ca-SST and $\delta^{18}\text{O}$ -SST calibration slope of -0.076 mmol/°C and 0.21‰/°C respectively (average value empirically derived; Ren et al., 2003). The total compounded uncertainty estimate for the reconstructed $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ record is reported as $\pm 0.19\text{‰}$ (1σ) and is associated with the following uncertainties: (1) analytical precision of $\delta^{18}\text{O}_{\text{c}}$ ($\pm 0.05\text{‰}$) (2) analytical precision of Sr/Ca ($\pm 0.05\text{mmol/mol}$) (3) $\delta^{18}\text{O}_{\text{c}}$ -SST regression slope ($-0.21\text{‰}\pm 0.03\text{‰}/\text{°C}$; Ren et al., 2003) and, (4) Sr/Ca-SST regression slope ($-7.71\pm 0.92\text{mmol/mol}/\text{°C}$). This error propagation method is described in detail in Nurhati et al. (2011).

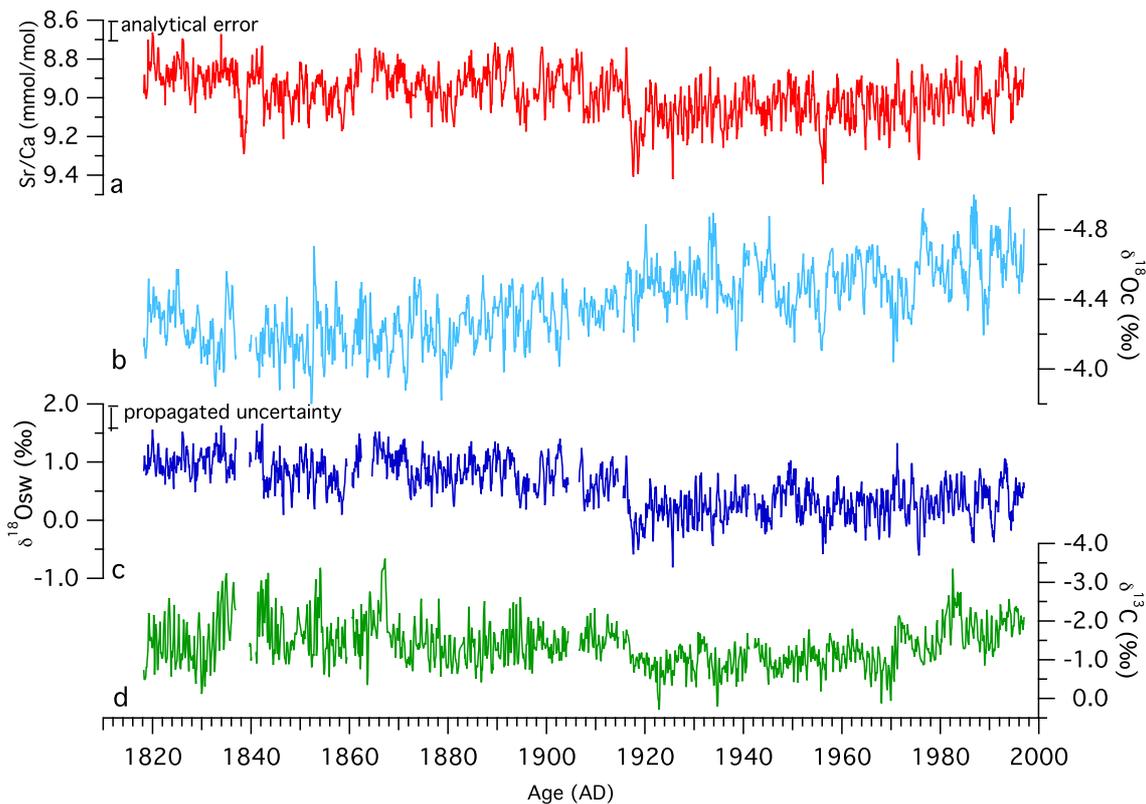


Figure 3: a. Marquesas composite Sr/Ca record b. $\delta^{18}\text{O}_{\text{c}}$ c. reconstructed $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ and d. $\delta^{13}\text{C}$.

4.3. Interannual to decadal variability

Significant interannual variability representing ENSO is highlighted by the Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ wavelet spectrum analysis (Figure 4a-b). Three periods of important ENSO activity can be observed at the beginning (1835-1875), in the early 20th century (1890-1930) and, at the end (1955-1990) of the Sr/Ca and the $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ records. The $\delta^{18}\text{O}_{\text{c}}$ wavelet spectrum is

markedly different (not shown). Only two periods of ENSO activity are highlighted, 1850-1910 and 1955-1990. Between 1920 and 1950, an ENSO quiescence period is well defined in the three proxies. This peculiar period was already showed in other Pacific region as Maiana (Urban et al., 2000), Tarawa (Cole et al., 1993) and Clipperton (Linsley et al., 2000a; Wu et al., 2014).

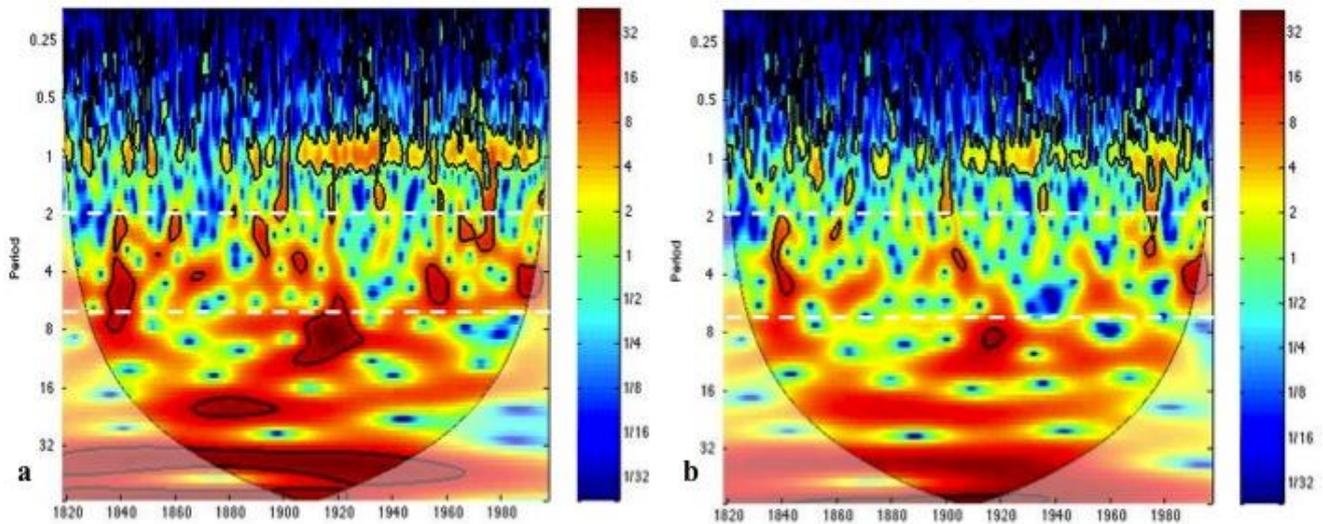


Figure 4: **a.** Wavelet spectrum analyses of Sr/Ca anomalies record and **b.** $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ anomalies record. Colours indicate the power of each signal in both time and frequency domain. Black contour lines enclose time-periodicity regions with significant (80%) concentrations of spectral power. Shaded area is the cone of influence. White dashed lines indicate the characteristic ENSO band (2-7 years).

Significant decadal periodicities at 16-20 years per cycle between 1860 and 1900 and multi-decadal periodicities spanning 32-50 years per cycle between 1860 and 1940 are visible in the Sr/Ca wavelet spectrum analysis (Figure 4a). These periodicities are present but not significant in the $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ spectrum (Figure 4b). The $\delta^{18}\text{O}_{\text{c}}$ spectrum does not indicate significant decadal to multi-decadal periodicities (not shown).

4.4. Long-term trends

We can distinguish two secular trends inside the overall Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ time series; 1818-1917 and 1917-1997. The first part of the Sr/Ca record presents an increasing trend of +0.04 mmol/mol and the second one presents a decreasing trend of -0.14 mmol/mol corresponding to a cooling trend of -0.31°C and to a warming trend of +1.10°C respectively. Coral-based $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ record indicates a decreasing trend of -0.45‰ for the first part and an increasing trend of 0.62‰ for the second part of the record. The Marquesas $\delta^{18}\text{O}_{\text{c}}$ record shows a decreasing long-term secular trend of -0.50 ± 0.01 ‰.

5. Discussion

5.1. Temperature and hydrological proxies

5.1.1 Proxies validation

Although the calibration slope between Sr/Ca and OISST is higher than most of the published one and than the mean (-0.0607 mmol/°C), it is within the -0.04 to -0.08 mmol/°C published range (Corrège, 2006).

A calibration/validation exercise (Crowley et al., 1999) was performed between Sr/Ca and ERSST. The highest correlation period between both records ($r = 0.56$; $p > 0.05$; 1981-1997) was used to perform the calibration (Figure 5a). The validation period corresponds to 1950-1981 ($r = 0.43$; $p < 0.05$). The correlation between the Sr/Ca-based SST record and the ERSST product (Smith et al., 2008; see coordinate grid point in the Results) for the entire common period at monthly resolution is low but significant ($r = 0.24$ for monthly and $r = 0.14$ for 5-year running mean, 1854-1997; $p < 0.05$) (Figure 5a). This modest agreement is due to the discrepancy between both records from 1894 until the end of their common period (1854) ($r = 0$). Indeed, the first part of the common period between both records is in good agreement ($r = 0.47$ for monthly resolution and $r = 0.56$ for 5-year running mean, 1894-1997; $p < 0.05$) (Figure 5a). The correlation slightly increases between 1950 and 1997 ($r = 0.50$ for monthly resolution and $r = 0.69$ for 5-year running mean; $p < 0.05$). This increasing correlation can be probably explained by progressive progress in term of SST measurement and database creation (robustness and quantity), particularly since the 1950's. The seasonal variability over the complete record is roughly $\pm 1.5^\circ\text{C}$ (figure 5a), in the same order than the amplitude showed at Clipperton (Wu et al., 2014) but stronger than the amplitude recorded by the Palmyra coral ($\pm 1^\circ\text{C}$). Indeed, unlike Palmyra that is very close to the equator (6°N), the Clipperton atoll and the Marquesas archipelago are located approximately at the same latitude from the equator (10°N and 10°S respectively) and are therefore affected by a larger seasonal variability range.

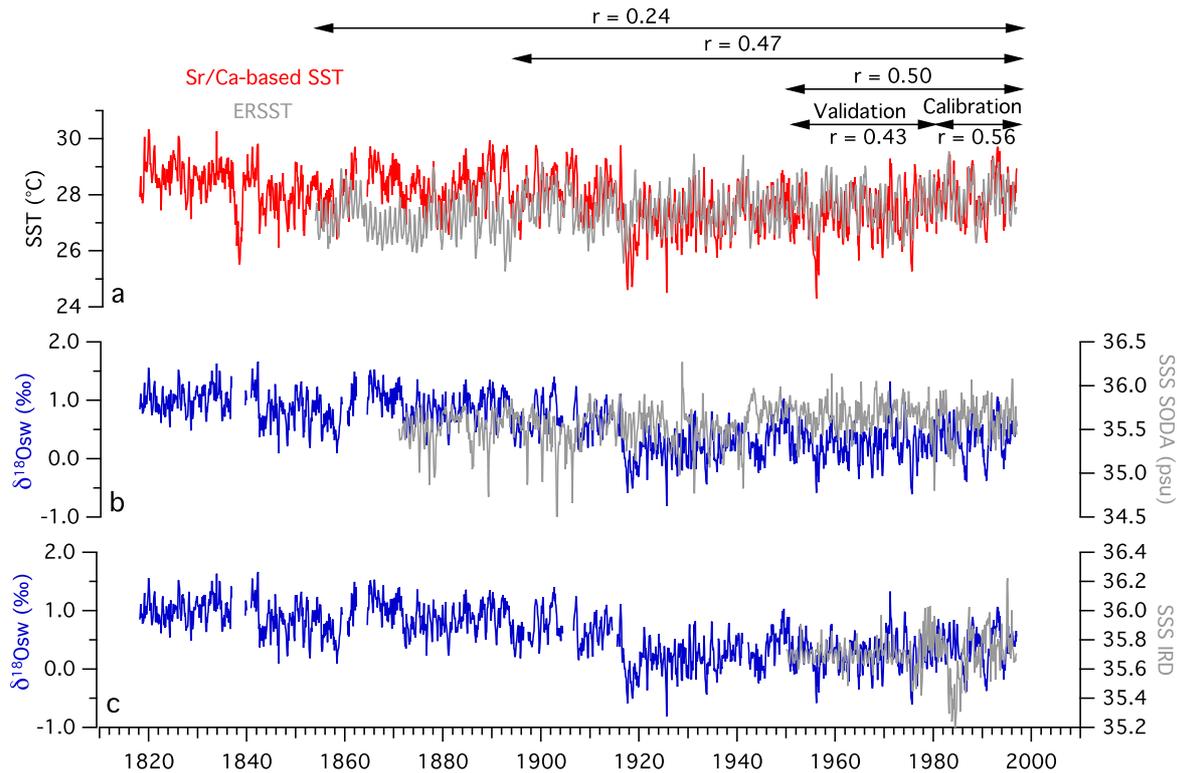


Figure 5: **a.** Sr/Ca-based SST (red curve), ERSST (grey curve, Smith et al., 2008) reconstructed $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (black curve) and **b.** SODA SSS product (grey curve; 1871-1997, Carton and Giese, 2008) **c.** IRD SSS dataset (grey curve; 1950-1997; Delcroix et al., 2011).

The $\delta^{18}\text{O}_{\text{c}}$ record has a poor correlation with Sr/Ca-based SST record ($r = 0.15$; $p < 0.05$) suggesting potential influence of other factors as $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ changes. Indeed, according to the deconvolution method, the mean SST contribution in the $\delta^{18}\text{O}_{\text{c}}$ variations is 49.3% and the mean $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ contribution is 50.6%. Because of this complexity of the $\delta^{18}\text{O}_{\text{c}}$ signal, we will focus on the SST and $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ signals in the following parts of this study. Correlation between reconstructed $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ and Sr/Ca-based SST records is 0.87 ($p < 0.05$) indicating a coupling between SST and isotopic composition of seawater changes.

In order to test if the reconstructed $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ displays SSS variability, correlations were calculated between coral $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ record and the 1° by 1° gridded instrumental IRD SSS database for the 1950-1997 period (Figure 5c). As a supplementary test, another correlation over a longer period was performed between monthly coral $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ record and the 0.5° by 0.5° gridded SODA SSS reanalysis product for the 1871-1997 (Figure 5b). We found no relationships between coral-based $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ and IRD SSS dataset at any resolution. Low and surprisingly negative correlations were also obtained between coral-based $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ and SODA SSS product for the period 1871-1997 ($r = -0.18$ for monthly resolution and $r = -0.34$ for 5-year running mean; $p < 0.05$) and for the common period of both SSS series ($r = 0$ for monthly resolution and $r = -0.23$ for 5-year running mean; $p < 0.05$; 1950-1997). SSS SODA product being a reanalysis product involving modelling, this product involve some limitations. Several possible causes for the absence of relationship between each SSS dataset and the reconstructed $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ can be proposed: (1) other environmental and/or biological processes can indirectly influence the reconstructed $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ via $\delta^{18}\text{O}_{\text{c}}$ and Sr/Ca records. (2) SSS and $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ parameters can be decoupled due to different processes affecting seawater oxygen isotopes and sea surface salinity. For instance strong water mass advection and vertical mixing can

prevent to interpreted coral-based $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ as a signature of the regional hydrological dynamic (Conroy et al., 2014). Indeed, at the interannual and seasonal scale, Hasson et al. (2013) demonstrated an important contribution of the horizontal advection added to the evaporation-precipitation balance in the central-east tropical Pacific for the 1990-2008 period suggesting that the reconstructed Marquesas $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ anomalies record is and could have been a complex signal at least integrating these two independent processes. (3) kinetic effects of evaporation on the seawater oxygen isotopic composition can impart a larger signal in the oxygen isotopes in comparison to the salinity (Conroy et al., 2014). Moreover, atmospheric processes can affect the fractionation of meteoritic water oxygen isotope during the transport of water vapour but not salinity (Stevenson et al., 2013) (4) a combination of these different causes. Finally, relationship between SSS and $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ is susceptible to change with time (Legrande and Schmidt, 2011) (5) Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}_{\text{c}}$ records were sampled on two different transects, therefore there may be a few months decoupling between both proxies used to reconstruct $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ and we didn't obtain reliable reconstructed seasonal $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ cycle. However, the high correlation between $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ and Sr/Ca-based SST signals suggests no significant issues concerning the different sampling transect of signals.

This high correlation indicates an important coupling between SST changes and the global hydrological cycle. The processes that could explain this coupling do not affect the changes in SSS in a similar way or SSS are influenced by further processes as mentioned previously (water mass advection, water vapour transport, kinetic effects of evaporation). We cannot decipher about the different hypothesis but we note a the strong relationship between both parameters.

We thus decided to only focus on the SST reconstruction in the following parts of this study, the reconstructed $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ changes being coupled and similar to SST changes.

5.1.2. Interannual variability

At interannual time scale (2-7 years band-pass filter), the NINO3.4 SST index (SST anomalies averaged over 5°N-5°S, 170°W to 120°W; Kaplan et al., 1998) seems the most suitable for a comparison with Marquesas coral records. Low but significant correlation coefficient between NINO3.4 index and Sr/Ca-based SST anomalies records is observed ($r = 0.13$ $p < 0.05$) for the common period (1856-1997) showing that the Marquesas SST variations capture ENSO variability (Figure 6).

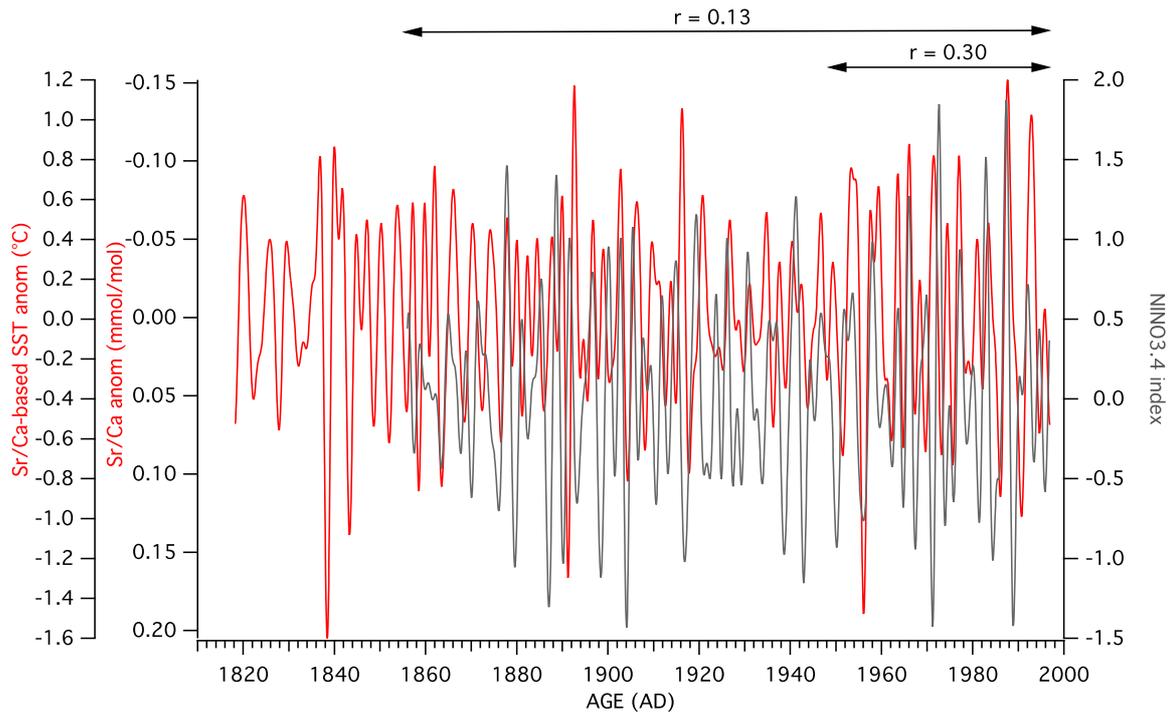


Figure 6: Filtered (2-7 years band passed) Sr/Ca (red curve) anomalies record and NINO3.4 index (grey curve). Equivalent Sr/Ca-based SST anomalies are also shown. Significant correlation coefficients are noted for the 1856-1997 and the 1950-1997 periods (black arrows).

Correlation between NINO3.4 index and Sr/Ca-based SST anomalies records is stronger for the 1950-1997 period ($r = 0.30$; $p < 0.05$) representing a stronger sensitivity to ENSO at the Marquesas over this time interval (Figure 6). This stronger sensitivity to ENSO variability could be explained by a progressive extension of the latitudinal coverage of temperature anomaly represented in the NINO3.4 box. Indeed, the Marquesas archipelago is located outside (centred at 10°S) of the NINO3.4 but the extension of SST anomaly characteristic of this box could recently encompass the archipelago. A widening of the tropical belt by several degrees latitude was evidenced by shifts in atmospheric circulation and climate zones observed in instrumental data and global climate models (Seidel et al., 2008; Johanson and Fu, 2009; Allen et al., 2012). This expansion could be due to the impact of anthropogenic aerosols (among other factors) on the multidecadal SST variability associated with the PDO (Allen et al., 2014; Lu, 2012).

Given the central-est location of the Marquesas, the global low sensitivity of our record to the canonical ENSO could be due to the influence of the other kind of ENSO (ENSO Modoki; Ashok et al., 2007; Yeh et al., 2009; McPhaden et al., 2011). However, there is no relationship between ENSO Modoki index (EMI) and Sr/Ca-based SST record for the 1950-1997 and for the entire records (1870-1997) (Figure not shown).

Previous records from Palmyra and Clipperton suggested an influence of both kind of ENSO. Given the high correlation between EMI and indexes characteristic of canonical ENSO, NINO3.4 and NINO3 indexes, ($r = 0.66$, $r = 0.50$ respectively; 1870-1997; $p < 0.05$), the sensitivity at Palmyra ($r = 0.57$) and at Clipperton ($r = 0.30$) to ENSO Modoki could be due this existing correlation. There could therefore exist an ambiguity for the definition of ENSO Modoki. NINO3.4 index being the only ENSO signal presenting a correlation with Sr/Ca-based SST anomaly record, we can hypothesis that the Marquesas archipelago is mainly under the influence of canonical ENSO events.

5.1.3. Decadal variability

The two main decadal variability modes in the Pacific are the PDO (Mantua et al., 1997; 2002) and the NPGO (Di Lorenzo et al., 2008). Studies demonstrated that the central Pacific is under the NPGO influence while the eastern is affected by the PDO mode (Di Lorenzo et al., 2010; Nurhati et al., 2011). According to Nurhati et al. (2011), the Marquesas area is located in between the PDO and NPGO areas influence. However, we previously demonstrated that the Marquesas archipelago proxies have captured canonical ENSO variability at interannual time scale. We can therefore expect that our coral proxies record the PDO decadal-scale variability mode (given the dynamical link between canonical ENSO and PDO), rather than the decadal-scale NPGO mode or a mixed of both.

In order to test this hypothesis, we first compare our results with the PDO index for the 1950-1997 period (common period between coral records, PDO and NPGO indexes). A strong and negative correlation between 8 years low-pass filtered PDO index and Sr/Ca-based SST anomalies record is observed ($r = -0.69$; $p < 0.05$) (Figure 7).

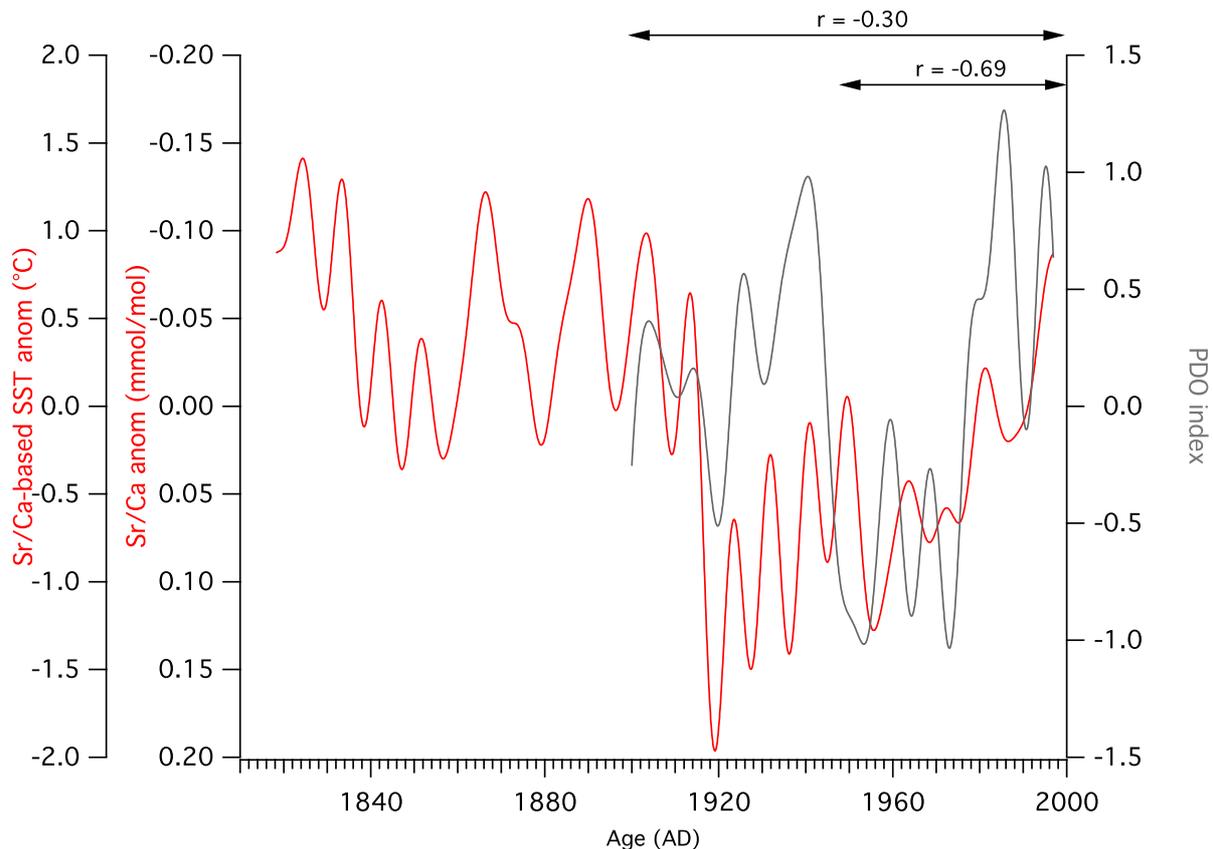


Figure 7: Filtered (8 years low passed) Sr/Ca (red curve) anomalies records and PDO index (grey curve). Equivalent Sr/Ca-based SST anomalies are also shown. Significant correlation coefficients are noted for the 1900-1997 and the 1950-1997 periods (black arrows).

Correlation between the filtered NPGO index and Sr/Ca-based SST anomalies records is 0.41 ($p < 0.05$) (Figure 8). The dominant decadal variability captured by our coral is the PDO but the coral seems also slightly sensitive to the NPGO mode (Figure 8). Nonetheless,

since 1950, negative correlation between NPGO and PDO indexes increases, potentially explaining the correlation between the Marquesas Sr/Ca-based SST anomalies record and the NPGO index.

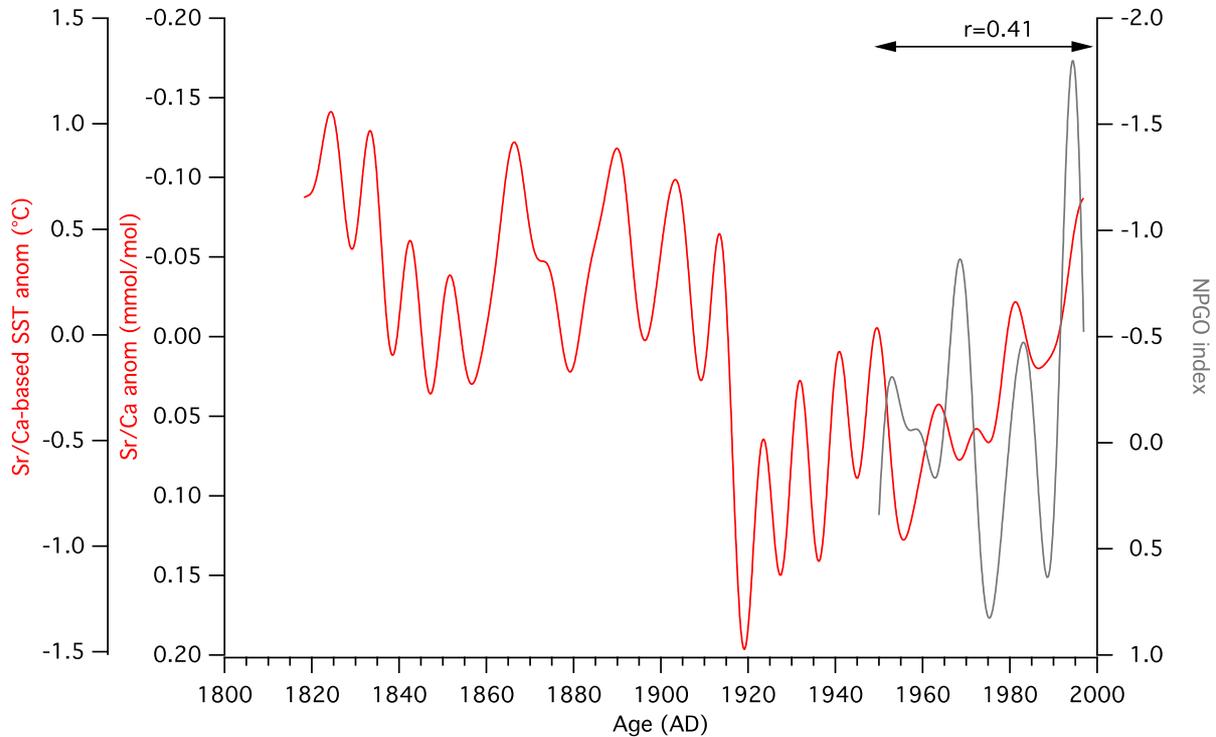


Figure 8: Filtered (8 years low passed) Sr/Ca (red curve) anomalies records and NPGO index (grey curve). Equivalent Sr/Ca-based SST anomalies are also shown. Significant correlation coefficients are noted for the 1950-1997 periods (black arrows).

If we now look at the relationship between our coral-based SST anomalies record and PDO index for their common period (1900-1997) we observe a negative correlation of -0.30 ($p < 0.05$) (Figure 7). To document the PDO mode outside of this instrumental period we decided to compile all available PDO reconstructions. We thus extracted the leading principal component time serie (PC1) from different previously published tree rings-based PDO reconstruction from North America (Biondi et al. 2001; Gedalof and Smith 2001 and McDonald and Case, 2006), from Asia (d'Arrigo et al., 2001; d'Arrigo and Wilson, 2006) and one reconstruction from Asiatic documentary records (Shen et al., 2006). This leading mode of variability start at 1979 in order to obtain the common time interval between all the PDO reconstructions used and explains only 34% of the total variance. This supports the importance and necessity to use multiple datasets to reconstruct a robust PDO signal. The PC1 time serie is well correlated with the PDO index ($r = 0.75$; $p < 0.05$; 1900-1979) (Figure 9). This observed correlation with the PDO index is higher than the correlation observed for any of the individual PDO reconstruction used, indicating that this combined reconstruction is more representative of the North Pacific decadal variability than any of its components. Correlation between PC1 and Sr/Ca-based SST anomalies records (at annual resolution and 8 years low passed) outside of instrumental data is significant ($r = 0.20$; 1818-1900; $p < 0.05$) (Figure 9). It is worth noting that we use here only one coral record and we would probably obtained better correlation with several combined coral records. Indeed, for instance, the cold

event of 1838 seems to be local and the cold event of 1918 seems to be locally amplified and can explain the reduced SST thirty years before the shift toward a cold phase of the PDO (Figure 7). The lower correlation for the complete record in comparison to the period 1818-1900 could be explained by the negative correlation observed for the 1900-1997 period (Figure 7). Due to potential local bias, our record cannot fully capture the PDO variability between 1818-1956.

We conclude that our coral is, as suspected, dominantly influenced by the PDO mode at decadal scale and therefore by eastern pacific dynamic. Although the dominant influence of PDO at the Marquesas appears surprising given its central location, according to Nurhati et al. (2011), the influence of the PDO is in fact the only decadal mode that have a southern tropical pacific extension.

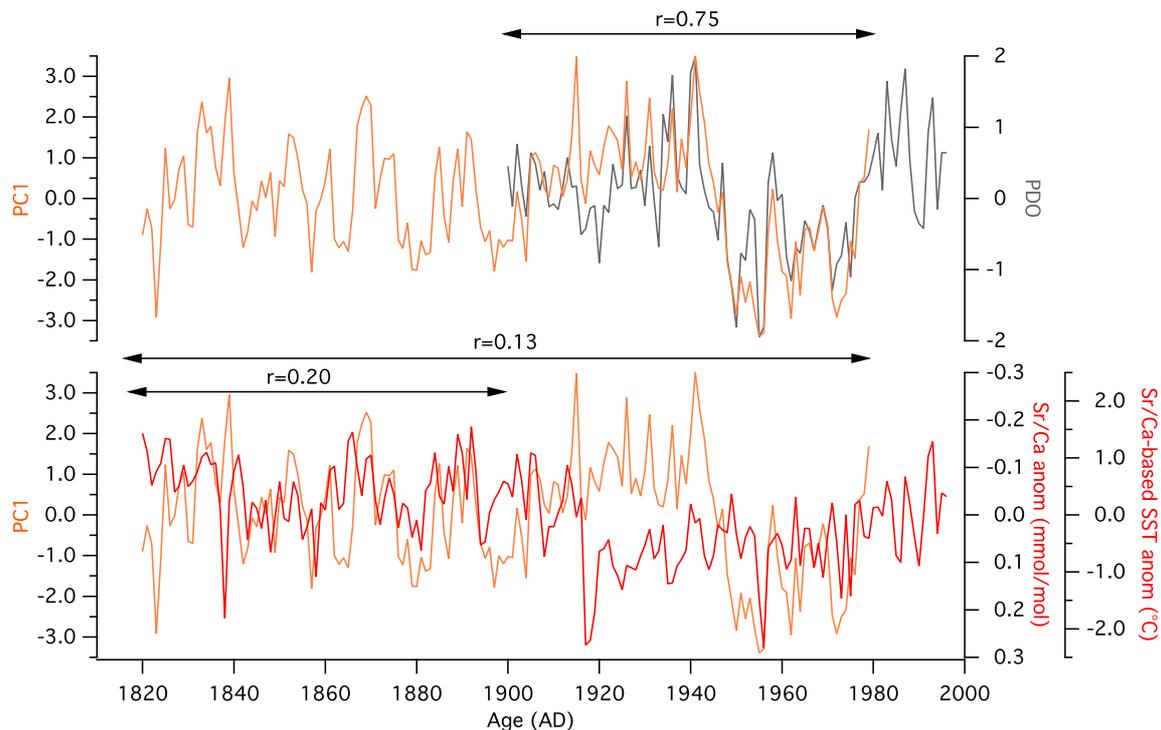


Figure 9: Annually resolved reconstructed PC1 time serie (orange curve), PDO index (grey curve), Sr/Ca (red curve) and Sr/Ca-based SST anomalies records. Significant correlation coefficients are noted for the 1900-1979 (PC1 and PDO) and the 1819-1979 and 1900-1818 periods (PC1 and Sr/Ca anomaly record) (black arrows).

5.1.4. Long-term trends

We can distinguish one first long-term cooling trend (1818-1917; -0.31°C) and a second long-term warming trend (1917-1997; $+1.10^{\circ}\text{C}$) in our Sr/Ca anomalies record, which is twice as high as the ERSST warming trend for the same period ($+0.54^{\circ}\text{C}$) (Figure 5). Before 1917 the averaged Sr/Ca-based SST is 28.25°C while after 1917 the averaged Sr/Ca-based SST is 27.42°C . Contrary to our results, the ERSST product indicates no significant difference between averaged SST before and after 1917 (Figure 5). Recently, a study showed that skeletogenesis within the living tissue layer (bio-smoothing) could lead to an over-estimation of reconstructed SST (Gagan et al., 2012). In order to limit this effect, the authors advisable to use a bio-smoothing corrected Sr/Ca-SST calibration ($-0,084$ mmol/mol). We thus decided to apply this corrected calibration to our Sr/Ca record but no SST difference is observed,

particularly before 1917. Indeed we note a difference of $\sim 0.80^{\circ}\text{C}$ between the two time interval with both calibrations. We conclude that our coral is not affected by bio-smoothing processes.

We now focus on the 1975-1997 time interval because it corresponds to an important oceanographic and climatic transition to warmer conditions in the Pacific observed in both instrumental and paleoclimate archives ($\sim 1^{\circ}\text{C}$) (Trenberth, 1990; Guilderson and Schrag, 1998; Nurhati et al. 2009; Tollefson, 2014, Wu et al. 2014 ; Urban et al., 2000). This date marked the transition toward more frequent and intense ENSO events and toward a warm phase of the PDO. Our Sr/Ca-based SST record also capture slightly this shift with a 30 year warming trend of $+0.66^{\circ}\text{C}$ (Figure 5).

5.2. Biological proxy ($\delta^{13}\text{C}_c$)

On first sight, we can see that the coral carbon isotope record presents a similar decadal pattern than the Sr/Ca one (Figure 4). Indeed, cross-wavelet spectrum analysis shows a significant ($p < 0.05$) in phase decadal variability (24-36 years) between both proxies (not shown). At the seasonal time scale, there is also a positive relationship between $\delta^{13}\text{C}_c$ and Sr/Ca anomalies records ($r = 0.33$; $p < 0.05$) (highest $\delta^{13}\text{C}_c$ values correlate with highest Sr/Ca values). During the season of lowest SST, $\delta^{13}\text{C}_c$ values are high and in the tropical area this period corresponds to the period of lowest cloud cover due to the amplified trade wind. The $\delta^{13}\text{C}_c$ record of coral skeleton reflecting the photosynthetic activity of the symbiotic zooxanthellae in coral tissue (Erez 1978; Fairbanks and Dodge 1979; Goreau 1977; McConnaughey 1989; Patzold 1984; Swart 1983), we can conclude that during the season of lowest SST and lowest cloud cover (high insolation) the photosynthesis increases and the coral skeleton is enriched in ^{13}C (^{12}C is used by zooxanthellae).

6. Conclusion

We obtained new monthly resolved SST and $\delta^{18}\text{O}_c$ records based on *Porites lobata* from the Marquesas archipelago (10°N , 140°W) located in a transition area between eastern and central Pacific dynamic. Method to reconstruct $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ indicated an equivalent contribution of the $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ and the SST changes to the $\delta^{18}\text{O}_c$ signal highlighting the complexity of this signal and the necessity to obtain independent record of SST as Sr/Ca proxy. A high positive correlation between reconstructed $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ and Sr/Ca-based SST suggests an important coupling between SST changes and the hydrological processes. Nonetheless, reconstructed $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ do not show a significant relationship with sea surface salinity (SSS), pointing to a complex relationship between oxygen isotope fractionation and sea surface salinity variations. We then demonstrated that our Sr/Ca-based SST mainly captures canonical ENSO variability contrary to another central coral record from Palmyra Island. We justify the sensitivity to both kinds of ENSO at Palmyra by the existing correlation between ENSO Modoki index and characteristic canonical ENSO indexes (NINO3.4 and NINO3). We therefore concluded that it could exist an ambiguity for the definition of ENSO Modoki. Supplementary long dataset coming from central and eastern tropical Pacific could help to decipher the robustness of ENSO Modoki phenomenon. The sensitivity to canonical ENSO in our coral (located outside the NINO3.4 box) increases towards present day (correlation between NINO3.4 index and coral proxies), supporting the idea of a latitudinal extension of the tropical belt. This result is in accordance with instrumental data but is not fully reproduce in modelling experiment.

At decadal time scale, the Marquesas archipelago zone is under the PDO mode influence over the complete time period (1818-1997), not the NPGO mode. This result can be understood by the fact that the PDO mode showed a southeast influence in the tropical Pacific according to Nurhati et al. (2011). A longer coral record in our studied area or eastward would be an opportunity to obtain a reliable marine PDO reconstruction.

