



**HAL**  
open science

# Restitution de l'hydrologie de l'Atlantique Nord-Est et de la Méditerranée occidentale depuis la dernière période glaciaire à partir de la composition isotopique du néodyme mesurée dans l'eau de mer et les coraux d'eau froide

Quentin Dubois-Dauphin

► **To cite this version:**

Quentin Dubois-Dauphin. Restitution de l'hydrologie de l'Atlantique Nord-Est et de la Méditerranée occidentale depuis la dernière période glaciaire à partir de la composition isotopique du néodyme mesurée dans l'eau de mer et les coraux d'eau froide. Climatologie. Université Paris Saclay (COMUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLS114 . tel-01404733

**HAL Id: tel-01404733**

**<https://theses.hal.science/tel-01404733>**

Submitted on 29 Nov 2016

**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.

NNT : 2016SACLS114

THESE DE DOCTORAT  
DE  
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY  
PREPAREE A  
L'UNIVERSITE PARIS-SUD

ECOLE DOCTORALE N°579  
Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences  
Spécialité : Terre solide : géodynamique des enveloppes supérieures, paléobiosphère

Par

**Quentin DUBOIS-DAUPHIN**

Restitution de l'hydrologie de l'Atlantique Nord-Est et de la Méditerranée occidentale depuis la dernière période glaciaire à partir de la composition isotopique du néodyme mesurée dans l'eau de mer et les coraux d'eau froide.

**Soutenance effectuée le 03 Juin 2016**

**Composition du Jury :**

Mme. Bout-Roumazeille Viviane	Chargée de Recherche	Rapporteur
Mme. Tachikawa Kazuyo	Directeur de Recherche	Rapporteur
Mme. Revel Marie	Maitre de conférence	Examineur
M. Bassinot Franck	Chercheur CEA	Examineur
M. Siani Giuseppe	Professeur	Président
M. Colin Christophe	Professeur	Directeur de thèse

**Résumé :** L'objectif de cette thèse est d'apporter de nouvelles contraintes sur l'hydrologie de l'Atlantique Nord-Est et de la Méditerranée occidentale depuis la dernière période glaciaire à partir de l'analyse de la composition isotopique du Nd ( $\epsilon\text{Nd}$ ) dans des échantillons d'eau de mer ainsi que des coraux profonds et des foraminifères, prélevés dans des carottes sédimentaires marines. Les changements de l'hydrologie des masses d'eau intermédiaire (LIW, MSW, AAIW et masses d'eau intermédiaire des gyres subtropical et subpolaire) ont été plus particulièrement étudiés car leur rôle sur les transferts de sels en Atlantique Nord et in fine sur l'AMOC est actuellement mal contraint. Ce travail a été mené au cours des périodes de changements hydrologiques majeurs et abrupts de l'océan qui se sont produits lors des variations climatiques rapides de la dernière période glaciaire (événements d'Heinrich et cycles de Dansgaard-Oeschger) et lors du dépôt du Sapropel S1 en Méditerranée orientale. Dans un premier volet, nous avons amélioré la couverture spatiale des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  des masses d'eau de l'Atlantique Nord-Est et de la mer d'Alboran, préalable indispensable pour restituer l'hydrologie passée de ces régions avec le traceur  $\epsilon\text{Nd}$ . Nous avons ensuite mis en évidence un changement majeur du schéma de circulation de la Méditerranée occidentale durant la période de dépôt du sapropel S1, marquée par une forte réduction des masses d'eau de la Méditerranée orientale (LIW) au sud de la Sardaigne au profit de celles provenant du Golfe du Lion (WIW). Ce changement hydrologique ainsi que ceux qui s'opèrent en Méditerranée depuis la dernière période glaciaire ne sont pas associés à de fortes modifications des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  de la LIW de la mer d'Alboran et de la mer des Baléares, suggérant une stabilité de la signature isotopique en Nd de la MOW au cours du temps. Ceci a permis, à partir d'un enregistrement d' $\epsilon\text{Nd}$  obtenus sur des coraux profonds du Golfe de Cadix, de mettre en évidence une contribution plus importante de l'AAIW plus radiogénique et donc une pénétration plus marquée en Atlantique Nord de cette masse d'eau lors des périodes de fortes réductions de l'AMOC, liées à la déstabilisation des calottes de glace de l'Hémisphère Nord.

**Abstract:** The purpose of this thesis is to constrain the hydrology of the North-East Atlantic and western Mediterranean Sea since the last glacial period from neodymium isotopic composition ( $\epsilon\text{Nd}$ ) measured on seawater, cold water corals and foraminifera. In particular, hydrological changes of intermediate water masses (LIW, AAIW, MSW, mid-subtropical and subpolar gyre water) have been studied as their role on salt budget in North Atlantic and ultimately on AMOC are currently poorly constrained. This work has been conducted at times of major and abrupt hydrological changes that occurred during rapid climatic variations of the last glacial period (Heinrich and Dansgaard-Oeschger events) and during the last sapropel deposit (S1) in eastern Mediterranean Sea. In a first step, we have improved the spatial distribution of water masses  $\epsilon\text{Nd}$  values in North-east Atlantic and Alboran Sea, what is an absolute prerequisite in order to track past hydrological changes in these areas with  $\epsilon\text{Nd}$  proxy. Next, we have highlighted a major change of the western Mediterranean circulation pattern during the sapropel S1 deposit, which is marked south of Sardinia by a strong reduction of eastern-sourced water masses (LIW) in favor of western-sourced water masses (WIW). This hydrological change as well as those occurring in Mediterranean Sea since the last glacial period was not associated with strong modifications of  $\epsilon\text{Nd}$  values in Alboran and Balearic Sea, suggesting a stability of Nd isotopic signature of MOW over the time. This has highlighted, from an  $\epsilon\text{Nd}$  record obtained on cold water corals in the Gulf of Cadiz, an enhanced contribution of more radiogenic AAIW and therefore a stronger northward penetration in North Atlantic at times of reduced AMOC linked to iceberg discharges from Northern Hemisphere ice sheets.