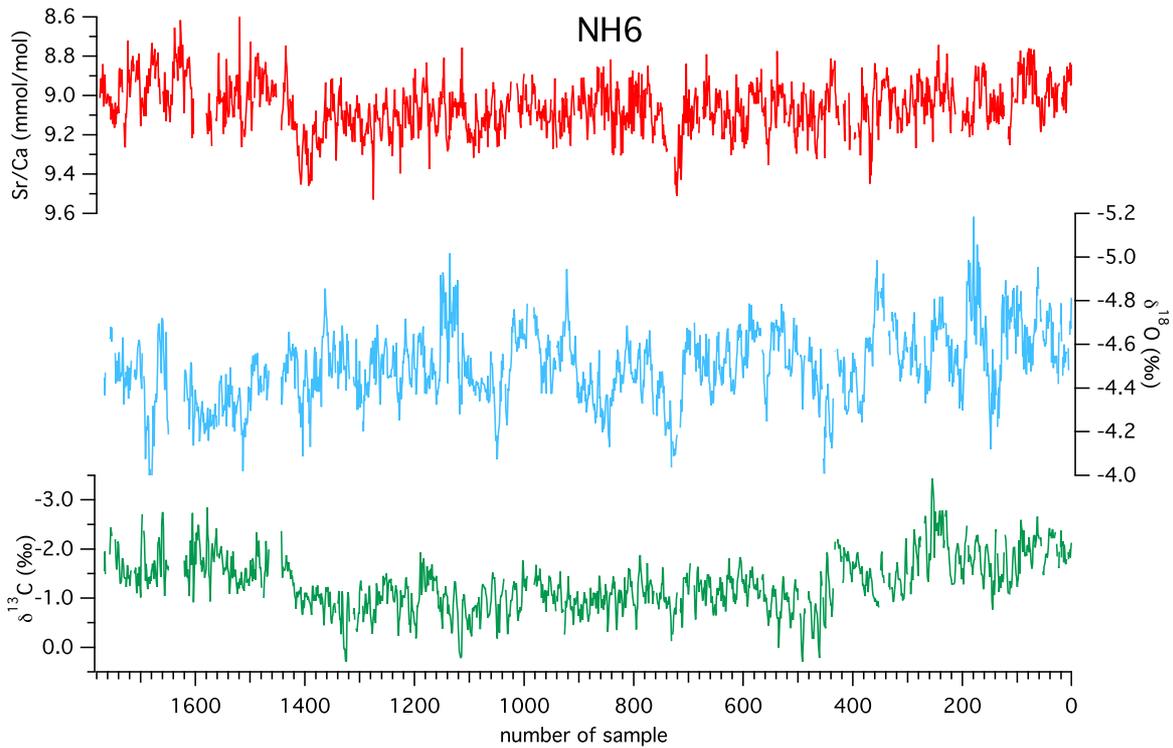


Figure S1 : NH6 records in depth domain.

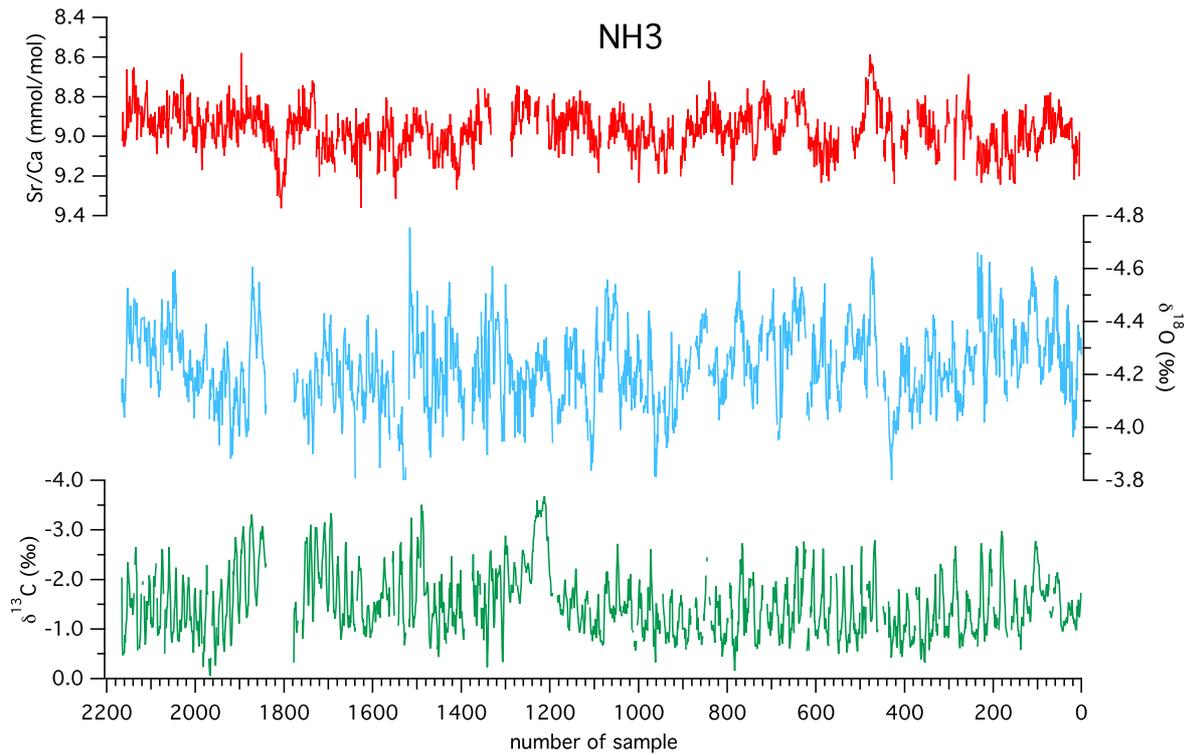


Figure S2 : NH3 records in depth domain.

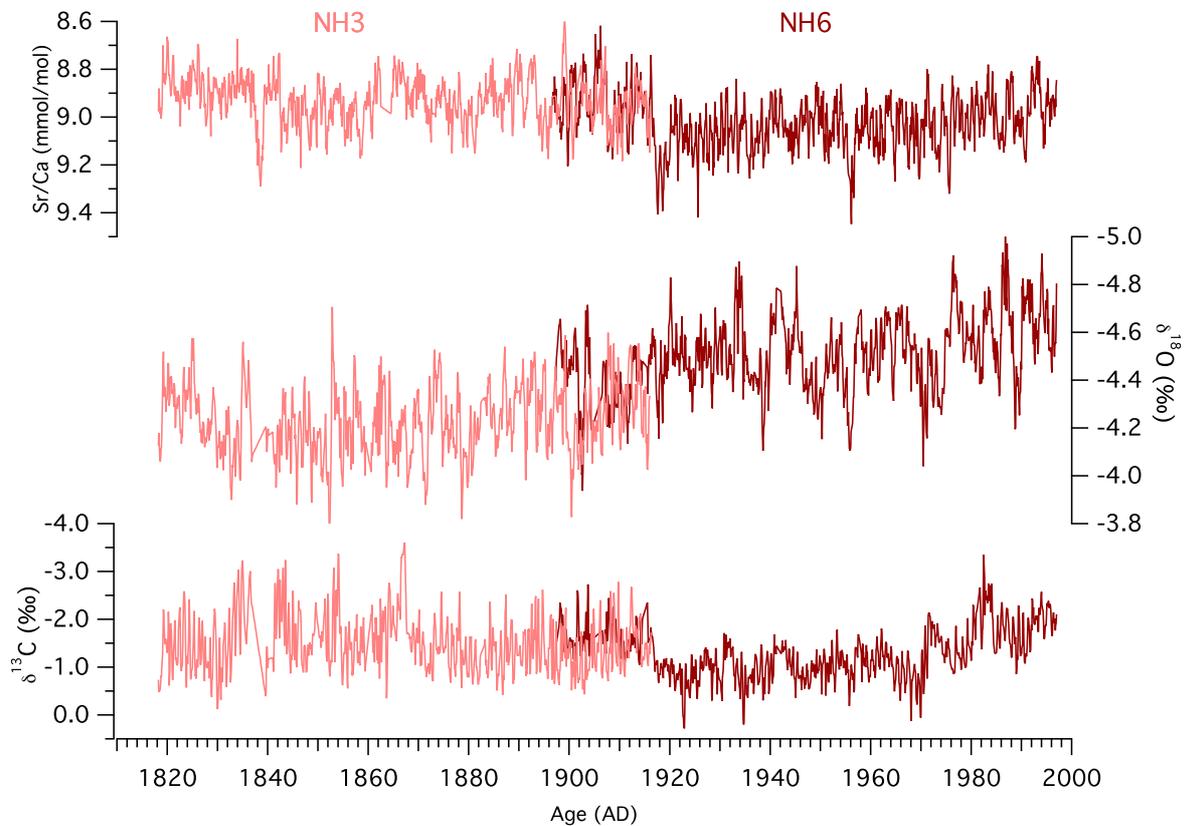


Figure S3 : Composite records based on both cores (NH3 and NH6).

References

- Alexander, M. A., Bladé, I., Newman, M., Lanzante, J. R., Lau, N. C., & Scott, J. D. (2002). The atmospheric bridge: The influence of ENSO teleconnections on air-sea interaction over the global oceans. *Journal of Climate*, *15*(16), 2205-2231.
- Alexander, M. A., Bhatt, U. S., Walsh, J. E., Timlin, M. S., Miller, J. S., & Scott, J. D. (2004). The atmospheric response to realistic Arctic sea ice anomalies in an AGCM during winter. *Journal of climate*, *17*(5), 890-905.
- Alibert, C., & McCulloch, M. T. (1997). Strontium/calcium ratios in modern Porites corals from the Great Barrier Reef as a proxy for sea surface temperature: calibration of the thermometer and monitoring of ENSO. *Paleoceanography*, *12*(3), 345-363.
- Allen, R. J., Sherwood, S. C., Norris, J. R., & Zender, C. S. (2012). Recent Northern Hemisphere tropical expansion primarily driven by black carbon and tropospheric ozone. *Nature*, *485*(7398), 350-354.
- d'Arrigo, R., Villalba, R., & Wiles, G. (2001). Tree-ring estimates of Pacific decadal climate variability. *Climate Dynamics*, *18*(3-4), 219-224.
- d'Arrigo, R., & Wilson, R. (2006). On the Asian expression of the PDO. *International Journal of Climatology*, *26*(12), 1607-1617.
- Ashok, K., Behera, S. K., Rao, S. A., Weng, H., & Yamagata, T. (2007). El Niño Modoki and its possible teleconnection. *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978–2012), *112*(C11).
- Balmaseda, M. A., Trenberth, K. E., & Källén, E. (2013). Distinctive climate signals in reanalysis of global ocean heat content. *Geophysical Research Letters*, *40*(9), 1754-1759.
- Banholzer, S., & Donner, S. (2014). The influence of different El Niño types on global average temperature. *Geophysical Research Letters*, *41*(6), 2093-2099.
- Beck, J. W., Edwards, R. L., Ito, E., Taylor, F. W., Recy, J., Rougerie, F., ... & Henin, C. (1992). Sea-surface temperature from coral skeletal strontium/calcium ratios. *Science*, *257*(5070), 644-647.
- Biondi, F., Gershunov, A., & Cayan, D. R. (2001). North Pacific decadal climate variability since 1661. *Journal of Climate*, *14*(1), 5-10.
- Brousse, R., Barszczus, H. G., Bellon, H., Cantagrel, J. M., Diraison, C., Guillou, H., & Leotot, C. (1990). Les Marquises (Polynésie française); volcanologie, géochronologie, discussion d'un modèle de point chaud. *Bulletin de la Société géologique de France*, *6*(6), 933-949.
- Brousse, R. (1973). Mission Museum VIII, îles des Marquises, du 26 janvier au 28 février, 1972. Rapport S.M.C.B. O3/73, Paris, 85p.
- Brousse, R. & Guille, G. (1978). Volcanisme et pétrologie de l'île de Nuku-Hiva dans les îles Marquises (Pacifique central) : A. Présentation générale. In : Marquises, cahiers du Pacifique. Fondation Singer-Polignac, Paris, PP. 145-154.
- Cahyarini, S. Y., Pfeiffer, M., Timm, O., Dullo, W. C., & Schönberg, D. G. (2008). Reconstructing seawater $\delta^{18}\text{O}$ from paired coral $\delta^{18}\text{O}$ and Sr/Ca ratios: Methods, error analysis and problems, with examples from Tahiti (French Polynesia) and Timor (Indonesia). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *72*(12), 2841-2853.
- Carton, J. A., & Giese, B. S. (2008). A reanalysis of ocean climate using Simple Ocean Data Assimilation (SODA). *Monthly Weather Review*, *136*(8), 2999-3017.
- Clement, A., & DiNezio, P. (2014). The Tropical Pacific Ocean—Back in the Driver's Seat?. *Science*, *343*(6174), 976-978.

- Cobb, K. M., Charles, C. D., Cheng, H., & Edwards, R. L. (2003a). El Niño/Southern Oscillation and tropical Pacific climate during the last millennium. *Nature*, 424(6946), 271-276.
- Corrège, T. (2006). Sea surface temperature and salinity reconstruction from coral geochemical tracers. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 232(2), 408-428.
- Cravatte, S., Delcroix, T., Zhang, D., McPhaden, M., & Leloup, J. (2009). Observed freshening and warming of the western Pacific warm pool. *Climate Dynamics*, 33(4), 565-589.
- Delcroix, T., Alory, G., Cravatte, S., Corrège, T., & McPhaden, M. J. (2011). A gridded sea surface salinity data set for the tropical Pacific with sample applications (1950–2008). *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 58(1), 38-48.
- Deser, C., Phillips, A. S., & Hurrell, J. W. (2004). Pacific interdecadal climate variability: Linkages between the tropics and the North Pacific during boreal winter since 1900. *Journal of Climate*, 17(16), 3109-3124.
- Di Lorenzo, E., Schneider, N., Cobb, K. M., Franks, P. J. S., Chhak, K., Miller, A. J., ... & Rivière, P. (2008). North Pacific Gyre Oscillation links ocean climate and ecosystem change. *Geophysical Research Letters*, 35(8).
- Di Lorenzo, E., Cobb, K. M., Furtado, J. C., Schneider, N., Anderson, B. T., Bracco, A., ... & Vimont, D. J. (2010). Central Pacific El Niño and decadal climate change in the North Pacific Ocean. *Nature Geoscience*, 3(11), 762-765.
- Donguy, J. R., & Dessier, A. (1983). El Niño-like events observed in the tropical Pacific. *Monthly weather review*, 111(10), 2136-2139.
- England, M. H., McGregor, S., Spence, P., Meehl, G. A., Timmermann, A., Cai, W., ... & Santoso, A. (2014). Recent intensification of wind-driven circulation in the Pacific and the ongoing warming hiatus. *Nature Climate Change*, 4(3), 222-227.
- Fairbanks, R. G., Evans, M. N., Rubenstone, J. L., Mortlock, R. A., Broad, K., Moore, M. D., & Charles, C. D. (1997). Evaluating climate indices and their geochemical proxies measured in corals. *Coral Reefs*, 16(1), S93-S100.
- Gagan, M. K., Ayliffe, L. K., Hopley, D., Cali, J. A., Mortimer, G. E., Chappell, J., ... & Head, M. J. (1998). Temperature and surface-ocean water balance of the mid-Holocene tropical western Pacific. *Science*, 279(5353), 1014-1018.
- Gagan, M. K., Dunbar, G. B., & Suzuki, A. (2012). The effect of skeletal mass accumulation in Porites on coral Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ paleothermometry. *Paleoceanography*, 27(1).
- Gedalof, Z., & Smith, D. J. (2001). Interdecadal climate variability and regime-scale shifts in Pacific North America. *Geophysical Research Letters*, 28(8), 1515-1518.
- Guilderson, T. P., & Schrag, D. P. (1998). Abrupt shift in subsurface temperatures in the tropical Pacific associated with changes in El Niño. *Science*, 281(5374), 240-243.
- Hansen, J., Sato, M., Kharecha, P., & Schuckmann, K. V. (2011). Earth's energy imbalance and implications. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(24), 13421-13449.
- Hasson, A. E., Delcroix, T., & Dussin, R. (2013). An assessment of the mixed layer salinity budget in the tropical Pacific Ocean. Observations and modelling (1990–2009). *Ocean Dynamics*, 63(2-3), 179-194.
- Hendy, E. J., Gagan, M. K., Alibert, C. A., McCulloch, M. T., Lough, J. M., & Isdale, P. J. (2002). Abrupt decrease in tropical Pacific sea surface salinity at end of Little Ice Age. *Science*, 295(5559), 1511-1514.
- Jeong, H. I., Lee, D. Y., Ashok, K., Ahn, J. B., Lee, J. Y., Luo, J. J., ... & Ham, Y. G. (2012). Assessment of the APCC coupled MME suite in predicting the distinctive climate impacts of two flavors of ENSO during boreal winter. *Climate dynamics*, 39(1-2), 475-493.

- Johanson, C. M., & Fu, Q. (2009). Hadley cell widening: Model simulations versus observations. *Journal of Climate*, 22(10), 2713-2725.
- Kao, H. Y., & Yu, J. Y. (2009). Contrasting eastern-Pacific and central-Pacific types of ENSO. *Journal of Climate*, 22(3), 615-632.
- Kaplan, A., Cane, M. A., Kushnir, Y., Clement, A. C., Blumenthal, M. B., & Rajagopalan, B. (1998). Analyses of global sea surface temperature 1856–1991. *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012)*, 103(C9), 18567-18589.
- Karnauskas, K. B. (2013). Can we distinguish canonical El Niño from Modoki?. *Geophysical Research Letters*, 40(19), 5246-5251.
- Kaufmann, R. K., Kauppi, H., Mann, M. L., & Stock, J. H. (2011). Reconciling anthropogenic climate change with observed temperature 1998–2008. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(29), 11790-11793.
- Kosaka, Y., & Xie, S. P. (2013). Recent global-warming hiatus tied to equatorial Pacific surface cooling. *Nature*, 501(7467), 403-407.
- Le Cornec, F., Corrège, T. (1997). Determination of uranium to calcium and strontium to calcium ratios in corals by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12(9), 969-973.
- Linsley, B. K., Wellington, G. M., & Schrag, D. P. (2000b). Decadal sea surface temperature variability in the subtropical South Pacific from 1726 to 1997 AD. *Science*, 290(5494), 1145-1148.
- Linsley, B. K., Wellington, G. M., Schrag, D. P., Ren, L., Salinger, M. J., & Tudhope, A. W. (2004). Geochemical evidence from corals for changes in the amplitude and spatial pattern of South Pacific interdecadal climate variability over the last 300 years. *Climate Dynamics*, 22(1), 1-11.
- Linsley, B. K., Kaplan, A., Gouriou, Y., Salinger, J., Demenocal, P. B., Wellington, G. M., & Howe, S. S. (2006). Tracking the extent of the South Pacific Convergence Zone since the early 1600s. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7(5).
- Lu, J. (2014). Climate science: Tropical expansion by ocean swing. *Nature Geoscience*, 7(4), 250-251.
- Mantua, N. J., Hare, S. R., Zhang, Y., Wallace, J. M., & Francis, R. C. (1997). A Pacific interdecadal climate oscillation with impacts on salmon production. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 78(6), 1069-1079.
- Mantua, N. J., & Hare, S. R. (2002). The Pacific decadal oscillation. *Journal of Oceanography*, 58(1), 35-44.
- McCulloch, M. T., Gagan, M. K., Mortimer, G. E., Chivas, A. R., & Isdale, P. J. (1994). A high-resolution Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ coral record from the Great Barrier Reef, Australia, and the 1982–1983 El Niño. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(12), 2747-2754.
- McPhaden, M. J., Lee, T., & McClurg, D. (2011). El Niño and its relationship to changing background conditions in the tropical Pacific Ocean. *Geophysical Research Letters*, 38(15).
- Meehl, G. A., Arblaster, J. M., Fasullo, J. T., Hu, A., & Trenberth, K. E. (2011). Model-based evidence of deep-ocean heat uptake during surface-temperature hiatus periods. *Nature Climate Change*, 1(7), 360-364.
- Meehl, G. A., Hu, A., Arblaster, J. M., Fasullo, J., & Trenberth, K. E. (2013). Externally forced and internally generated decadal climate variability associated with the Interdecadal Pacific Oscillation. *Journal of Climate*, 26(18), 7298-7310.
- Meyers 1999 2007
- Newman, M., Compo, G. P., & Alexander, M. A. (2003). ENSO-forced variability of the Pacific decadal oscillation. *Journal of Climate*, 16(23), 3853-3857.

- Nurhati, I. S., Cobb, K. M., Charles, C. D., & Dunbar, R. B. (2009). Late 20th century warming and freshening in the central tropical Pacific. *Geophysical Research Letters*, *36*(21).
- Nurhati, I. S., Cobb, K. M., & Di Lorenzo, E. (2011). Decadal-scale SST and salinity variations in the central tropical Pacific: Signatures of natural and anthropogenic climate change. *Journal of Climate*, *24*(13), 3294-3308.
- Osborne, M. C., Dunbar, R. B., Mucciarone, D. A., Sanchez-Cabeza, J. A., & Druffel, E. (2013). Regional calibration of coral-based climate reconstructions from Palau, West Pacific Warm Pool (WPWP). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *386*, 308-320.
- Paillard, D., Labeyrie, L., & Yiou, P. (1996). Macintosh program performs time-series analysis. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, *77*(39), 379-379.
- Philander, G. (1990). El Niño, La Niña, and the southern oscillation. Academic Press, San Diego, CA.
- Philander, S. G. H., Gu, D., Lambert, G., Li, T., Halpern, D., Lau, N. C., & Pacanowski, R. C. (1996). Why the ITCZ is mostly north of the equator. *Journal of Climate*, *9*(12), 2958-2972.
- Pierce, D. W., Barnett, T. P., & Latif, M. (2000). Connections between the Pacific Ocean tropics and midlatitudes on decadal timescales. *Journal of Climate*, *13*(6), 1173-1194.
- Pierce, D. W. (2002). The role of sea surface temperatures in interactions between ENSO and the North Pacific Oscillation. *Journal of climate*, *15*(11), 1295-1308.
- Rasmusson, E. M., & Carpenter, T. H. (1982). Variations in tropical sea surface temperature and surface wind fields associated with the Southern Oscillation/El Niño. *Monthly Weather Review*, *110*(5), 354-384.
- Ren, L., Linsley, B. K., Wellington, G. M., & Schrag, D. P. Hoegh-Guldberg, 2003 Deconvolving the $\delta^{18}\text{O}$ seawater component from subseasonal coral $\delta^{18}\text{O}$ and Sr/Ca at Rarotonga in the southwestern subtropical Pacific for the period 1726 to 1997. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *67*, 1609-1621.
- Reynolds, R. W., Rayner, N. A., Smith, T. M., Stokes, D. C., & Wang, W. (2002). An improved in situ and satellite SST analysis for climate. *Journal of climate*, *15*(13), 1609-1625.
- Rougerie F. & Cabioch, G., (1997). Rapport sur la mission PALEOMARQ du N.O. Alis aux îles Marquises (Polynésie Française) du 14 au 27 septembre 1997. *Rapports de missions Sciences de la Terre, Géologie-Géophysique, n°36, ORSTOM*.
- Schmidt, G. A. (1999). Forward modeling of carbonate proxy data from planktonic foraminifera using oxygen isotope tracers in a global ocean model. *Paleoceanography*, *14*(4), 482-497.
- Schneider, N., & Cornuelle, B. D. (2005). The Forcing of the Pacific Decadal Oscillation*. *Journal of Climate*, *18*(21), 4355-4373.
- Seidel, D. J., Fu, Q., Randel, W. J., & Reichler, T. J. (2007). Widening of the tropical belt in a changing climate. *Nature geoscience*, *1*(1), 21-24.
- Shen, C., Wang, W. C., Gong, W., & Hao, Z. (2006). A Pacific Decadal Oscillation record since 1470 AD reconstructed from proxy data of summer rainfall over eastern China. *Geophysical Research Letters*, *33*(3).
- Smith, S. V., Buddemeier, R. W., Redalje, R. C., & Houck, J. E. (1979). Strontium-calcium thermometry in coral skeletons. *Science*, *204*(4391), 404-407.
- Solomon, S., Schmidt, G. A., Fyfe, J. C., Cole, J. N., Nazarenko, L., Taylor, K. E., & Wentz, F. J. Volcanic contribution to decadal changes in tropospheric temperature.

- Takahashi, K., Montecinos, A., Goubanova, K., & Dewitte, B. (2011). ENSO regimes: Reinterpreting the canonical and Modoki El Niño. *Geophysical Research Letters*, 38(10).
- Tedeschi, R. G., Cavalcanti, I. F., & Grimm, A. M. (2013). Influences of two types of ENSO on South American precipitation. *International Journal of Climatology*, 33(6), 1382-1400.
- Tollefson, J. (2014). Climate change: The case of the missing heat. *Nature*, 505(7483), 276.
- Torrence, C., & Compo, G. P. (1998). A practical guide to wavelet analysis. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 79(1), 61-78.
- Trenberth, K. E. (1990). Recent observed interdecadal climate changes in the Northern Hemisphere. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 71(7), 988-993.
- Trenberth, K. E., & Fasullo, J. T. (2010). Simulation of present-day and twenty-first-century energy budgets of the southern oceans. *Journal of Climate*, 23(2), 440-454.
- Urban, F. E., Cole, J. E., & Overpeck, J. T. (2000). Influence of mean climate change on climate variability from a 155-year tropical Pacific coral record. *Nature*, 407(6807), 989-993.
- Verdon, D. C., & Franks, S. W. (2006). Long-term behaviour of ENSO: Interactions with the PDO over the past 400 years inferred from paleoclimate records. *Geophysical Research Letters*, 33(6).
- Vimont, D. J. (2005). The Contribution of the Interannual ENSO Cycle to the Spatial Pattern of Decadal ENSO-Like Variability*. *Journal of Climate*, 18(12), 2080-2092.
- Vose, R. S., Arndt, D., Banzon, V. F., Easterling, D. R., Gleason, B., Huang, B., ... & Wuertz, D. B. (2012). NOAA's merged land-ocean surface temperature analysis. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 93(11), 1677-1685.
- Weare, B. C., Navato, A. R., & Newell, R. E. (1976). Empirical orthogonal analysis of Pacific sea surface temperatures. *Journal of Physical Oceanography*, 6(5), 671-678.
- Wu, H. C., Moreau, M., Linsley, B. K., Schrag, D. P., & Corrège, T. (2014). Investigation of sea surface temperature changes from replicated coral Sr/Ca variations in the eastern equatorial Pacific (Clipperton Atoll) since 1874. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*.
- Yeh, S. W., Kug, J. S., Dewitte, B., Kwon, M. H., Kirtman, B. P., & Jin, F. F. (2009). El Niño in a changing climate. *Nature*, 461(7263), 511-514.
- Zhang, R. H., & Levitus, S. (1997). Structure and cycle of decadal variability of upper-ocean temperature in the North Pacific. *Journal of Climate*, 10(4), 710-727.

3.3 Conclusion

Nous avons présenté un nouvel enregistrement de Sr/Ca et de $\delta^{18}\text{O}$ corallien (*Porites*) provenant de l'archipel des Marquises localisé dans une zone de transition entre les aires d'influence de la dynamique Est et centre Pacifique. La méthode de déconvolution du $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ a indiqué une contribution équivalente des variations de SST et de $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ dans le signal $\delta^{18}\text{O}$ corallien mettant ainsi en évidence la complexité de ce signal. Un fort couplage SST- $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ (reflet du cycle hydrologique) a été observé. Néanmoins, le signal reconstruit $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ n'a pas montré de lien avec les SSS, indiquant des processus différents dirigeant le fractionnement des isotopes de l'oxygène de l'eau de mer et les salinités. Les variations de SST enregistrées par le corail reflètent uniquement l'ENSO canonique (et cette influence augmente avec le temps) ainsi que la PDO à l'échelle décennale. Au contraire, les SST enregistrées à Palmyra sont influencées aussi bien par l'ENSO Modoki que par l'ENSO canonique. Nous justifions cela par la corrélation qui existe entre l'indice ENSO Modoki et l'indice NINO3.4 (ENSO canonique). La distinction entre les deux types d'ENSO ne paraît donc pas évidente. Des enregistrements supplémentaires de SST sur de plus longues échelles de temps provenant du centre et de l'Est Pacifique pourront aider à éclaircir cette hypothèse quand à la validité de l'ENSO Modoki.

3.4 Complément à l'étude

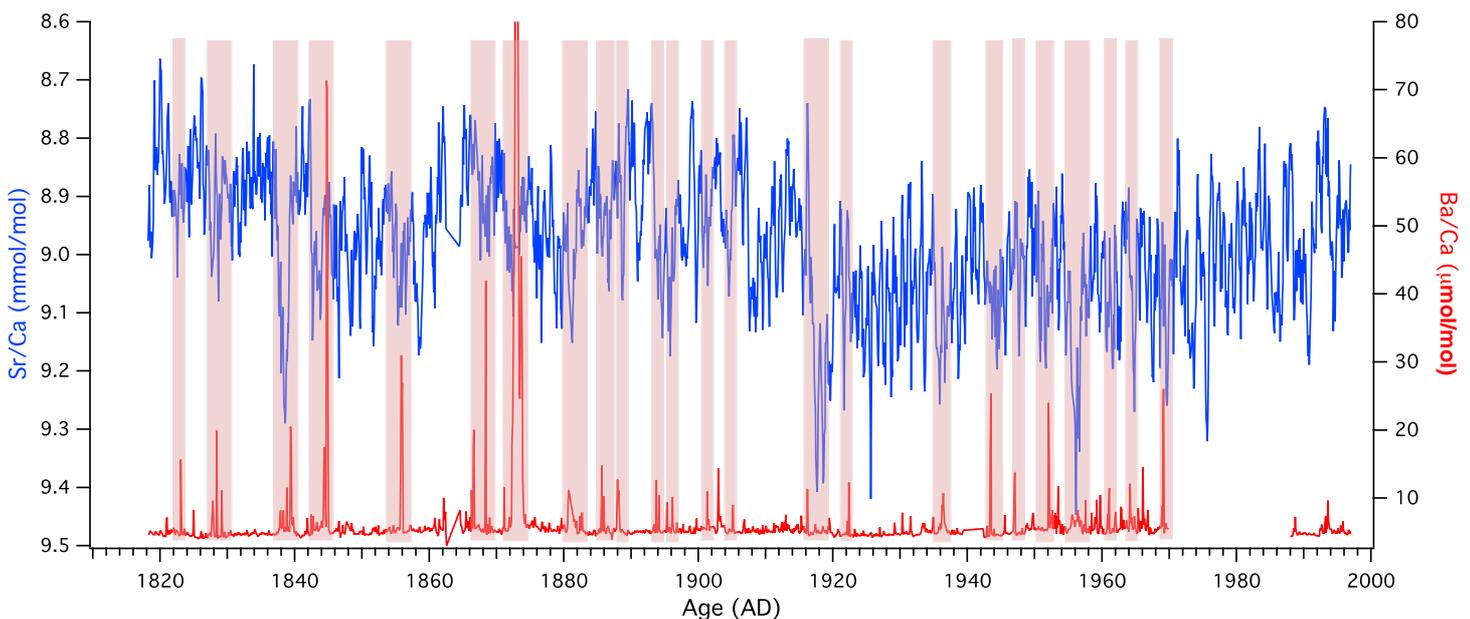


Figure 73 : Ba/Ca (rouge) et Sr/Ca (bleu) pour le composite des Marquises. Les bandes rose clair signalent les excursions importantes de Ba/Ca.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2 (2.3.5), le ratio Ba/Ca a été employé comme traceurs de l'activité des upwelling (Lea et al., 1989 ; Ourbak et al., 2006 ; Lazareth et al., 2013). La Figure 73 montre la série de Ba/Ca du composite moderne des Marquises. Les excursions de Ba/Ca les plus importantes ont été mises en évidence par les bandes rose clair. Nous pouvons constater que, qualitativement, des augmentations importantes de Ba/Ca correspondent aux baisses de SST comme par exemple autour de 1840, 1870, 1950-1970. Cependant, il n'y a pas de relation proportionnelle entre les concentrations en Ba et les phases froides. Par exemple, à l'événement froid de 1840 ne correspond pas la concentration en Ba la

plus importante. A contrario, l'excursion de Ba en 1874 de plus de 80 $\mu\text{mol/mol}$ ne correspond pas un événement froid majeur.

Cette mauvaise correspondance entre nos proxies de SST et d'activité des upwelling peut être due à trois causes (1) bien que ressenti à cette latitude, l'upwelling équatorial n'est probablement pas le processus principal à l'origine des variations en Ba/Ca étant donné sa distance aux Marquises (2) les carottes NH6 et NH3 ont été prélevées au fond de baies profondément ancrées dans l'île de Nuku Hiva ; il est alors possible que les effets de l'upwelling équatorial ne soit absolument pas ressentis (3) les coraux vivant sur lesquels ont été prélevées les carottes n'étant alors pas soumis à des conditions d'océan ouvert, des apports en Ba terrigènes (décharges fluviales) auraient alors pu être intégrés au squelettes coralliens. Ainsi notre enregistrement de Ba/Ca pourrait refléter les variations des concentrations en sels et indirectement, les variations des taux de précipitations. Cependant, le $\delta^{13}\text{C}$ interprété en terme de couvert nuageux (et donc de taux de précipitations), indique un couvert nuageux réduit lors des fortes excursions du rapport Ba/Ca corallien (Figure S3 et 73). En conséquent le rapport Ba/Ca pourrait refléter un mélange des reminiscences de l'activité de l'upwelling équatorial et des apports terrigènes entraînés par les précipitations.

4. Variabilité des températures de surface océanique au cours du dernier millénaire enregistrée par les coraux du Pacifique Est (Clipperton Atoll).

4.1 Introduction

Les deux précédents articles traitaient de reconstructions de SST au cours des 20^{ème} et 19^{ème} siècles couvrant alors principalement la période instrumentale.

Nous proposons à présent de reconstruire les SST au cours de périodes plus anciennes du dernier millénaire.

L'évolution du phénomène ENSO sous le réchauffement climatique est probablement l'un des sujets les plus débattus dans les sciences du climat notamment dans la communauté des modélisateurs. Afin de tester si le comportement actuel d'ENSO est atypique, l'utilisation de données sensibles à ENSO dans le passé est nécessaire.

Cependant, les archives climatiques sont souvent soit trop courtes mais avec une résolution fine (coraux, coquilles de mollusques, bivalves), soit longues mais avec une résolution trop basse (cernes d'arbres, sédiments marins, lacustres). Dans les deux cas cela ne permet pas d'apprécier pleinement la variabilité ENSO passé.

Parmi les traceurs coralliens sensibles à ENSO, le $\delta^{18}\text{O}$ a précédemment permis d'obtenir des aperçus de cette variabilité au cours de l'Holocène ainsi qu'au cours du dernier millénaire.

Cependant le $\delta^{18}\text{O}$ étant un signal intégrant principalement les variations de SST et de $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$, ce traceur peut alors être influencé par plusieurs facteurs dont certains de ces facteurs n'étant pas dirigés par la dynamique d'ENSO. Le ratio Sr/Ca est en revanche un proxy n'étant lié qu'aux variations de SST. Des études l'ont déjà utilisé pour reconstruire les SST au cours de la fin du dernier millénaire ainsi qu'au cours de l'Holocène dans le Pacifique Ouest.

Nous proposons ici d'étudier les premières reconstructions de SST du Pacifique tropical Est (Clipperton) couvrant une partie du 12^{ème} et du 16^{ème} siècles en comparaison avec les reconstructions des 19^{ème}-20^{ème} siècles. L'évolution de la fréquence et de l'intensité d'ENSO ainsi que des températures moyennes seront discutées et comparées avec des enregistrements de $\delta^{18}\text{O}$ du centre Pacifique.

Ces reconstructions de SST pourront aussi être utilisées afin de contraindre les simulations numériques qui reproduisent les changements de conditions moyennes du Pacifique et de l'activité d'ENSO au cours du temps.

4.2 Article « Eastern Pacific corals record SST variability over the last millenium » à soumettre à *Quaternary Science Reviews or Scientific reports*

Mélanie Moreau¹, Thierry Corrège¹, Florence Le Cornec², Emanuela Piga¹, R. Lawrence Edwards³, Hai Cheng³

1 Université de Bordeaux, UMR-CNRS 5805 EPOC, 33400 Talence, France

2 IRD-Sorbonne Universités (UPMC, Univ Paris 06)-CNRS8-MNHN, LOCEAN Laboratory, IRD France-Nord, 32, avenue Henri Varagnat, F-93143 Bondy, France

3 Minnesota Isotope Laboratory, Department of Geology and Geophysics, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota 55455, USA

Corresponding author: M. Moreau, Université de Bordeaux, UMR-CNRS 5805 EPOC, 33400 Talence, France. (m.moreau@epoc.u-bordeaux1.fr)

Abstract

We present the first eastern tropical Pacific coral Sr/Ca-derived SST reconstruction dated to the late Medieval Climate Anomaly (MCA) and the early Little Ice Age (LIA). Mean cool conditions are observed for both periods relative to the current period supporting previous findings ($-1.80\pm 3^{\circ}\text{C}$ and $-2.40\pm 3^{\circ}\text{C}$ respectively). Current ENSO activity seems not atypical; intensity and frequency of ENSO were stronger during the early LIA suggesting that the current ENSO behaviour may be caused by natural internal variability. Influence of solar and/or volcanism activity on our SST variations reconstruction in term of ENSO characteristics is not clear. Comparison of our ENSO-related SST reconstruction with a NINO3 multi-model simulation average allows to validate the ability of these PMIP3 models to reproduce the past ENSO-related SST variability.

1. Introduction

The evolution of El Niño-Southern Oscillation (ENSO) phenomenon under continued greenhouse forcing remains one of the most debated issues among climate modelers using general circulation model (GCM) (Collins et al., 2010; IPCC, 2013). In order to test model runs and to document whether the current ENSO behaviour is unnatural (i.e. forced by human impact on global climate) the use of data from ENSO-sensitive areas is necessary. However, instrumental records are not long enough to robustly reconstruct past natural ENSO variability.

Paleo-ENSO records are therefore critical in that respect. Different kinds of archives have been used to appreciate ENSO variability under different background climate conditions. However, these records are either short and highly (i.e. monthly) resolved (marine mollusc shells (Carré et al., 2012; 2013; 2014), giant clams (Elliot et al., 2009; Welsh et al., 2011) or corals (Cobb et al., 2003a; 2013; Hereid et al., 2013; McGregor et al., 2013)) or long but poorly (i.e yearly or worse) resolved (lake and marine sediments (Moy et al., 2002; Conroy et al., 2008; Leduc et al., 2009; Koutavas and Joanides, 2012), tree-rings (Li et al., 2011; 2013)). In both cases, this does not allow us to fully appreciate past ENSO variability. Historical documentary records are available since the 16th century but these datasets are also discrete records of ENSO events (Quinn et al., 1987; Ortlieb, 2000).

Most ENSO-sensitive massive coral datasets are derived from oxygen isotopes ($\delta^{18}\text{O}$) records covering parts of the last millennium (Cobb et al., 2003a; Linsley et al., 2008; Hereid et al., 2012) or parts of the Holocene (Cobb et al., 2013; McGregor et al., 2013). However, coral $\delta^{18}\text{O}$ is a signal integrating both sea surface temperature (SST) and oxygen isotopic composition of seawater ($\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$) variations (Weber and Woodhead, 1972; McCulloch et al., 1994; Gagan et al., 1998; Ren et al., 2003; Cahyarini et al., 2008), the latter being linearly linked to sea surface salinity (SSS) variations near the Equator (Fairbanks et al., 1997). Both SSS and $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ are influenced by the evaporation-precipitation (E-P) balance and by horizontal and vertical water advection (Hasson et al., 2013; Conroy et al., 2014). The coral $\delta^{18}\text{O}$ is therefore a complex composite signal that can integrate factors not related to ENSO dynamics. On the other hand, Sr/Ca ratio in coral aragonitic skeleton is a proxy essentially related to SST change (Smith et al., 1979; Beck et al., 1992, Moreau et al., 2014). However, Sr/Ca derived SST datasets are still scarce and restricted to the West Pacific Warm Pool (WPWP) (~10 ka BP, Beck et al., 1992; ~4 ka BP, Corrège et al., 2000 ; last millenium, Corrège et al., 2001, Linsley et al., 2000b; 2004; 2006; Delong et al., 2012; 2013).

Here, we present the first coral-derived SST snapshots from the eastern tropical Pacific (Clipperton atoll, 10°18'N-109°13'W) spanning part of the last millennium (20th-19th centuries, late Medieval Climate Anomaly (MCA) (12th century) and early LIA (16th century)). These new records are compared to previous coral $\delta^{18}\text{O}$ records, to northern hemisphere temperature and to tree-ring-based ENSO reconstructions, in terms of mean climatic state and ENSO variability. Finally, our coral Sr/Ca-based SST is put in perspective with an average of height NINO3 index (150°-90°W, 5°N-5°S) simulations from the Palaeoclimate Modelling Intercomparison Project 3 (PMIP3) in order to evaluate the ability of climate models to reproduce ENSO-related SST changes through time.

2. Environmental setting, material and methods

Clipperton Atoll is located in the eastern tropical Pacific and lies in an area seasonally affected by either the North Equatorial Current (NEC) or the North Equatorial Counter Current (NECC) (Fielder and Talley, 2006; Kessler, 2006). The Atoll is also seasonally under the influence of Intertropical Convergence Zone (ITCZ) yielding to a wet (dry) season in boreal summer (winter) (Philander, 1990; Philander et al., 1996; Kessler, 2006). Based on the $1^{\circ} \times 1^{\circ}$ gridded Optimum Interpolation Sea Surface Temperature product (OISST, version 2, Reynolds et al., 2002) centered on 10°N , 110°W , the seasonal SST range is 1.80°C with a mean of $\sim 28^{\circ}\text{C}$ for the 1981-2004 period (Fig. 1). The annual SST maxima (minima) occurs in May (January) and is 29.16°C (27.36°C). On the ENSO interannual timescale, Clipperton experiences warming (cooling) of about $0.5\text{-}1^{\circ}\text{C}$ during El Niño (La Niña) events (Reynolds et al., 2002; Wang and Fiedler, 2006).

In February 2005, a sampling expedition involving the Institut de Recherche pour le Développement, France (IRD) collected 13 *Porites* fossil cores on the atoll beach and 4 cores from a live *Porites* for calibration purposes in 10 m water depth. After U/Th dating and screening for diagenesis, 3 fossil cores (CF1b, CF5 and CF12) and one modern core (CL3) were selected. Micro-sampling was conducted along the maximum growth axis at 1.5 mm increments to obtain a near-monthly resolution. CF1b and CL3 core samples were analysed with a Varian Ultramass ICP MS at IRD center, Bondy (France) following the method developed by Le Cornec and Corrège (1997). CF5 and CF12 core samples were analysed with an Agilent ICP-OES at Bordeaux University (France) following the method developed by Schrag (1999). The analytical uncertainty for the ICP-MS and ICP-OES is ± 0.05 and ± 0.06 mmol/mol (1σ) respectively. The age models are based on high-precision, accurate U/Th dates ($\pm 5\text{-}10$ yrs, Cobb et al., 2003b) carried out on the three fossil cores following established methodology (Edwards et al., 1987; Shen et al., 2002) at the University of Minnesota. CF1b, CF12 and CF5 were dated to the 20th (1875-1957; analytical precision ± 6 yrs), 16th (1491-1539; analytical precision ± 9 yrs) and 12th (1109-1142; analytical precision ± 5 yrs) century respectively. The final chronologies was established by seasonal peak matching between Sr/Ca record and a seasonal representative instrumental SST curve (based on OISST product) using the AnalySeries software (Paillard et al., 1996). The CL3 age model was exclusively based on the seasonal peak matching between Sr/Ca record and contemporary instrumental SST (OISST). The SST-Sr/Ca calibration was performed using a Reduced Major Axis (RMA) regression applied to the CL3 time serie.

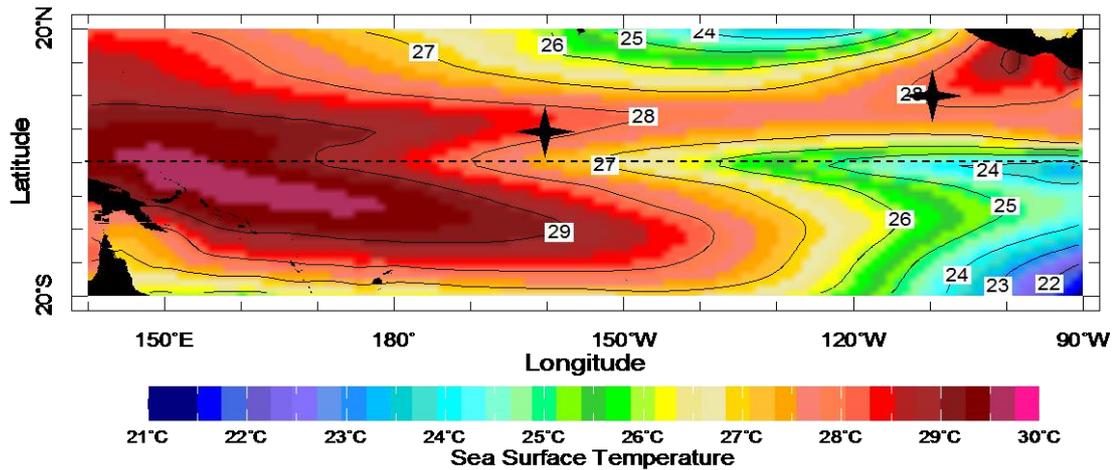


Fig. 1. Mean SST map for the 1982-2004 period (Reynolds et al., 2002). Black stars correspond to Clipperton atoll (10°18'N-109°13'W) and Palmyra Island (6°N-162°W).

3. Results and Discussion

3.1 Eastern Pacific mean conditions over the last millenium

A rapid recent warming (Current Warm Period ; CPW) is observed in our Sr/Ca-based SST anomaly for the 1982-2004 period ($+1.60 \pm 3.3^\circ\text{C}$, 1σ , the propagated error estimate takes into account (i) the analytical precision of Sr/Ca measurements, (ii) the slope of Sr/Ca-derived SST trend and, (iii) the slope of Sr/Ca-SST calibration) and in the Palmyra Sr/Ca-based SST anomaly ($+0.95 \pm 5.81^\circ\text{C}$; Nurhati et al., 2009 ; 2011) for the 1972-1998 period. The Palmyra $\delta^{18}\text{O}$ also exhibits a strong increasing trend (Fig. 2 and 3c) which is partly influenced by a recent freshening. This CWP is associated to an oceanographic change observed in both instrumental and paleoclimatic data and which occurred in the Pacific Ocean circa 1976 (Trenberth, 1990 ; Guilderson and Schrag, 1998 ; Urban et al., 2000 ; Cobb et al., 2003a ; Hartmann and Wendler, 2005 ; Nurhati et al., 2009 ; 2011).

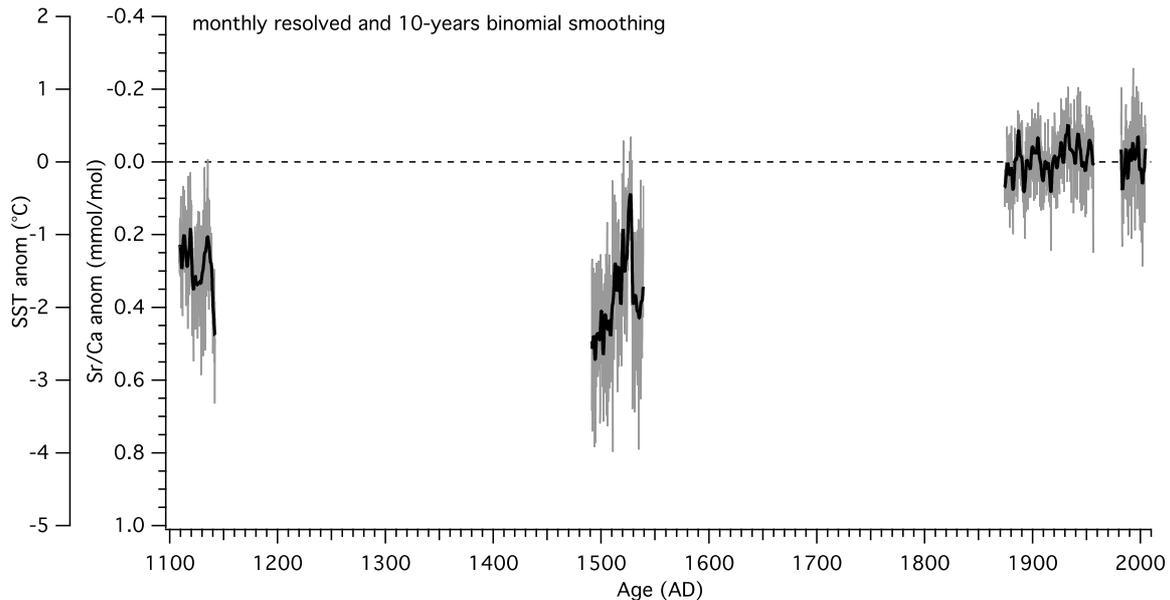


Fig. 2. Sr/Ca anomalies records of fossil coral cores CF5 (AD 1109-1142), CF12 (AD 1491-1539), CF1b (AD 1874-1957) and modern coral core CL3 (AD 1982-2004). Sr/Ca anomalies were calculated with respect to the interval from 1982 to 2004 corresponding to the modern coral Sr/Ca time serie. Corresponding SST anomalies are also plotted. Black curves correspond to the 10-years binomial smoothing from a Gaussian filter of each Sr/Ca anomalies time series.

Between AD 1109 and AD 1142, SST were on average $1.80 \pm 3^\circ\text{C}$ (1σ , the propagated error estimate take in count (i) the analytical precision of Sr/Ca measurements, (ii) and, the slope of Sr/Ca-SST calibration) cooler than during the 1982-2004 interval (Fig. 2). This early 12th century represents the end of the Medieval Climate Anomaly (MCA), a period characterised by warm conditions in Northern Hemisphere temperature reconstructions (Mann et al., 1999; 2009) (Fig. 3a). Similar to our record, reconstructed NINO3 region SST anomaly (2.5°S – 2.5°N , 92.5°W – 147.5°W) presents a cooling of $\sim 0.60 \pm 0.75^\circ\text{C}$ for the same period (Mann et al., 2009; not shown). A La Niña-like mean state inducing a larger Pacific zonal SST gradient could explain the observed cooling in eastern Pacific reconstructions as already suggested by Cobb et al. (2003a). According to Mohtadi et al. (2007), a northward shift in the position of the Southern Westerly Wind belt and the Antarctic Circumpolar Current, that occurred between AD 650 and AD 1200 could consequently be responsible for these La Niña-like conditions. The activity of the Peruvian upwelling would have been amplified, leading to high marine productivity and to the developpement of an intense oxygen minimum zone (OMZ) (Salvatteci et al., 2014). Comparison of Clipperton Sr/Ca variance record with Palmyra $\delta^{18}\text{O}$ variance record (AD 1149-1220) (Cobb et al., 2003a) shows similar amplitude suggesting that during this period a bassin-large scale SST change occurred (Fig. 3c).

Between AD 1491 and AD 1539, SST were in average $2.40^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ (1σ) cooler than during the 1982-2004 period (Fig. 2). This interval corresponds to the early Little Ice Age (LIA), a period of cooler conditions in the Northern Hemisphere (Fig. 3a). Reconstructed NINO3 region SST anomaly (2.5°S – 2.5°N , 92.5°W – 147.5°W) presents a cooling of $\sim 0.50 \pm 0.75^\circ\text{C}$ for the same period (Mann et al., 2009; not shown). Published coral Sr/Ca records from the southwest Pacific dated to the end of the LIA also support our reconstruction by indicating cool background conditions (-1.40°C , AD 1700-1760, Corrège et al., 2001; -1.50°C , 1764-1910, Linsley et al., 2000b). Our SST reconstruction seems to support a cooler

LIA in comparison to the MCA as opposed to the NINO3 reconstruction of Mann et al. (2009), although our associated errors are too large to reach definitive conclusions.

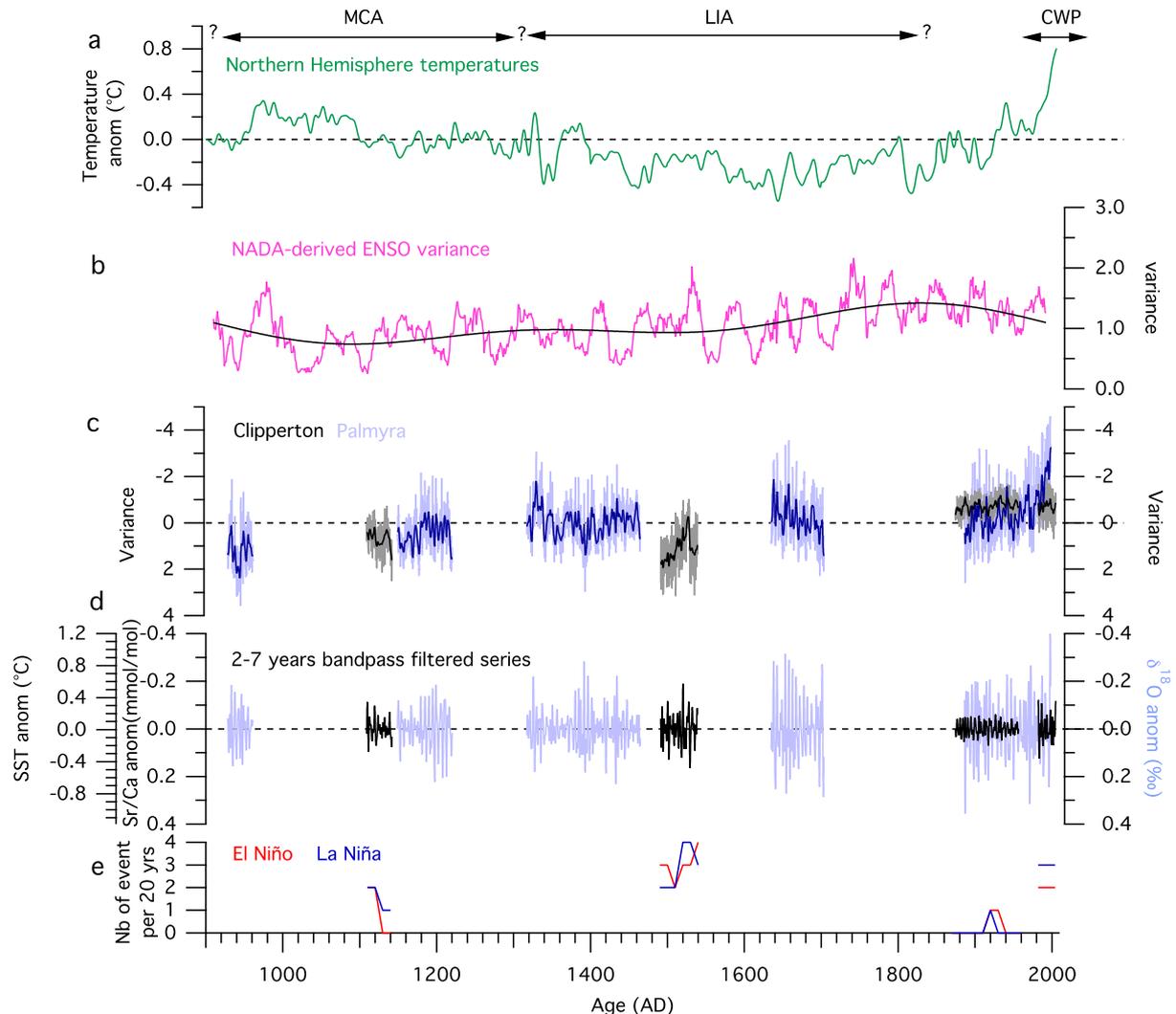


Fig. 3. **a.** Northern Hemisphere temperature reconstruction (Mann et al., 2009) **b.** North American Drought Atlas (NADA)-derived ENSO variance (Li et al., 2011). Black curve corresponds to the 400 years low-pass filtered NADA **c.** Clipperton Sr/Ca (grey) and Palmyra $\delta^{18}\text{O}$ (light blue) variance (the global mean and standard deviation of both proxies were used to calculate the variance). Black and dark blue curves correspond to a 10 years-binomial smoothing from a Gaussian filter of each Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ variance time series **d.** ENSO variability isolated using a 2-7 years bandpass filter on Sr/Ca (black) and $\delta^{18}\text{O}$ (light blue) anomalies time series **e.** Number of ENSO per 20 years counted on the annual-mean 2-7 yrs bandpassed Sr/Ca anomalies using the standard deviation of the modern coral Sr/Ca 2-7 yrs bandpassed record as a threshold (± 0.05 mmol/mol).

3.2 Intensity and frequency of ENSO over the last millenium

Our 2-7 years bandpass filtered Sr/Ca time series show that the frequency and the intensity of ENSO events was not constant during the course of the millenium as previously demonstrated by Cobb et al. (2003a). Indeed, while ENSO activity in the eastern tropical Pacific at the end of the MCA was similar to the modern activity ($\sim \pm 0.20^\circ\text{C}$ in terms of

intensity and 2 events/20 years in terms of frequency; Fig. 3d-e), it was stronger during the LIA ($\sim\pm 0.30^\circ\text{C}$ and up to 4 events/20 years ; Fig. 3d-e). According to Li et al. (2011), cooler (warmer) background conditions in the Pacific lead to reduced (enhanced) ENSO activity. Our results contradict this theory. Indeed, the coolest period of our records (LIA) corresponds to an intensified ENSO activity. This suggests that background conditions are not the sole player in determining ENSO strength. However, the 1874-1960 (CF1b) filtered record presents a slightly weaker frequency and intensity relative to the modern filtered record (Fig. 3d), in agreement with Li et al. (2001). The 1886-1998 Palmyra coral $\delta^{18}\text{O}$ also shows a slight increase in variance towards the end of the 20th century, and variance is overall larger than in our Clipperton records, suggesting an important influence of hydrological processes into the coral $\delta^{18}\text{O}$ during the 20th century. For instance, a late 20th century freshening was observed in instrumental (Cravatte et al., 2009) and coral datasets (Nurhati et al., 2009; 2011). Overall, current ENSO activity (frequency and intensity) seems not unprecedented over the last millenium as opposed to the claims from Li et al. (2011 ; 2013). Therefore, continued greenhouse forcing alone fails to explain the full current behaviour of ENSO, supporting the hypothesis of a large natural internal variability of ENSO independant of anthropogenic forcing (Cobb et al., 2013).

Influence of solar and/or volcanic activity (Crowley et al., 2000) on SST and ENSO activity is not clear. Indeed, comparison of our filtered records with both external forcings reveals little correspondence in term of changes in the intensity and frequency of ENSO, in agreement with Cobb et al. (2003a). For example, high ENSO frequency occured undifferently during a phase of low solar and volcanism activity (the early LIA) and during a relatively higher solar and volcanism activity period (CWP)

3.3 Comparison with climate models

In order to compare our SST reconstructions with SST simulations, we decided to use an average of height NINO3 index simulations from the Palaeoclimate Modelling Intercomparison Project 3 (Braconnot et al., 2011 ; 2012). We chose the NINO3 box simulation due to its high correlation with modern Clipperton corals records (Wu et al., 2014). We observe an important discrepancy between the NINO3 average simulations and our SST reconstruction in terms of absolute SST. For instance, the la Niña-like state observed in our SST record and several reconstructions during the MCA (Cobb et al., 2003a ; Mann et al., 2009 ; Li et al., 2011) is not reproduced in the average model simulations. Previous studies have already highlighted this discrepancy (Mann et al., 2005 ; 2009), which could be due to two potential limitations in climate model simulations according to Fernandez-Donado et al. (2013) (1) the Pacific mean state multi-decadal changes during the last millenium could be largely influenced by internal variability (2) the transients simulations fail to correctly reproduce the response to external forcing such as the « ocean thermostat » mechanism (Zebiak and Cane, 1987 ; Clement et al., 1996).

However, a good fit is observed between the 2-7 year bandpass filtered multi-model anomalies and Clipperton Sr/Ca-based SST anomalies (Figure 4). Indeed, during the MCA the amplitude is reduced in comparison to the LIA period for both our data and climate model simulations. Our results therefore allow to validate PMIP3 simulations in their ability to correctly reproduce the ENSO-related SST variability during the late MCA and the early LIA.

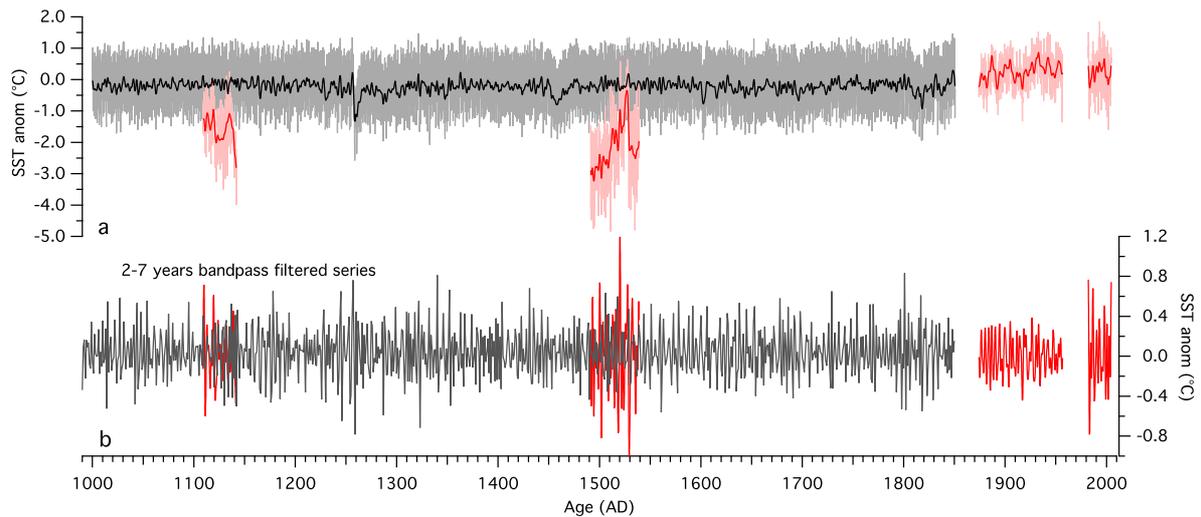


Fig. 4. a. Multi-model anomalies average (grey ; IPSL-CM5A-LR ; bcc-csm1-1 ; FGOAL-s2 ; MIROC-ESM ; MPI-ESM-P ; CCSM4 ; CSIRO-Mk3L-1-2 ; GISS-E2-R) and Clipperton Sr/Ca-based SST anomalies records (light red). Black and dark red lines are 10 years-binomial smoothing from a Gaussian filter for each time series **b.** 2-7 years bandpass filtered multi-model anomalies average (black) and Clipperton Sr/Ca-based SST anomalies records (red).

4. Conclusion

Our first eastern tropical Pacific coral-derived SST reconstructions support previous demonstrations of cooler conditions during the late MCA (La Niña-like conditions) and the early LIA compared to current warm conditions. Current ENSO activity seems not atypical; intensity and frequency of ENSO was for example stronger during the early LIA. Influence of solar and/or volcanic activity on ENSO signature in the eastern Pacific is difficult to decipher. Although PMIP3 climate model simulations fail to reproduce the multi-decadal variability of the Pacific ocean, our ENSO-related SST variability reconstructions allow for the first time to validate the ability of these models to reproduce ENSO-related SST variability. Our results clearly show the value of Sr/Ca derived SST records to constrain climate models and support the need for additional such records.

References

- Beck, J. W., Edwards, R. L., Ito, E., Taylor, F. W., Recy, J., Rougerie, F., Joannot, P., & Henin, C. (1992). Sea-surface temperature from coral skeletal strontium/calcium ratios. *Science*, 257(5070), 644-647.
- Braconnot, P., Harrison, S. P., Otto-Bliesner, B., Abe-Ouchi, A., Jungclaus, J., & Peterschmitt, J. Y. (2011). The paleoclimate modeling intercomparison project contribution to CMIP5. *CliVAR Exchanges*, 56, 15-19.
- Braconnot, P., Harrison, S. P., Kageyama, M., Bartlein, P. J., Masson-Delmotte, V., Abe-Ouchi, A., Otto-Bliesner, B., & Zhao, Y. (2012). Evaluation of climate models using palaeoclimatic data. *Nature Climate Change*, 2(6), 417-424.
- Cahyarini, S. Y., Pfeiffer, M., Timm, O., Dullo, W. C., & Schönberg, D. G. (2008). Reconstructing seawater $\delta^{18}\text{O}$ from paired coral $\delta^{18}\text{O}$ and Sr/Ca ratios: Methods, error analysis and problems, with examples from Tahiti (French Polynesia) and Timor (Indonesia). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(12), 2841-2853.
- Carré, M., Azzoug, M., Bentaleb, I., Chase, B. M., Fontugne, M., Jackson, D., Ledru, M.P., Maldonado, A., Sachs, J.P., & Schauer, A. J. (2012). Mid-Holocene mean climate in the south eastern Pacific and its influence on South America. *Quaternary International*, 253, 55-66.
- Carré, M., Sachs, J. P., Schauer, A. J., Rodríguez, W. E., & Ramos, F. C. (2013). Reconstructing El Niño-Southern Oscillation activity and ocean temperature seasonality from short-lived marine mollusk shells from Peru. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 371(Complete), 45-53.
- Carré, M., Sachs, J. P., Purca, S., Schauer, A. J., Braconnot, P., Falcón, R. A., Julien, M., & Lavallée, D. (2014). Holocene history of ENSO variance and asymmetry in the eastern tropical Pacific. *Science*, 345(6200), 1045-1048.
- Clement, A. C., Seager, R., Cane, M. A., & Zebiak, S. E. (1996). An ocean dynamical thermostat. *Journal of Climate*, 9(9), 2190-2196.
- Cobb, K. M., Charles, C. D., Cheng, H., & Edwards, R. L. (2003a). El Niño/Southern Oscillation and tropical Pacific climate during the last millennium. *Nature*, 424(6946), 271-276.
- Cobb, K. M., Charles, C. D., Cheng, H., Kastner, M., & Edwards, R. L. (2003b). U/Th-dating living and young fossil corals from the central tropical Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, 210(1), 91-103.
- Cobb, K. M., Westphal, N., Sayani, H. R., Watson, J. T., Di Lorenzo, E., Cheng, H., ... & Charles, C. D. (2013). Highly variable El Niño-Southern Oscillation throughout the Holocene. *Science*, 339(6115), 67-70.
- Conroy, J. L., Overpeck, J. T., Cole, J. E., Shanahan, T. M., & Steinitz-Kannan, M. (2008). Holocene changes in eastern tropical Pacific climate inferred from a Galápagos lake sediment record. *Quaternary Science Reviews*, 27(11), 1166-1180.
- Corrège, T., Delcroix, T., Récy, J., Beck, W., Cabioch, G., & Le Cornec, F. (2000). Evidence for stronger El Niño- Southern Oscillation (ENSO) events in a mid- Holocene massive coral. *Paleoceanography*, 15(4), 465-470.
- Corrège, T., Quinn, T., Delcroix, T., Le Cornec, F., Récy, J., & Cabioch, G. (2001). Little Ice Age sea surface temperature variability in the southwest tropical Pacific. *Geophysical Research Letters*, 28(18), 3477-3480.
- Cravatte, S., Delcroix, T., Zhang, D., McPhaden, M., & Leloup, J. (2009). Observed freshening and warming of the western Pacific warm pool. *Climate Dynamics*, 33(4), 565-589.

- Crowley, T. J., & Kim, K. Y. (1999). Modeling the temperature response to forced climate change over the last six centuries. *Geophysical Research Letters*, 26(13), 1901-1904.
- DeLong, K. L., Quinn, T. M., Taylor, F. W., Lin, K., & Shen, C. C. (2012). Sea surface temperature variability in the southwest tropical Pacific since AD 1649. *Nature Climate Change*, 2(11), 799-804.
- DeLong, K. L., Quinn, T. M., Taylor, F. W., Shen, C. C., & Lin, K. (2013). Improving coral-base paleoclimate reconstructions by replicating 350 years of coral Sr/Ca variations. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 373, 6-24.
- Elliot, M., Welsh, K., Chilcott, C., McCulloch, M., Chappell, J., & Ayling, B. (2009). Profiles of trace elements and stable isotopes derived from giant long-lived (*Tridacna gigas*) bivalves: Potential applications in paleoclimate studies. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 280(1), 132-142.
- Fairbanks, R. G., Evans, M. N., Rubenstone, J. L., Mortlock, R. A., Broad, K., Moore, M. D., & Charles, C. D. (1997). Evaluating climate indices and their geochemical proxies measured in corals. *Coral Reefs*, 16(1), S93-S100.
- Fernández-Donado, L., González-Rouco, J. F., Raible, C. C., Ammann, C. M., Barriopedro, D., García-Bustamante, E., Junclaus, J.H., Lorenz, S.J., Luterbacher, J., Phipps, S.J., Servonnat, J., Swingedouw, D., Tett, S.F.B., Wagner, S., Yiou, P., & Zorita, E. (2013). Large-scale temperature response to external forcing in simulations and reconstructions of the last millennium. *Climate of the Past*, 9(1), 393-421.
- Fiedler, P. C., & Talley, L. D. (2006). Hydrography of the eastern tropical Pacific: a review. *Progress in Oceanography*, 69(2), 143-180.
- Gagan, M. K., Ayliffe, L. K., Hopley, D., Cali, J. A., Mortimer, G. E., Chappell, J., McCulloch, M.T, & Head, M. J. (1998). Temperature and surface-ocean water balance of the mid-Holocene tropical western Pacific. *Science*, 279(5353), 1014-1018.
- Guilderson, T. P., & Schrag, D. P. (1998). Abrupt shift in subsurface temperatures in the tropical Pacific associated with changes in El Niño. *Science*, 281(5374), 240-243.
- Hartmann, B., & Wendler, G. (2005). The significance of the 1976 Pacific climate shift in the climatology of Alaska. *Journal of Climate*, 18(22), 4824-4839.
- Hereid, K. A., Quinn, T. M., Taylor, F. W., Shen, C. C., Edwards, R. L., & Cheng, H. (2013). Coral record of reduced El Niño activity in the early 15th to middle 17th centuries. *Geology*, 41(1), 51-54.
- Kessler, W. S. (2006). The circulation of the eastern tropical Pacific: A review. *Progress in Oceanography*, 69(2), 181-217.
- Koutavas, A., & Joanides, S. (2012). El Niño–Southern Oscillation extrema in the Holocene and Last Glacial Maximum. *Paleoceanography*, 27(4).
- Leduc, G., Vidal, L., Tachikawa, K., & Bard, E. (2009). ITCZ rather than ENSO signature for abrupt climate changes across the tropical Pacific?. *Quaternary Research*, 72(1), 123-131.
- Li, J., Xie, S. P., Cook, E. R., Huang, G., D'Arrigo, R., Liu, F., Ma, J., & Zheng, X. T. (2011). Interdecadal modulation of El Niño amplitude during the past millennium. *Nature climate change*, 1(2), 114-118.
- Li, J., Xie, S. P., Cook, E. R., Morales, M. S., Christie, D. A., Johnson, N. C., Chen, F., d'Arrigo, R., Fowler, A.M., Gou, X., & Fang, K. (2013). El Niño modulations over the past seven centuries. *Nature Climate Change*, 3(9), 822-826.
- Linsley, B. K., Wellington, G. M., & Schrag, D. P. (2000b). Decadal sea surface temperature variability in the subtropical South Pacific from 1726 to 1997 AD. *Science*, 290(5494), 1145-1148.
- Linsley, B. K., Wellington, G. M., Schrag, D. P., Ren, L., Salinger, M. J., & Tudhope, A. W. (2004). Geochemical evidence from corals for changes in the amplitude and spatial

- pattern of South Pacific interdecadal climate variability over the last 300 years. *Climate Dynamics*, 22(1), 1-11.
- Linsley, B. K., Kaplan, A., Gouriou, Y., Salinger, J., Demenocal, P. B., Wellington, G. M., & Howe, S. S. (2006). Tracking the extent of the South Pacific Convergence Zone since the early 1600s. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7(5).
- Mann, M. E., Zhang, Z., Rutherford, S., Bradley, R. S., Hughes, M. K., Shindell, D., ... & Ni, F. (2009). Global signatures and dynamical origins of the Little Ice Age and Medieval Climate Anomaly. *Science*, 326(5957), 1256-1260.
- McCulloch, M. T., Gagan, M. K., Mortimer, G. E., Chivas, A. R., & Isdale, P. J. (1994). A high-resolution Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ coral record from the Great Barrier Reef, Australia, and the 1982–1983 El Niño. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(12), 2747-2754.
- McGregor, H. V., Fischer, M. J., Gagan, M. K., Fink, D., Phipps, S. J., Wong, H., & Woodroffe, C. D. (2013). A weak El Niño/Southern Oscillation with delayed seasonal growth around 4,300 years ago. *Nature Geoscience*, 6(11), 949-953.
- Moy, C. M., Seltzer, G. O., Rodbell, D. T., & Anderson, D. M. (2002). Variability of El Niño/Southern Oscillation activity at millennial timescales during the Holocene epoch. *Nature*, 420(6912), 162-165.
- Nurhati, I. S., Cobb, K. M., Charles, C. D., & Dunbar, R. B. (2009). Late 20th century warming and freshening in the central tropical Pacific. *Geophysical Research Letters*, 36(21).
- Nurhati, I. S., Cobb, K. M., & Di Lorenzo, E. (2011). Decadal-scale SST and salinity variations in the central tropical Pacific: Signatures of natural and anthropogenic climate change. *Journal of Climate*, 24(13), 3294-3308.
- Ortlieb, L. (2000). The documented historical record of El Niño events in Peru: an update of the Quinn record (sixteenth through nineteenth centuries). *El Niño and the Southern Oscillation: Multiscale variability and global and regional impacts*, 207-295.
- Quinn, W. H., Neal, V. T., & Antunez De Mayolo, S. E. (1987). El Niño occurrences over the past four and a half centuries. *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978-2012)*, 92(C13), 14449-14461.
- Philander, G. (1990). *El Niño, La Niña, and the southern oscillation*. Academic Press, San Diego, CA., 1990.
- Philander, S. G. H., Gu, D., Lambert, G., Li, T., Halpern, D., Lau, N. C., & Pacanowski, R. C. (1996). Why the ITCZ is mostly north of the equator. *Journal of Climate*, 9(12), 2958-2972.
- Ren, L., Linsley, B. K., Wellington, G. M., Schrag, D. P., & Hoegh-guldberg, O. (2003). Deconvolving the $\delta^{18}\text{O}$ seawater component from subseasonal coral $\delta^{18}\text{O}$ and Sr/Ca at Rarotonga in the southwestern subtropical Pacific for the period 1726 to 1997. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(9), 1609-1621.
- Reynolds, R. W., Rayner, N. A., Smith, T. M., Stokes, D. C., & Wang, W. (2002). An improved in situ and satellite SST analysis for climate. *Journal of climate*, 15(13), 1609-1625.
- Salvatteci, R., Gutiérrez, D., Field, D., Sifeddine, A., Ortlieb, L., Bouloubassi, I., Boussafir, M., Boucher, H., & Cetin, F. (2014). The response of the Peruvian Upwelling Ecosystem to centennial-scale global change during the last two millennia. *Climate of the Past*, 10(2), 715-731.
- Schrag, D. P. (1999). Rapid analysis of high- precision Sr/Ca ratios in corals and other marine carbonates. *Paleoceanography*, 14(2), 97-102.
- Smith, S. V., Buddemeier, R. W., Redalje, R. C., & Houck, J. E. (1979). Strontium-calcium thermometry in coral skeletons. *Science*, 204(4391), 404-407.

- Trenberth, K. E. (1990). Recent observed interdecadal climate changes in the Northern Hemisphere. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 71(7), 988-993.
- Urban, F. E., Cole, J. E., & Overpeck, J. T. (2000). Influence of mean climate change on climate variability from a 155-year tropical Pacific coral record. *Nature*, 407(6807), 989-993.
- Wang, C., & Fiedler, P. C. (2006). ENSO variability and the eastern tropical Pacific: a review. *Progress in Oceanography*, 69(2), 239-266.
- Weber, J. N., & Woodhead, P. M. (1972). Temperature dependence of oxygen- 18 concentration in reef coral carbonates. *Journal of Geophysical Research*, 77(3), 463-473.
- Welsh, K., Elliot, M., Tudhope, A., Ayling, B., & Chappell, J. (2011). Giant bivalves (*Tridacna gigas*) as recorders of ENSO variability. *Earth and Planetary Science Letters*, 307(3), 266-270.
- Zebiak, S. E., & Cane, M. A. (1987). A Model El Niño-Southern Oscillation. *Monthly Weather Review*, 115(10), 2262-2278.

4.3 Conclusion

Nous avons présenté des reconstructions de SST inédites dans la zone du Pacifique Est, datant du 12^{ème} et du 16^{ème} siècles. Ces reconstructions confirment les précédentes démonstrations de conditions plus froides pendant la fin de la MCA et le début du LIA en comparaison avec l'actuel. L'activité d'ENSO actuelle ne semble pas être atypique. En effet, l'intensité et la fréquence étaient plus fortes pendant le début du LIA. Bien que les simulations des modèles climatiques (PMIP3) ne parviennent pas à reproduire la variabilité multi-décennale de l'océan Pacifique, nos reconstructions de SST liées à la variabilité d'ENSO permettent pour la première fois de valider la capacité de ces modèles à reproduire la variabilité des SST. Nos résultats montrent clairement l'importance des reconstitutions de SST basées sur le Sr/Ca pour contraindre les modèles climatiques et soutenir la nécessité d'obtenir de nouvelles et plus longues reconstructions.

4.4 Complément à l'étude

Dans le chapitre 2 (partir 2.1.2), nous avons vu que la carotte CF7 (Figure 74) et la dernière plaque de la carotte CF12 (CF12/5) présentaient des valeurs en rapports élémentaires et plus particulièrement du rapport Sr/Ca, inexploitables. Une explication à ces valeurs aberrantes peut être avancée.

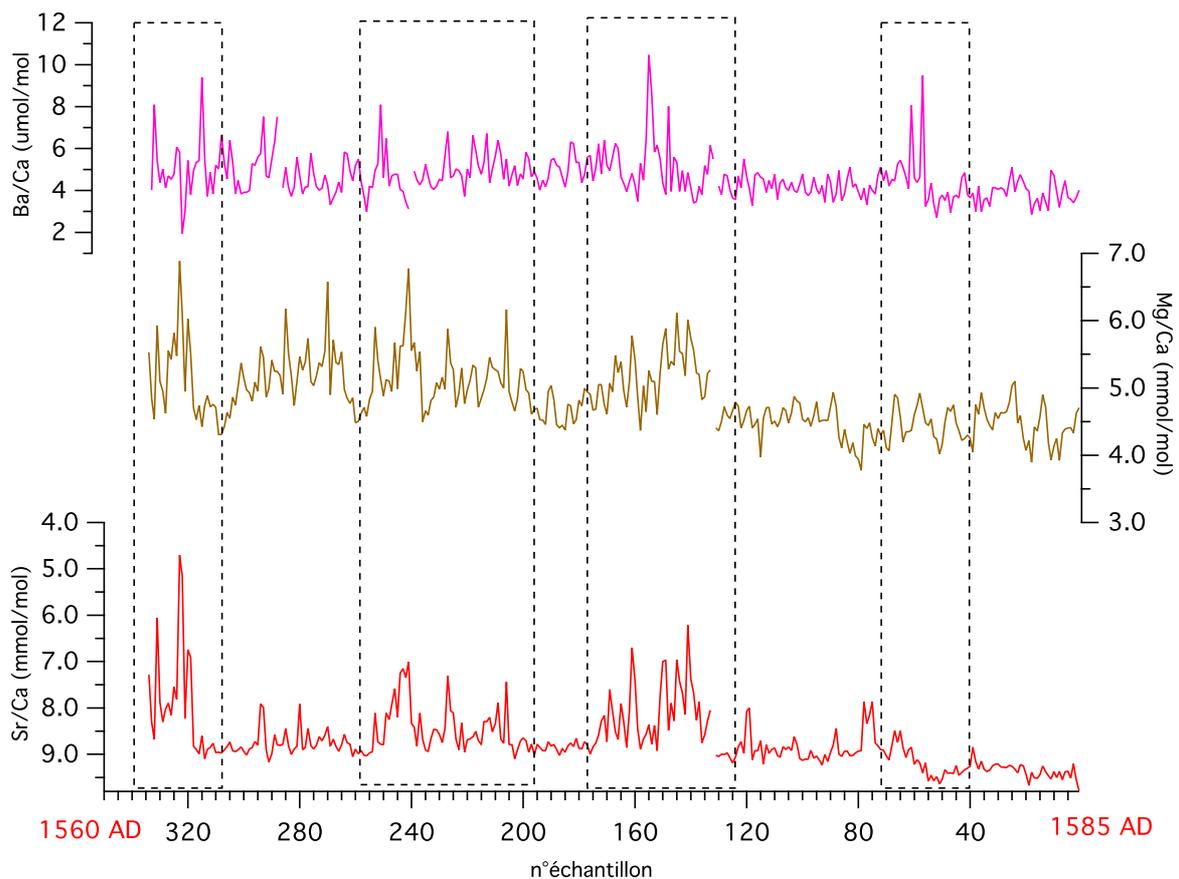


Figure 74 : Sr/Ca (rouge), Mg/Ca (marron) et Ba/Ca (rose) de la carotte CF7. Sa couverture estimée est 1560-1585. Les cadres montrent les zones de valeurs aberrantes, en particulier pour le Sr/Ca.

En effet, nous avons vu qu'une fois morts et arrachés de la pente externe de l'atoll, les *Porites* se retrouvent exposés au milieu subaérien et donc aux intempéries. Des phénomènes de dissolution/recristallisation de l'aragonite primaire (biogénique) en calcite non-magnésienne (secondaire) peuvent se produire du fait de la percolation de l'eau de pluies à travers le réseau poreux du squelette (Bathurst 1975 ; McGregor et Gagan, 2003 ; McGregor et Abram, 2008) et sont d'autant plus probable que le corail fossile est ancien. Il s'agit de la diagénèse météoritique. Dans ce cas là, des études ont montré que les valeurs de certains indicateurs tel que le Sr/Ca étaient anormalement basses (McGregor et Gagan, 2002 ; McGregor et Abram, 2008 ; Sayani et al., 2011).

La série de Sr/Ca mesurée pour la carotte CF7 présente trois zones (potentiellement quatre) de valeurs très basses (~6-7 mmol/mol). Cette carotte de corail fossile ayant été datée de la fin du 16^{ème} siècle, il est tout à fait possible que cette colonie de *Porites* ait été affectée par un phénomène de diagénèse météoritique.

En revanche, concernant la plaque la plus ancienne de la carotte fossile CF12 (CF12/5) (chapitre 2 2.1.2), les valeurs de Sr/Ca sont anormalement élevées, suggérant une diagénèse de type marine (aragonite secondaire) (Quinn et Taylor, 2006). En effet, le corail en poussant abandonne progressivement les parties précédemment construites de son squelette et ces parties peuvent alors être très rapidement soumises au phénomène de diagénèse marine (Allison et al., 2007 ; Sayani et al., 2011 ; Lelabousse, 2012).