# Remerciements

Je remercie tout d'abord mon directeur de thèse, Christophe Colin, pour son efficacité, sa compétence, sa franchise, sa patience et sa sympathie. Il m'a grandement aidé à orienter et recadrer mon travail pour m'éviter de m'égarer parmi les divers résultats obtenus et a su se rendre disponible dès que j'en avais besoin.

Au cours de cette thèse, j'ai pu travailler conjointement au sein de deux laboratoires, GEOPS et le LSCE. Je remercie donc Eric Chassefière et Cyril Moulin, les directeurs, mais aussi l'équipe Paléoclimats & Dynamique Sédimentaire et l'équipe GEOTRAC dans leur ensemble. Je souhaite adresser des remerciements particuliers à François Thil, qui m'a apporté une aide inestimable pour les analyses sur le MC-ICP-MS et qui m'a encouragé à prendre en main la machine. Grace à ses conseils, ainsi que ceux d'Eric Douville et d'Arnaud Dapoigny, j'ai pu acquérir une certaine autonomie. Un grand merci également à Louise Bordier pour son aide et sa disponibilité sur le Quad.

Ces analyses n'auraient pas été possibles sans la patience de Qiong Wu qui m'a parfaitement formé sur le travail en salle blanche. Un grand merci à elle.

Le doctorat n'est pas que de la recherche, c'est aussi de l'enseignement. A cet égard, je souhaite tout particulièrement remercier Giuseppe Siani pour la confiance qu'il m'a accordée dans la préparation et la réalisation de nombreux cours.

Je tiens bien évidemment à remercier tous les doctorants et post-doctorants qui m'ont accompagné durant toutes ces années et parmi eux Ludovic, Morgane, Tony, Mélanie, Simon, Guillaume C., Rémy, Lucile, Ronan, Guillaume R., Alice, Floumiche et Maxime.

Je veux également remercier les membres du jury d'avoir accepté de relire mon travail et de m'aider à l'améliorer.

Enfin une pensée particulière pour ma famille, ainsi que toutes les personnes qui me sont chères, l'ont été ou le seront. Et à toi Fanny qui en fera à jamais partie.



# Liste des Acronymes

AAIW : Antarctic Intermediate Water

AABW : Antarctic Bottom Water

AC : Algerian Current

AMOC : Atlantic Meridional Overturning Circulation

CWC : Cold Water Corals

DEBC : Deep Eastern Boundary Current

D-O : Dansgaard-Oeschger event

DNBC : Deep Northern Boundary Current

DWBC : Deep Western Boundary Current

DSOW : Denmark Strait Overflow Water

EGC : East Greenland Current

EMDW : Eastern Mediterranean Deep Water

ENACW : East North Atlantic Central Water

GNAIW : Glacial North Atlantic Intermediate Water

HS : Heinrich stadial

IC : Irminger Current

IPC : Iberian Poleward Current

ISOW : Iceland–Scotland Overflow Water

LC : Labrador Current

LDW : Lower Deep Water

LEC : Lybio-Egyptian Current

LGM : Last Glacial Maximum

LIW : Levantine Intermediate Water

LSW : Labrador Sea Water

MAW : Modified Atlantic Water

MOW Mediterranean Outflow Water

MSW Mediterranean Sea Water

NAC : North Atlantic Current

NADW : North Atlantic Deep Water

NAO : North Atlantic Oscillation

NC : Northern Current

NEADW : North East Atlantic Deep Water

NIIC : North Icelandic Irminger Current

SAIW : Subarctic Intermediate Water

SEC : Shelf Edge Current

SPG : Subpolar Gyre

STG : Subtropical Gyre

SPMW : Subpolar Mode Water

TDW : Tyrrhenian Deep Water

TW : Transition Water

WGC : West Greenland Current

WIW : Winter Intermediate Water

WMDW : Western Mediterranean Deep Water

WNACW : West North Atlantic Central Water

WTOW : Wyville-Thomson Ridge Overflow Water

YD : Younger Dryas



# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	9
<b>Chapitre 1 : Contexte général et présentation du traceur et des archives climatiques</b> .....	25
1. Contexte géomorphologique de la région d'étude .....	26
1.1. L'Atlantique Nord .....	26
1.2. La Mer Méditerranée .....	27
2. Hydrologie actuelle de la région d'étude .....	29
2.1. L'Atlantique Nord .....	29
2.1.1. Le schéma de circulation en Atlantique Nord .....	29
2.1.2. Principales masses d'eau de l'Atlantique Nord .....	33
2.2. La Mer Méditerranée .....	42
2.2.1. Le schéma de circulation de la Mer Méditerranée .....	42
2.2.2. Principales masses d'eau de la Méditerranée.....	44
3. La composition isotopique du néodyme en tant que traceur de l'hydrologie actuelle et passée des océans.....	49
3.1. Généralité sur les isotopes du Nd et sur la composition isotopique du Nd des roches à la surface de la terre .....	49
3.2. Le cycle du Nd dans l'océan .....	53
3.3. Compositions isotopique du Nd dans les océans.....	57
3.3.1. Généralités sur la composition isotopique du Nd dans les océans.....	57
3.3.2. Composition isotopique du Nd dans les masses d'eau de l'Atlantique Nord .....	59
3.3.3. Composition isotopique du Nd dans les masses d'eau de la Méditerranée .....	66
4. Les archives climatiques utilisées pour restituer la composition isotopique du Nd de l'eau de mer dans le passé .....	69
4.1. Les coraux profonds .....	70
4.2. Les foraminifères.....	74
5. Conclusion du chapitre 1.....	76
<b>Chapitre 2 : Présentation des échantillons et des méthodes analytiques de l'étude</b> .....	79
1. Localisation des sites d'étude.....	80
1.2. Echantillons d'eau de mer .....	80
1.3. Coraux profonds et carottes sédimentaires.....	82



2. Méthodes analytiques.....	86
2.1. Préparation des échantillons d'eau de mer .....	86
2.2. Préparation des échantillons de foraminifères et de coraux profonds .....	88
2.3. La séparation du Nd par chromatographie ionique .....	89
2.4. Mesure de la composition isotopique du Nd par MC-ICP-MS .....	90
2.5. Mesure de la composition isotopique du Nd des coraux profonds par la méthode Nd-Oxyde sur TIMS.....	91

### **Chapitre 3 : Caractérisation de la composition isotopique du Nd des masses d'eau en Atlantique Nord-Est et restitution de la dynamique passée de la circulation de gyres .....**

<b>Chapitre 3 : Caractérisation de la composition isotopique du Nd des masses d'eau en Atlantique Nord-Est et restitution de la dynamique passée de la circulation de gyres .....</b>	<b>95</b>
1. Problématique scientifique et objectifs de l'étude .....	96
2. Neodymium isotopic composition of water masses from the North-East Atlantic .....	99
2.1. Introduction.....	100
2.2. Hydrological setting.....	103
2.2.1. Alboran Sea.....	103
2.2.2. North-East Atlantic .....	104
2.3. Material and methods.....	106
2.4. Results .....	112
2.4.1. East-Atlantic stations from the Mediterranean Sea to the Iceland Basin.....	112
2.4.2. Central-North Atlantic South-North transect at 25°W.....	117
2.5. Discussion .....	119
2.5.1. Mediterranean Sea – Atlantic Gauge .....	119
2.5.2. Northward penetration of the MSW along the European margin.....	124
2.5.3. Surface (0-500m) $\epsilon$ Nd distribution in the Northeast Atlantic .....	125
2.5.4. Thermocline (500-1200m) $\epsilon$ Nd distribution in the Northeast Atlantic.....	127
2.5.5. Deep-water $\epsilon$ Nd distribution in the NE Atlantic.....	129
2.6. Conclusions.....	132
3. Restitution de la dynamique des masses d'eaux de sub-surface de l'Atlantique NE au cours de l'Holocène à partir de l'étude de la composition isotopique du Nd des coraux profonds du récif de Mingulay.....	134
4. Conclusion du chapitre 3.....	146

### **Chapitre 4 : Variabilité de la pénétration de l'AAIW en Atlantique Nord-est depuis la dernière période glaciaire .....**

<b>Chapitre 4 : Variabilité de la pénétration de l'AAIW en Atlantique Nord-est depuis la dernière période glaciaire .....</b>	<b>149</b>
1. Problématique scientifique et objectifs de l'étude .....	150
2. South Atlantic Intermediate Water advances into the North-east Atlantic during periods of reduced Atlantic Meridional Overturning Circulation.....	154

2.1.	Introduction.....	155
2.2.	Hydrological setting.....	158
2.3.	Material and methods.....	161
2.4.	Results .....	165
2.4.1.	Chronological framework.....	165
2.4.2.	$\epsilon$ Nd of seawater samples and cold-water corals .....	167
2.5.	Discussion .....	169
2.5.1.	Modern seawater $\epsilon$ Nd in the southern Gulf of Cádiz.....	170
2.5.2.	Potential influences of lithogenic Nd inputs on the $\epsilon$ Nd of mid-depth water masses of the Gulf of Cádiz since the last late glacial period.....	171
2.5.3.	Mid-depth hydrological re-organization during glacial conditions .....	172
2.5.4.	Millennial-scale rapid variability of mid-depth Nd isotopic composition .....	177
2.6.	Conclusion .....	181
3.	Conclusion du chapitre 4.....	184
<b>Chapitre 5 : Restitution de la circulation intermédiaire en Mer Méditerranée occidentale depuis des 20 000 dernières années .....</b>		<b>187</b>
1.	Problématique scientifique et objectifs de l'étude .....	188
2.	Past hydrological variations of the intermediate water masses of the Western Mediterranean Sea over the past 20 kyr inferred from neodymium isotopic composition in foraminifera and cold-water corals.....	191
2.1.	Introduction.....	192
2.2.	Seawater $\epsilon$ Nd distribution in the Mediterranean Sea .....	196
2.3.	Material and methods.....	197
2.3.1.	Cold-water coral and foraminifera samples.....	197
2.3.2.	Analytical procedures.....	201
2.4.	Results .....	205
2.4.1.	Chronological framework.....	205
2.4.2.	SST record of core SU92.33 .....	207
2.4.3.	Oxygen and carbon stable isotope records of core SU92.33 .....	207
2.4.5.	Nd isotopic composition of foraminifera and CWC.....	208
2.5.	Discussion .....	210
2.5.1.	Alboran Sea and Balearic Sea .....	212
2.5.2.	South of Sardinia .....	216
2.5.3.	Hydrological implications for the intermediate water masses of the Mediterranean Sea .....	218

2.6. Conclusions.....	219
3. Conclusion du chapitre 5.....	221
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>223</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>236</b>
<b>Liste des figures.....</b>	<b>272</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>280</b>





# Introduction générale

---

*Dans cet avant-propos sont présentés les problématiques scientifiques ainsi que les objectifs de l'étude. Le contexte de l'étude ainsi que les notions paléoclimatiques sont brièvement introduits. L'organisation détaillée du manuscrit est reportée à la fin de cette introduction.*

---

### **Problématiques scientifiques :**

Avec une surface couvrant plus des deux-tiers de notre planète, les océans constituent l'une des composantes majeures du système climatique. La chaleur reçue par le soleil et emmagasinée dans les masses d'eau de surface des océans aux basses latitudes est redistribuée aux hautes latitudes à la faveur de la circulation océanique de surface, contrôlant ainsi le climat global de la Terre (e.g. Broecker & Denton, 1990 ; Bryden & Imawaki, 2001 ; Rahmstorf, 2002). Par ailleurs, les échanges gazeux s'opérant avec l'atmosphère font des océans le plus grand réservoir de carbone des enveloppes de surface de la Terre (e.g. Archer et al., 2000; Broecker, 1982; Sigman and Boyle, 2000), avec une concentration estimée à 50 fois celle de l'atmosphère (Rahmstorf, 2002). Ainsi, la restitution de la dynamique des masses d'eau est de première importance dans la compréhension de l'évolution des climats passés car celles-ci ont une influence considérable sur le stockage des gaz à effet de serre dans les océans et la distribution des températures atmosphériques à la surface de la Terre.