Chapitre IV Conclusions et Perspectives

Conclusion

Les différents modes climatiques du bassin Pacifique tels que la PDO à l'échelle décennale ou ENSO à l'échelle interannuelle et leurs interactions ont des répercussions régionales et planétaires. En effet, les événements ENSO peuvent modifier le schéma saisonnier classique des températures et des précipitations dans les zones tropicales ainsi que dans des régions distantes du Pacifique par l'intermédiaire de téléconnexions pouvant entraîner des impacts socio-économiques conséquent. L'océan Pacifique joue alors un rôle prépondérant dans l'évolution du climat mondial. Il est donc primordial d'améliorer la compréhension de sa dynamique ainsi que la prédiction de son évolution future sous le changement climatique global.

Les enregistrements paléoclimatiques sont essentiels pour mettre en perspective la dynamique actuelle du climat par rapport à sa dynamique passé. Parmi les enregistrements paléoclimatiques, les coraux constituent une archive de choix pour l'étude des variabilités rapides (résolution mensuelle) de la composante océanique du climat.

Les enregistrements coralliens provenant du Pacifique tropical Est et centre sont limités. Il s'agit cependant de deux zones essentielles à notre compréhension de la dynamique d'ENSO. D'autre part, les données déjà existantes sont majoritairement des enregistrements de $\delta^{18}\text{O}$ interprétés en terme de variabilité des SST. Or, ce proxy est influencé non seulement par les variations de SST mais aussi par les variations de la composition isotopique en oxygène de l'eau de mer. En plus d'être limité dans leur distribution géographique, les enregistrements coralliens sont limités dans leur couverture temporelle. En effet, ils ne couvrent généralement que des périodes comprises dans les quatre derniers siècles (17^{ème}-20^{ème} siècles).

Dans cette thèse, une cinquantaine de datations U/Th ont été réalisées sur treize carottes fossiles provenant de l'atoll de Clipperton (Est Pacifique). La majorité de ces carottes (neuf) couvraient le 20^{ème} siècle mais n'ont pas été utilisées. Quatre autres carottes, CF5, CF12, CF7 et CF1b couvrant respectivement le début du 12^{ème} siècle (1109-1142 ; fin de la Medieval Climate Anomaly (MCA)), le début du 16^{ème} siècle (1491-1539 ; début du Little Ice Age (LIA)), la fin du 16^{ème} siècle (1571-1585) et une partie du 19^{ème}-20^{ème} siècle (1874-1957) ont constitué notre matériel fossiles d'étude à Clipperton. Enfin, une carotte de corail vivant (CL3) a aussi été utilisée pour établir la calibration du Sr/Ca par rapport aux SST.

Outre Clipperton, cette thèse a permis de travailler sur une île de l'archipel des Marquises (centre Pacifique), à partir de l'association de deux carottes de coraux vivants couvrant une période temporelle de 179 ans (1818-1997). Ces sept carottes étudiées représentent alors près de sept mille échantillons.

Sur l'ensemble des échantillons, des analyses géochimiques (éléments traces et isotopes stables) ont été réalisées afin d'obtenir des traceurs climatiques tels que le Sr/Ca, paléothermomètre corallien. Pour cette thèse, la méthode permettant de telles mesures sur ICP-OES a dû être mise en place au laboratoire EPOC dans un premier temps. En parallèle, nous avons pu démontrer que le rapport Sr/Ca mesuré dans les squelettes aragonitiques coralliens n'était pas influencé par les variations de SSS aux échelles mensuelle et interannuelle grâce à une compilation d'enregistrements couvrant une large gamme spatiale de SSS. Il était d'autant plus nécessaire de s'assurer de la non-influence des SSS sur ce traceur qu'il est utilisé dans l'extraction du signal $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer, ce signal pouvant être éventuellement relié aux variations de SSS. Nous avons donc pu confirmer la robustesse de ce paléothermomètre corallien.

Dans un second temps, une étude de réplication du signal Sr/Ca corallien de Clipperton a été réalisée en collaboration avec H.Wu, B.J.Linsley and D.P.Shrag. (LDEO, Columbia

University) Cela a permis d'améliorer le rapport signal/bruit de ce signal de sorte à optimiser sa représentativité en terme de variabilité des SST dans l'Est Pacifique.

Par la suite, une comparaison entre les reconstructions de SST provenant de l'Est (Clipperton) et du Centre (les Marquises) Pacifique, nous a permis de discuter de l'influence des deux types d'ENSO (canonique et Modoki), des deux modes de variabilité décennale Pacifique (PDO et NPGO) et de l'interaction entre ces deux types de variabilité. Nous avons vu que l'Est Pacifique était principalement sous l'influence de l'ENSO canonique à l'échelle interannuelle. Bien que situées centre-Est, la variabilité interannuelle enregistrée par les SST aux Marquises semble être dirigée également par l'ENSO canonique. Une légère influence de l'ENSO Modoki est aussi étonnement perçue à Clipperton mais pas aux Marquises. Il semblerait que l'explication à cette sensibilité aux deux types d'ENSO de l'Est Pacifique figure dans la corrélation qui existe entre les deux indices représentant chaque ENSO (NINO3 et EMI). Il pourrait alors s'agir d'un biais statistique dans la définition de l'ENSO Modoki. En effet, chaque événement ENSO est unique en termes d'intensité, de durée ou de développement, illustrant le caractère non-stationnaire d'ENSO. Il devient donc difficile de distinguer différents types d'ENSO à partir d'outils statistiques nécessitant l'établissement de bornes spatiales et temporelles. Nos résultats de thèse basés sur les signaux de SST à Clipperton (Est), les Marquises (centre-Est) en comparaison avec ceux obtenus à Palmyra (centre) supportent une prédominance des événements ENSO de type canonique, en particulier avant 1950.

A l'échelle décennale, nous avons montré que la PDO était responsable de la variabilité des SST dans les deux zones (Clipperton et Marquises) appuyant l'hypothèse d'interactions entre l'ENSO canonique et la PDO.

La reconstruction du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer grâce à une méthode de déconvolution dans ces deux zones ne nous a pas permis de retracer les variations de SSS du fait de processus différents influençant les SSS et le fractionnement des isotopes de l'oxygène (balance évaporation/précipitation, advection verticale/horizontale, transport atmosphérique...). La comparaison avec un enregistrement de $\delta^{18}\text{O}$ d'un corail provenant du Panama (île de Secas), ayant été relié aux mouvements de l'ITCZ, et du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer de Clipperton a montré une corrélation trop faible pour permettre de retracer les déplacements de l'ITCZ depuis la fin du 19^{ème} siècle. En revanche, nous avons mis en évidence une forte corrélation du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer avec les SST enregistrées aux Marquises indiquant alors un processus commun responsable de la variabilité des ces deux paramètres océaniques tel que la balance évaporation-précipitation.

Enfin, nous avons montré à travers cette thèse une importante variabilité multi-décennale du Pacifique Est au cours du dernier millénaire. En effet, à la fin de la MCA et au début du LIA des conditions moyennes froides, en comparaison à la période chaude actuelle, ont pu être observées. Ces résultats corroborent un état moyen du Pacifique de type La Niña durant la MCA. D'autre part, l'activité d'ENSO observée actuellement ne semble pas atypique. En effet, son intensité et sa fréquence étaient plus fortes au début du LIA, illustrant le fait que la variation actuelle de l'activité d'ENSO ne soit pas majoritairement le fait du forçage anthropique. L'influence de forçages externes (activité solaire et volcanisme) sur l'activité d'ENSO ne semble pas évidente. Toutefois, nos enregistrements étant limités au cours du millénaire, il paraît difficile de démontrer un quelconque rôle de ces forçages sur la variabilité multi-décennale du Pacifique. La comparaison de nos reconstructions de SST (MCA, LIA, 19^{ème}-20^{ème} siècles) avec une moyenne de simulations (PMIP3) de l'indice NINO3 a montré que la variabilité ENSO était bien reproduite par ces modèles climatiques mais que ces modèles n'arrivaient pas à reproduire correctement l'état moyen des températures du Pacifique au cours du dernier millénaire.

Les résultats de cette thèse tendent à suggérer qu'il est difficile de quantifier avec certitude la part du forçage anthropique dans la variation actuelle de l'intensité et de la fréquence d'ENSO. Nos résultats suggèrent également que la structure spatiale d'ENSO était plutôt stable au cours des deux derniers siècles (majoritairement une structure de type ENSO canonique). En revanche, et bien qu'encore débattue, cette structure spatiale pourrait avoir évolué très récemment, en liaison avec le changement climatique global (et cela pourrait continuer dans le futur). Un tel changement de structure spatial d'ENSO pourrait alors modifier les impacts sur les populations et sur l'environnement, avec des répercussions socio-économiques importantes.

Perspectives

Même si cette thèse a permis d'apporter des éléments de réponse à plusieurs questionnements, les problématiques scientifiques abordées devront encore être approfondies notamment grâce à de nouvelles recherches à venir. D'autre part, cette thèse a soulevé de nouvelles perspectives en termes de méthodologie, d'investigation de nouveaux sites et de pistes de réflexions sur la variabilité climatique.

En premier lieu, nous avons contribué à démontrer la robustesse du rapport Sr/Ca en tant que paléothermomètre corallien (*Porites*) sous des conditions environnementales différentes. Cependant, certains auteurs (Brass et Turekian, 1974 ; de Villiers, 1999) ont émis des doutes quant à la fiabilité du Sr/Ca à travers des échelles de temps bien plus longues que celles étudiées au cours de cette thèse. En effet, selon eux durant les cycles glaciaires-interglaciaires les concentrations moyennes océaniques en Sr et en Ca ont pu varier, modifiant alors le rapport Sr/Ca de l'eau de mer au cours du temps. Par conséquent, le développement de nouveaux proxies reliés aux variations de SST pourrait être nécessaire.

A cette fin, les concentrations en lithium contenues dans les squelettes de *Porites* ont été mesurées et les rapports Li/Ca et Li/Mg ont notamment permis d'établir de premières calibrations avec les SST (Hathorne et al., 2012). Un avantage du rapport Li/Ca sur le rapport Sr/Ca serait qu'il soit plus sensible aux variations de SST. En effet, le Li/Ca diminuerait de 5% par degré Celsius contre seulement environ 0,7% pour le Sr/Ca (Marriott et al., 2004). Cela révèle donc le potentiel prometteur de ce nouveau paléothermomètre. Cependant, il est bon de noter que comme tout proxy, le Li/Ca a ses limites. Par exemple, le fait que le Li peut être plus difficile à mesurer avec précision du fait de sa faible concentration de l'ordre du umol/mol. Le rapport Li/Mg ne présente pas d'avantage particulier par rapport au rapport Li/Ca si ce n'est éventuellement une meilleure reproductibilité de la pente de la calibration avec les SST (Hathorne et al., 2012). Ces rapports nécessitent des calibrations supplémentaires avec d'autres *Porites* à travers le Pacifique afin de démontrer leur robustesse. Des mesures du rapport Li/Mg ont été réalisées durant un stage de Master 2 réalisé par E. Piga que j'ai pu superviser dans le cadre de cette thèse (Figure 75).

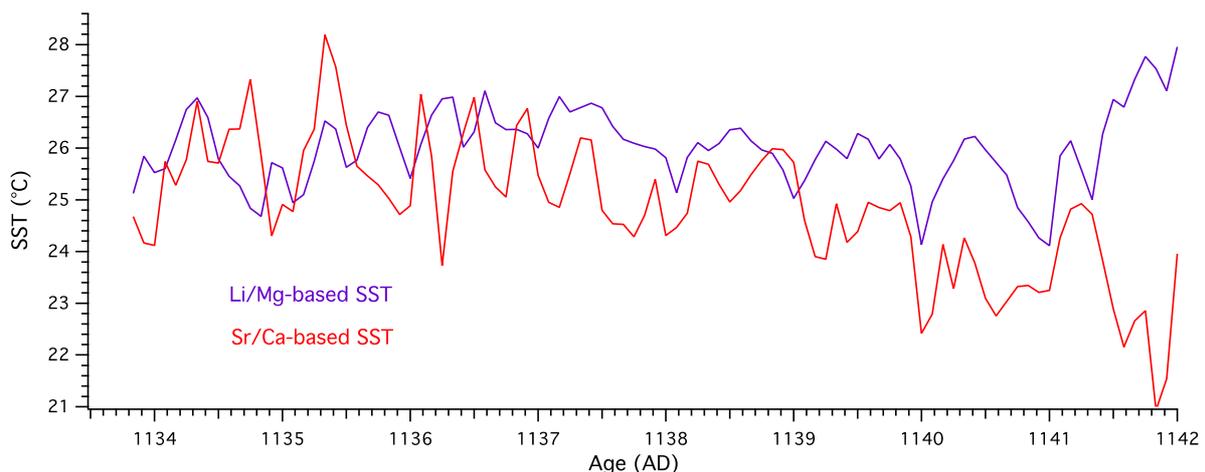


Figure 75 : Reconstruction des SST à partir des rapports Sr/Ca (rouge) et Li/Mg (violet) d'une partie de la carotte CF5.

La forme générale des deux reconstructions sont relativement similaire et présentent une même amplitude de températures (4-5°C). La reconstruction basée sur le Li/Mg semble

cependant surestimer les SST entre 1139 et 1142. Ces résultats semblent toutefois encourageants.

Nous avons vu au cours de cette thèse que le signal $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ était souvent difficile à interpréter d'une part en terme de variations de SSS et d'autre part en terme de variation de la composition isotopique en oxygène de l'eau de mer. La méthode de déconvolution utilisée pour extraire le $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ nécessite l'utilisation de la pente de calibration $\delta^{18}\text{O}_c\text{-SST}$, or nous savons que le $\delta^{18}\text{O}_c$ est contrôlé par les variations des SST et du $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$. Ainsi, un résonnement circulaire s'installe dans cette technique. D'autre part, des incertitudes existent sur les mesures du $\delta^{18}\text{O}_c$ et du Sr/Ca, entraînent des incertitudes importantes sur le signal $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ reconstruit. Un moyen de s'affranchir de ces problèmes serait de mesurer directement le $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ dans l'eau de mer restée piégée dans le squelette du corail à l'instar des études menées sur les inclusions fluides des spéléothèmes. Actuellement, une équipe de l'université libre d'Amsterdam dirigée par H. Vonhof travaille sur la mise en place d'une procédure d'extraction des fluides contenus dans les squelettes coralliens.

Grâce à la combinaison de datations radiocarbone effectuées à l'Institut de l'Environnement de l'université d'Arizona sur un AMS (Accelerator Mass Spectrometry) avec l'aide de J.W.Beck et des datations U/Th de trois carottes fossile de Clipperton, un âge réservoir moyen a pu être calculé. Cet âge réservoir est le premier obtenu en océan ouvert dans l'Est Pacifique et se trouve être légèrement supérieur à l'âge réservoir obtenu au Galapagos (490 ± 36 ans contre 400 ± 62 ans (Taylor et Berger, 1967 ; druffel et al., 2004)). En effet, les Galapagos se situant sur l'upwelling côtier péruvien, ces îles sont soumises à l'apport d'eaux profondes et « vieilles » c'est-à-dire avec une signature radiocarbone ancienne. En revanche Clipperton se situe plus au nord et n'est pas autant affecté par l'upwelling. Ainsi, deux hypothèses peuvent être avancées quant à l'origine de cet important âge réservoir :

- Le courant de Californie apporterait des eaux de l'upwelling côtier formé à 34°N (venant de la subpynocline) via le courant nord équatorial (NEC) et qui ont un âge réservoir compris entre 600 et 800 ans. Sur leur trajet, ces eaux isolées (plus « vieilles ») se mélangeant avec les eaux de surface (plus « jeunes »), l'âge réservoir mesuré dans la zone de Clipperton est alors supérieur (490 ans) l'âge réservoir attendu dans les tropiques.

- Clipperton se trouvant à la limite entre le NEC et le contre-courant nord équatorial (NECC) (en fonction des saisons), une divergence génératrice d'upwelling pourrait se créer.

Des logiciels tel que ARIANE permettent de décrire la dynamique de l'océan à partir d'un ensemble de particules numériques déplacées dans le champ de vitesse de Modèles de Circulation Générale Océanique. Grâce à un lâché de particules fictives au départ de Clipperton, ce logiciel permettrait de cibler les différentes sources d'eaux circulant dans le secteur de Clipperton et de vérifier les hypothèses précédemment décrites.

Il sera nécessaire d'obtenir d'autres enregistrements de SST dans le Pacifique Est afin d'approfondir notre connaissance du phénomène ENSO notamment. Actuellement une thèse réalisée à l'institut de recherche de Scripps (La Jolla, Californie) a pour but d'étudier des coraux venant de l'île de Clarion (archipel de Revillagigedo) se situant à 18°N et 114°W . D'autre part, à l'université d'Arizona, un nouveau projet sur les coraux des Galápagos a été lancé (Figure 76). Bien que les formations coralliennes soient limitées en plein océan dans l'Est Pacifique, des *Porites* ont déjà été échantillonnés en marges des côtes Panaméennes et pourront potentiellement être échantillonnés plus au nord sur la côte Pacifique d'Amérique centrale (Figure 76). Un gradient entre une reconstruction de SST aux Galápagos et celle de Clipperton permettrait d'avoir un aperçu sur l'intensité de l'upwelling équatorial et ses phases

de contraction-extension. De même, un gradient entre une reconstruction de SST à partir de coraux de l'île de Clarion et celle de Clipperton pourrait permettre de retracer l'évolution de l'upwelling de Californie. Nous avons vu qu'il n'était malheureusement pas possible de retracer les mouvements de l'ITCZ à Clipperton du fait de la complexité du signal $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$; l'île de Clarion et les Galápagos étant situés aux deux extrémités de la zone d'influence de l'ITCZ (et en espérant que le signal $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ soit majoritairement relié à l'activité de l'ITCZ), une nouvelle reconstruction des mouvements de l'ITCZ dans le passé pourrait être comparée avec les reconstructions continentales (Haug et al., 2001 ; Sachs et al., 2009). Ces futures reconstructions de SST pourront aussi potentiellement permettre d'établir un gradient zonal sur une période plus longue que la période instrumentale afin d'observer l'évolution de l'état moyen du Pacifique au cours du temps et de la circulation de Walker. Nos enregistrements millénaires n'étant pas datés des mêmes périodes que ceux de Palmyra, il n'était pas possible de réaliser une comparaison directe et d'établir un gradient centre-Est Pacifique. Les reconstructions climatiques aux Galápagos et à Clarion pourraient alors être directement être comparables avec celles de Palmyra et pourraient permettre de suivre l'évolution de la zone d'anomalie maximum de SST caractéristique d'ENSO et/ou l'évolution de la variance d'ENSO. D'autre part, de nouveaux enregistrements de $\delta^{18}\text{O}_c$ de Palmyra et de $\delta^{18}\text{O}$ de coquilles de bivalves provenant de l'upwelling du Pérou datés de différentes périodes au cours de l'Holocène ont récemment été publiés (Cobb et al., 2013 ; Carré et al., 2014). Si les reconstructions obtenues à Clarion et aux Galápagos sont datées de l'Holocène (et particulièrement autour de $\sim 7\ 000$ BP), l'hypothèse selon laquelle entre 7 000 et 6000 ans BP une éventuelle période d'ENSO de type centre Pacifique aurait pu se produire pourrait être vérifiée (Carré et al., 2014). Cela permettrait de savoir si cette configuration spatiale d'ENSO observée depuis la fin du 20^{ème} siècle est seulement le résultat du forçage anthropique ou si cela fait partie de la variabilité interne naturelle de ce phénomène Pacifique aux répercussions mondiales.

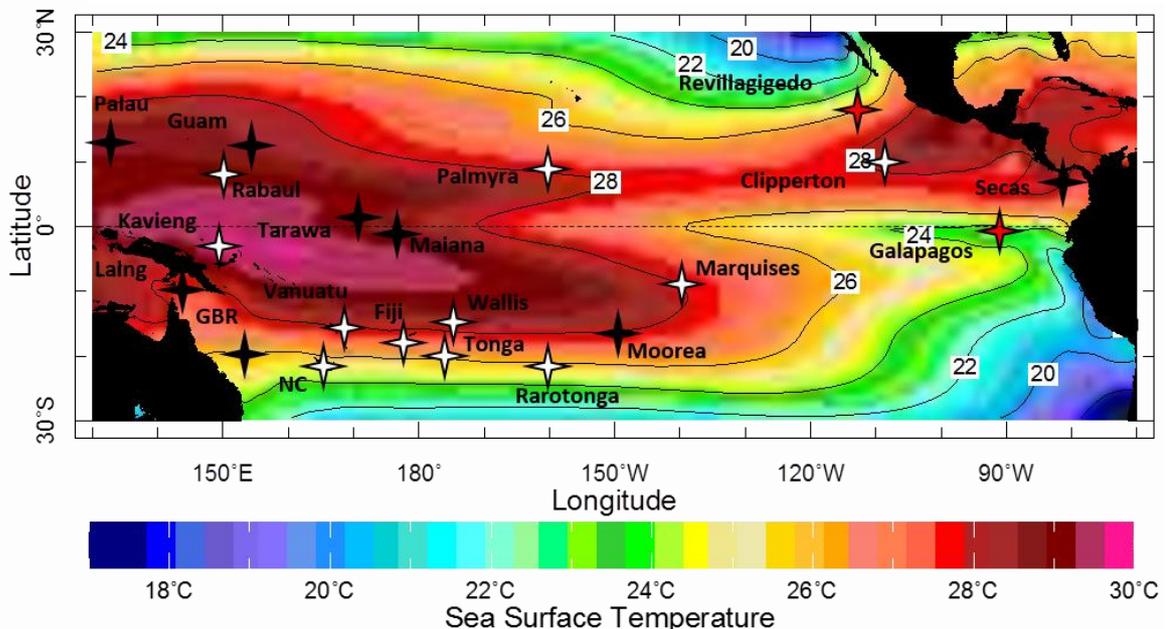


Figure 76 : Localisation des enregistrements coralliens pour lesquels des analyses en $\delta^{18}\text{O}$ et en Sr/Ca ont déjà été réalisées (croix blanches) pour lesquels seul le $\delta^{18}\text{O}$ a été analysé (croix noires) et pour lesquels des mesures Sr/Ca sont en cours (croix rouges).

En parallèle des missions de collecte de carottes coralliennes, et sachant que la grande majorité des enregistrements coralliens déjà existant sont des enregistrements de $\delta^{18}\text{O}$, il serait avisé (dans la mesure du possible) de redécouvrir le matériel disponible à la lueur de mesures de Sr/Ca et des nouvelles techniques mentionnées précédemment (Figure 76).

Durant cette thèse nous avons vu qu'il était intéressant (et nécessaire) de comparer les résultats obtenus à partir d'indicateurs climatiques avec les simulations de modèles climatiques. Ces comparaisons permettent d'évaluer la capacité d'un modèle à reproduire le climat passé et d'être d'autant plus confiant dans la simulation de l'évolution future du climat. Parmi les approches possibles pour la comparaison modèles-données, il est possible de modéliser directement un proxy climatique afin de le comparer directement aux données paléoclimatiques (« proxy forward modelling »). Cette approche permet également d'établir un lien entre le proxy climatique et le climat simulé dans le modèle et donc de mieux comprendre les forçages gouvernant l'évolution du climat et du proxy climatique. Russon et al., 2013 ont par exemple utilisé un modèle climatique incluant les isotopes stables de l'eau (HadCM3) pour déterminer la contribution des SST et du cycle hydrologique au signal isotopique corallien $\delta^{18}\text{O}$. Ces auteurs ont pu démontrer sur la base des résultats du modèle que l'interprétation du $\delta^{18}\text{O}$ mesuré sur les coraux Pacifiques Ouest comme étant seulement dépendant des SST ou de l'effet des précipitations était erronée.

D'autre part, Thompson et al. (2011) ont modélisé le $\delta^{18}\text{O}$ corallien (pseudo-corail) d'un réseau de 23 sites à partir de données instrumentales et de simulations multi-modèles (modèles de circulation générale) des SST et des SSS pour le 20^{ème} siècle (en considérant que le $\delta^{18}\text{O}$ est fonction des SST et des SSS). Ils ont constaté que les pseudo-coraux modélisés à partir de plusieurs modèles de circulation générale surestimaient notamment la variance d'ENSO entre 1890 et 1990. Selon ces auteurs, cette différence pourrait être expliquée par des incertitudes dans la relation linéaire bivariée $\delta^{18}\text{O}$ -SST-SSS, par des incertitudes dans l'intégration des isotopes de l'oxygène par le corail ou par un manque de sensibilité des modèles aux forçages radiatifs pendant le 20^{ème} siècle.

Une autre approche qui permet de combiner les données climatiques avec les modèles numériques est de réaliser une assimilation des paléo-données dans les modèles physiques afin notamment d'estimer les états transitoires (Brönnimann et al., 2013) et d'équilibre passés (Edwards et al., 2013) du climat (le modèle anglais HadCM3 est souvent utilisé car moins complexe que d'autres modèles de circulation générale). Pour ce type d'approche, il est nécessaire d'avoir une incertitude très réduite sur les données et d'estimer l'incertitude dans les modèles. Ainsi, l'amélioration des méthodes de reconstructions de SST à partir des coraux (répliques des signaux, développement de nouveaux proxies par exemple) sont des pistes à développer en vue de combinaisons futures avec les modèles climatiques.

Bibliographie

- Adams, J. B., Mann, M. E., & Ammann, C. M. (2003). Proxy evidence for an El Niño-like response to volcanic forcing. *Nature*, 426(6964), 274-278.
- Aharon, P., & Chappell, J. (1986). Oxygen isotopes, sea level changes and the temperature history of a coral reef environment in New Guinea over the last 10^5 years. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 56(3), 337-379.
- Alexander, M. A., Bladé, I., Newman, M., Lanzante, J. R., Lau, N. C., & Scott, J. D. (2002). The atmospheric bridge: The influence of ENSO teleconnections on air-sea interaction over the global oceans. *Journal of Climate*, 15(16), 2205-2231.
- Alexander, M. A., Lau, N. C., & Scott, J. D. (2004). Broadening the Atmospheric Bridge Paradigm: ENSO Teleconnections to the Tropical West Pacific-Indian Oceans Over the Seasonal Cycle and to the North Pacific in Summer. *Earth's Climate*, 85-103.
- Alibert, C., & McCulloch, M. T. (1997). Strontium/calcium ratios in modern Porites corals from the Great Barrier Reef as a proxy for sea surface temperature: calibration of the thermometer and monitoring of ENSO. *Paleoceanography*, 12(3), 345-363.
- Alibert, C., Kinsley, L., Fallon, S. J., McCulloch, M. T., Berkelmans, R., & McAllister, F. (2003). Source of trace element variability in Great Barrier Reef corals affected by the Burdekin flood plumes. *Geochimica et cosmochimica acta*, 67(2), 231-246.
- Alibert, C., & Kinsley, L. (2008). A 170-year Sr/Ca and Ba/Ca coral record from the western Pacific warm pool: 1. What can we learn from an unusual coral record? *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012)*, 113(C4).
- Allison, N., Finch, A. A., Sutton, S. R., & Newville, M. (2001). Strontium heterogeneity and speciation in coral aragonite: implications for the strontium paleothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(16), 2669-2676.
- Allison, N., & Finch, A. A. (2004). High-resolution Sr/Ca records in modern Porites lobata corals: Effects of skeletal extension rate and architecture. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 5(5).
- Allison, N., Finch, A. A., Webster, J. M., & Clague, D. A. (2007). Palaeoenvironmental records from fossil corals: the effects of submarine diagenesis on temperature and climate estimates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(19), 4693-4703.
- Alory, G. (2002). Redistribution zonale et méridienne de masse aux échelles enso et décennale dans le Pacifique tropical (Doctoral dissertation, Paris 6).
- Amador, J. A., Alfaro, E. J., Lizano, O. G., & Magaña, V. O. (2006). Atmospheric forcing of the eastern tropical Pacific: A review. *Progress in Oceanography*, 69(2), 101-142.
- Amiel, A. J., Friedman, G. M., & Miller, D. S. (1973). Distribution and nature of incorporation of trace elements in modern aragonitic corals*. *Sedimentology*, 20(1), 47-64.
- Antonov, J. I., Locarnini, R. A., Boyer, R. A., Mishonov, A. V., & Garcia, H. E. (2006). World ocean atlas 2005. Vol. 2, Salinity.
- Anderson, K., & Bows, A. (2008). Reframing the climate change challenge in light of post-2000 emission trends. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 366(1882), 3863-3882.
- Arbuszewski, J., deMenocal, P., Kaplan, A., Farmer, E.C. (2010). On the fidelity of shell derived $\delta^{18}\text{O}$ seawater estimates, *Earth Planet. Sci. Let.*, 300(3) : 185-196.
- d'Arrigo, R., Villalba, R., & Wiles, G. (2001). Tree-ring estimates of Pacific decadal climate variability. *Climate Dynamics*, 18(3-4), 219-224.
- d'Arrigo, R., & Wilson, R. (2006). On the Asian expression of the PDO. *International Journal of Climatology*, 26(12), 1607-1617.

- Ashok, K., Guan, Z., Saji, N. H., & Yamagata, T. (2004). Individual and combined influences of ENSO and the Indian Ocean dipole on the Indian summer monsoon. *Journal of Climate*, 17(16), 3141-3155.
- Ashok, K., Behera, S. K., Rao, S. A., Weng, H., & Yamagata, T. (2007). El Niño Modoki and its possible teleconnection. *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012)*, 112(C11).
- Ashok, K., Tam, C. Y., & Lee, W. J. (2009). ENSO Modoki impact on the Southern Hemisphere storm track activity during extended austral winter. *Geophysical Research Letters*, 36(12).

- B**anholzer, S., & Donner, S. (2014). The influence of different El Niño types on global average temperature. *Geophysical Research Letters*, 41(6), 2093-2099.
- 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(6283), 456-458.
- Barnes, D. J. and Lough, J. M.: On the nature and causes of density banding in massive coral skeletons, *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 167(1), 91-108, 1993.
- Barron, J. A., & Anderson, L. (2011). Enhanced Late Holocene ENSO/PDO expression along the margins of the eastern North Pacific. *Quaternary International*, 235(1), 3-12.
- Bathurst, R. G. (1975). Carbonate sediments and their diagenesis. *Developments in Sedimentology*, 2ème edition. Elsevier sc. Publ. Co, New-York, 658 p.
- Battisti, D. S., & Hirst, A. C. (1989). Interannual variability in a tropical atmosphere-ocean model: Influence of the basic state, ocean geometry and nonlinearity. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 46(12), 1687-1712.
- Beck, J. W., Edwards, R. L., Ito, E., Taylor, F. W., Recy, J., Rougerie, F., Joannot, P., & Henin, C. (1992). Sea-surface temperature from coral skeletal strontium/calcium ratios. *Science*, 257(5070), 644-647.
- Biondi, F., Gershunov, A., & Cayan, D. R. (2001). North Pacific decadal climate variability since 1661. *Journal of Climate*, 14(1), 5-10.
- Bjerknes, J. (1961). "El Niño" study based on analysis of ocean surface temperatures 1935-57. *Inter-American Tropical Tuna Commission Bulletin*, 5(3), 217-303.
- Bjerknes, J. (1966). A possible response of the atmospheric Hadley circulation to equatorial anomalies of ocean temperature. *Tellus*, 18(4), 820-829.
- Bjerknes, J. (1969). Atmospheric teleconnections from the equatorial Pacific 1. *Monthly Weather Review*, 97(3), 163-172.
- Bjerknes, J. (1972). Large-scale atmospheric response to the 1964-65 Pacific equatorial warming. *Journal of Physical Oceanography*, 2(3), 212-217.
- Blackman, R. and Tukey, J.: *The Measurement of Power Spectra From the Point of View of Communication Engineering*, Dover, Mineola, N. Y., 1958.
- Boer, G. J. (2009). Changes in interannual variability and decadal potential predictability under global warming. *Journal of Climate*, 22(11), 3098-3109.
- Boiseau, M., & Juillet-Leclerc, A. (1997). H₂O₂ treatment of recent coral aragonite: oxygen and carbon isotopic implications. *Chemical Geology*, 143(3), 171-180.
- Bond, N. A., J. E. Overland, M. Spillane, and P. Stabeno (2003), Recent shifts in the state of the North Pacific, *Geophys. Res. Lett.*, 30(23), 2183,
- Bonjean, F., & Lagerloef, G. S. (2002). Diagnostic model and analysis of the surface currents in the tropical Pacific Ocean. *Journal of Physical Oceanography*, 32(10), 2938-2954.

- Braconnot, P., Harrison, S. P., Otto-Bliesner, B., Abe-Ouchi, A., Jungclaus, J., & Peterschmitt, J. Y. (2011). The paleoclimate modeling intercomparison project contribution to CMIP5. *CliVAR Exchanges*, 56, 15-19.
- Braconnot, P., Harrison, S. P., Kageyama, M., Bartlein, P. J., Masson-Delmotte, V., Abe-Ouchi, A., Otto-Bliesner, B., & Zhao, Y. (2012). Evaluation of climate models using palaeoclimatic data. *Nature Climate Change*, 2(6), 417-424.
- Brousse, R., Barszczuc, H.G., Bellon, H., Cantagrel, J.M., Diraison, C., Guillou, H., & Leotot, C. (1990). Les Marquises (Polynésie française): Volcanologie, géochronologie, discussion d'un modèle de point chaud. *Bulletin de la Société Géologique de France*. 8, 933-949
- Brousse, R. (1973). Mission Museum VIII, îles des Marquises, du 26 janvier au 28 février, 1972. Rapport S.M.C.B. O3/73, Paris, 85p.
- Brousse, R. & Guille, G. (1978). Volcanisme et pétrologie de l'île de Nuku-Hiva dans les îles Marquises (Pacifique central) : A. Présentation générale. In : Marquises, cahiers du Pacific. Fondation Singer-Polignac, Paris, PP. 145-154.
- Brown, B. E. (1997). Coral bleaching: causes and consequences. *Coral reefs*, 16(1), S129-S138.
- Buddemeier, R. W., Kleypas, J. A., & Aronson, R. B. (2004). *Coral reefs and global climate change* (Vol. 10). Pew Center on Global Climate Change.

- C**ahyarini, S. Y., Pfeiffer, M., Timm, O., Dullo, W. C., & Schönberg, D. G. (2008). Reconstructing seawater $\delta^{18}\text{O}$ from paired coral $\delta^{18}\text{O}$ and Sr/Ca ratios: Methods, error analysis and problems, with examples from Tahiti (French Polynesia) and Timor (Indonesia). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(12), 2841-2853.
- Cai, W., Van Rensch, P., Cowan, T., & Hendon, H. H. (2011). Teleconnection pathways of ENSO and the IOD and the mechanisms for impacts on Australian rainfall. *Journal of Climate*, 24(15), 3910-3923.
- Calvo, E., Marshall, J. F., Pelejero, C., McCulloch, M. T., Gagan, M. K., & Lough, J. M. (2007). Interdecadal climate variability in the Coral Sea since 1708 AD. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 248(1), 190-201.
- Camberlin, P., Janicot, S., & Pocard, I. (2001). Seasonality and atmospheric dynamics of the teleconnection between African rainfall and tropical sea-surface temperature: Atlantic vs. ENSO. *International Journal of Climatology*, 21(8), 973-1005.
- Capotondi, A., Wittenberg, A., & Masina, S. (2006). Spatial and temporal structure of tropical Pacific interannual variability in 20th century coupled simulations. *Ocean Modelling*, 15(3), 274-298.
- Capotondi, A. (2013). ENSO diversity in the NCAR CCSM4 climate model. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 118(10), 4755-4770.
- Carré, M., Azzoug, M., Bentaleb, I., Chase, B. M., Fontugne, M., Jackson, D., ... & Schauer, A. J. (2012). Mid-Holocene mean climate in the south eastern Pacific and its influence on South America. *Quaternary International*, 253, 55-66.
- Carré, M., Sachs, J. P., Schauer, A. J., Rodríguez, W. E., & Ramos, F. C. (2013). Reconstructing El Niño-Southern Oscillation activity and ocean temperature seasonality from short-lived marine mollusk shells from Peru. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 371(Complete), 45-53.
- Carré, M., Sachs, J. P., Purca, S., Schauer, A. J., Braconnot, P., Falcón, R. A., Julien, M., & Lavallée, D. (2014). Holocene history of ENSO variance and asymmetry in the eastern tropical Pacific. *Science*, 345(6200), 1045-1048.

- Carillo, C.N. (1892). Disertacion sobre las Corrientes Oceanicas y Estudios de la Corriente Peruana o de Humbolt. Microfisha. *Bol. Soc. Geogr. Lima*, 2 (11), 52-110.
- Carricart-Ganivet, J. P., & Reyes-Bonilla, H. (1999). New and previous records of scleractinian corals from Clipperton Atoll, eastern Pacific. *Pacific science*, 53(4), 370-375.
- Carton, J. A., & Giese, B. S. (2008). A reanalysis of ocean climate using Simple Ocean Data Assimilation (SODA). *Monthly Weather Review*, 136(8), 2999-3017.
- Charpy L. (coord) 2009.Clipperton, environnement et biodiversité d'un microcosme océanique. Muséum national d'Histoire naturelles, Paris ; IRD, Marseille, 420p. (Patrimoines naturels ; 68).
- Cheng, H., Edwards, R. L., Hoff, J., Gallup, C. D., Richards, D. A., & Asmerom, Y. (2000). The half-lives of uranium-234 and thorium-230. *Chemical Geology*, 169(1), 17-33.
- Chen, W. Y. (1982). Assessment of Southern Oscillation sea-level pressure indices. *Monthly Weather Review*, 110(7), 800-807.
- Choi, J., An, S. I., & Yeh, S. W. (2012). Decadal amplitude modulation of two types of ENSO and its relationship with the mean state. *Climate dynamics*, 38(11-12), 2631-2644.
- Chu, P. S. (2004). ENSO and tropical cyclone activity. *Hurricanes and Typhoons: Past, Present, and Potential*, 297-332.
- Clement, A. C., Seager, R., Cane, M. A., & Zebiak, S. E. (1996). An ocean dynamical thermostat. *Journal of Climate*, 9(9), 2190-2196.
- Clement, A., & DiNezio, P. (2014). The Tropical Pacific Ocean—Back in the Driver's Seat?. *Science*, 343(6174), 976-978.
- Cobb, K. M., Charles, C. D., & Hunter, D. E. (2001). A central tropical Pacific coral demonstrates Pacific, Indian, and Atlantic decadal climate connections. *Geophysical Research Letters*, 28(11), 2209-2212.
- Cobb, K. M., Charles, C. D., Cheng, H., & Edwards, R. L. (2003a). El Niño/Southern Oscillation and tropical Pacific climate during the last millennium. *Nature*, 424(6946), 271-276.
- Cobb, K. M., Charles, C. D., Cheng, H., Kastner, M., & Edwards, R. L. (2003b). U/Th-dating living and young fossil corals from the central tropical Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, 210(1), 91-103.
- Cobb, K. M., Westphal, N., Sayani, H. R., Watson, J. T., Di Lorenzo, E., Cheng, H., ... & Charles, C. D. (2013). Highly variable El Niño–Southern Oscillation throughout the Holocene. *Science*, 339(6115), 67-70.
- Cohen, A. L., Layne, G. D., Hart, S. R., & Lobel, P. S. (2001). Kinetic control of skeletal Sr/Ca in a symbiotic coral: Implications for the paleotemperature proxy. *Paleoceanography*, 16(1), 20-26.
- Cohen, A. L., Owens, K. E., Layne, G. D., & Shimizu, N. (2002). The effect of algal symbionts on the accuracy of Sr/Ca paleotemperatures from coral. *Science*, 296(5566), 331-333.
- Cole, J. E., Fairbanks, R. G., & Shen, G. T. (1993). Recent variability in the Southern Oscillation: Isotopic results from a Tarawa Atoll coral. *Science*, 260(5115), 1790-1793.
- Coles, S. L., & Brown, B. E. (2003). Coral bleaching—capacity for acclimatization and adaptation. *Advances in marine biology*, 46, 183-223.
- Collins, M. (2005). El Niño-or La Niña-like climate change?. *Climate Dynamics*, 24(1), 89-104.
- Collins, M., An, S. I., Cai, W., Ganachaud, A., Guilyardi, E., Jin, F. F., Jochun, M., Lengaigne, M., Power, S., Timmermann, A., Vecchi, G., & Wittenberg, A. (2010). The impact of global warming on the tropical Pacific Ocean and El Niño. *Nature Geoscience*, 3(6), 391-397.