L'océan Atlantique Nord constitue une zone clé de la circulation thermohaline où les eaux de surface chaudes et salées des régions subtropicales (Mer des Sargasses) sont transportées vers les Mers Nordiques par le courant Nord-Atlantique (*North Atlantic Current* ; NAC), prolongement du Gulf Stream. Au cours de leur trajet, elles se refroidissent en relâchant leur chaleur dans l'atmosphère puis, devenues suffisamment denses, elles plongent pour former l'eau profonde nord-atlantique (*North Atlantic Deep Water* ; NADW). Cette circulation océanique méridienne de l'Atlantique (en anglais *Atlantic Meridional Overturning Circulation* - AMOC) contrôle ainsi le climat de l'Atlantique Nord et de son pourtour et fait l'objet de très nombreuses études à l'actuel et dans le passé pour essayer d'améliorer les modèles de prévisibilité du climat des prochaines décennies. Son ralentissement attendu avec le réchauffement climatique global pourrait jouer un rôle modérateur dans les changements climatiques de nos régions. Cependant, les mécanismes qui influent sur la variabilité de

l'AMOC et donc sa prévisibilité restent mal compris et sont à relier en surface et aux profondeurs intermédiaires à la dynamique de la gyre subtropical (*SubTropical Gyre*, STG) anticyclonique et la gyre subpolaire (*SubPolar Gyre*, SPG) cyclonique (Hatun et al., 2005).

La variabilité des gyres atlantiques sur les dernières décennies a été reconstruite récemment à partir des observations actuelles et a permis de définir un index de gyre, représentant l'intensité de la circulation du SPG (Hakkinen & Rhynes, 2004). Il a ainsi été mis en évidence une étroite concordance entre le déclin de l'index de gyre (Hakkinen & Rhynes, 2004) et une augmentation de la température et de la salinité des eaux atlantiques pénétrant dans les Mers Nordiques depuis les années 1990 (Hatun et al., 2005 ; Larsen et al., 2012; Hansen et al., 2015). Plus particulièrement, lorsque le transport au sein du SPG est réduit (indice de gyre faible), la limite inter-gyre se déplace vers le sud tandis que l'extension latérale du SPG est limitée plus à l'ouest (Hatun et al., 2005). Par conséquent, une influence plus importante des eaux chaudes et salées du STG entraîne une augmentation de la température et de la salinité au niveau de l'intervalle Islande-Ecosse (Larsen et al., 2012; Hansen et al., 2015), pouvant potentiellement modifier les taux de production d'eau profonde (Rhein et al., 2011).

En Atlantique Nord, les profondeurs intermédiaires sont soumises à une circulation complexe entre les eaux du SPG et les eaux du STG, mais également avec l'eau de la Mer Méditerranée (*Mediterranean Sea Water*, MSW) et l'eau d'origine australe (*Antarctic Intermediate Water*, AAIW) (Fig. 1). Bien que ces masses d'eau soient d'un intérêt certain puisqu'elles peuvent agir comme des réservoirs de sel et de chaleur (Bryden and Imawaki, 2001; Ganopolski and Rahmstorf, 2001), leur variabilité dans le temps est très mal connue.

Des études récentes effectuées sur des coraux d'eau froide vivant dans les masses d'eaux intermédiaires (entre 600 et 750 m) du Golfe de Gascogne et du flanc nord du Chenal de Rockall démontrent le lien existant entre la circulation des gyres en Atlantique Nord et l'oscillation nord-atlantique (*North Atlantic Oscillation*, NAO), i.e. la circulation



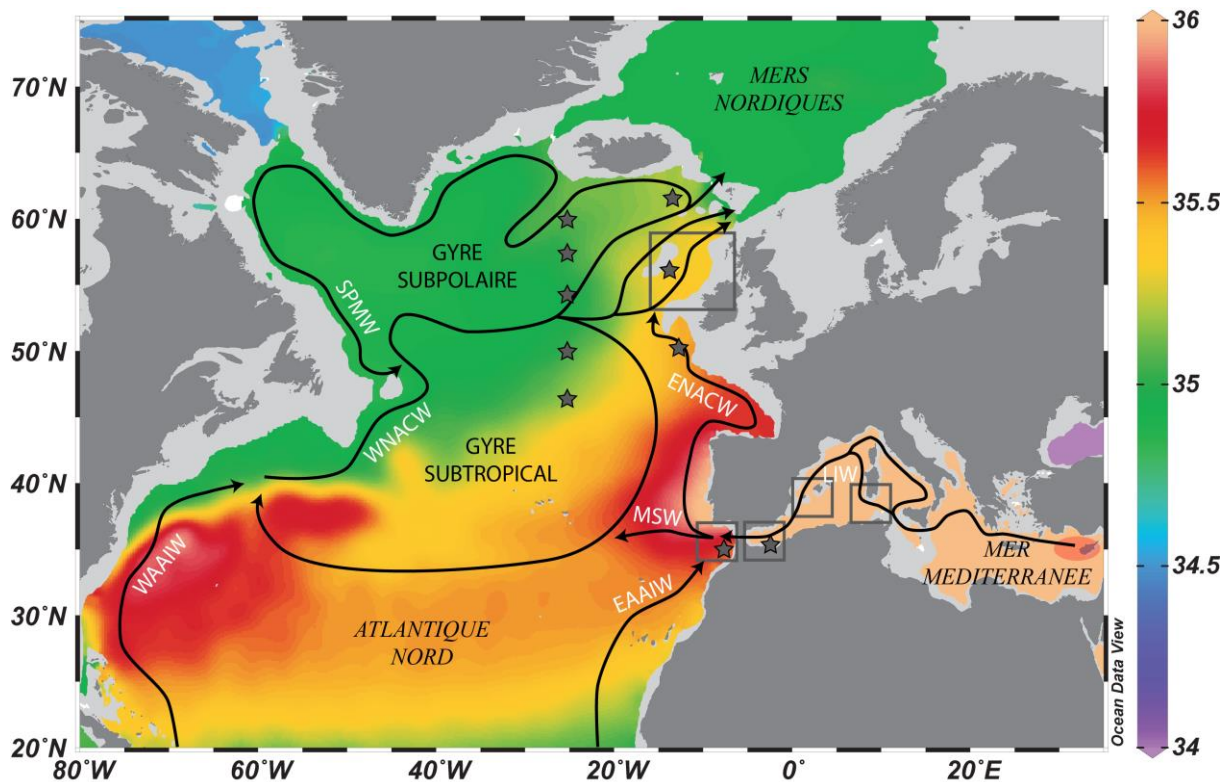


Figure 1 : Schéma de circulation des masses d'eau intermédiaire en Atlantique Nord et en Mer Méditerranée. Les principales masses d'eau intermédiaire sont reportées en blanc. EAAIW : East Antarcic Intermediate Water, ENACW : Eastern North Atlantic Central Water, LIW : Levantine Intermediate Water, MSW, Mediterranean Sea Water, SPMW: Subpolar Mode Water, WAAIW : West Antarctic Intermediate Water, WNACW: Western North Atlantic Central Water. Les carrés identifient les zones d'études. Les étoiles localisent les stations d'eau de mer.

atmosphérique (Copard et al., 2012 ; Montero-Serrano et al., 2013). Il a alors été proposé que lors des périodes de renforcement de la NAO+ (par exemple l'optimum climatique médiéval), il se produit une extension vers l'ouest du gyre subpolaire alors que les périodes de NAO- se caractérisent par une contraction du gyre subpolaire modifiant ainsi la circulation des masses d'eaux intermédiaires de l'Atlantique Nord (Colin et al., 2010 ; Copard et al., 2012 ; Montero-Serrano et al., 2013).

D'autres part, l'AAIW, qui remonte vers le nord depuis l'océan austral, représente l'un des chemins de retour principaux de l'AMOC (Rintoul, 1991 ; Schmitz Jr. and McCartney 1993). Elle est identifiée dans le NAC par sa forte concentration en silicate jusqu'à 60°N (Tsuchiya, 1989). Une autre branche est observée dans le bassin oriental à des latitudes plus basses jusque dans le Golfe de Cadix (Tsuchiya et al., 1992 ; Louarn & Morin, 2011). Au-delà, elle

est largement diluée avec la MSW (Louarn & Morin, 2011) qui déborde par le détroit de Gibraltar. Celle-ci se reprend principalement vers l'ouest et vers le nord où elle remonte le long de la côte européenne en suivant un courant de bord. Actuellement, l'influence de la MSW n'est pas tracée au-delà de 50°N (McCartney and Mauritzen 2001; New et al. 2001; Lavender et al., 2005; Iorga and Lozier 1999). Cependant, tout comme le retrait du SPG favorise l'extension des eaux subtropicales vers le nord, Lozier & Stewart (2008) ont également suggéré qu'il pouvait permettre la pénétration de la MSW jusque dans les mers nordiques et influencer le budget salin de l'AMOC.

**Les relations entre l'extension du gyre subpolaire et la circulation de la MSW restent toutefois mal connues. De même, peu d'études caractérisent l'extension de l'AAIW vers le nord dans le passé. Par conséquent, le rôle potentiel de ces masses d'eau intermédiaire sur l'AMOC et les centres de productions d'eau profondes reste actuellement mal compris.**

**A l'échelle des stades glaciaires et interglaciaires**, la circulation océanique en Atlantique Nord a connu de profonds changements. Durant la dernière période glaciaire, il a été démontré que la zone de convection a migré dans l'Atlantique subpolaire, entre 45 et 56°N de latitude (Labeyrie et Duplessy, 1985, 1992). Le plongement des eaux de surface était alors moins intense et la masse d'eau résultante (l'équivalent de la NADW aujourd'hui) circulait à des profondeurs plus faibles, centrée autour de 2000 m (Boyle & Keigwin, 1987; Zahn et al., 1987; Ganapolski & Rahmstorf, 2001 ; McManus et al., 2004 ; Böhm et al., 2015). C'est pourquoi on parle généralement d'eau intermédiaire Nord-Atlantique glaciaire (*Glacial North Atlantic Intermediate Water*, GNAIW). En contrepartie, les grandes profondeurs des bassins atlantique ont été remplies par de l'eau antarctique profonde (*Antarctic Bottom Water* ; AABW) se propageant bien plus au nord qu'actuellement (Boyle et Keigwin, 1982, 1987 ;

Duplessy et al., 1988 ; Lynch-Stieglitz et al., 2007; Roberts et al., 2010).

En outre, les enregistrements paléoclimatiques montrent que durant la dernière période glaciaire, la région Nord-Atlantique a oscillé rapidement entre des climats plus chauds (interstadials) et des climats plus froids (stadials) sur une échelle de quelques milliers d'années (e.g. McManus, 1999 ; Blunier et al., 2001). Ces changements climatiques brutaux correspondent aux évènements de Dansgaard-Oeschger (D/O) et aux évènements d'Heinrich (HS) (Heinrich, 1988 ; Dansgaard et al., 1993 ; Bond et al., 1993).

Les évènements de D/O débutent avec un réchauffement brutal de 5-10°C dans l'Hémisphère Nord en quelques décennies, suivi d'un refroidissement progressif de plusieurs siècles à plusieurs millénaires (Dansgaard et al., 1993). Les évènements de D/O se produisent avec une récurrence fréquente de 1500 ans (Alley et al., 2001). Les évènements de Heinrich sont des périodes de débâcles d'iceberg de grande ampleur en raison de la déstabilisation de la calotte Laurentide qui recouvrait l'Amérique du Nord à cette époque (Heinrich, 1988 ; Alley & Clark, 1999). Ils sont associés à un refroidissement dans l'Hémisphère Nord et à un réchauffement dans l'Hémisphère Sud, phénomène désigné par le terme de « *bipolar seesaw* » (Blunier et al., 1998 ; Stocker, 1998).

Les archives marines révèlent que la circulation thermohaline en Atlantique a subi de profonds changements, contemporains de ces variations climatiques abruptes (e.g. Sarnthein et al., 1994 ; Keigwin et al., 1994). Trois modes de circulation ont été mis en évidence en Atlantique à partir du rapport  $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$  (Rhamstorf, 2002) : un mode chaud (*warm mode*), similaire à aujourd'hui, où la convection profonde se produit dans les Mers Nordiques ; un mode froid (*cold mode*) où elle est déplacée dans l'Atlantique subpolaire (au sud de l'Islande) ; un mode Heinrich ou *off-mode* où la formation d'eau profonde s'interrompt tandis que les eaux d'origine antarctique (AABW) envahissent le bassin atlantique (Oppo and Lehman, 1993; Sarnthein et al., 1994; Elliot et al., 2002; Lynch-Stieglitz et al., 2007; Roberts

et al., 2010; Böhm et al., 2015). S'appuyant sur un enregistrement haute résolution des variations de l'intensité de l'AMOC, Böhm et al. (2015) ont proposé que l'effondrement de la convection en Atlantique Nord ne se soit produite que durant les événements les plus froids, soit HS1, HS2 et HS11.