- Conroy, J. L., Cobb, K. M., Lynch-Stieglitz, J., & Polissar, P. J. (2014). Constraints on the salinity–oxygen isotope relationship in the central tropical Pacific Ocean. *Marine Chemistry*, *161*, 26-33.
- Cook, E. R., Seager, R., Heim, R. R., Vose, R. S., Herweijer, C., & Woodhouse, C. (2010). Megadroughts in North America: Placing IPCC projections of hydroclimatic change in a long-term palaeoclimate context. *Journal of Quaternary Science*, *25*(1), 48-61.
- Corrège, T., Delcroix, T., Récy, J., Beck, W., Cabioch, G., & Le Cornec, F. (2000). Evidence for stronger El Niño - Southern Oscillation (ENSO) events in a mid-Holocene massive coral. *Paleoceanography*, *15*(4), 465-470.
- Corrège, T., Quinn, T., Delcroix, T., Le Cornec, F., Récy, J., & Cabioch, G. (2001). Little Ice Age sea surface temperature variability in the southwest tropical Pacific. *Geophysical Research Letters*, *28*(18), 3477-3480.
- Corrège, T. (2006). Sea surface temperature and salinity reconstruction from coral geochemical tracers. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *232*(2), 408-428.
- Craig, H. (1957). Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et cosmochimica acta*, *12*(1), 133-149.
- Craig, H. (1961). Mass-spectrometer analyses of radiocarbon standards. *Radiocarbon*, *3*(1), 1-3.
- Craig, H., & Gordon, L. I. (1965). Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and the marine atmosphere.
- Cravatte, S., Delcroix, T., Zhang, D., McPhaden, M., & Leloup, J. (2009). Observed freshening and warming of the western Pacific warm pool. *Climate Dynamics*, *33*(4), 565-589.
- Crook, E. D., Cohen, A. L., Rebolledo-Vieyra, M., Hernandez, L., & Paytan, A. (2013). Reduced calcification and lack of acclimatization by coral colonies growing in areas of persistent natural acidification. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *110*(27), 11044-11049.
- Cross, T. S., & Cross, B. W. (1983). U, Sr, and Mg in Holocene and Pleistocene corals *A. palmata* and *M. annularis*. *Journal of Sedimentary Research*, *53*(2).
- Crowley, T. J., & Kim, K. Y. (1999). Modeling the temperature response to forced climate change over the last six centuries. *Geophysical Research Letters*, *26*(13), 1901-1904.
- Crueger, T., Zinke, J., & Pfeiffer, M. (2009). Patterns of Pacific decadal variability recorded by Indian Ocean corals. *International Journal of Earth Sciences*, *98*(1), 41-52.
- D**e'ath, G., & Fabricius, K. (2010). Water quality as a regional driver of coral biodiversity and macroalgae on the Great Barrier Reef. *Ecological Applications*, *20*(3), 840-850.
- Delcroix, T. (1998). Observed surface oceanic and atmospheric variability in the tropical Pacific at seasonal and ENSO timescales: A tentative overview. *Journal of Geophysical Research: Ocean*, *103*(C9), 18611-18633.
- Delcroix, T., Alory, G., Cravatte, S., Corrège, T., & McPhaden, M. J. (2011). A gridded sea surface salinity data set for the tropical Pacific with sample applications (1950–2008). *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, *58*(1), 38-48.
- DeLong, K. L., Quinn, T. M., & Taylor, F. W. (2007). Reconstructing twentieth-century sea surface temperature variability in the southwest Pacific: A replication study using multiple coral Sr/Ca records from New Caledonia. *Paleoceanography*, *22*(4).

- DeLong, K. L., Quinn, T. M., Taylor, F. W., Lin, K., & Shen, C. C. (2012). Sea surface temperature variability in the southwest tropical Pacific since AD 1649. *Nature Climate Change*, 2(11), 799-804.
- DeLong, K. L., Quinn, T. M., Taylor, F. W., Shen, C. C., & Lin, K. (2013). Improving coral-base paleoclimate reconstructions by replicating 350 years of coral Sr/Ca variations. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 373, 6-24.
- Deng, W., Wei, G., Xie, L., Ke, T., Wang, Z., Zeng, T., & Liu, Y. (2013). Variations in the Pacific Decadal Oscillation since 1853 in a coral record from the northern South China Sea. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 118(5), 2358-2366.
- Deser, C., Phillips, A. S., & Hurrell, J. W. (2004). Pacific interdecadal climate variability: Linkages between the tropics and the North Pacific during boreal winter since 1900. *Journal of Climate*, 17(16), 3109-3124.
- Deser, C., Alexander, M. A., Xie, S. P., & Phillips, A. S. (2010a). Sea surface temperature variability: Patterns and mechanisms. *Annual Review of Marine Science*, 2, 115-143.
- Deser, C., Phillips, A. S., & Alexander, M. A. (2010b). Twentieth century tropical sea surface temperature trends revisited. *Geophysical Research Letters*, 37(10).
- de Villiers, S., Shen, G. T., & Nelson, B. K. (1994). The SrCa-temperature relationship in coralline aragonite: Influence of variability in (SrCa) seawater and skeletal growth parameters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(1), 197-208.
- de Villiers, S., Nelson, B. K., & Chivas, A. R. (1995). Biological controls on coral Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ reconstructions of sea surface temperatures. *Science*, 269(5228), 1247-1249.
- Diaz, H. F., Trigo, R., Hughes, M. K., Mann, M. E., Xoplaki, E., & Barriopedro, D. (2011). Spatial and temporal characteristics of climate in medieval times revisited. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 92(11), 1487-1500
- Dijkstra, H. A., & Burgers, G. (2002). Fluid dynamics of El Niño variability. *Annual review of fluid mechanics*, 34(1), 531-558.
- Di Lorenzo, E., et al. (2005), The warming of the California Current System: Dynamics and ecosystem implications, *Journal of Physical Oceanography*. 35(3), 336–362.
- Di Lorenzo E., Schneider N., Cobb K. M., Chhak, K., Franks P. J. S., Miller A. J., McWilliams J. C., Bograd S. J., Arango H., Curchister E., Powell T. M. and P. Rivere, 2008: North Pacific Gyre Oscillation links ocean climate and ecosystem change. *Geophysical Research Letters*, 35, L08607.
- Di Lorenzo, K. M. Cobb, J. Furtado, N. Schneider, B. Anderson, A. Bracco, M. A. Alexander, and D. Vimont , 2010: Central Pacific El Niño and decadal climate change in the North Pacific. *Nature Geosciences*, 3 (11), 762-765,
- DiNezio, P. (2014). Climate science: A high bar for decadal forecasts of El Nino. *Nature*, 507(7493), 437-439.
- Donguy, J. R., & Dessier, A. (1983). El Niño-like events observed in the tropical Pacific. *Monthly weather review*, 111(10), 2136-2139.
- Druffel, E. R. (1997). Geochemistry of corals: Proxies of past ocean chemistry, ocean circulation, and climate. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 94(16), 8354-8361.
- Dunbar, R.B., Cole, J.E. (1993). Coral records of ocean-atmosphere variability. NOAA Clim. *Global Change Program Special Report*. 10, 38.
- Dunbar, R. B., Wellington, G. M., Colgan, M. W., & Glynn, P. W. (1994). Eastern Pacific sea surface temperature since 1600 AD: The $\delta^{18}\text{O}$ record of climate variability in Galápagos corals. *Paleoceanography*, 9(2), 291-315.

- Edwards, L.R., Chen, J. H., & Wasserburg, G. J. (1987). ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{232}Th systematics and the precise measurement of time over the past 500,000 years. *Earth and Planetary Science Letters*, 81(2), 175-192.
- Elliot, M., Welsh, K., Chilcott, C., McCulloch, M., Chappell, J., & Ayling, B. (2009). Profiles of trace elements and stable isotopes derived from giant long-lived *Tridacna gigas* bivalves: Potential applications in paleoclimate studies. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 280(1), 132-142.
- Emiliani, C. (1955). Pleistocene temperatures. *The Journal of Geology*, 538-578.
- Enfield, D. B., & Mestas-Nuñez, A. M. (2000). Global modes of ENSO and non-ENSO sea surface temperature variability and their associations with climate. El Niño and the Southern Oscillation: multiscale variability and global and regional impacts. *Cambridge University Press, Cambridge, UK*, 89-112.
- England, M. H., McGregor, S., Spence, P., Meehl, G. A., Timmermann, A., Cai, W., Sen Gupta, A., McPhaden, J., Purich, A., & Santoso, A. (2014). Recent intensification of wind-driven circulation in the Pacific and the ongoing warming hiatus. *Nature Climate Change*, 4(3), 222-227.
- Epstein, S., & Mayeda, T. (1953). Variation of O^{18} content of waters from natural sources. *Geochimica et cosmochimica acta*, 4(5), 213-224.
- Esper, J., Frank, D., Büntgen, U., Verstege, A., Luterbacher, J., & Xoplaki, E. (2007). Long-term drought severity variations in Morocco. *Geophysical Research Letters*, 34(17).
- Etkin, D., Brun, S. E., Shabbar, A., & Joe, P. (2001). Tornado climatology of Canada revisited: tornado activity during different phases of ENSO. *International Journal of Climatology*, 21(8), 915-938.
- Evans, M. N., Fairbanks, R. G., & Rubenstone, J. L. (1999). The thermal oceanographic signal of El Niño reconstructed from a Kiribati Island coral. *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012)*, 104(C6), 13409-13421.
- Evans, M. N., Cane, M. A., Schrag, D. P., Kaplan, A., Linsley, B. K., Villalba, R., & Wellington, G. M. (2001). Support for tropically-driven Pacific decadal variability based on paleoproxy evidence. *Geophysical Research Letters*, 28(19), 3689-3692.
- Fabricsius, K. E. (2005). Effects of terrestrial runoff on the ecology of corals and coral reefs: review and synthesis. *Marine pollution bulletin*, 50(2), 125-146.
- Fairbanks, R. G., Evans, M. N., Rubenstone, J. L., Mortlock, R. A., Broad, K., Moore, M. D., & Charles, C. D. (1997). Evaluating climate indices and their geochemical proxies measured in corals. *Coral Reefs*, 16(1), S93-S100.
- Fairbanks, R. G., Mortlock, R. A., Chiu, T. C., Cao, L., Kaplan, A., Guilderson, T. P., Fairbanks, T.W., Bloom, A.L., Grootes, P.M., & Nadeau, M. J. (2005). Radiocarbon calibration curve spanning 0 to 50,000 years BP based on paired $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and ^{14}C dates on pristine corals. *Quaternary Science Reviews*, 24(16), 1781-1796.
- Fallon, S. J., McCulloch, M. T., van Woesik, R., & Sinclair, D. J. (1999). Corals at their latitudinal limits: laser ablation trace element systematics in *Porites* from Shirigai Bay, Japan. *Earth and Planetary Science Letters*, 172(3), 221-238.
- Fallon, S. J., McCulloch, M. T., & Alibert, C. (2003). Examining water temperature proxies in *Porites* corals from the Great Barrier Reef: a cross-shelf comparison. *Coral Reefs*, 22(4), 389-404.
- Felis, T., Pätzold, J., & Loya, Y. (2003). Mean oxygen-isotope signatures in *Porites* spp. corals: inter-colony variability and correction for extension-rate effects. *Coral Reefs*, 22(4), 328-336.

- Felis, T., Lohmann, G., Kuhnert, H., Lorenz, S. J., Scholz, D., Pätzold, J., Al-Roussan, S.A., & Al-Moghrabi, S. M. (2004). Increased seasonality in Middle East temperatures during the last interglacial period. *Nature*, 429(6988), 164-168.
- Felis, T., Suzuki, A., Kuhnert, H., Dima, M., Lohmann, G., & Kawahata, H. (2009). Subtropical coral reveals abrupt early-twentieth-century freshening in the western North Pacific Ocean. *Geology*, 37(6), 527-530.
- Felis, T., Suzuki, A., Kuhnert, H., Rambu, N., & Kawahata, H. (2010). Pacific Decadal Oscillation documented in a coral record of North Pacific winter temperature since 1873. *Geophysical Research Letters*, 37(14).
- Fernández-Donado, L., González-Rouco, J. F., Raible, C. C., Ammann, C. M., Barriopedro, D., García-Bustamante, E., Junclaus, J.H., Lorenz, S.J., Luterbacher, J., Phipps, S.J., Servonnat, J., Swingedouw, D., Tett, S.F.B., Wagner, S., Yiou, P., & Zorita, E. (2013). Large-scale temperature response to external forcing in simulations and reconstructions of the last millennium. *Climate of the Past*, 9(1), 393-421.
- Fiedler, P. C., & Talley, L. D. (2006). Hydrography of the eastern tropical Pacific: a review. *Progress in Oceanography*, 69(2), 143-180.
- Finch, A. A., & Allison, N. (2003). Strontium in coral aragonite: 2. Sr coordination and the long-term stability of coral environmental records. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(23), 4519-4527.
- Fischer, E. M., Luterbacher, J., Zorita, E., Tett, S. F. B., Casty, C., & Wanner, H. (2007). European climate response to tropical volcanic eruptions over the last half millennium. *Geophysical Research Letters*, 34(5).
- Folland, C. K., Rayner, N. A., Brown, S. J., Smith, T. M., Shen, S. S. P., Parker, D. E., Macadam, I., Jones, P.D., Jones, R.N., Nicholls, N., & Sexton, D. M. H. (2001). Global temperature change and its uncertainties since 1861. *Geophysical Research Letters*, 28(13), 2621-2624.
- Folland, C. K., Renwick, J. A., Salinger, M. J., & Mullan, A. B. (2002). Relative influences of the interdecadal Pacific oscillation and ENSO on the South Pacific convergence zone. *Geophysical Research Letters*, 29(13), 21-1.
- Francis, R. C., & Hare, S. R. (1994). Decadal-scale regime shifts in the large marine ecosystems of the north-east Pacific: A case for historical science. *Fisheries oceanography*, 3(4), 279-291.
- G**aetani, G. A., & Cohen, A. L. (2006). Element partitioning during precipitation of aragonite from seawater: a framework for understanding paleoproxies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18), 4617-4634.
- Gagan, M. K., Ayliffe, L. K., Hopley, D., Cali, J. A., Mortimer, G. E., Chappell, J., McCulloch, M.T, & Head, M. J. (1998). Temperature and surface-ocean water balance of the mid-Holocene tropical western Pacific. *Science*, 279(5353), 1014-1018.
- Gagan, M. K., Ayliffe, L. K., Beck, J. W., Cole, J. E., Druffel, E. R. M., Dunbar, R. B., & Schrag, D. P. (2000). New views of tropical paleoclimates from corals. *Quaternary Science Reviews*, 19(1), 45-64.
- Gagan, M. K., Dunbar, G. B., & Suzuki, A. (2012). The effect of skeletal mass accumulation in Porites on coral Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ paleothermometry. *Paleoceanography*, 27(1).
- Gedalof, Z., & Smith, D. J. (2001). Interdecadal climate variability and regime-scale shifts in Pacific North America. *Geophysical Research Letters*, 28(8), 1515-1518.
- Gergis, J. L., & Fowler, A. M. (2005). Classification of synchronous oceanic and atmospheric El Niño-Southern Oscillation (ENSO) events for palaeoclimate reconstruction. *International journal of climatology*, 25(12), 1541-1565.

- Gergis, J., Braganza, K., Fowler, A., Mooney, S., & Risbey, J. (2006). Reconstructing El Niño–Southern Oscillation (ENSO) from high-resolution palaeoarchives. *Journal of Quaternary Science*, 21(7), 707-722.
- Gershunov, A., & Barnett, T. P. (1998). Interdecadal modulation of ENSO teleconnections. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 79(12), 2715-2725.
- Ghil, M., Allen, M. R., Dettinger, M. D., Ide, K., Kondrashov, D., Mann, M. E., Robertson, A.M., Saunders, A., Tian, Y., Varadi, F., & Yiou, P. (2002). Advanced spectral methods for climatic time series. *Reviews of geophysics*, 40(1), 3-1.
- Gill, A. E., & Rasmusson, E. M. (1983). The 1982–83 climate anomaly in the equatorial Pacific.
- Glynn, P. W. (1996). Coral reef bleaching: facts, hypotheses and implications. *Global Change Biology*, 2(6), 495-509.
- Gonzalez-Rouco, J. F., Fernández-Donado, L., Raible, C. C., Barriopedro, D., Luterbacher, J., JungCLAUS, J. H., Swingedouw, D., Servonnat, J., Zorita, E., Wagner, S., & Ammann, M. (2011). Medieval Climate Anomaly to Little Ice Age transition as simulated by current climate models.
- Goodkin, N. F., Huguen, K. A., & Cohen, A. L. (2007). A multicalibration method to approximate a universal equation relating Sr/Ca and growth rate to sea surface temperature. *Paleoceanography*, 22(1).
- Graham, N. E., Hughes, M. K., Ammann, C. M., Cobb, K. M., Hoerling, M. P., Kennett, D. J., Kennet, J.P., Rein, B., Stott, L., Wigand, P.E., & Xu, T. (2007). Tropical Pacific–mid-latitude teleconnections in medieval times. *Climatic Change*, 83(1-2), 241-285.
- Graham, N. E. (1994). Decadal-scale climate variability in the tropical and North Pacific during the 1970s and 1980s: Observations and model results. *Climate Dynamics*, 10(3), 135-162.
- Graham, N. E., Ammann, C. M., Fleitmann, D., Cobb, K. M., & Luterbacher, J. (2011). Support for global climate reorganization during the “Medieval Climate Anomaly”. *Climate Dynamics*, 37(5-6), 1217-1245.
- Gray, L. J., Beer, J., Geller, M., Haigh, J. D., Lockwood, M., Matthes, K., Cubasch, U., Fleitmann, D., Harrison, G., Hood, L., Luterbacher, J., Meehl, G.A., Shindell, D., van Geel, B., & White, W. (2010). Solar influences on climate. *Reviews of Geophysics*, 48(4).
- Grinsted, A., Moore, J. C., & Jevrejeva, S. (2004). Application of the cross wavelet transform and wavelet coherence to geophysical time series. *Nonlinear processes in geophysics*, 11(5/6), 561-566.
- Grottoli, A. G., Rodrigues, L. J., & Palardy, J. E. (2006). Heterotrophic plasticity and resilience in bleached corals. *Nature*, 440(7088), 1186-1189.
- Grottoli, A. G., & Eakin, C. M. (2007). A review of modern coral $\delta^{18}\text{O}$ and $\Delta^{14}\text{C}$ proxy records. *Earth-Science Reviews*, 81(1), 67-91.
- Grove, C. A., Kasper, S., Zinke, J., Pfeiffer, M., Garbe-Schönberg, D., & Brummer, G. J. A. (2013). Confounding effects of coral growth and high SST variability on skeletal Sr/Ca: Implications for coral paleothermometry. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14(4), 1277-1293.
- Guilderson, T. P., & Schrag, D. P. (1998). Abrupt shift in subsurface temperatures in the tropical Pacific associated with changes in El Niño. *Science*, 281(5374), 240-243.
- Guilyardi, E., Bellenger, H., Collins, M., Ferrett, S., Cai, W., & Wittenberg, A. (2012). A first look at ENSO in CMIP5. *Clivar Exchanges*, 17(1), 29-32.
- Gunther, F.R., (1936). A report on oceanographical investigation in the Peru coastal current. *Discovery Rep.*, 13, 107-276.

- Hansen, J. W., Challinor, A., Ines, A. V. M., Wheeler, T., & Moron, V. (2006). Translating climate forecasts into agricultural terms: advances and challenges. *Climate Research*, 33(1), 27-41.
- Hare, R.S. 1996: Low-frequency climate variability and salmon production. Ph. D. thesis, University of Washington, Seattle, 306 pp.
- Hare, S. R., et al. (1999), Inverse production regimes: Alaska and West Coast Pacific salmon, *Fisheries*, 24(1), 6–14.
- Hart, S. R., & Cohen, A. L. (1996). An ion probe study of annual cycles of Sr/Ca and other trace elements in corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(16), 3075-3084.
- Hartmann, B., & Wendler, G. (2005). The significance of the 1976 Pacific climate shift in the climatology of Alaska. *Journal of Climate*, 18(22), 4824-4839.
- Hasson, A. E., Delcroix, T., & Dussin, R. (2013). An assessment of the mixed layer salinity budget in the tropical Pacific Ocean. Observations and modelling (1990–2009). *Ocean Dynamics*, 63(2-3), 179-194.
- Hathorne, E. C., Gagnon, A., Felis, T., Adkins, J., Asami, R., Boer, W., Caillon, N., Case, D., Cobb, K.M., Douville, E., deMenocal, P., Eisenhauer, A., Garbe-Schönberg, D., Geibert, W., Goldstein, S., Hughen, K., Inoue, M., Kawahata, H., Kölling, M., Le Cornec, F., Linsley, B.K., McGregor, H.V., Montagna, P., Nurhati, I.S., Quinn, T.M., Raddatz, J., Rebaubier, H., Robinson, L., Sadekov, A., Sherrell, R., Sinclair, D., Tughope, A.W., Wei, G., Wong, H., Wu, H.C., & You, C. F. (2013). Interlaboratory study for coral Sr/Ca and other element/Ca ratio measurements. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14(9), 3730-3750.
- Held, I. M., & Soden, B. J. (2006). Robust responses of the hydrological cycle to global warming. *Journal of Climate*, 19(21), 5686-5699.
- Helmle, K. P., & Dodge, R. E. (2011). Sclerochronology. In *Encyclopedia of Modern Coral Reefs* (pp. 958-966). Springer Netherlands.
- Hendy, E. J., Gagan, M. K., Alibert, C. A., McCulloch, M. T., Lough, J. M., & Isdale, P. J. (2002). Abrupt decrease in tropical Pacific sea surface salinity at end of Little Ice Age. *Science*, 295(5559), 1511-1514.
- Hereid, K. A., Quinn, T. M., Taylor, F. W., Shen, C. C., Edwards, R. L., & Cheng, H. (2013). Coral record of reduced El Niño activity in the early 15th to middle 17th centuries. *Geology*, 41(1), 51-54.
- Hoefs, J. (2008). *Stable isotope geochemistry*. Springer.
- Hoerling, M. P., & Kumar, A. (1997). Origins of extreme climate states during the 1982-83 ENSO winter. *Journal of climate*, 10(11), 2859-2870.
- Hofer, D., Raible, C. C., & Stocker, T. F. (2011). Variations of the Atlantic meridional overturning circulation in control and transient simulations of the last millennium. *Climate of the Past*, 7(1), 133-150.
- Hönisch, B., Bijma, J., Russell, A. D., Spero, H. J., Palmer, M. R., Zeebe, R. E., & Eisenhauer, A. (2003). The influence of symbiont photosynthesis on the boron isotopic composition of foraminifera shells. *Marine Micropaleontology*, 49(1), 87-96.
- Howell, P., Piasias, N., Ballance, J., Baughman, J., & Ochs, L. (2006). ARAND Time-Series Analysis Software. *Brown University, Providence RI*.
- Hubert, L. F., Krueger, A. F., & Winston, J. S. (1969). The double intertropical convergence zone-Fact or fiction?. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 26(4), 771-773.
- Huber, M., & Caballero, R. (2003). Eocene El Niño: Evidence for robust tropical dynamics in the "hothouse". *Science*, 299(5608), 877-881.

Hughen, K. A., Schrag, D. P., Jacobsen, S. B., & Hantoro, W. (1999). El Nino during the last interglacial period recorded by a fossil coral from Indonesia. *Geophysical Research Letters*, 26(20), 3129-3132.

Hughes, M. K., & Diaz, H. F. (1994). Was there a 'Medieval Warm Period', and if so, where and when?. *Climatic change*, 26(2-3), 109-142.

IPC, 2007: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 996 pp.

IPCC, 2013: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp.

Isaacs, J. D. (1976). Some ideas and frustrations about fishery science. *CalCOFI Reports*, vol. XVIII, pp. 34-42

Jeong, H. I., Lee, D. Y., Ashok, K., Ahn, J. B., Lee, J. Y., Luo, J. J., Schemm, J-K.E., Hendon, H.H., Braganza, K., & Ham, Y. G. (2012). Assessment of the APCC coupled MME suite in predicting the distinctive climate impacts of two flavors of ENSO during boreal winter. *Climate dynamics*, 39(1-2), 475-493.

Jin, F. F. (1997). An equatorial ocean recharge paradigm for ENSO. Part I: Conceptual model. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 54(7), 811-829.

Juillet-Leclerc, A., Gattuso, J. P., Montaggioni, L. F., & Pichon, M. (1997). Seasonal variation of primary productivity and skeletal delta super ¹³C and delta super ¹⁸O in the zooxanthellate scleractinian coral *Acropora formosa*. *Marine Ecology Progress Series*, 157, 109-117.

Jungclaus, J. H., Lorenz, S. J., Timmreck, C., Reick, C. H., Brovkin, V., Six, K., Segschneider, J.H., Giorgetta, M.A., Crowley, T.J., Pongratz, J., Krivova, N.A., Vieira, L.E., Solanki, S.K., Klocke, D., Botzet, M., Esch, M., Gayler, V., Haak, H., Raddatz, T.J., Roeckner, E., Schnur, R., Widmann, H., Claussen, M., Stevens, B., & Marotzke, J. (2010). Climate and carbon-cycle variability over the last millennium. *Climate of the Past Discussions*, 6(3), 1009-1044.

Karnauskas, K. B. (2013). Can we distinguish canonical El Niño from Modoki?. *Geophysical Research Letters*, 40(19), 5246-5251.

Karspeck, A. R., Seager, R., & Cane, M. A. (2004). Predictability of Tropical Pacific Decadal Variability in an Intermediate Model*. *Journal of Climate*, 17(14), 2842-2850.

Kessler, W. S. (2002). Is ENSO a cycle or a series of events?. *Geophysical Research Letters*, 29(23), 40-1.

Kessler, W. S., Johnson, G. C., & Moore, D. W. (2003). Sverdrup and Nonlinear Dynamics of the Pacific Equatorial Currents*. *Journal of Physical Oceanography*, 33(5), 994-1008.

Kessler, W. S. (2006). The circulation of the eastern tropical Pacific: A review. *Progress in Oceanography*, 69(2), 181-217.

- Kilbourne, K. H., Quinn, T. M., Taylor, F. W., & Delcroix, T. Y. Gouriou Y. (2004). El Niño–Southern Oscillation-related salinity variations recorded in the skeletal geochemistry of a Porites coral from Espiritu Santo, Vanuatu. *Paleoceanography*, 19.
- Kim, S. T., & Jin, F. F. (2011). An ENSO stability analysis. Part II: results from the twentieth and twenty-first century simulations of the CMIP3 models. *Climate Dynamics*, 36(7-8), 1609-1627.
- Kim, S. T., & Yu, J. Y. (2012). The two types of ENSO in CMIP5 models. *Geophysical Research Letters*, 39(11).
- Kinsman, D. J., & Holland, H. D. (1969). The co-precipitation of cations with CaCO₃-IV. The co-precipitation of Sr²⁺ with aragonite between 16° and 96° C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33(1), 1-17.
- Kleypas, J. A., Buddemeier, R. W., & Gattuso, J. P. (2001). The future of coral reefs in an age of global change. *International Journal of Earth Sciences*, 90(2), 426-437.
- Knutson, D. W., Buddemeier, R. W., & Smith, S. V. (1972). Coral chronometers: seasonal growth bands in reef corals. *Science*, 177(4045), 270-272.
- Kosaka, Y., & Xie, S. P. (2013). Recent global-warming hiatus tied to equatorial Pacific surface cooling. *Nature*, 501(7467), 403-407.
- Koutavas, A., & Joanides, S. (2012). El Niño–Southern Oscillation extrema in the Holocene and Last Glacial Maximum. *Paleoceanography*, 27(4).
- Kug, J. S., Jin, F. F., & An, S. I. (2009). Two types of El Niño events: cold tongue El Niño and warm pool El Niño. *Journal of Climate*, 22(6), 1499-1515.

- L**avin, M. F., Fiedler, P. C., Amador, J. A., Ballance, L. T., Färber-Lorda, J., & Mestas-Núñez, A. M. (2006). A review of eastern tropical Pacific oceanography: Summary. *Progress in Oceanography*, 69(2), 391-398.
- Latif, M., & Barnett, T. P. (1996). Decadal climate variability over the North Pacific and North America: Dynamics and predictability. *Journal of Climate*, 9(10), 2407-2423.
- Lau, N. C. (1985). Modeling the seasonal dependence of the atmospheric response to observed El Niños in 1962-76. *Monthly Weather Review*, 113(11), 1970-1996.
- Lau, N. C., & Nath, M. J. (1996). The role of the “atmospheric bridge” in linking tropical Pacific ENSO events to extratropical SST anomalies. *Journal of Climate*, 9(9), 2036-2057.
- Lavaniegos, B. E., and M. D. Ohman (2007), Coherence of long-term variations of zooplankton in two sectors of the California Current System, *Progress in Oceanography*, 75(1), 42–69.
- Lazareth, C. E., Bustamante Rosell, M. G., Turcq, B., Le Cornec, F., Mandeng-Yogo, M., Caquineau, S., & Cabioch, G. (2013). Mid-Holocene climate in New Caledonia (southwest Pacific): coral and PMIP models monthly resolved results. *Quaternary Science Reviews*, 69, 83-97.
- Lea, D. W., Shen, G. T., & Boyle, E. A. (1989). Coralline barium records temporal variability in equatorial Pacific upwelling. *Nature*, 340(6232), 373-376.
- Le Bec, N., Julliet-Leclerc, A., Corrège, T., Blamart, D., & Delcroix, T. (2000). A coral δ¹⁸O record of ENSO driven sea surface salinity variability in Fiji (south-western tropical Pacific). *Geophysical Research Letters*, 27(23), 3897-3900.
- Le Cornec, F., Corrège, T. (1997). Determination of uranium to calcium and strontium to calcium ratios in corals by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12(9), 969-973.

- Leduc, G., Vidal, L., Tachikawa, K., & Bard, E. (2009). ITCZ rather than ENSO signature for abrupt climate changes across the tropical Pacific?. *Quaternary Research*, 72(1), 123-131.
- Lee, T., & McPhaden, M. J. (2010). Increasing intensity of El Niño in the central-equatorial Pacific. *Geophysical Research Letters*, 37(14).
- LeGrande, A. N., & Schmidt, G. A. (2006). Global gridded data set of the oxygen isotopic composition in seawater. *Geophysical Research Letters*, 33(12).
- LeGrande, A. N., & Schmidt, G. A. (2011). Water isotopologues as a quantitative paleosalinity proxy. *Paleoceanography*, 26(3).
- Lelabousse, C. (2012). Diagenèse et reconstruction de variables environnementales à partir de la géochimie du corail *Porites* sp.(Nouvelle-Calédonie, Pacifique Sud-Ouest) (Doctoral dissertation, Arts et Métiers ParisTech).
- Leloup, J., Lengaigne, M., & Boulanger, J. P. (2008). Twentieth century ENSO characteristics in the IPCC database. *Climate Dynamics*, 30(2-3), 277-291.
- Lengaigne, M., Guilyardi, E., Boulanger, J. P., Menkes, C., Delecluse, P., Inness, P., Cole, J., & Slingo, J. (2004). Triggering of El Niño by westerly wind events in a coupled general circulation model. *Climate Dynamics*, 23(6), 601-620.
- Lesser, M. P., Stochaj, W. R., Tapley, D. W., & Shick, J. M. (1990). Bleaching in coral reef anthozoans: effects of irradiance, ultraviolet radiation, and temperature on the activities of protective enzymes against active oxygen. *Coral Reefs*, 8(4), 225-232.
- Levitus, S., Burgett, R., & Boyer, T. (1994). NOAA Atlas NESDIS 3. *World Ocean Atlas 1994. Volume 3: Salinity*, 99.
- Li, J., Xie, S. P., Cook, E. R., Huang, G., D'Arrigo, R., Liu, F., Ma, J., & Zheng, X. T. (2011). Interdecadal modulation of El Niño amplitude during the past millennium. *Nature climate change*, 1(2), 114-118.
- Li, J., Xie, S. P., Cook, E. R., Morales, M. S., Christie, D. A., Johnson, N. C., Chen, F., d'Arrigo, R., Fowler, A.M., Gou, X., & Fang, K. (2013). El Niño modulations over the past seven centuries. *Nature Climate Change*, 3(9), 822-826.
- Libby, W. F. (1951). Radiocarbon dates, II. *Science*, 114(2960), 291-296.
- Linsley, B. K., Dunbar, R. B., Wellington, G. M., & Mucciarone, D. A. (1994). A coral-based reconstruction of Intertropical Convergence Zone variability over Central America since 1707. *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012)*, 99(C5), 9977-9994.
- Linsley, B. K., Messier, R. G., & Dunbar, R. B. (1999). Assessing between-colony oxygen isotope variability in the coral *Porites lobata* at Clipperton Atoll. *Coral Reefs*, 18(1), 13-27.
- Linsley, B. K., Ren, L., Dunbar, R. B., & Howe, S. S. (2000a). El Niño Southern Oscillation (ENSO) and decadal-scale climate variability at 10° N in the eastern Pacific from 1893 to 1994: A coral-based reconstruction from Clipperton Atoll. *Paleoceanography*, 15(3), 322-335.
- Linsley, B. K., Wellington, G. M., & Schrag, D. P. (2000b). Decadal sea surface temperature variability in the subtropical South Pacific from 1726 to 1997 AD. *Science*, 290(5494), 1145-1148.
- Linsley, B. K., Wellington, G. M., Schrag, D. P., Ren, L., Salinger, M. J., & Tudhope, A. W. (2004). Geochemical evidence from corals for changes in the amplitude and spatial pattern of South Pacific interdecadal climate variability over the last 300 years. *Climate Dynamics*, 22(1), 1-11.
- Linsley, B. K., Kaplan, A., Gouriou, Y., Salinger, J., Demenocal, P. B., Wellington, G. M., & Howe, S. S. (2006). Tracking the extent of the South Pacific Convergence Zone since the early 1600s. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7(5).

- Linsley, B. K., Zhang, P., Kaplan, A., Howe, S. S., & Wellington, G. M. (2008). Interdecadal-decadal climate variability from multicoral oxygen isotope records in the South Pacific Convergence Zone region since 1650 AD. *Paleoceanography*, 23(2).
- Lobell, M.G. (1942). Some observations on the Peruvian coastal current. *EOS Trans. AGU*, 23, 332-336.
- Locarnini, R. A., Mishonov, A. V., Antonov, J. I., Boyer, T. P., Garcia, H. E., Baranova, O. K., Zweng, M., & Johnson, D. R. (2010). World Ocean Atlas 2009, Volume 1: Temperature, edited by S. Levitus, 184 pp. *NOAA Atlas NESDIS*, 68.
- Lohmann, K., & Latif, M. (2005). Tropical Pacific decadal variability and the subtropical-tropical cells. *Journal of climate*, 18(23), 5163-5178.
- Lough, J. M. (2004). A strategy to improve the contribution of coral data to high-resolution paleoclimatology. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 204(1), 115-143.
- Lynn, R. J., et al. (1998). The state of the California Current, 1997–1998: Transition to El Niño conditions, *Californy Cooperative Oceanic Fisheries Investigation Reports*, 39, pp. 25–49, La Jolla, Calif.

- M**aher, N., Gupta, A. S., & England, M. H. (2014). Drivers of decadal hiatus periods in the 20th and 21st centuries. *Geophysical Research Letters*, 41(16).
- Manea, M., Manea, V. C., Ferrari, L., Kostoglodov, V., & Bandy, W. L. (2005). Tectonic evolution of the Tehuantepec Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 238(1), 64-77.
- Mann, M. E., Bradley, R. S., & Hughes, M. K. (1999). Northern hemisphere temperatures during the past millennium: inferences, uncertainties, and limitations. *Geophysical research letters*, 26(6), 759-762.
- Mann, M. E., Zhang, Z., Hughes, M. K., Bradley, R. S., Miller, S. K., Rutherford, S., & Ni, F. (2008). Proxy-based reconstructions of hemispheric and global surface temperature variations over the past two millennia. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(36), 13252-13257.
- Mann, M. E., Zhang, Z., Rutherford, S., Bradley, R. S., Hughes, M. K., Shindell, D., ... & Ni, F. (2009). Global signatures and dynamical origins of the Little Ice Age and Medieval Climate Anomaly. *Science*, 326(5957), 1256-1260.
- Mantua, N. J., Hare, S. R., Zhang, Y., Wallace, J. M., & Francis, R. C. (1997). A Pacific interdecadal climate oscillation with impacts on salmon production. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 78(6), 1069-1079.
- Mantua, N. J., & Hare, S. R. (2002). The Pacific decadal oscillation. *Journal of Oceanography*, 58(1), 35-44.
- Marshall, J. F., & McCulloch, M. T. (2002). An assessment of the Sr/Ca ratio in shallow water hermatypic corals as a proxy for sea surface temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(18), 3263-3280.
- Marshall, P. A., & Schuttenberg, H. (2006). A reef manager's guide to coral bleaching. Great Barrier Reef Marine Park Authority.
- Massé, G., Rowland, S. J., Sicre, M. A., Jacob, J., Jansen, E., & Belt, S. T. (2008). Abrupt climate changes for Iceland during the last millennium: evidence from high resolution sea ice reconstructions. *Earth and Planetary Science Letters*, 269(3), 565-569.
- Mathien-Blard, E., & Bassinot, F. (2009). Salinity bias on the foraminifera Mg/Ca thermometry: Correction procedure and implications for past ocean hydrographic reconstructions. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 10(12).

- McConnaughey, T. (1989). ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: II. *In vitro* simulation of kinetic isotope effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(1), 163-171.
- McConnaughey, T. (2003). Sub-equilibrium oxygen-18 and carbon-13 levels in biological carbonates: Carbonate and kinetic models, *Coral Reefs*, 22, 316–327.
- McCreary Jr, J. P. (1983). A model of tropical ocean-atmosphere interaction. *Monthly Weather Review*, 111(2), 370-387.
- McCulloch, M. T., Gagan, M. K., Mortimer, G. E., Chivas, A. R., & Isdale, P. J. (1994). A high-resolution Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ coral record from the Great Barrier Reef, Australia, and the 1982–1983 El Niño. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(12), 2747-2754.
- McCulloch, M. T., Tudhope, A. W., Esat, T. M., Mortimer, G. E., Chappell, J., Pillans, B., Chivas, A.R., & Omura, A. (1999). Coral record of equatorial sea-surface temperatures during the penultimate deglaciation at Huon Peninsula. *Science*, 283(5399), 202-204.
- McCulloch, M., Fallon, S., Wyndham, T., Hendy, E., Lough, J., & Barnes, D. (2003). Coral record of increased sediment flux to the inner Great Barrier Reef since European settlement. *Nature*, 421(6924), 727-730.
- McDonald, G.M., and R.A. Case. 2005. Variations in the Pacific Decadal Oscillation over the past millennium. *Geophysical Research Letters*, 32, L08703.
- McGowan, J. A., Bograd, S. J., Lynn, R. J., & Miller, A. J. (2003). The biological response to the 1977 regime shift in the California Current. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 50(14), 2567-2582.
- McGregor, H. V., & Gagan, M. K. (2003). Diagenesis and geochemistry of *Porites* corals from Papua New Guinea: Implications for paleoclimate reconstruction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(12), 2147-2156.
- McGregor, H. V., & Abram, N. J. (2008). Images of diagenetic textures in *Porites* corals from Papua New Guinea and Indonesia. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 9(10).
- McGregor, H. V., Fischer, M. J., Gagan, M. K., Fink, D., Phipps, S. J., Wong, H., & Woodroffe, C. D. (2013). A weak El Niño/Southern Oscillation with delayed seasonal growth around 4,300 years ago. *Nature Geoscience*, 6(11), 949-953.
- McGregor, S., Timmermann, A., & Timm, O. (2010). A unified proxy for ENSO and PDO variability since 1650. *Climate of the Past*, 6(1), 1-17.
- McGregor, S., Timmermann, A., Stuecker, M. F., England, M. H., Merrifield, M., Jin, F. F., & Chikamoto, Y. (2014). Recent Walker circulation strengthening and Pacific cooling amplified by Atlantic warming. *Nature Climate Change*.
- McPhaden, M. J., Lee, T., & McClurg, D. (2011). El Niño and its relationship to changing background conditions in the tropical Pacific Ocean. *Geophysical Research Letters*, 38(15).
- Meehl, G. A., Arblaster, J. M., Matthes, K., Sassi, F., & van Loon, H. (2009). Amplifying the Pacific climate system response to a small 11-year solar cycle forcing. *Science*, 325(5944), 1114-1118.
- Meehl, G. A., Arblaster, J. M., Fasullo, J. T., Hu, A., & Trenberth, K. E. (2011). Model-based evidence of deep-ocean heat uptake during surface-temperature hiatus periods. *Nature Climate Change*, 1(7), 360-364.
- Meehl, G. A., Hu, A., Arblaster, J. M., Fasullo, J., & Trenberth, K. E. (2013). Externally forced and internally generated decadal climate variability associated with the Interdecadal Pacific Oscillation. *Journal of Climate*, 26(18), 7298-7310.
- Meilborn, A., Stage, M., Wooden, J., Constanz, B., Dunbar, R.B., Owen, A., Grumet, N.S., Bacon, C.R., Chamberlain, C. (2003). Monthly strontium/calcium oscillations in symbiotic coral aragonite : biological effects limiting the precision of the paleotemperature proxy. *Geophysical Research Letters*, 30(7-10).