Au contraire de l'AABW, la pénétration de l'AAIW vers le nord lors de ces événements n'est pas attestée et les interprétations sont contradictoires. A l'ouest, certaines études documentent une extension plus importante de l'AAIW aux latitudes subtropicales de l'Atlantique Nord lors des périodes de ralentissement de l'AMOC (Zahn and Stüber, 2002; Pahnke et al., 2008), tandis que d'autres proposent une réduction du flot d'AAIW durant ces mêmes intervalles de temps (Came et al., 2008; Xie et al., 2012; Huang et al., 2014). A l'est, seules quelques études suggèrent que l'AAIW pourrait atteindre les moyennes latitudes de l'Atlantique Nord (30°N) durant les périodes glaciaires (Willamowski and Zahn, 2000; Montero-Serrano et al., 2011).

Par ailleurs, il a été démontré que la circulation thermohaline méditerranéenne s'est intensifiée lors des périodes de réduction ou d'effondrement de l'AMOC (Cacho et al., 2000; Moreno et al., 2002; Sierro et al., 2005 ; Voelker et al., 2006 ; Toucanne et al., 2007 ; Frigola et al., 2008), bien que celle-ci soit temporairement ralentie durant les débâcles d'iceberg, lorsque l'eau douce d'origine Nord Atlantique pénètre dans la Mer Méditerranée (Sierro et al., 2005 ; Frigola et al., 2008). Par conséquent, le volume de MSW chaude et salée, injecté en Atlantique Nord a du largement varié au cours de la dernière période glaciaire (Rogerson et al., 2006 ; Voelker et al., 2006), conduisant plusieurs auteurs à émettre l'hypothèse d'un redémarrage de l'AMOC à la suite des événements de Heinrich, conditionné par un apport plus important de MSW dans les régions de convection de l'hémisphère Nord (Rogerson et al., 2006; Voelker et al., 2006; Khélifi et al., 2009).

**Ces études à l'échelle de la dernière période glaciaire mettent ainsi en évidence le rôle crucial que les masses d'eau intermédiaire ont pu jouer sur la circulation méridienne en**

**Atlantique au cours des changements climatiques rapides des hautes latitudes (événements d'Heinrich et cycles de Dansgaard-Oeschger). D'une part, les schémas d'intrusion vers le Nord de l'AAIW restent controversés dans l'Atlantique Nord-Ouest et peu d'études ont actuellement abordé cette problématique dans l'Atlantique Nord-Est. Par ailleurs, l'importance que peut jouer la MSW sur l'AMOC est également mal contrainte et les liens existants entre les changements de la circulation méditerranéenne et les variations de flux et de profondeur de la MSW en Atlantique Nord restent mal connus.**

**La période de l'Holocène** (i.e. ~ les 10 000 dernières années) est considérée comme une période de relative stabilité climatique. L'optimum climatique holocène est atteint autour de 9000 ans puis il est suivi par une diminution lente et plus ou moins régulière des températures (Ortiz et al., 2000a,b; Kim et al., 2004; Marchal et al., 2002). Pourtant, des études à plus haute résolution montrent que le climat européen a connu des oscillations rapides (Mayewski et al., 2004 ; Mann et al., 2009), associés d'une part à des forçages externes tels que l'activité solaire (Bond et al., 2001) et d'autre part aux variations de la circulation océanique (McManus et al., 1999 ; Broecker et al., 2001 ; Debret et al., 2009). Au cours de l'Holocène, l'analyse de la composition isotopique du Nd dans les coraux du Chenal de Rockall (600-750m) (Colin et al., 2010) ainsi que les variations de température et de salinité reconstruites à partir de plusieurs espèces de foraminifères planctoniques dans le NAC (Thornalley et al., 2009) ont révélé un affaiblissement significatif de l'influence des eaux du gyre subpolaire à l'Holocène moyen ainsi que durant les périodes chaudes historiques (réchauffement médiéval). Plus particulièrement, une réorganisation de la circulation des masses d'eau intermédiaires a été mise en évidence vers 6000-7000 ans avec une diminution de l'extension du gyre subpolaire pouvant permettre une plus forte extension vers le Nord des masses d'eau du sud en

l'Atlantique Nord-Est (STG et/ou MSW). Ce changement hydrologique a été interprété comme induit par un changement de la position des vents d'ouest (*westerlies*) et la fonte de la calotte résiduelle Laurentide (Colin et al., 2010).

Par ailleurs, en Méditerranée, le début de l'Holocène est également marqué par un effondrement de la circulation thermohaline et une stagnation des masses d'eau, associé à un dépôt riche en matière organique correspondant au sapropel S1 en Méditerranée orientale (Rohling, 1994). Le dépôt du sapropel S1 est divisé en deux phases, S1a (10.8–8.8 ka) et S1b (7.8–6.1 ka) interrompu à 8.2 ka B.P (Ariztegui et al., 2000; de Lange et al., 2008; Mercone et al., 2001; Rohling et al., 1997). Il est associé au déplacement vers le nord de la zone de convergence intertropicale et à une intensification de la mousson africaine (deMenocal et al., 2000; Barker et al., 2004; Garcin et al., 2009) induisant des apports importants d'eau douce en Méditerranée via le Nil et les paléo-fleuves Nord-africains (Revel et al., 2010; Weldeab et al., 2014). L'augmentation des apports d'eau douce et de nutriments aurait ainsi favorisé la diminution de la densité des eaux de surface et la productivité primaire conduisant à une stratification des masses d'eau méditerranéenne et l'arrêt de la convection profonde (Rossignol-Strick, 1985 ; Revel et al., 2010; Weldeab et al., 2014 ; Rohling et al., 2015). L'export facilité de la matière organique vers le fond, amplifiée par la hausse de la productivité, conduisit le bassin oriental profond à l'anoxie (Rohling, 1994 ; de Lange et al., 2008).

**Cependant, la circulation des masses d'eau intermédiaire entre la Méditerranée orientale et occidentale d'une part et entre la Méditerranée et l'Atlantique Nord-Est d'autre part est encore mal établie au cours de l'Holocène et plus particulièrement au moment de l'événement anoxique du Sapropel S1. Il s'avère donc important de restituer l'hydrologie de cette circulation intermédiaire afin de déterminer dans les études futures l'impact potentiel sur la circulation intermédiaire de l'Atlantique Nord-Est et sur**

**l'AMOC. Ce travail entre dans le cadre de l'ANR HAMOC (Holocene North Atlantic Gyres and Mediterranean Overturning dynamic through Climate Changes).**

### **Objectifs de l'étude**

Il existe actuellement un manque important d'information sur la variabilité temporelle des masses d'eaux intermédiaires de l'Atlantique Nord-Est et de la Méditerranée ainsi que des liens potentiels pouvant exister entre la dynamique du gyre subpolaire, de l'AAIW et de la MSW. Leur rôle est actuellement sous-estimé dans les modèles de circulation océanique globale. Ceci résulte principalement du fait que très peu d'études ont utilisé des archives sédimentaires situées aux profondeurs des masses d'eaux intermédiaires en l'Atlantique Nord-Est et en Méditerranée occidentale dans le but de tracer la dynamique des masses d'eau.

L'objectif de cette thèse est **de restituer l'évolution de la dynamique des masses d'eau intermédiaire depuis la dernière période glaciaire en Atlantique Nord-Est et en Méditerranée occidentale. Ce travail permettra de contraindre le rôle potentiel de l'AAIW et de la MSW sur l'hydrologie des masses d'eau intermédiaire de l'Atlantique Nord-Est, notamment lors des périodes d'effondrement de l'AMOC durant la dernière période glaciaire ou bien lors de la période du dépôt du sapropel S1, caractérisée par une modification très importante de la circulation méditerranéenne (Rohling et al., 2015).**

### **Stratégie scientifique et mise en œuvre :**

Afin de reconstruire les changements de la circulation océanique au cours du temps, un certain nombre de traceur sont classiquement utilisés dans les archives sédimentaires marines tels que les isotopes de l'oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$ ), du carbone ( $\delta^{13}\text{C}$  et  $\Delta^{14}\text{C}$ ) ou encore le rapport cadmium sur calcium (Cd/Ca) et protactinium sur thorium (Pa/Th). Le couple  $\delta^{13}\text{C}$  - Cd/Ca

est l'un des plus utilisés dans les études paléocéanographiques et a permis de mettre en évidence des variations majeures de l'intensité de la circulation thermohaline au cours du quaternaire. Néanmoins, ces traceurs sont soumis à de nombreux effets secondaires non-conservatifs dépendant de facteurs tels que la température (Broecker & Peng, 1982), la concentration des ions carbonates (Spero et al., 1997), le thermodynamisme (Boyle, 1988) et la concentration en nutriment contrôlée par les processus de surface (Broecker & Peng, 1982). A l'inverse, la composition isotopique du néodyme (Nd) a été largement utilisée comme traceur du mélange et de l'origine des masses d'eau dans l'océan (e.g. Von Blanckenburg, 1999 ; Lacan & Jeandel 2004a, b, c, 2005 ; Rickli et al., 2009, 2010 ; Copard et al., 2011 ; Stichel et al., 2012, 2015). Le temps de résidence du Nd dans l'Océan a été estimé entre 600 et 1000 ans (Tachikawa et al., 2003), c'est-à-dire inférieur au temps de brassage des eaux océaniques (environ 1000 ans; Broecker, 1982). Par conséquent, les masses d'eaux présentent des signatures isotopiques très contrastées à l'échelle du bassin Atlantique Nord (Lacan & Jeandel, 2005) et en Mer Méditerranée (Tachikawa et al., 2004 ; Montagna et al., in prep.). Ce traceur a également été abondamment utilisé pour restituer les changements hydrologiques passés à partir des archives sédimentaires telles que les oxydes de Fe-Mn (Rutberg et al., 2000 ; Piotrowski et al., 2004, 2005 ; Pahnke et al., 2008 ; Gutjahr et al., 2008), les foraminifères planctoniques (Vance & Burton, 1999 ; Burton & Vance, 2000 ; Robert et al., 2010 ; Huang et al., 2014 ; Wu et al., 2015) et les coraux profonds (van de Flierdt et al., 2006, 2010 ; Colin et al., 2010 ; Copard et al., 2010, 2011, 2012 ; Montero-Serrano et al., 2011, 2013). Néanmoins, à proximité de sources sédimentaires telles que les marges continentales, une modification de la composition isotopique du Nd et/ou de sa concentration a été observée dans les masses d'eau (Tachikawa et al., 2003 ; Lacan & Jeandel, 2001, 2005). Ce phénomène a été qualifié d'échange à la marge (*Boundary Exchange*) (Lacan & Jeandel, 2005) et limite dans certaines régions, l'utilisation de la composition isotopique du Nd comme traceur de la



circulation océanique. Les apports lithogéniques par les fleuves et les poussières atmosphériques peuvent également influencer la couche supérieure de l'océan (Arsouze et al., 2009).