- Mestas-Nunez, A. M., & Miller, A. J. (2006). Interdecadal variability and climate change in the eastern tropical Pacific: a review. *Progress in Oceanography*, 69(2), 267-284.
- Meyers, S. D., O'Brien, J. J., & Thelin, E. (1999). Reconstruction of Monthly SST in the Tropical Pacific Ocean during 1868-1993 Using Adaptive Climate Basis Functions. *Monthly Weather Review*, 127(7), 1599-1612.
- Min, R.G., Lawrence Edwards, R., Taylor, F. W., Recy, J., Gallup, C. D., & Warren Beck, J. (1995). Annual cycles of UCa in coral skeletons and UCa thermometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(10), 2025-2042.
- Minobe, S., & Mantua, N. (1999). Interdecadal modulation of interannual atmospheric and oceanic variability over the North Pacific. *Progress in Oceanography*, 43(2), 163-192.
- Mitchell, T. P., & Wallace, J. M. (1992). The annual cycle in equatorial convection and sea surface temperature. *Journal of Climate*, 5(10), 1140-1156.
- Mitsuguchi, T., Matsumoto, E., Abe, O., Uchida, T., & Isdale, P. J. (1996). Mg/Ca thermometry in coral skeletons. *Science*, 274(5289), 961-963.
- Mitsuguchi, T., Uchida, T., Matsumoto, E., Isdale, P. J., & Kawana, T. (2001). Variations in Mg/Ca, Na/Ca, and Sr/Ca ratios of coral skeletons with chemical treatments: Implications for carbonate geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(17), 2865-2874.
- Mitsuguchi, T., Uchida, T., Matsumoto, E., Isdale, P. J., & Kawana, T. (2001). Variations in Mg/Ca, Na/Ca, and Sr/Ca ratios of coral skeletons with chemical treatments: Implications for carbonate geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(17), 2865-2874.
- Mitsuguchi, T., Matsumoto, E., & Uchida, T. (2003). Mg/Ca and Sr/Ca ratios of Porites coral skeleton: Evaluation of the effect of skeletal growth rate. *Coral Reefs*, 22(4), 381-388.
- Mitsuguchi, T., Dang, P. X., Kitagawa, H., Uchida, T., & Shibata, Y. (2008). Coral Sr/Ca and Mg/Ca records in Con Dao Island off the Mekong Delta: assessment of their potential for monitoring ENSO and East Asian monsoon. *Global and Planetary Change*, 63(4), 341-352.
- Montaggioni, L. F. (2007). *Coraux & récifs: archives du climat*. Vuibert.
- Moy, C. M., Seltzer, G. O., Rodbell, D. T., & Anderson, D. M. (2002). Variability of El Niño/Southern Oscillation activity at millennial timescales during the Holocene epoch. *Nature*, 420(6912), 162-165.
- Murphy, R.C. (1932). The Humboldt and Niño Currents. *Geography Review*, 22, 148-150.
- Namias, J. (1972). Experiments in objectively predicting some atmospheric and oceanic variables for the winter of 1971-72. *Journal of Applied Meteorology*, 11(8), 1164-1174.

- Neukom, R., Gergis, J., Karoly, D. J., Wanner, H., Curran, M., Elbert, J., Gonzales-Rouco, F., Linsley, B.K., Moy, A.D., Mundo, I., Raible, C.C., Steig, E.J., van Ommen, T., Vance, T., Villalba, R., Zinke, J., & Frank, D. (2014). Inter-hemispheric temperature variability over the past millennium. *Nature Climate Change*, 4(5), 362-367.
- Newman, M., Compo, G. P., & Alexander, M. A. (2003). ENSO-forced variability of the Pacific decadal oscillation. *Journal of Climate*, 16(23), 3853-3857.
- Newman, M., Shin, S. I., & Alexander, M. A. (2011). Natural variation in ENSO flavors. *Geophysical Research Letters*, 38(14).
- Nurhati, I. S., Cobb, K. M., Charles, C. D., & Dunbar, R. B. (2009). Late 20th century warming and freshening in the central tropical Pacific. *Geophysical Research Letters*, 36(21).

- Nurhati, I. S., Cobb, K. M., & Di Lorenzo, E. (2011). Decadal-scale SST and salinity variations in the central tropical Pacific: Signatures of natural and anthropogenic climate change. *Journal of Climate*, 24(13), 3294-3308.
- O**rtlieb, L. (2000). The documented historical record of El Niño events in Peru: an update of the Quinn record (sixteenth through nineteenth centuries). *El Niño and the Southern Oscillation: Multiscale variability and global and regional impacts*, 207-295.
- Ourbak, T. (2006). Variations climatiques interannuelles à interdécennales dans le Pacifique tropical telles qu'enregistrées par les traceurs géochimiques contenus dans les coraux massifs (Doctoral dissertation, Bordeaux 1).
- Ourbak, T., Corrège, T., Malaizé, B., Le Cornec, F., Charlier, K., & Peypouquet, J. P. (2006). A high-resolution investigation of temperature, salinity, and upwelling activity proxies in corals. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7(3).
- P**aillard, D., Labeyrie, L., & Yiou, P. (1996). Macintosh program performs time-series analysis. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 77(39), 379-379.
- Park, J. Y., Yeh, S. W., & Kug, J. S. (2012). Revisited relationship between tropical and North Pacific sea surface temperature variations. *Geophysical Research Letters*, 39(2).
- Pezet, F.A. (1896). The counter-current « El Niño » on the coast of northern Peru. *Geography Journal (London)*, 7, 603-606
- Pfeiffer, M., Dullo, W. C., Zinke, J., & Garbe-Schönberg, D. (2009). Three monthly coral Sr/Ca records from the Chagos Archipelago covering the period of 1950–1995 AD: reproducibility and implications for quantitative reconstructions of sea surface temperature variations. *International Journal of Earth Sciences*, 98(1), 53-66.
- Philander, S. G. H. (1985). El Niño and La Niña. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 42(23), 2652-2662.
- Philander, G. (1989). El Niño and La Niña. *American Scientist*, 451-459.
- Philander, G. (1990). El Niño, La Niña, and the southern oscillation. Academic Press, San Diego, CA., 1990.
- Philander, S. G. H., Gu, D., Lambert, G., Li, T., Halpern, D., Lau, N. C., & Pacanowski, R. C. (1996). Why the ITCZ is mostly north of the equator. *Journal of Climate*, 9(12), 2958-2972.
- Philander, S. G., & Fedorov, A. V. (2003). Role of tropics in changing the response to Milankovich forcing some three million years ago. *Paleoceanography*, 18(2).
- Picaut, J., Ioualalen, M., Menkès, C., Delcroix, T., & McPhaden, M. J. (1996). Mechanism of the zonal displacements of the Pacific warm pool: Implications for ENSO. *Science*, 274(5292), 1486-1489.
- Picaut, J., Masia, F., & Du Penhoat, Y. (1997). An advective-reflective conceptual model for the oscillatory nature of the ENSO. *Science*, 277(5326), 663-666.
- Pierce, D. W. (2002). The role of sea surface temperatures in interactions between ENSO and the North Pacific Oscillation. *Journal of climate*, 15(11), 1295-1308.
- Pittock, A. B. (1974). Global interactions in stratosphere and troposphere. *International Conference on Structure, Composition and General Circulation of the Upper and Lower Atmospheres and Possible Anthropogenic Perturbations (Vol. 1, pp. 716-726)*.
- Power, S., Casey, T., Folland, C., Colman, A., & Mehta, V. (1999). Inter-decadal modulation of the impact of ENSO on Australia. *Climate Dynamics*, 15(5), 319-324.
- Power, S., & Colman, R. (2006). Multi-year predictability in a coupled general circulation model. *Climate Dynamics*, 26(2-3), 247-272.

- Power, S., Haylock, M., Colman, R., & Wang, X. (2006). The predictability of interdecadal changes in ENSO activity and ENSO teleconnections. *Journal of Climate*, 19(19), 4755-4771.
- Pretet, C., Reynaud, S., Ferrier-Pagès, C., Gattuso, J. P., Kamber, B. S., & Samankassou, E. (2014). Effect of salinity on the skeletal chemistry of cultured scleractinian zooxanthellate corals: Cd/Ca ratio as a potential proxy for salinity reconstruction. *Coral Reefs*, 33(1), 169-180.
- Q**uinn, W. H., Neal, V. T., & Antunez De Mayolo, S. E. (1987). El Niño occurrences over the past four and a half centuries. *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978-2012)*, 92(C13), 14449-14461.
- Quinn, T. M., Taylor, F. W., Crowley, T. J., & Link, S. M. (1996). Evaluation of sampling resolution in coral stable isotope records: A case study using records from New Caledonia and Tarawa. *Paleoceanography*, 11(5), 529-542.
- Quinn, T. M., & Sampson, D. E. (2002). A multiproxy approach to reconstructing sea surface conditions using coral skeleton geochemistry. *Paleoceanography*, 17(4), 14-1.
- Quinn, T. M., & Taylor, F. W. (2006). SST artifacts in coral proxy records produced by early marine diagenesis in a modern coral from Rabaul, Papua New Guinea. *Geophysical research letters*, 33(4).
- R**asmussen, R. A., & Khalil, M. A. K. (1984). Atmospheric methane in the recent and ancient atmospheres: Concentrations, trends, and interhemispheric gradient. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984-2012)*, 89(D7), 11599-11605.
- Rasmusson, E. M., & Carpenter, T. H. (1982). Variations in tropical sea surface temperature and surface wind fields associated with the Southern Oscillation/El Niño. *Monthly Weather Review*, 110(5), 354-384.
- Ravelo, A. C., Fairbanks, R. G., Philander, S. G. H. (1990). Reconstructing tropical Atlantic hydrography using planktonic foraminifera and an ocean model. *Paleoceanography*, 5(3), 409-431.
- Rayner, N. A., Parker, D. E., Horton, E. B., Folland, C. K., Alexander, L. V., Rowell, D. P., Kent, E.C., & Kaplan, A. (2003). Global analyses of sea surface temperature, sea ice, and night marine air temperature since the late nineteenth century. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984-2012)*, 108(D14).
- Reimer, P. J., Baillie, M. G., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J. W., Bertrand, C. J., Chanda, 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., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J. W., Blackwell, P. G., Ramsey, C.B., Buck, C.E., Burr, G.S., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P.M., Guilderson, T.P., Hajdas, I., Heaton, T.J., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kaiser, K.F., Kromer, B., McCormac, F.G., Manning, S.W., Reimer, R.W., Richards, D.A., Southon, J.R., Talamo, S., Turney, C.S.M., van der Plicht, J., & Weyhenmeyer, C. E. (2009). IntCal09 and Marine09 radiocarbon age calibration curves, 0-50,000 years cal BP. *Radiocarbon*, 51(4), 1111-1150.

- Reimer, P. J., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J. W., Blackwell, P. G., Ramsey, C. B., Buck, C.E., Cheng, H., Edwards, R.L., Friedrich, M., Goores, P.M., Guilderson, T.P., Haflidason, H., Hajdas, I., Hatté, C., Heaton, T.J., Hoffman, D.L., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kaiser, K.F., Kromer, B., Manning, S.W., Niu, M., Reimer, R.W., Richards, D.A., Scott, E.M., Southon, J.R., Staff, R.A., Turney, C.S.M., & van der Plicht, J. (2013). IntCal13 and Marine13 radiocarbon age calibration curves 0–50,000 years cal BP. *Radiocarbon*, 55(4), 1869-1887.
- Ren, L., Linsley, B. K., Wellington, G. M., Schrag, D. P., & Hoegh-guldberg, O. (2003). Deconvolving the $\delta^{18}\text{O}$ seawater component from subseasonal coral $\delta^{18}\text{O}$ and Sr/Ca at Rarotonga in the southwestern subtropical Pacific for the period 1726 to 1997. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(9), 1609-1621.
- Ren, H. L., & Jin, F. F. (2011). Niño indices for two types of ENSO. *Geophysical Research Letters*, 38(4).
- Reynolds, R. W., Rayner, N. A., Smith, T. M., Stokes, D. C., & Wang, W. (2002). An improved in situ and satellite SST analysis for climate. *Journal of climate*, 15(13), 1609-1625.
- Rodgers, K. B., Friederichs, P., & Latif, M. (2004). Tropical Pacific decadal variability and its relation to decadal modulations of ENSO. *Journal of climate*, 17(19), 3761-3774.
- Roemmich, D., and J. McGowan (1995), Climatic warming and the decline of zooplankton in the California current, *Science*, 267(5202), 1324–1326.
- Rollion-Bard, C., Chaussidon, M., & France-Lanord, C. (2003). pH control on oxygen isotopic composition of symbiotic corals. *Earth and Planetary Science Letters*, 215(1), 275-288.
- Rollion-Bard, C., Chaussidon, M., & France-Lanord, C. (2011). Biological control of internal pH in scleractinian corals: Implications on paleo-pH and paleo-temperature reconstructions. *Comptes Rendus Geoscience*, 343(6), 397-405.
- Rougerie F. & Cabioch, G., (1997). Rapport sur la mission PALEOMARQ du N.O. Alis aux îles Marquises (Polynésie Française) du 14 au 27 septembre 1997. *Rapports de missions Sciences de la Terre, Géologie-Géophysique, n°36, ORSTOM*.
- Russon, T., Tudhope, A. W., Hegerl, G. C., Collins, M., & Tindall, J. (2013). Inter-annual tropical Pacific climate variability in an isotope-enabled CGCM: implications for interpreting coral stable oxygen isotope records of ENSO. *Climate of the Past Discussions*, 9(1), 741-773.
- S**achs, J. P., Sachse, D., Smittenberg, R. H., Zhang, Z., Battisti, D. S., & Golubic, S. (2009). Southward movement of the Pacific intertropical convergence zone AD 1400–1850. *Nature Geoscience*, 2(7), 519-525.
- Salvatteci, R., Gutiérrez, D., Field, D., Sifeddine, A., Ortlieb, L., Bouloubassi, I., Boussafir, M., Boucher, H., & Cetin, F. (2014). The response of the Peruvian Upwelling Ecosystem to centennial-scale global change during the last two millennia. *Climate of the Past*, 10(2), 715-731.
- Sayani, H. R., Cobb, K. M., Cohen, A. L., Elliott, W. C., Nurhati, I. S., Dunbar, R. B., ... & Zaunbrecher, L. K. (2011). Effects of diagenesis on paleoclimate reconstructions from modern and young fossil corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(21), 6361-6373.
- Schneider, N., & Cornuelle, B. D. (2005). The Forcing of the Pacific Decadal Oscillation. *Journal of Climate*, 18(21), 4355-4373.
- Schott, G. (1931). The Peru (Humboldt) Current and its northern vicinity in normal and abnormal conditions. *Annual Hydrography Maritim Meteorology*, 59, 161-169.

- Schrag, D. P. (1999). Rapid analysis of high-precision Sr/Ca ratios in corals and other marine carbonates. *Paleoceanography*, *14*(2), 97-102.
- Schweigger, E. (1945). La « legitima » Corriente del Niño. *Bol. Comp. Admin. Guano*, *21*, 255-316.
- Shamberger, K. E., Cohen, A. L., Golbuu, Y., McCorkle, D. C., Lentz, S. J., & Barkley, H. C. (2014). Diverse coral communities in naturally acidified waters of a Western Pacific Reef. *Geophysical Research Letters*, *41*(2), 499-504.
- Shapiro, A. I., Schmutz, W., Rozanov, E., Schoell, M., Haberreiter, M., Shapiro, A. V., & Nyeki, S. (2011). A new approach to long-term reconstruction of the solar irradiance leads to large historical solar forcing. *arXiv preprint arXiv:1102.4763*.
- Shen, G. T., & Dunbar, R. B. (1995). Environmental controls on uranium in reef corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *59*(10), 2009-2024.
- Shen, C. C., Lee, T., Chen, C. Y., Wang, C. H., Dai, C. F., & Li, L. A. (1996). The calibration of Δ [Sr/Ca] versus sea surface temperature relationship for *Porites* corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *60*(20), 3849-3858.
- Shen, C. C., Lawrence Edwards, R., Cheng, H., Dorale, J. A., Thomas, R. B., Bradley Moran, S., Weinstein, S.E., & Edmonds, H. N. (2002). Uranium and thorium isotopic and concentration measurements by magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Chemical Geology*, *185*(3), 165-178.
- Shen, C. C., Lee, T., Liu, K. K., Hsu, H. H., Edwards, R. L., Wang, C. H., Lee, M.Y., Chen, Y.G., Lee, H.J., & Sun, H. T. (2005). An evaluation of quantitative reconstruction of past precipitation records using coral skeletal Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ data. *Earth and Planetary Science Letters*, *237*(3), 370-386.
- Shen, C. C., Li, K. S., Sieh, K., Natawidjaja, D., Cheng, H., Wang, X., Edwards, R.L., Lam, D.D., Hsieh, Y.T., Fan, T.Y., Meltzner, A.J., Taylor, F.W., Quinn, T.M., Chiang, H.W., & Kilbourne, K. H. (2008). Variation of initial $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ and limits of high precision U–Th dating of shallow-water corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *72*(17), 4201-4223.
- Sinclair, D. J., Kinsley, L. P., & McCulloch, M. T. (1998). High resolution analysis of trace elements in corals by laser ablation ICP-MS. *Geochimica et cosmochimica acta*, *62*(11), 1889-1901.
- Sinclair, D. J., & McCulloch, M. T. (2004). Corals record low mobile barium concentrations in the Burdekin River during the 1974 flood: evidence for limited Ba supply to rivers?. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *214*(1), 155-174.
- Sinclair, D. J. (2005). Correlated trace element “vital effects” in tropical corals: a new geochemical tool for probing biomineralization. *Geochimica et cosmochimica acta*, *69*(13), 3265-3284.
- Sinclair, D. J., Williams, B., & Risk, M. (2006). A biological origin for climate signals in corals—Trace element “vital effects” are ubiquitous in Scleractinian coral skeletons. *Geophysical Research Letters*, *33*(17).
- Singh, A., Delcroix, T., & Cravatte, S. (2011). Contrasting the flavors of El Niño–Southern Oscillation using sea surface salinity observations. *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978–2012), *116*(C6).
- Smith, S. V., Buddemeier, R. W., Redalje, R. C., & Houck, J. E. (1979). Strontium-calcium thermometry in coral skeletons. *Science*, *204*(4391), 404-407.
- Smith, T.M., and R.W. Reynolds, 2004: Improved Extended Reconstruction of SST 1854-1997. *Journal of Climate*, *17*, 2466–2477.
- Smith, T. M., Reynolds, R. W., Peterson, T. C., & Lawrimore, J. (2008). Improvements to NOAA's historical merged land-ocean surface temperature analysis (1880-2006). *Journal of Climate*, *21*(10), 2283-2296.

- Solomon, A., McCreary Jr, J. P., Kleeman, R., & Klinger, B. A. (2003). Interannual and Decadal Variability in an Intermediate Coupled Model of the Pacific Region*. *Journal of climate*, 16(3), 383-405.
- Solomon, A., Goddard, L., Kumar, A., Carton, J., Deser, C., Fukumori, I., Green, A.M., Hegerl, G., Kirtman, B., Kushnir, Y., Newman, M., Smith, D., Vimont, D., Delworth, T., Meehl, G.A., & Stockdale, T. (2011). Distinguishing the roles of natural and anthropogenically forced decadal climate variability: Implications for prediction. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 92(2), 141-156.
- Solomon, S. (Ed.). (2007). Climate change 2007-the physical science basis: Working group I contribution to the fourth assessment report of the IPCC (Vol. 4). *Cambridge University Press*.
- SpectaWork, 2013. kSpectra Toolkit.
- Stahle, D. W., Diaz, J. V., Burnette, D. J., Paredes, J., Heim, R. R., Fye, F. K., Soto, R.A., Therell, M.D., Cleaveland, M.K., & Stahle, D. K. (2011). Major Mesoamerican droughts of the past millennium. *Geophysical Research Letters*, 38(5).
- Steinman, B. A., Abbott, M., Mann, M. E., & Ortiz, J. D. (2012). Lake sediment isotope records of hydroclimatic changes in the Pacific Northwest over the last two thousand years. In *AGU Fall Meeting Abstracts* (Vol. 1, p. 1986).
- Stephans, C. L., Quinn, T. M., Taylor, F. W., & Corrège, T. (2004). Assessing the reproducibility of coral-based climate records. *Geophysical research letters*, 31(18).
- Stevenson, S. L. (2012). Significant changes to ENSO strength and impacts in the twenty-first century: Results from CMIP5. *Geophysical Research Letters*, 39(17).
- Stevenson, S., McGregor, H. V., Phipps, S. J., & Fox-Kemper, B. (2013). Quantifying errors in coral-based ENSO estimates: Toward improved forward modeling of $\delta^{18}\text{O}$. *Paleoceanography*, 28(4), 633-649.
- Stine, S. (1994). Extreme and persistent drought in California and Patagonia during mediaeval time. *Nature*, 369(6481), 546-549.
- Stoll, H. M., & Schrag, D. P. (1998). Effects of Quaternary sea level cycles on strontium in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(7), 1107-1118.
- Stuiver, M., & Braziunas, T. F. (1998). Anthropogenic and solar components of hemispheric ^{14}C . *Geophysical Research Letters*, 25(3), 329-332.
- Su, H., Jiang, J. H., Zhai, C., Perun, V. S., Shen, J. T., Del Genio, A., Nazarenko, L.S., Donner, L.J., Horowitz, L., Seman, C., Mocrete, C., Petch, J., Ringer, M., Cole, J., von von Salzen, K., Mesquita, M.S., Iversen, T., Kristjansson, J.E., Gettelman, A., Rotstayn, L., Jeffrey, S., Dufresne, J.L., Watanabe, M., Kawai, H., Koshiro, T., Wu, T., Volodin, E.M., L'Ecuyer, T., Teixeira, J., & Stephens, G. L. (2013). Diagnosis of regime-dependent cloud simulation errors in CMIP5 models using "A-Train" satellite observations and reanalysis data. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(7), 2762-2780.
- Sun, Y., Sun, M., Lee, T., & Nie, B. (2005). Influence of seawater Sr content on coral Sr/Ca and Sr thermometry. *Coral Reefs*, 24(1), 23-29.
- Sun, F., & Yu, J. Y. (2009). A 10-15-yr modulation cycle of ENSO intensity. *Journal of Climate*, 22(7), 1718-1735.
- Swart, P. K. (1981). The strontium, magnesium and sodium composition of recent scleractinian coral skeletons as standards for palaeoenvironmental analysis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 34, 115-136.
- Swart, P. K., & Hubbard, J. A. E. B. (1982). Uranium in scleractinian coral skeletons. *Coral Reefs*, 1(1), 13-19.

- T**akahashi, K., Montecinos, A., Goubanova, K., & Dewitte, B. (2011). ENSO regimes: Reinterpreting the canonical and Modoki El Niño. *Geophysical Research Letters*, 38(10).
- Tedeschi, R. G., Cavalcanti, I. F., & Grimm, A. M. (2013). Influences of two types of ENSO on South American precipitation. *International Journal of Climatology*, 33(6), 1382-1400.
- Thompson, D. M., Ault, T. R., Evans, M. N., Cole, J. E., & Emile-Geay, J. (2011). Comparison of observed and simulated tropical climate trends using a forward model of coral $\delta^{18}\text{O}$. *Geophysical Research Letters*, 38(14).
- Thompson, G., & Livingston, H. D. (1970). Strontium and uranium concentrations in aragonite precipitated by some modern corals. *Earth and Planetary Science Letters*, 8(6), 439-442.
- Timmermann, A. (2001). Changes of ENSO stability due to greenhouse warming. *Geophysical Research Letters*, 28(10), 2061-2064
- Timmermann, A., 2003: Decadal ENSO Amplitude Modulations: A Nonlinear Mechanism. *Global Planetary Changes*, 135-156.
- Torrence, C., & Compo, G. P. (1998). A practical guide to wavelet analysis. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 79(1), 61-78.
- Trenberth, K. E. (1990). Recent observed interdecadal climate changes in the Northern Hemisphere. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 71(7), 988-993.
- Trenberth, K. E., & Hurrell, J. W. (1994). Decadal atmosphere-ocean variations in the Pacific. *Climate Dynamics*, 9(6), 303-319.
- Trenberth, K. E., & Hoar, T. J. (1997). El Niño and climate change. *Geophysical Research Letters*, 24(23), 3057-3060.
- Trenberth, K. E., & Stepaniak, D. P. (2001). Indices of El Niño evolution. *Journal of Climate*, 14(8), 1697-1701.
- Trenberth, K. E., Caron, J. M., Stepaniak, D. P., & Worley, S. (2002). Evolution of El Niño–Southern Oscillation and global atmospheric surface temperatures. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, 107(D8), AAC-5.
- Trouet, V., Esper, J., Graham, N. E., Baker, A., Scourse, J. D., & Frank, D. C. (2009). Persistent positive North Atlantic Oscillation mode dominated the medieval climate anomaly. *Science*, 324(5923), 78-80.
- Troup, A. J. (1965). The ‘southern oscillation’. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 91(390), 490-506.
- Tudhope, A. W., Chilcott, C. P., McCulloch, M. T., Cook, E. R., Chappell, J., Ellam, R. M., Lea, D. W., Lough, J. M., & Shimmiel, G. B. (2001). Variability in the El Niño–Southern Oscillation through a glacial-interglacial cycle. *Science*, 291(5508), 1511-1517.
- U**rban, F. E., Cole, J. E., & Overpeck, J. T. (2000). Influence of mean climate change on climate variability from a 155-year tropical Pacific coral record. *Nature*, 407(6807), 989-993.
- V**autard, R., & Ghil, M. (1989). Singular spectrum analysis in nonlinear dynamics, with applications to paleoclimatic time series. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 35(3), 395-424.

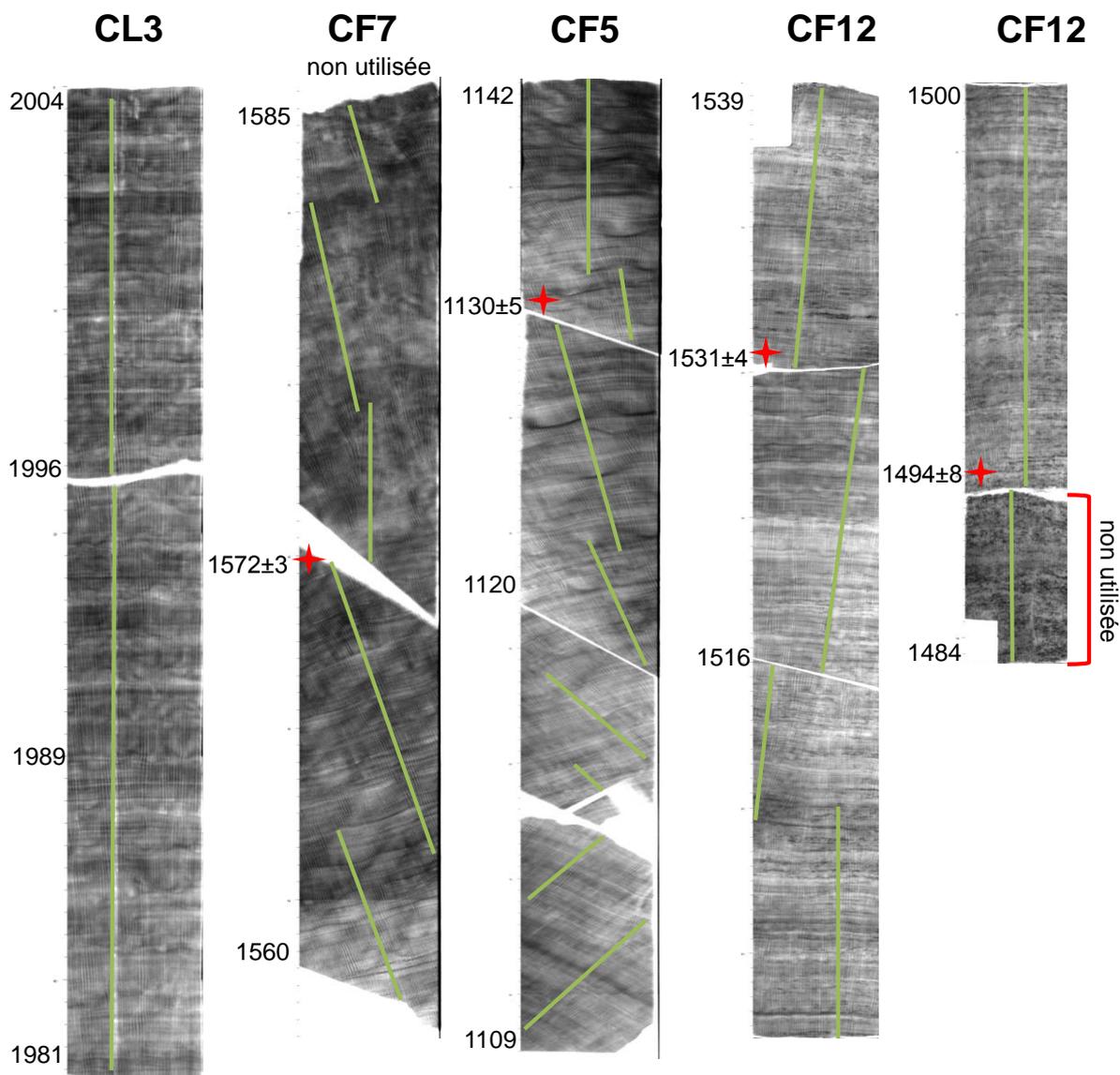
- Vautard, R., Yiou, P., & Ghil, M. (1992). Singular-spectrum analysis: A toolkit for short, noisy chaotic signals. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 58(1), 95-126.
- Vecchi, G. A., Soden, B. J., Wittenberg, A. T., Held, I. M., Leetmaa, A., & Harrison, M. J. (2006). Weakening of tropical Pacific atmospheric circulation due to anthropogenic forcing. *Nature*, 441(7089), 73-76.
- Vecchi, G. A., & Soden, B. J. (2007). Global warming and the weakening of the tropical circulation. *Journal of Climate*, 20(17), 4316-4340.
- Verdon, D. C., & Franks, S. W. (2006). Long-term behaviour of ENSO: Interactions with the PDO over the past 400 years inferred from paleoclimate records. *Geophysical Research Letters*, 33(6).
- Vialard, J., & Delecluse, P. (1998). An OGCM study for the TOGA decade. Part II: Barrier-layer formation and variability. *Journal of physical oceanography*, 28(6), 1089-1106.
- Vialard, J., Delecluse, P., & Menkes, C. (2002). A modeling study of salinity variability and its effects in the tropical Pacific Ocean during the 1993–1999 period. *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012)*, 107(C12), SRF-6.
- Voituriez, B., & Jacques, G. (1999). *El Niño: réalité et fiction*.
- W**adleigh, M. A., Veizer, J., & Brooks, C. (1985). Strontium and its isotopes in Canadian rivers: Fluxes and global implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(8), 1727-1736.
- Walker, G. T., & Bliss, E. W. (1932). World weather. *V. Mem. Roy. Meteor. Soc.*, 4, 53-84.
- Wang, C. (2001). On the ENSO mechanisms. *Advances in Atmospheric Sciences*, 18(5), 674-691.
- Wang, C., & Fiedler, P. C. (2006). ENSO variability and the eastern tropical Pacific: a review. *Progress in Oceanography*, 69(2), 239-266.
- Wara, M. W., Ravelo, A. C., & Delaney, M. L. (2005). Permanent El Niño-like conditions during the Pliocene warm period. *Science*, 309(5735), 758-761.
- Watanabe, T., Minagawa, M., Oba, T., & Winter, A. (2001). Pretreatment of coral aragonite for Mg and Sr analysis: Implications for coral thermometers. *Geochemical journal*, 35(4), 265-269.
- Watanabe, S., Hajima, T., Sudo, K., Nagashima, T., Takemura, T., Okajima, H., Nozama, T., Kawase, H., Abe, M., Yokohata, T., Ise, T., Sato, H., Kato, E., Takata, K., Emori, S., & Kawamiya, M. (2011). MIROC-ESM 2010: Model description and basic results of CMIP5-20c3m experiments. *Geoscientific Model Development*, 4, 845-872.
- Watanabe, T., Kawamura, T., Yamazaki, A., Murayama, M., & Yamano, H. (2014). A 106 year monthly coral record reveals that the East Asian summer monsoon modulates winter PDO variability. *Geophysical Research Letters*.
- Weare, B. C., Navato, A. R., & Newell, R. E. (1976). Empirical orthogonal analysis of Pacific sea surface temperatures. *Journal of Physical Oceanography*, 6(5), 671-678.
- Weber, J. N., & Woodhead, P. M. (1971). Diurnal variations in the isotopic composition of dissolved inorganic carbon in seawater from coral reef environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35(9), 891-902.
- Weber, J. N., & Woodhead, P. M. (1972). Temperature dependence of oxygen-18 concentration in reef coral carbonates. *Journal of Geophysical Research*, 77(3), 463-473.
- Weber, J. N. (1973). Incorporation of strontium into reef coral skeletal carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(9), 2173-2190.
- Wei, G., Sun, M., Li, X., & Nie, B. (2000). Mg/Ca, Sr/Ca and U/Ca ratios of a porites coral from Sanya Bay, Hainan Island, South China Sea and their relationships to sea surface temperature. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 162(1), 59-74.

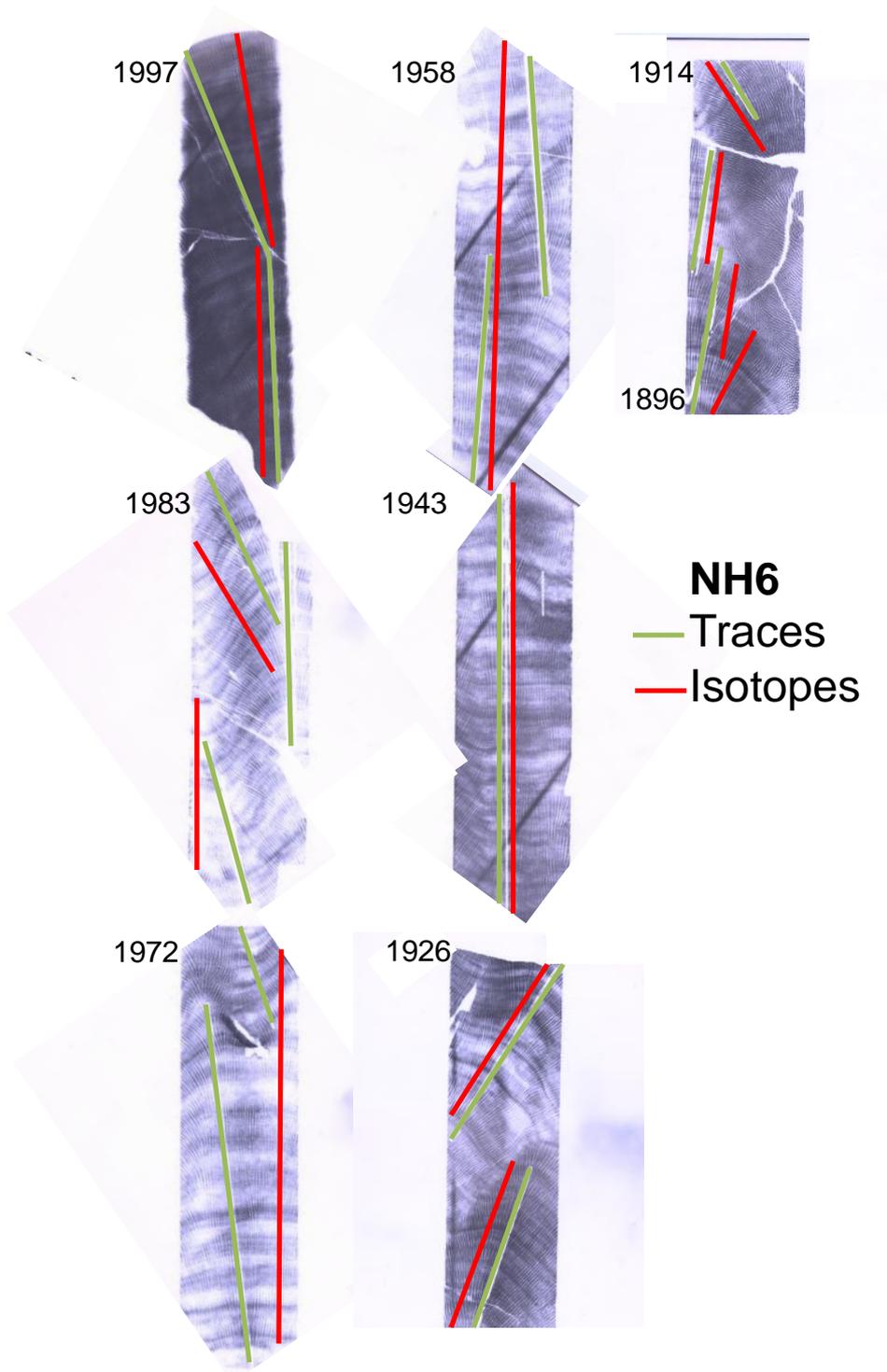
- Weisberg, R. H., & Wang, C. (1997). A Western Pacific Oscillator Paradigm for the El Niño-Southern Oscillation. *Geophysical research letters*, 24(7), 779-782.
- Weller, E., & Cai, W. (2013). Realism of the Indian Ocean Dipole in CMIP5 Models: The Implications for Climate Projections. *Journal of Climate*, 26(17), 6649-6659.
- Welsh, K., Elliot, M., Tudhope, A., Ayling, B., & Chappell, J. (2011). Giant bivalves (*Tridacna gigas*) as recorders of ENSO variability. *Earth and Planetary Science Letters*, 307(3), 266-270.
- White, W. B., Turre, Y. M., Barlow, M., & Dettinger, M. (2003). A delayed action oscillator shared by biennial, interannual, and decadal signals in the Pacific Basin. *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012)*, 108(C3).
- Willmott, C. J., & Robeson, S. M. (1995). Climatologically aided interpolation (CAI) of terrestrial air temperature. *International Journal of Climatology*, 15(2), 221-229.
- Wiedenmann, J., D'Angelo, C., Smith, E. G., Hunt, A. N., Legiret, F. E., Postle, A. D., & Achterberg, E. P. (2013). Nutrient enrichment can increase the susceptibility of reef corals to bleaching. *Nature Climate Change*, 3(2), 160-164.
- Wittenberg, A. T. (2009). Are historical records sufficient to constrain ENSO simulations?. *Geophysical Research Letters*, 36(12).
- Wu, L., Liu, Z., Gallimore, R., Jacob, R., Lee, D., & Zhong, Y. (2003). Pacific Decadal Variability: The Tropical Pacific Mode and the North Pacific Mode*. *Journal of Climate*, 16(8), 1101-1120.
- Wu, H. C., Linsley, B. K., Dassié, E. P., Schiraldi, B., & Demenocal, P. B. (2013). Oceanographic variability in the South Pacific Convergence Zone region over the last 210 years from multi-site coral Sr/Ca records. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14(5), 1435-1453.
- Wu, H. C., Moreau, M., Linsley, B. K., Schrag, D. P., & Corrège, T. (2014). Investigation of sea surface temperature changes from replicated coral Sr/Ca variations in the eastern equatorial Pacific (Clipperton Atoll) since 1874. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*.
- Wyrtki, K., 1966: Oceanography of the eastern equatorial Pacific Ocean. *Oceanography Marine Biology Annual Review*, 4, 33-68.
- Wyrtki, K. (1981). An estimate of equatorial upwelling in the Pacific. *Journal of Physical Oceanography*, 11(9), 1205-1214.
- X**iang, B., Wang, B., Ding, Q., Jin, F. F., Fu, X., & Kim, H. J. (2012). Reduction of the thermocline feedback associated with mean SST bias in ENSO simulation. *Climate dynamics*, 39(6), 1413-1430.
- Xie, P., & Arkin, P. A. (1996). Analyses of global monthly precipitation using gauge observations, satellite estimates, and numerical model predictions. *Journal of climate*, 9(4), 840-858.
- Y**amano, H., Hongo, C., Sugihara, K., Yara, Y., Nakao, Y., & Fujii, M. (2014). Current status of the national coral database in Japan: dataset development, applications, and future directions. In *Integrative Observations and Assessments* (pp. 65-81). Springer Japan.
- Yarnal, B. (1985). Extratropical teleconnections with El Niño/Southern oscillation (ENSO) events. *Progress in physical geography*, 9(3), 315-352.
- Ye, Z. and W.W. Hsieh, 2008. ENSO and associated overturning circulations from enhanced greenhouse gases. *J. Climate*. 21:5745-5763

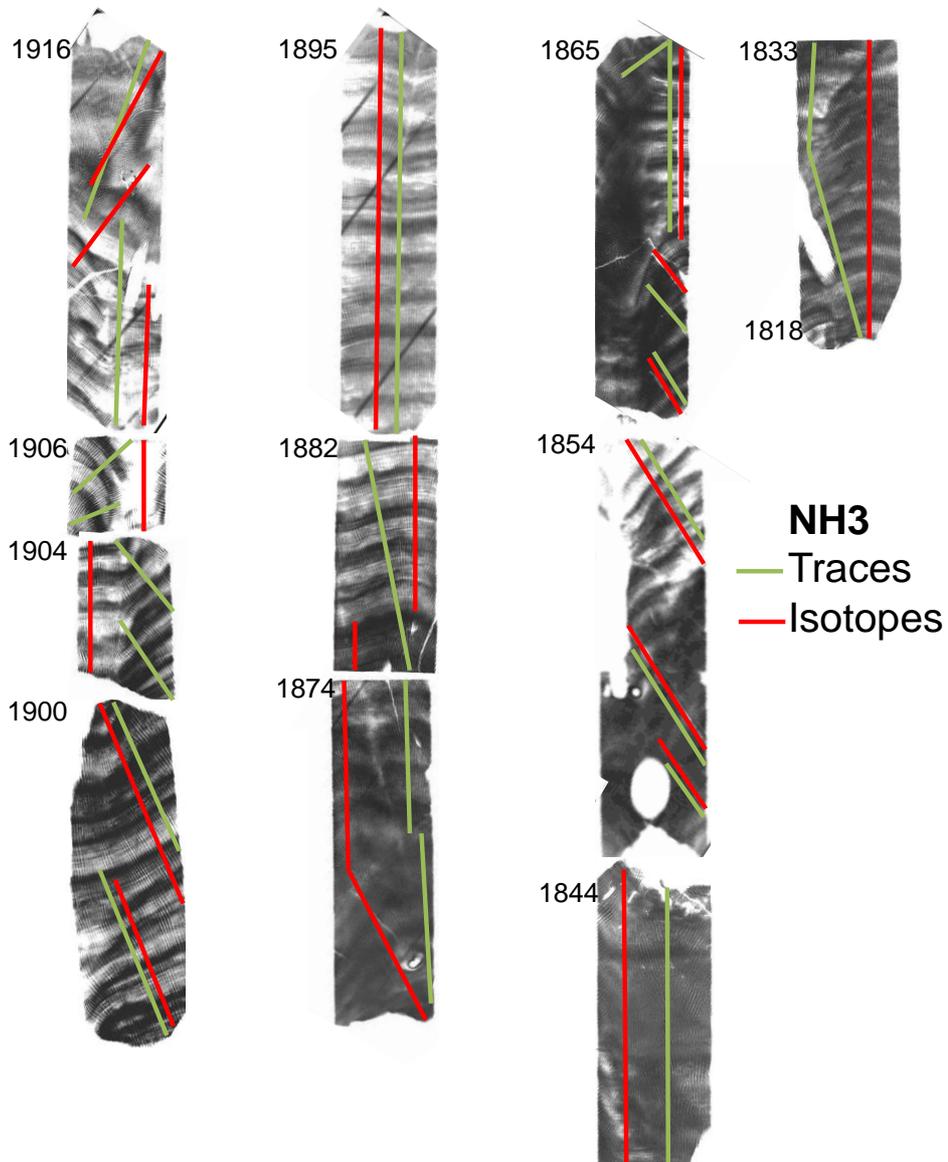
- Yeh, S. W., Kug, J. S., Dewitte, B., Kwon, M. H., Kirtman, B. P., & Jin, F. F. (2009). El Niño in a changing climate. *Nature*, *461*(7263), 511-514.
- Yeh, S. W., Kang, Y. J., Noh, Y., & Miller, A. J. (2011). The North Pacific climate transitions of the winters of 1976/77 and 1988/89. *Journal of Climate*, *24*(4), 1170-1183.
- Yeh, S. W., Ham, Y. G., & Lee, J. Y. (2012). Changes in the Tropical Pacific SST Trend from CMIP3 to CMIP5 and Its Implication of ENSO*. *Journal of Climate*, *25*(21), 7764-7771.
- Yu, J. Y., Zou, Y., Kim, S. T., & Lee, T. (2012). The changing impact of El Niño on US winter temperatures. *Geophysical Research Letters*, *39*(15).
- Z**ebiak, S. E., & Cane, M. A. (1987). A Model El Niño-Southern Oscillation. *Monthly Weather Review*, *115*(10), 2262-2278.
- Zhang, R. H., & Levitus, S. (1997). Structure and cycle of decadal variability of upper-ocean temperature in the North Pacific. *Journal of Climate*, *10*(4), 710-727.
- Zhang, R. H., Rothstein, L. M., & Busalacchi, A. J. (1998). Origin of upper-ocean warming and El Niño change on decadal scales in the tropical Pacific Ocean. *Nature*, *391*(6670), 879-883.
- Zhong, S., & Mucci, A. (1989). Calcite and aragonite precipitation from seawater solutions of various salinities: Precipitation rates and overgrowth compositions. *Chemical Geology*, *78*(3), 283-299.
- Zinke, J., Dullo, W. C., Heiss, G. A., & Eisenhauer, A. (2004). ENSO and Indian Ocean subtropical dipole variability is recorded in a coral record off southwest Madagascar for the period 1659 to 1995. *Earth and Planetary Science Letters*, *228*(1), 177-194.
- Zinke, J., Pfeiffer, M., Timm, O., Dullo, W. C., Kroon, D., & Thomassin, B. A. (2008). Mayotte coral reveals hydrological changes in the western Indian Ocean between 1881 and 1994. *Geophysical Research Letters*, *35*(23).

Annexes

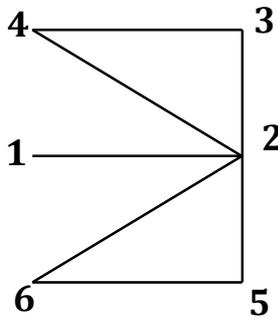
Annexe 1 : Radiographies des carottes







Annexe 2 : Tracé effectué par le banc d'échantillonnage



a : la plaque avance et le forêt rentre dans la plaque au point **1**

b : la plaque se déplace vers la gauche de 1,5mm et le forêt arrive au point **2**

c : la plaque va vers le bas de 0,5 mm et le forêt arrive au point **3**

d : la plaque va vers la droite de 1,5 mm et le forêt arrive au point **4**

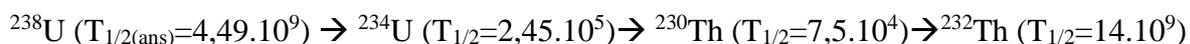
e : la plaque revient en diagonale et le forêt reviens au point **2**

f : la plaque recule du forêt pour que l'on puisse récupérer la poudre.

Annexe 3 : Synthèse U/Th datations

1) Historique

La chaîne de désintégrations radioactives de l'uranium 238 (^{238}U) comporte quatorze isotopes fils, le dernier étant un isotope non-radioactif mais radiogénique (qui provient d'une désintégration mais qui est donc stable), le plomb 206 (^{206}Pb). De ce fait, plusieurs schémas de séries radioactives sont possibles pour dater un objet. Concernant les datations des carbonates (coraux et spéléothèmes essentiellement), la série d'isotopes radioactifs de l' ^{238}U utilisées sera la suivante (émission α) :



Les temps de demi-vie ($T_{1/2}$) des autres isotopes figurant dans cette chaîne sont de l'ordre de quelques jours à quelques dizaines d'années, trop courts pour rendre ces isotopes intéressants quant à la datation de nos carbonates (Jaffey et al. 1971 ; Cheng et al. 2000 pour la détermination des $T_{1/2}$). Il est bon de noter que la $T_{1/2}$ du thorium 232 (^{232}Th) est à peu près égale à l'estimation actuelle de l'âge de l'Univers ; cet isotope est donc considéré comme étant stable. La méthode U/Th permet de dater des objets allant de 3 à 600 000 ans (bien que jusqu'à présent les capacités de mesures pour le dernier siècle étaient limitées du fait des concentrations très faibles en nucléides fils clés) (Edwards et al. 1987 pour une première datation de corail jeune; Edwards 1988; Stirling et al. 2001 pour un exemple de datation de corail âgé de 600,000 ans). De ce fait, un large rang de processus peut être étudié à différentes échelles de temps tels que les causes des changements globaux, les mécanismes océanographiques, tectoniques et sismiques. Ce type de datation permet aussi de calibrer les datations au radiocarbone et à mieux comprendre son histoire, sa formation et ses variations dans l'atmosphère.

Le ^{230}Th fut découvert en 1907 par Boltwood mais était alors considéré comme un élément à part entière, l'ionium. Ce n'est qu'un siècle et demi plus tard que les premières mesures de concentrations de l'isotope ^{230}Th furent réalisées par Isaac et Picciote (1953) sur des sédiments marins profonds grâce à la méthode de « nuclear track ». En 1956, Barnes fit la première démonstration de datation U/Th (on parle soit d'âges ^{230}Th , soit de datations U/Th) de coraux par α -counting (cette méthode ne permettait que de dater des objets entre 70 et 150 Ka avec une erreur de ± 10 Ka). Cependant, le $T_{1/2}$ des atomes comptés étant largement supérieur au temps de comptage en laboratoire, les résultats obtenus étaient très imprécis. Avec l'avènement de la spectrométrie, attendre que les différents nucléides se désintègrent

n'était plus nécessaire! La précision analytique fut nettement améliorée, la taille des échantillons diminuée, la gamme d'âges mesurables élargie (Edwards 1988, 2000; Wasserburg 2000) et la capacité de détection de l'altération diagénétique des nucléides améliorée. En 1986, Chen et al. furent les premiers à mesurer l' ^{234}U par spectrométrie de masse et Edwards et al. en 1987, le ^{230}Th . Pendant les années 90, les efforts se sont principalement concentrés sur les carbonates âgés de l'ordre de centaines de milliers d'années; l'histoire détaillée des variations du niveau marin pendant le Dernier Maximum Glaciaire (DMG) et le dernier cycle interglaciaire/glaciaire fut par exemple établi grâce aux nouvelles dates obtenues par U/Th (Bard et al, 1991 ; Bard et al, 1996 ; Edwards et al, 1993 ; Cutler et al, 2003). Ce n'est qu'au début des années 2000 que des travaux concernant du matériel jeune et des périodes de temps récentes furent relancés, notamment avec l'étude de coraux fossiles récents et modernes de l'île de Palmyra (Pacifique Centre) réalisée par Cobb et ses collaborateurs en 2001.

2) Equilibre séculaire

Un système fermé aux échanges chimiques avec son environnement pour des durées supérieures aux $T_{1/2}$ des nucléides fils est dit à « l'équilibre séculaire » (Bourdon and Turner, 2003). Il y a autant de désintégrations que de productions, la quantité des radioisotopes reste constante sur des durées de plusieurs siècles ; leurs activités sont similaires. Lorsqu'un processus naturel vient à fractionner les nucléides de la chaîne, cet état est perturbé, le chronomètre se remet « à zéro ». Dans le cas des carbonates, l'érosion peut par exemple entraîner le fractionnement de l'uranium qui se trouve être plus soluble que le thorium. Ainsi, la quantité initiale d'uranium est modifiée. Un nouveau thermomètre se met en place. Cet événement peut être l'extrême fractionnement de l'uranium pendant l'érosion car plus soluble que le thorium (cycle hydrologique).

3) L'équation de l'âge ^{230}Th

Les coraux de surface ont un très faible ratio $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ donc on fait l'hypothèse que ce ratio est égal à 0. De plus, il est admis que tout changement du ratio isotopique est dû à la désintégration et non à la diagenèse par exemple et que l' ^{238}U ne montre pas de désintégrations pendant la période de temps considérée (centaines de milliers d'années) du fait de son $T_{1/2}$ de l'ordre du milliard d'années. L'équation utilisée est alors la suivante (voir Bateman, 1910 pour une première résolution de cette équation ; Broecker, 1963) :

$$\left[\frac{{}^{230}\text{Th}}{{}^{238}\text{U}} \right] - 1 = -e^{-\lambda_{230}t} + \left(\frac{\delta^{234}\text{U}_m}{1000} \right) \left(\frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \right) (1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t}) \quad (1)$$

En 1956, Barnes a résolu cette équation sans le deuxième terme à droite (représentant le déséquilibre initial du ratio ${}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$ qui ne sera appliqué qu'en 1963 par Broecker) car c'est seulement un an auparavant que Cherdyntsev découvrit en analysant des échantillons d'eau de rivières que le $\square {}^{234}\text{U}$ des eaux naturelles n'était pas à l'équilibre séculaire. Plus tard, en 1962, Thurber montra que le $\delta^{234}\text{U}_{\text{sw}}$ (${}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$ de l'eau de mer = 140-150) était aussi en déséquilibre. En effet, il s'avère être supérieur de 15% à la valeur communément admise. Lors de l'émission de la particule $\square\square\square$ des liaisons chimiques de l' ${}^{234}\text{U}$ se rompent rendant cet isotope plus enclin au lessivage en phase aqueuse. Une deuxième équation s'impose alors :

$$\delta^{234}\text{U}_m = (\delta^{234}\text{U}_i) e^{-\lambda_{234}t} \quad (2)$$

La valeur marine est relativement constante, ainsi, une valeur légèrement différente dans un carbonate signifierait qu'il y a eu un événement de diagenèse (Henderson and Anderson 2003). Sachant que les coraux incorporent l'uranium sans fractionnement de celui-ci et que $\delta^{234}\text{U}_{\text{sw}}$ ne varie pas au-delà de l'erreur analytique avec la profondeur et la localisation (Chen et al. 1986; Cheng et al. 2000) car son temps de résidence dans les océans et son $T_{1/2}$ sont très importants (plus grand que le mélange des eaux ; de 200 000 à 400 000 ans; Ku et al. 1977), ce $\delta^{234}\text{U}_{\text{sw}}$ enregistré par les coraux ($146 \pm 3\%$, Delanghe et al., 2002; Robinson et al., 2004; Shen et al., 2008; Andersen et al., 2010) représenterais un potentiel nouveau chronomètre. Cependant, le large rang de $\delta^{234}\text{U}$ des rivières suggère que l'élévation du $\delta^{234}\text{U}_{\text{sw}}$ au-dessus de la valeur admise à l'équilibre séculaire résulte de lessivages. Le $\delta^{234}\text{U}_{\text{sw}}$ a donc pu changer au cours des temps. Le $\delta^{234}\text{U}_i$ reflète alors les changements du $\square {}^{234}\text{U}_{\text{sw}}$ dans le temps s'il n'y a pas eu de diagenèse. Lorsque le $\delta^{234}\text{U}_i$ augmente, l'âge ${}^{230}\text{Th}$ augmente aussi. Mais comment savoir s'il s'agit de la variation de la composition isotopique de l'U marin ou d'un biais diagénétique? Il a été montré que le $\delta^{234}\text{U}_{\text{sw}}$ est resté autour de sa valeur moderne à 10-20% près. Afin de détecter les variations du $\delta^{234}\text{U}_{\text{sw}}$ dues à la diagenèse dans les coraux, on peut comparer un individu moderne avec un individu fossile de la même espèce car la concentration de l'uranium dépend de l'espèce considérée (1,5-4ppm) (Cross et Cross 1983). Cette gamme de concentration en U est cohérente avec les résultats de Cobb et al, 2003, Yu et al., 2006, Shen et al., 2008 et Clark et al, 2012. Cependant, la concentration en uranium

varie aussi au sein du squelette d'un même individu. Shen et Dunbar et Min et al. en 1995 ont montré que la concentration en uranium était anti-corrélée aux température de surface océanique, résultant en un excès de près de 20% d'uranium dans certain cas. la concentration d'U dépend aussi de la température (Shen et Dunbar 1995; Min et al. 1995).

4) Ratio $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$

Comme indiqué précédemment, l'U étant plus soluble que le Th, le ratio Th/U dans les coraux de surface est très faible (Edwards et al, 1987). De plus, ces coraux incorporent ces deux éléments sans faire de fractionnement isotopique au sein d'un même élément. De ce fait, autant de ^{230}Th que de ^{232}Th devrait être prélevés lors de la croissance corallienne. Les quantités de ces deux isotopes du thorium étant tellement faibles, on considère le ratio $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ égale à 0. Avant l'utilisation de la spectrométrie de masse à haute précision, les concentrations en $^{232}\text{Th}_{\text{nr}}$ (de source non-radiogénique puisque considéré comme stable) n'étaient pas connues car trop faibles. A ce jour, quelques études (Palmyra, Cobb et al, 2001, 2003; Sumatra Zachariassen et al, 1999) ont montré que le ratio était différent de 0 pour certains jeunes (~100 ans) coraux de surfaces. Ils présentent en effet une concentration de $^{232}\text{Th}_{\text{nr}}$ de quelques centaines voire milliers de picogrammes (10^{-15}g) par grammes (faible mais significative), or d'ordinaire les concentrations de ^{232}Th ne dépassent pas 100pg/g. Nous pouvons donc supposer qu'ils ont incorporé autant de $^{230}\text{Th}_{\text{nr}}$ étant donné qu'ils ne fractionnent pas. Ainsi, la concentration en $^{232}\text{Th}_{\text{nr}}$ est un proxy de la concentration en $^{230}\text{Th}_{\text{nr}}$ (Cobb et al, 2001). Un ratio $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ différent de 0 et donc une quantité trop importante de $^{230}\text{Th}_{\text{nr}}$, pourrait conduire à une surestimation de l'âge. Si l'on ne tient pas compte du fait que le ratio $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ initial n'est pas nul, les âges calculés seront plus vieux. Il est donc nécessaire d'introduire un terme supplémentaire, à gauche, dans l'équation d'âge afin d'établir une correction pour la part du ratio $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ non-radiogénique tel que :

$$\left\{ \left[\frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \right] - \left[\frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \right] \left[\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} \right]_i (e^{-\lambda_{230}t}) \right\} - 1 = \quad (3)$$

$$- e^{-\lambda_{230}t} + \left(\frac{\delta^{234}\text{U}_m}{1000} \right) \left(\frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \right) (1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t})$$

Pour estimer le ratio $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}_i$ indépendamment (et donc le nouveau membre à gauche) on peut soit, en assumant que le ratio $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ de la croûte terrestre vaut 3,8 par atome à l'équilibre séculaire, faire l'estimation d'ordre zéro du ratio $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ à $4,4 \cdot 10^{-6}$ par atome, soit analyser un analogue moderne à l'échantillon en question (en connaissant leur âge indépendamment), soit construire des isochrones (Ludwig, 2003 ; Shen et al, 2008).

De tels niveaux de Th dans les coraux jeunes de surface peuvent être dû à de la matière organique. Il est important d'essayer d'éviter les tâches brunâtres à jaunâtres lors de l'échantillonnage.

Même si la précision est sans cesse affinée, contraindre le rang possible du ratio $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}_i$ permettra d'améliorer la justesse de l'âge. Utiliser la valeur du ratio Th/U des argiles de la croûte terrestre (3,6-3,8 : Taylor et McLennan, 1995; Wedepohl, 1995) pour effectuer une première correction de l'âge permettra de gagner en justesse. On peut aussi utiliser la valeur du ratio $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ à l'équilibre séculaire ($4,3 \pm 4,3 \cdot 10^{-6}$, Richards et Dorale, 2003). Mais cela n'est pas suffisant ; il faudra aussi se pencher sur les potentiels sources de thorium dans l'environnement direct et voisin (source éolienne, upwelling, sables carbonatés...) (Cobb et al., 2003; Robinson et al., 2004; Shen et al., 2008). Les sources environnementales peuvent créer des disparités spatiale et temporelle des concentrations en ^{230}Th dans les squelettes coralliens. Il est préférable d'utiliser des corrections spécifiques pour chaque lieu de prélèvements coralliens, connaître les apports en Th et leurs concentrations afin de les déduire du thorium total utilisé pour le calcul de l'âge (Cobb et al, 2001 ; 2003 ; Shen et al, 2008 ; Zhao et al, 2009 pour une review ; Clark et al, 2012). Afin de mesurer les concentrations en thorium 230 des différentes sources, on peut soit avoir recours à des prélèvements locaux (eaux fluviales, sables, poussières...) soit mesurer le ^{230}Th initial de coraux vivants dont on connaît l'âge grâce à la sclérochronologie et le comparer à l'âge U/Th pour en déduire la part de Th non-radiogénique (Cobb et al, 2001 ; Clark et al, 2012).

Lorsque la valeur du ratio $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ est plus haute que la valeur de la croûte terrestre, cela signifie qu'il y a eu moins d'apports terrigènes et donc possiblement moins de pluie. Certains auteurs interprètent cela comme un indicateur d'événement El Niño (Cobb et al, 2003 ; Shen et al, 2008, Clark et al, 2012). Si ce ratio est encore plus élevé cela peut être interprété en terme d'apport de ^{230}Th par des upwellings (Cobb et al, 2003). En revanche, une augmentation de la concentration de ^{232}Th peut représenter un apport éolien continental. La bioérosion en redistribuant le carbonate dissout dans la colonne d'eau et en le mettant à disposition des polypes pour l'élaboration de leur squelette, augmente les concentrations en

^{230}Th (Tribollet et al., 2002; Tribollet et Golubic, 2005; Aline, 2008). Dans certains environnements particuliers, les coraux hétérotrophes vivant en milieu turbide, consomment des particules en suspension composées de bactéries adsorbées aux débris de mangroves piégeant le ^{230}Th (Blum et al., 1988; Simon et al., 2002), ayant alors pour effet d'accumuler une part non-radiogénique de ^{230}Th (Clark et al, 2012).

En somme, plus nous pourrions affiner nos connaissances concernant les sources et les concentrations des isotopes du Th environnemental, plus la justesse de nos âges U/Th sera améliorée.

5) Ratio $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}_i$

Avec la technique d' α -counting, une limite supérieure avait été fixée sur ce ratio (Barnes et al, 1956 ; Broecker, 1963). Une limite inférieure est désormais établie avec l'utilisation de la spectrométrie de masse sur ce ratio (Edwards et al, 1987). On a donc un ratio $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U} \ll \ll 0$ ainsi qu'un ratio $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U} \ll \ll 0$. En multipliant ce ratio par le ratio $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ de l'eau de mer, il apparaît que ce ratio vaut 1 an de désintégration radioactive (erreur non significative par rapport à l'erreur analytique qui correspond à plus de 2 ans). Là aussi on peut analyser le $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ d'un corail local d'âge connu que l'on insèrera dans l'équation (3). Dans les coraux étudiés à Palmyra et Sumatra, le rang de valeurs pour le ratio $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ($0-2 \cdot 10^{-5}$) est cohérent avec celui de l'eau de mer de surface environnante. En utilisant cette valeur isotopique la correction de l'initial ^{230}Th était de moins de 20 ans pour ces deux études (il y avait un excès de Th_{nr} créant une erreur sur l'âge de +20 ans).

6) Ratio $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$

Ces deux isotopes radioactifs de l'uranium ont une demi-vie de l'ordre du milliard et du million d'années respectivement comme vu précédemment. Ils peuvent alors être considérés comme presque stables. De plus, la variation isotopique entre l' ^{238}U et l' ^{235}U est due aux mêmes mécanismes agissant sur les isotopes stables d'autres éléments, (Weyer et al, 2008). L'un de ces mécanismes est l'oxydation-réduction, faisant de ce ratio un indicateur des conditions redox passées dans les océans par exemple. Il a été montré que les coraux possèdent un $\delta^{238}\text{U}$ de -0,43‰ similaire à celui de l'eau de mer en tenant compte de l'incertitude (Weyer et al, 2008). Ainsi, les coraux enregistrent la composition isotopique des paléo-eau de mer.

7) Test sur l'état de « fermeture du système »

Cinq conditions doivent être vérifiées (Thurber, 1965) :

- Le carbonate ne doit présenter aucune trace de recristallisation ;
- La concentration en uranium doit être autour de 3 ppm ;
- Le ratio $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ doit être supérieur à 20 (surplus de ^{230}Th uniquement dû à la désintégration radioactive) ;
- Le ratio $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ doit être environ égal à $1,15 \pm 0,02$;
- L'âge doit être cohérent stratigraphiquement

Pour tester si notre système est bien fermé, imperméable aux échanges chimiques, on peut aussi tester la concordance entre notre âge ^{230}Th et l'âge ^{231}Pa ou d'autres systèmes de datations absolues.

8) Autres sources d'erreurs

Ne pas analyser le carbonate qui sert de ciment entre les différents individus d'une colonie car l'âge peut être différent de celui des squelettes des individus. Sélectionner de préférence une partie dense (ratio surface/volume faible).

Il existe une erreur sur le $T_{1/2}$ des nucléides utilisés. Cette valeur a été établie en mesurant la décroissance radioactive (activité) d'un échantillon dont le nombre d'atome du nucléide d'intérêt était connu. L'erreur sur le $T_{1/2}$ de ^{238}U et ^{235}U est de $\pm 0,1\%$. Ces grandeurs sont souvent revues, remesurées, mais le gain de précision ne remet pas fondamentalement en cause les datations générées jusqu'à présent (Edwards et al, 2003).

Les constantes de désintégration présentent une erreur qui reste négligeable pour le calcul de l'âge (erreur inférieure à l'erreur analytique sur t) (Cheng et al, 2000).

Les spectromètres de masse ont aussi une erreur de $\pm 2\%$ ou mieux sur la mesure des nucléides suivant, ^{238}U , ^{234}U , ^{235}U et ^{230}Th dans les coraux. Cette erreur est fractionnelle, c'est-à-dire qu'elle augmente plus le corail est jeune (Edwards et al, 2003).

9) De constantes améliorations

L'abondance de ^{230}Th dans les coraux de moins de 100 ans est 660 fois moins importante que dans les coraux datés de 100 000 ans, de ce fait, la précision était alors très mauvaise. Augmenter la taille de l'échantillon 660 fois était impossible (Zhao et al, 2009 pour une review).

Références

- Aline T. (2008) Dissolution of dead corals by euendolithic microorganisms across the northern Great Barrier Reef (Australia). *Microb. Ecol.* 55:569–580.
- Andersen M. B., Stirling C. H., Zimmerman B. and Halliday A. N. (2010) Precise determination of the open ocean $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ composition. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 11:1525–2027
- Bard E., Fairbanks R.G., Hamelin B., Zindler A., Chi Trach H. (1991) Uranium-234 anomalies in corals older than 150,000 years. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55:2385-2390
- 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
- Barnes J.W., Lang E.J., Potratz H.A. (1956) The ratio of ionium to uranium in coral limestone. *Science* 124:175-176
- Bateman H. (1910) The solution of a system of differential questions occurring in the theory of radioactive transformations. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 15:423-427
- Blum L. K., Mills A. L., Zieman J. C. and Zieman R. T. (1988) The abundance of bacteria and fungi in seagrass and mangrove detritus. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 42:73–78.
- Boltwood B.B. (1907) Note on a new radio-active element. *Amer. J. Sci.* 24:370-372
- Broecker W.S. (1963) A preliminary evaluation of uranium series inequilibrium as a tool for absolute age measurements on marine carbonates. *J. Geophys. Res.* 68:2817-2834
- Chen J.H., Edwards R.L., Wasserburg G.J. (1986) U-238, U-234, and Th-232 in seawater. *Earth Planet Sci. Lett.* 80:241-251
- Cheng H., Edwards R.L., Hoff J., Gallup C.D., Richards D.A., Asmerom Y. (2000). The half-lives of uranium-234 and thorium-230. *Chem. Geol.* 169:17-33
- Cherdyntsev V.V. (1955) Transactions of the third session of the commission for determining the absolute age of geological formations. *Izv Akad Nauk SSSR, Moscow*, p 175-182
- Clark T.R., Zhao J.-X., Feng Y.-X., Done T.J., Jupiter S., Lough J., Pandolfi J.M. (2012) Spatial variability of initial $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ in modern *Porites* from the inshore region of the Great Barrier Reef. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 78:90-118
- Cobb K.M., Charles C.D., Cheng H., Edwards R.L., Kastner M. (2002) U/Th-dating living and young fossil corals from the central tropical Pacific. *Earth Planet Sci. Lett.* 210: 91-103
- Cobb K. M., Charles C. D., Cheng H. and Edwards R. L. (2003) El Nino/Southern Oscillation and tropical Pacific climate during the last millennium. *Nature* 424:271–276.
- Cross T.S., Cross B.W. (1983) U, Sr and Mg in Holocene and Pleistocene corals *A. palmata* and *M. annularis*. *J. Sed. Petr.* 53:587-594
- Cutler K.B., Edwards R.L., Taylor F.W., Cheng H., Adkins J., Gallup C.D., Cutler P.M., Burr G.S., Chappell J., Bloom A.L. (2003) Rapid sea-level fall and deep-ocean temperature change since the last interglacial. *Earth Planet. Sci. Lett.*
- Bloom AL (2003) Rapid sea-level fall and deep-ocean temperature change since the last interglacial. *Earth Planet. Sci. Lett.* ??????
- Delanghe D., Bard E. and Hamelin B. (2002) New TIMS constraints on the uranium-238 and uranium-234 in seawaters from the main ocean basins and the Mediterranean Sea. *Mar. Chem.* 80, 79–93.
- Edwards R.L., Chen J.H., Wasserburg G.J. (1987) ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th , ^{232}Th systematics and the precise measurement of time over the past 500,000 years. *Earth Planet. Sci. Lett.* 81:175-192

- Edwards RL, Gallup CD, Cheng H (2003) Uranium-series Dating of Marine and Lacustrine Carbonates.
- Henderson G.M., Anderson R.F. (2003) The U-series toolbox for paleoceanography. *Rev. Mineral. Geochem.* 52:493-531
- Isaac N., Picciotto E. (1953) Ionium determination in deep-sea sediments. *Nature* 171:742-743
- Jaffey A.H., Flynn K.F., Glendenin L.E., Bentley W.C., Essling A.M. (1971) Precision measurement of Half-Lives and specific activities of ^{235}U and ^{238}U . *Phys. Rev. C.* 4:1889-1906
- Ludwig K.R. (2003) Mathematical–statistical treatment of data and errors for $^{230}\text{Th}/\text{U}$ geochronology. *Rev. Mineral Geochem.* 52:631-636
- Min G.R., Edwards R.L., Taylor F.W., Recy J., Gallup C.D., Beck J.W. (1995) Annual cycles of U/Ca in corals and U/Ca thermometry. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 59:2025-2042
- Richards D. A. and Dorale J. A. (2003) Uranium-series chronology and environmental applications of speleothems. In *Uranium- Series Geochemistry*, vol. 52 (eds. B. Bourdon, G. M. Henderson, C. C. Lundstrom and S. P. Turner). Mineralogical Society of America, Washington, DC, pp. 407–460.
- Robinson, L.F., Belshaw, N.S., Henderson, G.M., (2004) U and Th concentrations and isotope ratios in modern carbonates and waters from the Bahamas. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68:1777–1789.
- Shen G.T., Dunbar R.B. (1995) Environmental controls on uranium in reef corals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59:2009-2024
- Shen, C.-C., Li, K.-S., Sieh, K., Natawidjaja, D., Cheng, H., Wang, X., Edwards, R.L., Lam, D.D., Hsieh, Y.-T., Fan, T.-Y., Meltzner, A.J., Taylor, F.W., Quinn, T.M., Chiang, H.-W., Kilbourne, K.H. (2008) Variation of initial $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ and limits of high precision U–Th dating of shallow-water corals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72:4201–4223.
- Simon M., Grossart H. P., Schweitzer B. and Ploug H. (2002) Microbial ecology of organic aggregates in aquatic ecosystems. *Aquat. Microb. Ecol.* 28, 175–211.
- Stirling C.H., Esat T.M., Lambeck K., McCullock M.T., Blake S.G., Lee D-C, Halliday A.N. (2001) Orbital forcing of the marine isotope stage 9 interglacial. *Science* 291:290-293
- Thurber D.L. (1962) Anomalous $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ in Nature. *J. Geophys. Res.* 67:4518-4520
- Tribollet A., Decherf G., Hutchings P. A. and Peyrot-Clausade M. (2002) Large-scale spatial variability in bioerosion of experimental coral substrates on the Great Barrier Reef (Australia): importance of microborers. *Coral Reefs* 21:424–432
- Tribollet A. and Golubic S. (2005) Cross-shelf differences in the pattern and pace of bioerosion of experimental carbonate substrates exposed for 3 years on the northern Great Barrier Reef, Australia. *Coral Reefs* 24:422–434.
- Wasserburg G.J. (2000) Citation for presentation of the 1999 C.C. Patterson Award to R. Lawrence Edwards. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64:755-757
- Wedepohl K. H. (1995) The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59:1217–1232.
- Weyer S., Anbar A.D., Gerdes A., Gordon G.W., Algea T.J., Boyle E.A. (2008) Natural fractionation of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72:345-359
- Yu, K.-F., Zhao, J.-X., Wang, P.-X., Shi, Q., Meng, Q.-S., Collerson, K.D., Liu, T.-S., (2006). High-precision TIMS U-series and AMS ^{14}C dating of a coral reef lagoon sediment core from southern South China Sea. *Quat. Sci. Rev.* 25:2420–2430.
- Zachariasen J., Sieh K., Taylor F.W., Edwards R.L., Hantoro W.S. (1999) Submergence and uplift associated with the giant 1833 Sumatran subduction earthquake: Evidence from coral microatolls. *J. Geophys. Res.* 104 (B1):895-919

Annexe 4 : Méthodologie U/Th



Datations U/Th Clipperton Marquises



Mélanie Moreau
08-09/2012



I) Vaisselle (beaker cleaning)

Tout ce passe sous hotte.

a) *Pipette tips and Vial tubes.*

Une fois dans le sas (car les boites sont « sales »), dans deux bouteilles d'environ 2L mettre un maximum d'embouts à pipettes et les Vial avec leurs bouchons.



Remplir d'eau Milli-Q jusqu'à la « collerette » de la bouteille et compléter avec de l' HNO_3 à 69% pour obtenir un HNO_3 10%. Secouer.

Mettre ces bouteilles dans un bécher en verre au fond duquel on a préalablement posé une plaque de téflon ( vite que la bouteille en plastique ne fonde).



B cher, plaque en téflon



Plaque chauffante, déchets, super clean water, plaque en PVC

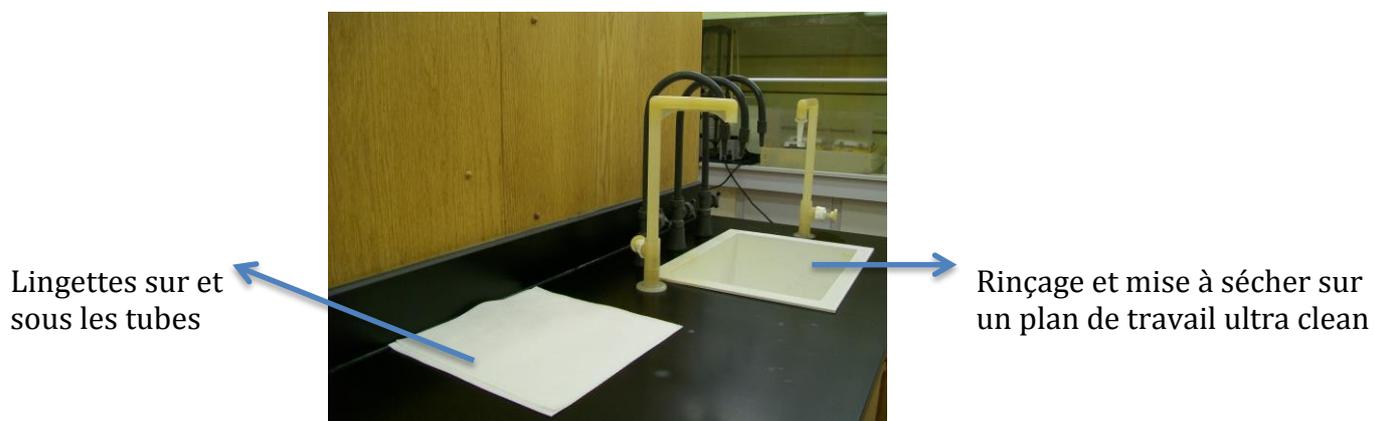
Mettre les b chers sur des plaques chauffantes et attendre que  a bouille.

Arrivé au point d'ébullition, positionner sur position HNO_3 (de 100   80V) environ 1/2h.



Eteindre, laisser refroidir.

Vider l'acide dans une bouteille à déchets et l'eau du bain-marie dans l'évier. Mettre des gants de cuisine en caoutchouc car encore chaud.



Effectuer trois rinçages à l'eau super clean. Agiter entre chacun des rinçages.

Etaler sur des wipes (lingettes absorbantes) les items propres et laisser sécher. Les recouvrir.

Ranger les bouteilles, les plaques de téflon et les béchers après les avoir rincé.

b) Centrifuge tubes.

Une fois dans le sas, mettre les tubes debout dans un bécher avec plaque de téflon dessous et dessus.

Même préparation HNO_3 .

Même système de chauffe.

Même rinçage (en renversant, se servir d'une baguette pour ne pas que la plaque de téflon et les tubes ne tombent). Ne pas secouer.

Changer de gants (car traces d'acide).

Rincer une fois l'intérieur des tubes 5 par 5 par exemple.

Mette à sécher, recouvrir.

c) Beakers and columns

Ne pas utiliser les acides GFS ultra-purs pour les 3 premiers bains.

Nettoyer l'extérieur des beakers à l'alcool pour effacer les annotations.

Remplir complètement un beaker de HCl 1N et transvaser le contenu dans les autres, un par un. Vider le dernier beaker dans la bouteille à déchets radioactifs.

Remplir complètement tous les beakers d'HCl 5-10%, fermer les couvercles et mettre en « refluxing » pendant 2 heures. Vider dans la bouteille à déchets acides.

Essuyer l'intérieur avec des clean wipes.

Mettre les bécjers dans un grand bécjher en verre (les empiler en couches séparées de teflon plates). Faire de même pour les bouchons.

Mettre les tubes-colonnes dans un petit bécjher en verre et le couvrir pendant les opérations.

Mettre $\frac{3}{4}$ d'HCl (bouteille Macron en plastique) et $\frac{1}{4}$ d'HNO₃ (Fisher, reagent=1^{er} stade de pureté) pour un volume donné dans les trois bécjers en verre.

Laisser reposer toute une nuit.

Mettre à bouillir pendant 4-6 heures. Si évaporation, rajouter HNO₃ reagent (toutes les demi-heures).

Vider dans bouteille à déchets acides après avoir laissé refroidir.

Rincer 3 fois les bécjers, bouchons, les disques, les tubes-colonnes et les bécjers en verre. Les mettre au fur et à mesure dans un autre grand bécjher en verre préalablement « tapissé » de clean wipes.

Re-remplir les bécjers en verre des éléments. Ajouter 50% d'eau SC et 50% d'HNO₃ reagent. Laisser bouillir pendant 6h. Si évaporation, rajouter HNO₃ reagent.

Vider, rincer.

Re-remplir les bécjers en verre des éléments. Ajouter 50% d'eau SC et 50% d'HCl reagent. Laisser bouillir pendant 6h.

Vider, rincer.

Re-remplir les bécjers en verre des éléments. Ajouter 99% d'eau SC et 1% d'HNO₃ CFS (ultra-pur). Laisser bouillir pendant 2h.

Vider dans l'évier en laissant couler l'eau. Rincer 3 fois.

Changer de gants, se mettre sur le bench ultra-propre et rincer une nouvelle fois 3 fois. Faire sécher toute la nuit.

d) Neutralisation de l'acide.

Transporter la bouteille dans un seau (qui restera hors du sas) avec une lingette au fond.

Dans une bassine, mettre trois doses de SODA Ash (carbonate sodium anhydrous) en poudre et verser l'acide de vaisselle.

Remuer de temps en temps avec une baguette en PVC.

Rincer la bouteille à l'eau normale et essuyer l'extérieur.

Remettre un peu de poudre pour vérifier que la réaction est terminée.

Allumer l'eau de l'évier et vider la bassine sans faire tomber les morceaux de carbonates.

Couvrir bassine avec morceau de carbonates.

Nettoyer le plan de travail sous la hotte.

II) Préparation des échantillons

a) Obtenir la quantité solide nécessaire.

La quantité de carbonate sur laquelle nous travaillerons doit être comprise entre 0,1 et 0,2 g.

Porter des lunettes à cause des projections. Changer de gants, de lingette et de papier à peser entre chaque échantillon. Nettoyer le burin à l'air comprimé entre chaque échantillon ainsi que le plan de travail.

Poser l'échantillon sur du papier à peser lui-même posé sur une lingette. A l'aide d'un burin et d'un marteau, casser l'échantillon.

Ne pas prélever sur la partie externe ni sur les tâches brunâtres ou jaunâtres de l'échantillon. Si nécessaire, les retirer grâce au burin. Prélever à différents endroits pour homogénéiser.



Air comprimé, papier à peser, burin et marteau, Vials et coraux

Mettre un Vial d'environ 5ml sur la balance.



Plan de travail



Balance

Tarer.

Déposer quelques petits morceaux dans le Vial jusqu'à obtenir la quantité requise.

Noter le poids.

b) Nettoyer les échantillons.

Placer chaque échantillon dans un Vial en plastique d'environ 5ml et les remplir d'eau Milli-Q.

Mettre les Vials dans le bain à ultrasons pendant 5 minutes.

Vider doucement les 2 ou 3 gouttes des Vials sur des clean wipes sans faire tomber l'échantillon.

Répéter l'opération 3 fois.

Mettre à sécher les échantillons pendant une nuit sur des clean wipes (et une dessus pour les couvrir) sous hotte.

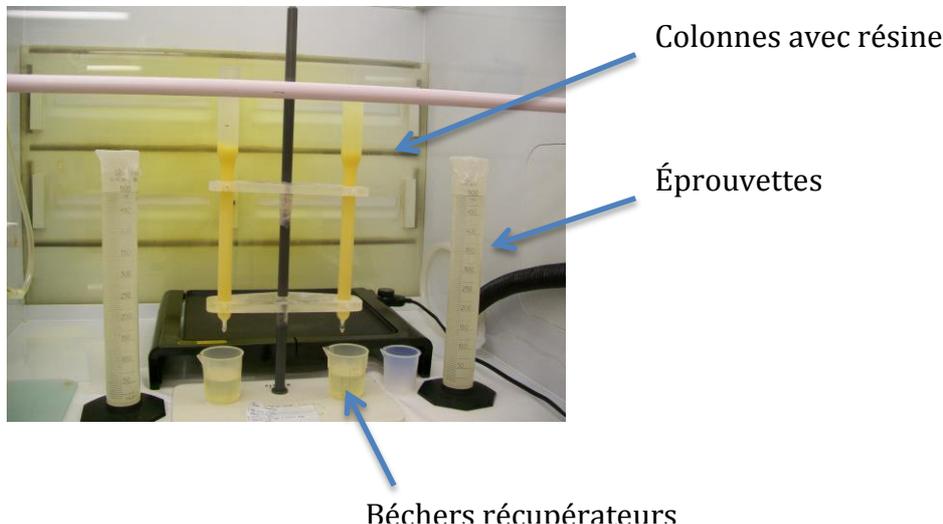
III) Préparation chimique.

a) *Nettoyer la résine*

Verser de la résine dans 2 colonnes en verre, préalablement rincées à l'eau M-Q, tenues sur un portoir vertical jusqu'à un niveau légèrement au-dessus du trait après avoir placé 2 béciers récupérateurs au-dessous.

Laisser goutter jusqu'à ce que ce soit terminé.

En attendant, remplir 2 éprouvettes graduées de 500ml de 250ml d'eau M-Q et 250ml d'acide Véritas 14N HNO₃ (GFS) à 69% pour obtenir du 7N HNO₃.



Une fois qu'il n'y a plus de gouttes, le niveau de la résine est sous le trait.

Verser les éprouvettes jusqu'au maximum de la colonne.

Laisser goutter jusqu'à la fin.

Verser à nouveau les éprouvettes. Répéter l'opération jusqu'à vider les éprouvettes.

Penser à vérifier régulièrement les béciers récupérateurs et à les vider dans une bouteille à déchets.

Répéter l'opération avec :

500mL d'eau M-Q

6N GFS HCl (250mL H₂O + 250mL 12N HCl)

500mL H₂O

10mL HCl + 490mL H₂O

500mL H₂O

a) *Pesées.*

Mettre 12 échantillons dans un sachet ziploc.

Nettoyer chacun des échantillons et l'extérieur du sachet avec de l'eau M-Q à l'entrée de la salle blanche (en pulvérisant l'eau M-Q sur une kim wipes).

Une fois dans le sas, les faire passer par la fenêtre de transfert communiquant avec la salle de pesée.

Nettoyer à l'éthanol la salle de pesée (de haut en bas) et la balance. Disposer des clean wipes sur le plan de travail. Prévoir une vingtaine de paires de gants.



Salle de pesées

Nettoyer les 2 supports à beaker dans la salle blanche et mettre 13 beaker à l'intérieur. Les apporter dans la salle de pesée.

Ordonner les échantillons en fonction de leur lab-ID (correspondant à leur « petit nom »).

Tarer, poser le premier beaker, noter le poids, tarer.

Noter le lab-ID sur le beaker, l'ouvrir et le remplir de l'échantillon lui correspondant sans que le vial en verre (contaminé) n'entre en contact avec le beaker.

Jetter le vial et changer de gants.

Peser, noter.

Verser un peu d'eau M-Q sur les rebords interne du beaker pour faire tomber les éventuels grains d'échantillon au fond.

Placer dans le support.

Tarer, placer un nouveau beaker sur la balance et recommencer.

b) *Digestion*

Sous une hotte de la salle blanche préalablement nettoyée et couverte de clean wipes, poser les 2 supports.

Ouvrir le premier échantillon et verser lentement (risque d'effervescence trop violente) du HNO_3 7N jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de bulles. Se placer bien au niveau de la vitre de la hotte (derrière) et porter des lunettes.

Verser une goutte de HNO_3 14N pour vérifier qu'il n'y ait plus de réaction.

c) *Ajout du spike*

Prélever la quantité totale de spike qui sera nécessaire pour les 13 échantillons. Ici, 1.2g (100uL/éch et 10uL pour le blanc) placer dans un transfert beaker.

Tarer, peser et noter le poids du premier sample beaker. Tarer.

Ajouter 100µl de spike (enfoncer la pipette dans un embout dans la boîte à embouts pour ne pas toucher les embouts) dans les échantillons et 10µL dans le blank. Poser la pipette sur un portoir.

Refermer, peser et noter le poids de spike ajouté.

Faire de même pour tous les autres échantillons.

Placer les portoirs à échantillons, les pipettes et le transfert beaker sous une hotte.

Ejecter l'embout à pipette radioactif dans un ziploc prévu à cet usage.

Vider le transfert beaker dans une bouteille à déchets radioactifs. Le nettoyer en aspergeant 4 fois les contours internes à l'HCl et une fois à l'eau M-Q. Vider dans la bouteille à déchets radioactifs.

Ajouter 2 à 4 gouttes (ne pas avoir peur !) d' HClO_4 dans les échantillons pour éliminer la MO restante (échantillon collant vu par le fait que le liquide semble visqueux). Agiter.

Placer en cercle les échantillons avec leur couvercle sur une « plancha » à 400°F (~200°C) pour le « refluxing » pendant 1-2 heures.



Les replacer sur leur portoir et éteindre la plaque.

Le lendemain, les replacer sur la plaque pendant 15min.

Tapoter sur les beakers pour faire tomber les gouttelettes et ajouter 1-2 gouttes de HClO_4 en fonction de la viscosité (MO). Si perte de gouttes, le noter.

Mettre à sécher complètement pendant 30min.

Tapoter et si c'est encore liquide ou dur et collé au fond, mettre à chauffer 30min and again, and again...

d) *Co-précipitation avec le fer*

Une fois solidifiés (petites boules de carbonates), ajouter juste assez de 2N HCl pour re-dissoudre (mais ne pas avoir peur !). Si difficulté pour re-dissoudre, ajouter HCl et mettre sur plaque chauffante jusqu'à ce que ce ne soit plus visqueux et bien clair.

Verser les échantillons dans des tubes à centrifuges préalablement labellisés sans que les beakers n'entrent en contact avec les tubes. Tapoter pour faire glisser les gouttes accrochées aux parois des tubes.

Vérifier que les échantillons soient bien liquides et clairs (sinon ajout d'acide et à chauffer).

Ajouter 1 goutte de FeCl_2 .

Ajouter du NH_4OH goutte à goutte pour neutraliser la solution (dépend de la quantité d'acide HCl précédemment versée) jusqu'à ce qu'un précipât rouge se forme. Aller jusqu'à 4 gouttes.

Si pas les précipitât n'apparaissent pas, l'utilisation de la centrifugeuse sera nécessaire. Le précipitât se forme à pH neutre. Vérifier à l'aide de papier pH si besoin.

Mettre 7 échantillons dans le premier portoir et les 6 autres dans le deuxième portoir de la centrifugeuse. Placer un tube vide dans l'emplacement restant.



Peser le premier avec son couvercle, tarer.

Peser le second et remplir le tube vide d'eau M-Q jusqu'à ce que la balance indique un poids inférieur à -0,1g. On ajuste ici les poids des deux portoirs de sorte à équilibrer le poids total qui sera dans la centrifugeuse.

Centrifuger à 3200 tours/min pendant 7min, ajouter une goutte de NH_4OH (solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium = ammoniaque), centrifuger. Répéter si nécessaire sur échantillons récalcitrant.

Si pas tout à fait dissout (petits cristaux blancs translucides), ajouter de l'eau M-Q et si il y a encore du carbonate en précipitât blanc, c'est qu'il n'y a pas la quantité nécessaire de HCl 2N. L'ajout d'une trop grande quantité d'acide entraîne l'ajout de NH_4OH et le pH peut devenir basique ; jusqu'à 10 nous pouvons encore former le précipitât. Une deuxième goutte de Fe peut être nécessaire.

Centrifuger.

Une fois que tous les échantillons ont formé un précipitât, vider le surnageant, remplir à moitié les tubes d'eau M-Q en « pulvérisant » le précipitât et centrifuger.

Répéter l'étape précédente.

Après avoir vidé le surnageant du dernier run, ajouter 1 goutte de 14 HNO_3 pour dissoudre le précipitât et verser dans le beaker correspondant préalablement rincé à l'eau (et éventuellement essuyer avec un petit carré de clean wipe à l'intérieur si collant). Pour évacuer toutes les gouttes collées aux parois du tube, s'aider d'eau SC.

Ajouter 1 goutte de HClO_4 .

Jeter les tubes, éteindre la centrifugeuse.

Mettre à sécher (petit point rouge, 15-20 minutes devraient suffire).

Ajouter 1-2 gouttes de 14N HNO₃.

Mettre à sécher (petit point rouge, 10 minutes devraient suffire).

Ajouter 1-2 gouttes de 14N HNO₃.

Sécher presque complètement (petite bulle jaune-orange collée au fond du bécher, 2-3 minutes suffisent). **S'occuper de 3 échantillons à la fois car processus rapide !**

Dissoudre avec du 7N HNO₃ (1 tout petit jet).

Si certain échantillon présente un point rouge foncé au lieu de la bulle jaune-orange (trop sec !), remettre 1 goutte de 14N HNO₃ et reposer sur la plaque en étant vigilant cette fois !

Fermer les beakers.

e) *Préparations des colonnes*

Verser la résine, grâce à des ajouts progressifs d'eau, contenue dans les 2 colonnes en verre dans un bécher en teflon. Laisser décanter et verser le surplus d'eau de temps en temps.

Placer sur son bench un portoir à colonnes.

Prendre 13 petits tubes-colonnes en plastique et y insérer un « frits » (bouchon-pastille) tout au fond en vue de retenir la résine (s'aider de 2 bâtonnets en plastique pour l'insertion) et vérifier qu'il soit bien horizontal.

Placer des béchers en verre récupérateurs de déchets de 5ml sous chaque encoche de tube-colonne.



Remplir d'eau M-Q les tubes-colonnes en s'assurant qu'il n'y ait pas de bulles d'air.

Avant même que la collerette des tubes-colonnes ne soit complètement vidée, ajouter de la résine (865ml) à l'aide d'une pipette jusqu'à la base de la collerette.

Retirer l'excès de résine et d'eau avec la pipette et la vider dans son bécher d'origine.

Afin de supprimer l'U le Th et autres éléments traces (métaux) contaminant pouvant encore se trouver dans la résine des tubes-colonnes:

-Ajouter 3 CV SC (super clean) H₂O (collerette remplie 3/3 quelques soit sa hauteur)
+ 1 goutte de 14N HNO₃

Attendre l'évacuation totale.

-Ajouter 2 CV 7N HNO₃ (collerette remplie 2/3)

Attendre l'évacuation totale.

-Ajouter 1 CV 7 HNO₃ (1/3 de la collerette)

Attendre l'évacuation totale.

f) Séparations des phases

Verser l'échantillon dans les tubes-colonnes en veillant à ne pas les mettre en contact avec les beakers.

Rincer les beakers avec de l'eau M-Q, vider les déchets dans la bouteille de déchets d'acide pendant que les échantillons traversent les tubes-colonnes.

Suppression du Fe :

-Ajouter 1 CV 7N HNO₃

Attendre l'évacuation totale.

-Ajouter 1 CV HNO₃

Attendre l'évacuation totale.

-Vider les béchers récupérateurs de déchets dans la bouteille de déchets, les rincer, les ranger dans le bench.

Collecte du Th :

-Placer des petits beakers propres de 7ml ou 15ml sous chaque tube-colonne, préalablement labellisés.

-Ajouter 2 CV 6N HCl

Attendre l'évacuation totale.

-Ajouter 1 CV 6N HCl

Attendre l'évacuation totale.

Rincer à l'eau SC les grands béchers originaux (essuyer éventuellement si collant).

Collecte de l'U :

-Placer les beakers originaux de 30ml sous chaque tube-colonne.

-Ajouter 2 CV d'eau SC

Attendre l'évacuation totale.

-Ajouter 2 CV d'eau SC.

Attendre l'évacuation totale.

Ajouter 2 gouttes de HClO_4 à chacun des 26 échantillons (pour éliminer la MO pouvant, une fois associée avec l'U et le Th, créer des complexes organiques ou interférences isobariques).

Sécher complètement à 450°F (petit point rouge solide).

Labelliser 13 ICP Vials avec le ID-lab et « U » pour uranium.

Faire de même pour le thorium.

Ajouter 2 gouttes de HClO_4 . Si certains présentent plein de petits points rouges/noirs en se dissolvant, il y a peut-être des résidus de résine. Plus de HClO_4 et de HNO_3 devraient éliminer les déchets.

Sécher complètement à 450°F.

Ajouter 1 goutte de 14N HNO_3 .

Sécher complètement.

Arrivé à cette étape, ne s'occuper que de 3 échantillons max. à la fois.

Ajouter 1 goutte de 14N HNO_3 .

Sécher presque complètement (petite bulle limpide fixe au fond du bécher).

Ajouter 0,2ml de HNO_3 1% + HF (léger jet de pissette). Si l'échantillon semble encore collant, reprendre à l'étape 2 (ajout d' HClO_4).

Verser dans le Vial correspondant.

Ajouter du HNO_3 1% jusqu'à 1/3 des Vials de Th et 1/2 pour les Vials de U, agiter.

Stocker les échantillons.

g) Nettoyage

A l'aide du bâtonnet en plastique, pousser la résine usagée et les frits dans un gant.

Rincer les tubes-colonnes à l'eau SC et les stocker dans le béccher réservé à un prochain lavage à l'acide.

Essuyer à l'éthanol les portoirs de tubes-colonnes et le bâtonnet.

Ranger et nettoyer les benches utilisés.

IV) Supplément d'informations

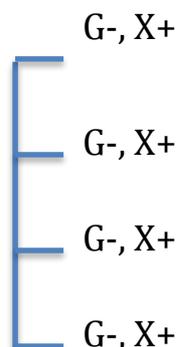
a) Principe de la séparation sur une résine échangeuse d'ions.

La réaction d'échange entre la résine et le mélange à séparer dépend de l'affinité relative de la résine pour le contre ion qu'elle porte et pour l'ion qu'elle doit fixer. Il y a cinq propriétés à prendre en compte :

- La charge de la résine
- La charge et la taille des ions à fixer
- La concentration des ions à séparer
- L'accessibilité aux groupements ionisés de la résine

Cinq étapes sont nécessaires à la séparation du mélange :

-Le conditionnement de la résine : exemple d'une résine anionique (échangeuse de cations), dans laquelle on verse une solution tampon à pH adéquat. Chaque groupement fonctionnel (G^-) sera associé à son contre ion (X^+).



-Dépôt du mélange de solutés à séparer sur la résine (Fe, U, Th).

-Le soluté migre ; fixation éventuelle des solutés à la résine = phase stationnaire (interactions ioniques).

-L'élution ; entraînement des solutés par la phase stationnaire (le cations se fixent, pas les anions).

-Lavage avec la même solution tampon que celle utilisée pour le conditionnement de la résine.

-Elution ; un tampon d'élution modifie les conditions de fixation, les cations se décrochent en fonction des nouvelles conditions de pH qui leur est imposée.

b) Destruction de la matière organique (MO)

L'acide perchlorique en contact avec la MO, des réducteurs forts, des bases fortes, des alcools et autres, produit une réaction violente voire explosive. Chauffé à au moins 160°C ou sous forme anhydre, cet acide est un oxydant très fort, déshydratateur. L'oxydation consiste en une combinaison avec l'oxygène (l'O₂ prend 1 électron à la MO). Son pH est 1 ou moins.

L'acide nitrique est aussi un oxydant de la MO. Son pH est inférieur à 2.

c) Préparation du spike

Le spike, ou standard interne, est un mélange de ²³³U, ²³⁶U et de ²²⁹Th. Il peut être nécessaire de connaître la concentration en ²³⁸U car on souhaite un ratio ²³⁵U/²³⁸U=10 en sachant que les concentrations en ²³⁵U et ²³⁸U sont approximativement similaires (voir équilibre séculaire). L'échantillon naturel est donc 10 fois plus concentré en U que le spike. En effet, le spike a été calibré en fonction des concentrations naturelles en U. Ainsi, lorsque nous n'avons aucune idée de la concentration en ²³⁸U de notre échantillon, il est nécessaire de « spiker » l'échantillon d'une masse égale à celle de l'échantillon.

L'ajout du spike se fait aussi dans le standard externe, HU-1 (Harwell Uraninite) dont on connaît cette fois-ci les concentrations de tous les isotopes de l'uranium. Voici la masse d' HU-1 que j'ai utilisé :

Masse (g) HU-1	Concentration ²³⁸ U
1	0,83914 ug/g
0,5718	? (1mol/1g)*(1g/10 ⁶ ug) = 2,0161.10 ⁻⁹ mol

Quantité de matière du ²³⁵U dans 0,5718g d'HU-1 connaissant le rapport naturel ²³⁵U/²³⁸U et divisé par 10 pour obtenir la quantité de matière du ²³⁶U nécessaire:

Quantité de matière ²³⁵ U (mol)	Quantité de matière ²³⁸ U (mol)
1	137,88
? 1,462.10 ⁻¹¹ *(1/10)=1,462.10 ⁻¹² (²³⁶ U)	2,0161.10 ⁻⁹

Quantité de matière du ^{234}U dans 0,5718g d'HU-1 connaissant le rapport naturel $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ et divisé par 10 pour obtenir la quantité de matière du ^{236}U nécessaire:

Quantité de matière ^{234}U (mol)	Quantité de matière ^{238}U (mol)
$54,887 \cdot 10^{-6}$	1
? $1,1066 \cdot 10^{-11} \cdot (1/10) = 1,1066 \cdot 10^{-12}$ (^{236}U)	$2,0161 \cdot 10^{-9}$

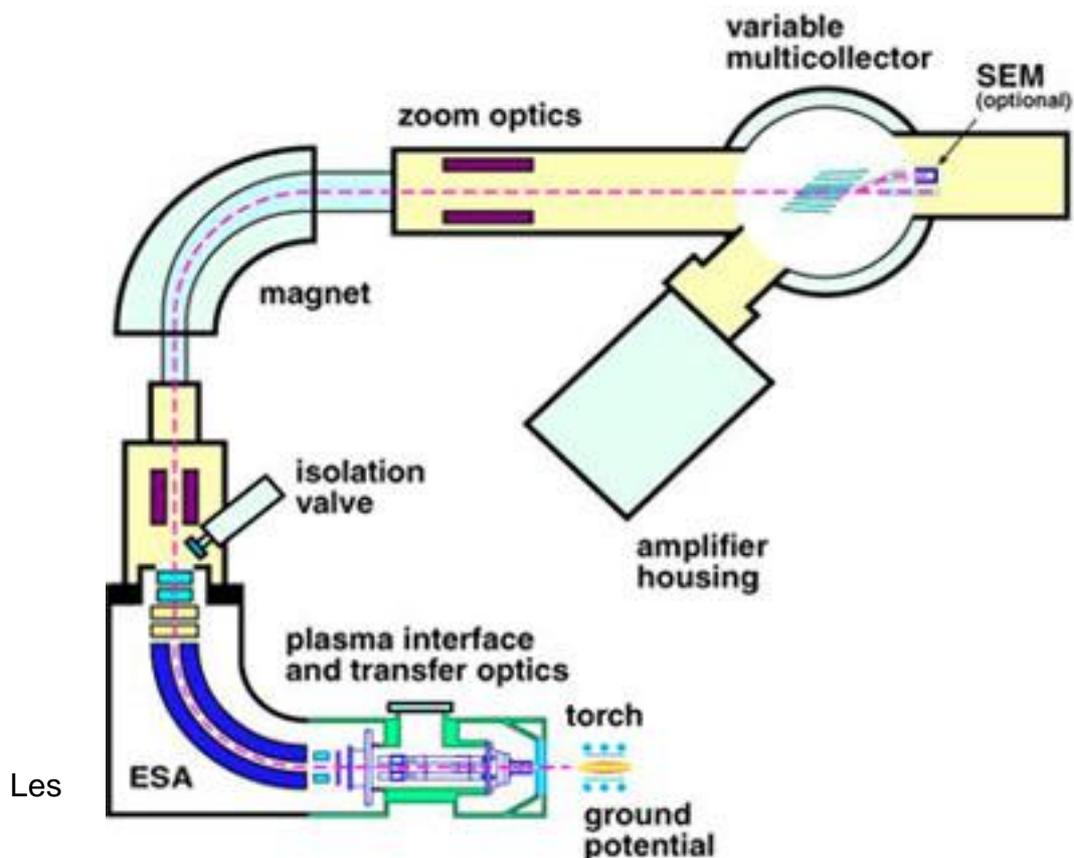
Les concentrations et quantités de matières des isotopes artificiels composant le spike sont aussi connues :

^{236}U	Masse du spike (g)
$7,5030 \cdot 10^{-13}$ mol/g	1
$1,462 \cdot 10^{-12}$ mol	? 1,949
$1,1066 \cdot 10^{-12}$ mol	? 1,475

En prenant la médiane de ces deux masses, nous obtenons 1,712g de spike à ajouter à notre standard externe.

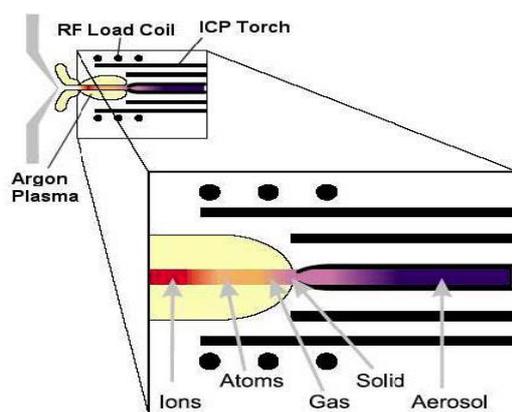
V) Principe du MC-ICP-MS

Le MC-ICP-MS est un spectromètre de masse hybride combinant l'avantage de la source à haute ionisation d'un ICP et la mesure précise d'un analyseur/multicollecteur à secteur magnétique.

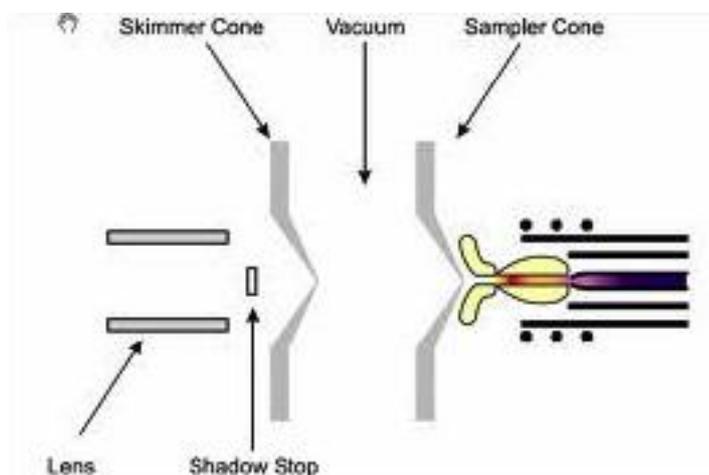


échantillons en solution sont transportés grâce à une pompe péristaltique jusqu'au nébuliseur qui produira de fines gouttelettes de diamètres différents à partir d'une solution dans un flux d'argon (=aérosol). La sélection des gouttelettes est ensuite effectuée dans une chambre de nébulisation qui permettra de limiter leur taille à environ 5 à 10 μm dans le plasma, avec élimination des autres par le drain. Seulement 1 à 2% de la solution nébulisée atteint le plasma où se fera l'ionisation. Ce système permet d'améliorer la stabilité du plasma et les rendements d'ionisation.

L'aérosol très fin est transporté dans la torche à plasma par un injecteur d'échantillon et atteint le plasma. Un plasma est un gaz d'argon constitué d'ions, d'électrons et de particules neutres ayant une température constante de 6000 à 10000°C. Le plasma entraîne la vaporisation, la dissociation, l'atomisation et l'ionisation de la plupart des éléments présents dans l'aérosol (formation de cations). La torche est positionnée horizontalement et est constituée de 3 tubes concentriques en quartz avec 2 arrivées de gaz (plasma et auxiliaire empêchant le plasma de toucher les tubes).

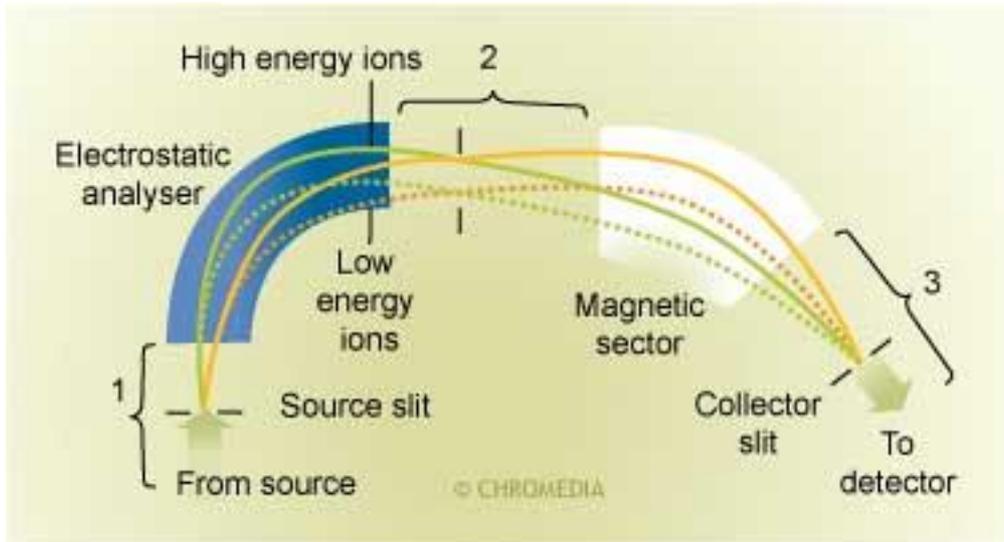


Les ions sont ensuite extraits, focalisés et accélérés par 2 cônes, un ensemble de lentilles et un système de pompage dans l'interface. Le MC-ICP-MS Neptune est équipé d'un « jet interface en mode désolvatation » qui permet d'augmenter la sensibilité jusqu'à 20 fois (de 0,1% à 3%). Entre les 2 cônes le vide règne grâce aux pompes turbo. Passé le premier cône, un jet supersonique se forme et son passage dans le deuxième cône permet de le transmettre à la partie optique.



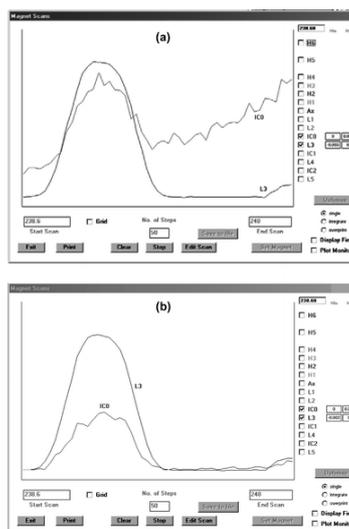
Le rôle des lentilles sera de laisser passer (focalisation) les ions vers le détecteur (qui est sensible aux ions, aux photons et aux espèces neutres) et de stopper toutes les espèces non chargées, ainsi le bruit de fond engendré par les photons peut être limité. L'optique de transfert (lentilles) focalise donc les ions du plasma jusqu'à l'entrée de la fente de l'analyseur. Des biais de masse et des pertes d'ions peuvent se produire dans l'interface et l'optique de transfert du fait notamment que lors de la transmission de l'échantillon, on passe d'une pression atmosphérique et une température élevée dans l'ICP à une pression quasi nulle (vide) dans l'analyseur du MS.

L'analyseur utilisé ici est composé de plaques électrostatiques (ESA) ainsi que de l'aimant. L'ESA va servir à filtrer les ions de sorte à ce que ceux ayant un z différents soit exclus afin que la séparation des ions ne se fasse qu'en fonction de la masse. Le secteur magnétique (aimant) produit un champ magnétique B dans une direction perpendiculaire à la vitesse de l'ion soumettant donc celui-ci à une force F_m . L'ion décrira une trajectoire circulaire si la force centrifuge équilibre la force magnétique F_m . Pour chaque valeur de B , les ions de même charge décriront la même trajectoire déterminée par la valeur de R (angle). En imposant R par la courbure d'un tube guide, nous voyons que pour une valeur de B seuls les ions d'un même rapport m/q pourront passer par l'analyseur. En faisant varier B au cours du temps, nous observerons successivement les ions de diverses valeurs de m/z .



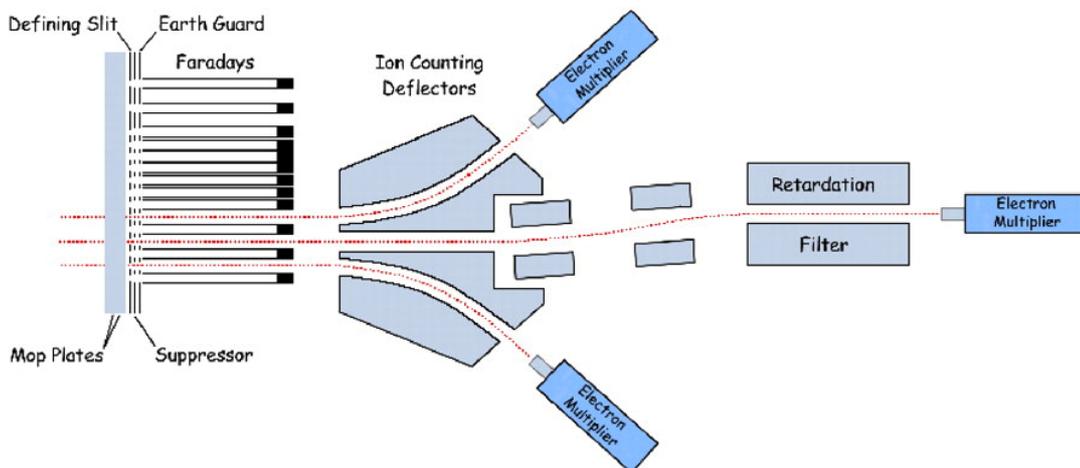
La distribution de l'énergie cinétique des ions générés par l'ICP étant très large (20eV), l'analyseur utilisé focalise alors le rayon d'ion à la fois en fonction de son énergie et en fonction de sa divergence angulaire. Cela se fait par l'intermédiaire d'une « guard électrode en platine ». La plus faible gamme en énergie cinétique, la large acceptation de l'analyseur de masse et la tension d'accélération (10KV) permet de diminuer les effets sur le biais de masse qui reste alors constant.

La dispersion des ions dans les fentes, dans le tube guide et les interactions avec les particules de gaz résiduels sont plusieurs facteurs pouvant modifier l'énergie cinétique et/ou la direction de motion des ions de tel sorte qu'ils apparaîtront à une position de masse incorrecte dans le plan focal et augmentent ainsi le bruit de fond des masses voisines. Afin de remédier à cela, un filtre peut éliminer les ions perturbés tel que le RPQ (retarding potential quadrupole lenses). De plus, cette lentille de décélération permet de diminuer les effets de tailing du ^{238}U (grande quantité) sur le ^{236}U (petite quantité).

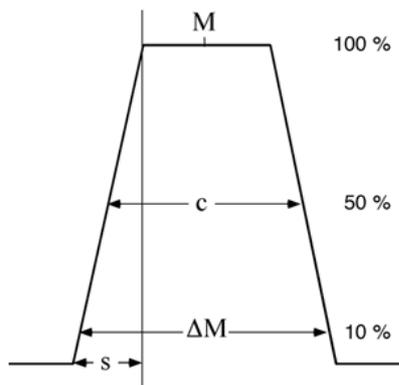


La figure du haut montre le pic du ^{235}U (= ^{238}U) en V (cage de Faraday) et le pic de ^{236}U (SEM ou IC) en CPS sans l'utilisation du RPQ et la figure du bas, avec RPQ. On constate bien que le tailing du ^{238}U a été éliminé du signal du ^{236}U . La sensibilité d'abondance a été améliorée.

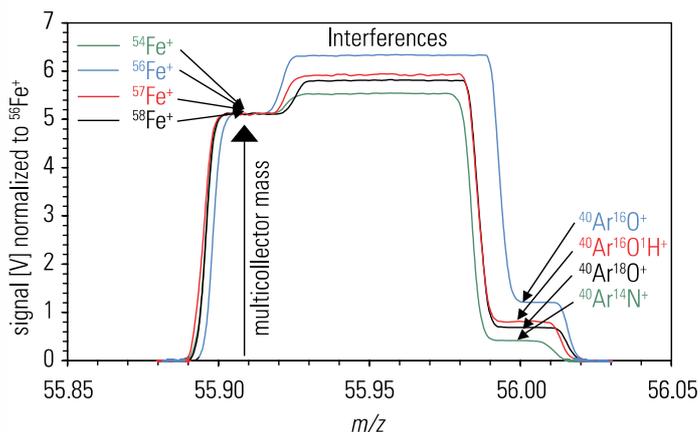
MC-ICPMS FIXED COLLECTOR ARRAY Zoom optics provides variable dispersion



Une fois séparés en fonction de leur masse, les différents rayons ioniques seront réceptionnés dans des cages de Faraday (=détecteur) adaptées à chacune des masses. Il s'agit simplement en une boîte cylindrique allongée. Les ions pénétrant à l'intérieur du cylindre par une petite ouverture (une fente par cage=collecteur) viennent heurter le fond et lui communiquent leur charge. La largeur de cette fente va déterminer la résolution (capacité de l'appareil à séparer deux masses très proches). Plus la fente sera étroite, plus la résolution sera importante ainsi que la perte d'ions (la fente « coupera » alors les interférences de masse proche du faisceau d'ions de masse voulue).

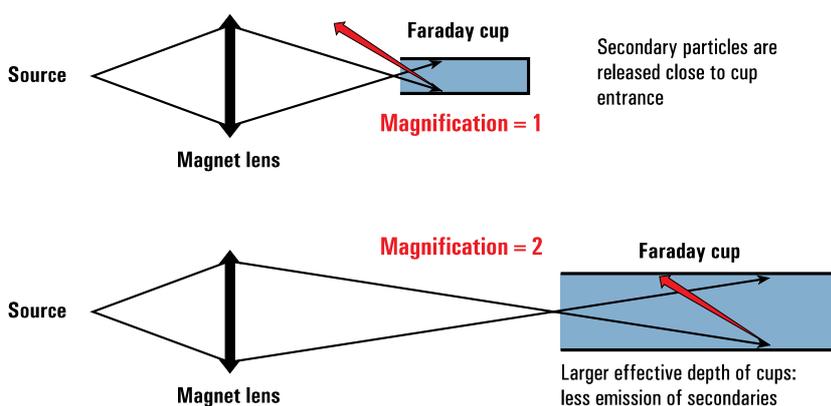


Trapezoidal peak shape is defined by the collector slit (c) and demagnified source slit (s) widths. Mass resolution is defined as $M/\Delta M$



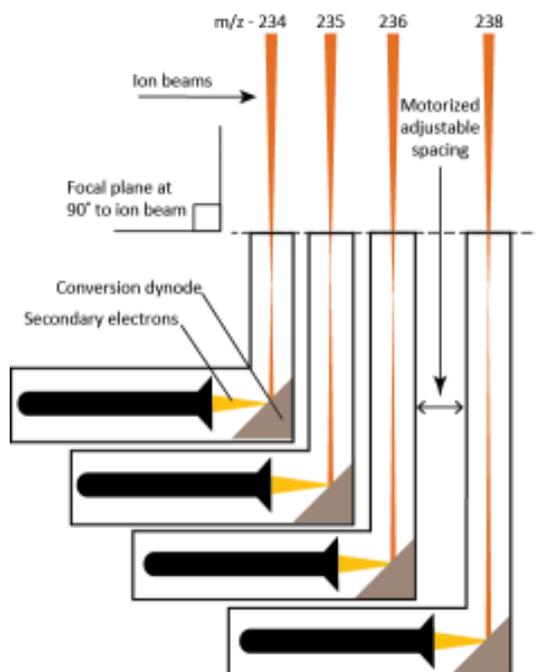
Les rayons ioniques des isotopes trop peu abondant (^{236}U ou ^{230}Th par exemple) seront dirigés dans un deuxième détecteur, « Secondary Electron Multiplier » (=multiplicateur ou « ion counting ») car les cages de Faraday ne seront pas suffisamment sensibles à ces faibles abondances.

Ce courant de décharge (courant ionique) est ensuite amplifié (courant électrique) et mesuré par un électromètre. La plaque de définition permet de focaliser le faisceau ionique provenant de l'analyseur. Le repousseur, porté à un potentiel élevé, évite l'entrée d'ions métastables dans le collecteur. Le recouvrement de la surface interne du collecteur par du carbone évite les problèmes dus aux électrons secondaire. Ici, les cages de Faraday sont plus larges et profondes afin d'éviter les pertes d'ions dues à la magnification (divergence des angles des ions et dispersions de particules secondaires émis hors de la cage). Ainsi, les vrais courants d'ions mesurés ne sont pas altérés.



Chaque cage est connectée à un amplificateur de courant. Ce signal est numérisé par une tension linéaire à convertisseur de fréquence. Concernant le multiplicateur d'électrons, les ions énergétiques se heurtent à la surface métallique de la cathode

de conversion et provoquent l'émission d'électrons secondaires. Ces derniers sont accélérés et dirigés sur une 2ème électrode (dynode).



L'impact électron-dynode provoque une nouvelle émission électronique. Les électrons issus de cette dynode sont dirigés vers la dynode suivante, et ainsi de suite. Le processus d'amplification continue ainsi jusqu'à la dernière dynode. Les courants atteints sont alors exploitables. Ici, ce multiplicateur se présente sous la forme d'un « multi-ions counting » placé dans le plan focal de l'analyseur pour des détections parallèles de tous les rayons d'ions. Ce détecteur a une efficacité de détection excellente car simultanée ainsi qu'une stabilité et linéarité importantes.

L'océan Pacifique est le siège de variabilités climatiques interannuel et multi-décennale, El Niño Southern Oscillation (ENSO) et la Pacific Decadal Oscillation (PDO), dont les répercussions (via des téléconnexions) peuvent être mondiales. Des impacts importants sur les populations, les activités socio-économiques et sur l'environnement ont été attribuées à ENSO. Il est alors primordial d'améliorer notre compréhension de la dynamique Pacifique et notamment du phénomène ENSO ainsi que son évolution sous l'effet du changement climatique.

Les mesures géochimiques (Sr/Ca et $\delta^{18}\text{O}$) réalisées sur les coraux constituent des enregistrements paléoclimatiques de choix pour l'étude de l'évolution d'ENSO et sont essentielles pour mettre en perspective la dynamique actuelle du climat par rapport à sa dynamique passée.

Après avoir évalué la robustesse du paléothermomètre géochimique corallien (Sr/Ca), cette thèse a permis la reconstruction de température de surface océanique (SST) à partir de coraux de l'atoll de Clipperton (Pacifique tropical Est) et de l'archipel des Marquises (Pacifique tropical centre) couvrant plusieurs parties du dernier millénaire. Nos résultats suggèrent que la structure spatiale d'ENSO était plutôt stable au cours des deux derniers siècles, montrant majoritairement une structure de type ENSO canonique (Est Pacifique) par opposition à l'ENSO Modoki (centre Pacifique). Bien qu'encore débattue, cette structure spatiale pourrait avoir évolué très récemment, en liaison avec le changement climatique global (et cela pourrait continuer dans le futur). A l'échelle décennale, nos deux zones d'étude (centre et Est Pacifique) sont influencées par la PDO.

Les résultats de cette thèse tendent également à suggérer que l'activité d'ENSO actuelle (sous l'effet du forçage anthropique) n'est pas atypique à l'échelle du dernier millénaire. En effet, son intensité et sa fréquence étaient plus fortes au début du petit âge glaciaire (LIA, 16^{ème} siècle). La comparaison de ces résultats avec un ensemble de simulations climatiques (PMIP3) montre que la variabilité ENSO est bien reproduite par ces modèles climatiques mais qu'ils échouent à reproduire correctement l'état moyen des températures du Pacifique.

Mots clé : océan Pacifique, climat, dernier millénaire, ENSO canonique, ENSO Modoki, PDO, SST, corail, Sr/Ca, $\delta^{18}\text{O}$, modèles climatiques

The Pacific Ocean is the place of interannual and multi-decadal climate variabilities, namely the El Niño Southern Oscillation (ENSO) and the Pacific Decadal Oscillation (PDO). There can have global impacts via teleconnections. Major impacts on populations, economic and environmental activities have been attributed to ENSO. It is therefore essential to improve our understanding of the Pacific dynamic, particularly ENSO activity and its evolution under recent climate change.

Geochemical measurements (Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$) performed on corals are relevant paleoclimatic records for studying the evolution of ENSO and are essential to put into perspective the current climate dynamic in comparison to past climate.

After an evaluation of the robustness of the coral geochemical paleothermometer (Sr/Ca), we present the reconstruction of sea surface temperature (SST) from Eastern tropical Pacific coral (Clipperton atoll) and central tropical Pacific coral (Marquesas archipelago) covering several parts of the last millennium. Our results suggest that ENSO spatial pattern was relatively stable over the past two centuries, mainly indicating an eastern Pacific ENSO pattern (canonical) in comparison to the central Pacific ENSO (Modoki). Although still debated, this spatial pattern could have recently changed due to global climate change (and this could continue in the future). At the decadal timescale, both studied areas (central and eastern Pacific) are influenced by the PDO.

The results of this Phd thesis also suggest that the present day ENSO activity (under the influence of anthropogenic forcing) is not atypical throughout the last millennium. The intensity and frequency of ENSO were stronger in the early Little Ice Age (LIA, 16th century). These results are compared with an ensemble of climate simulations (PMIP3) and indicate that ENSO variability is correctly reproduced by numerical climate models but that these models fail to correctly reproduce the mean temperature state of the Pacific.

Key words : Pacific ocean, climate, last millenium, canonical ENSO, ENSO Modoki, PDO, SST, coral, Sr/Ca, $\delta^{18}\text{O}$, climate models