Dans notre étude, nous avons choisi d'utiliser la composition isotopique du néodyme comme traceur de la paléo-circulation dans les archives sédimentaires que constituent les coraux d'eaux froides vivant dans les masses d'eau intermédiaire. Cette archive climatique peut être précisément datée (datations par la méthode U/Th) et intègre la composition isotopique du Nd de l'eau de mer pendant un temps relativement court, correspondant à la durée de vie d'un polype (Copard et al., 2010). Ceci permet de s'affranchir, entre autre, des problèmes de perturbation sédimentaire due à la bioturbation des sédiments. Cependant, comme les coraux d'eaux froides ne permettent pas d'obtenir des séquences climatiques continues dans le temps, nous avons été amenés à compléter cette archive par l'analyse de la composition isotopique du Nd dans les foraminifères d'une carotte marine. Ces travaux seront réalisés essentiellement pour les 40 000 dernières années, qui sont le siège de variations climatiques majeures et rapides, au niveau de trois zones clés :

- i) le Golfe de Cadix, qui délimite un front hydrologique entre les eaux de l'Atlantique nord et les eaux de l'Atlantique sud (AAIW) et soumis à l'écoulement de la MSW. Le Golfe de Cadix permet d'évaluer l'évolution du front hydrologique dans le temps, et de nous renseigner sur la dynamique de la MSW et de l'AAIW dans le temps.
- ii) les récifs de coraux profonds de Mingulay, localisé au nord-ouest de l'Écosse, permet d'enregistrer l'évolution des eaux atlantiques résultant du mélange des gyres et des masses d'eau circulant le long de la marge européenne. L'étude de la variabilité des gyres en sub-surface est complémentaire des travaux actuellement engagés aux profondeurs intermédiaires dans le Chenal de Rockall (750 m) (ANR HAMOC) et permet de donner des informations à haute résolution temporelle sur la variabilité de

la circulation des masses d'eau de surface et intermédiaire de l'Atlantique Nord-Est à partir de la composition isotopique du Nd.

- iii) Le bassin méditerranéen occidental (mer d'Alboran et bassin des Baléares à l'ouest, le sud de la Sardaigne à l'est) permet d'identifier les changements de la circulation intermédiaire (LIW) et ses impacts dans le bassin au cours de périodes clés tel l'événement du Sapropel S1. Cette étude permettra également de déterminer, pour la première fois, la composition isotopique du Nd des eaux méditerranéennes au cours du temps depuis le dernier maximum glaciaire et ainsi de contraindre la signification des enregistrements de la composition isotopique du Nd des sédiments du Golfe de Cadix et le long de la marge Européenne (ANR HAMOC).

Afin d'interpréter les résultats obtenus dans les archives sédimentaires, une bonne connaissance de la signature isotopique actuelle des masses d'eau est requise. Aujourd'hui la composition isotopique des masses d'eau en Atlantique nord-est et en Méditerranée est mal connue. De plus, la plupart des stations d'eau de mer analysées sont localisés loin des sites clés que nous utilisons dans cette étude. Par conséquent, nous avons également collectés et analysés la composition isotopique du Nd de plusieurs stations d'eau de mer en Mer d'Alboran, dans le Golfe de Cadix, le bassin de Porcupine, le chenal de Rockall et au sein des gyres atlantiques. Ce travail permet, entre autre, d'établir la distribution de la composition isotopique du Nd des masses d'eau de l'Atlantique Nord-Est qui est particulièrement complexe aux profondeurs intermédiaires et fait intervenir des mélanges de masses d'eau provenant du gyre subpolaire et subtropicale, de la Méditerranée et de l'océan austral. Il permet également de revisiter des enregistrements de la composition isotopique du Nd établie dans l'Atlantique Nord-Est.

### **Le manuscrit de thèse est organisé en 5 chapitres:**

Dans le **chapitre 1**, le contexte hydrologique et la circulation des masses d'eau sera présenté en détail pour les deux régions étudiées (l'Atlantique Nord-Est et la Mer Méditerranée). Le traceur de la circulation océanique, que constitue la composition isotopique du Nd, sera ensuite exposé. Une synthèse complète des valeurs de la composition isotopique du néodyme publiées jusqu'à aujourd'hui dans les deux régions étudiées sera effectuée. Pour finir, les archives climatiques (coraux profonds et foraminifères) utilisées durant cette étude seront présentées.

Dans le **chapitre 2**, nous présenterons le matériel utilisé pour cette étude et tous les protocoles de préparation des échantillons et d'analyse de la composition isotopique du Nd dans l'eau de mer et les archives sédimentaires (coraux profonds et foraminifères).

Dans le **chapitre 3**, nous présenterons les résultats de la composition isotopique du Nd dans l'eau de mer en Mer Méditerranée occidentale et en Atlantique Nord-Est. Ces résultats permettront de combler un manque crucial de valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  dans les masses d'eau de ces régions, notamment au niveau des masses d'eau intermédiaire. Ils permettront ainsi de mieux contraindre la distribution de la composition isotopique du Nd dans ces masses d'eau et d'offrir un cadre solide pour la comparaison avec les valeurs issues des archives sédimentaires. Cette étude sera accompagnée par l'examen de coraux de sub-surface dans la région de Mingulay au cours des 4500 dernières années, afin d'évaluer les potentiels changements dans la circulation des grands gyres de l'Atlantique.

Dans le **chapitre 4**, la composition isotopique du Nd de coraux profonds localisés dans le Golfe de Cadix à des profondeurs intermédiaires a été étudiée afin de restituer les changements hydrologiques des masses d'eaux intermédiaires (MOW, AAIW et masses d'eau de l'Atlantique Nord) au cours de 40 000 dernières années. Cette étude permet de retracer les changements de la pénétration de l'AAIW vers le nord et les liens existants avec les

changements de l'AMOC.

Dans le **chapitre 5**, une étude compilant la composition isotopique du Nd de foraminifères planctoniques d'une carotte sédimentaire et de coraux d'eaux froides prélevés aux profondeurs intermédiaires dans divers bassins de la Méditerranée occidentale sur les 18 000 dernières années sera réalisée. Les résultats permettront de mieux comprendre l'évolution de la circulation des masses d'eau intermédiaire, notamment au cours de la déglaciation et durant le dépôt de sapropel S1, et ses effets sur les eaux de débordements se jetant dans l'océan atlantique.

Enfin, une **synthèse générale** viendra résumer les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse.



# Chapitre 1

## Contexte général et présentation du traceur et des archives climatiques

---

*Dans ce chapitre, nous présenterons les deux régions étudiées au cours de cette thèse. Après une description des différents courants et des masses d'eau circulant en Atlantique Nord et en Mer Méditerranée, nous présentons le traceur de circulation océanique utilisé dans cette étude (composition isotopique du Nd). Nous proposerons ensuite une synthèse exhaustive des valeurs de la composition isotopique du néodyme disponibles pour l'eau de mer jusqu'à aujourd'hui. Pour finir, nous exposerons les différentes archives climatiques (coraux profonds et foraminifères) utilisées pour cette étude.*

---

# 1. Contexte géomorphologique de la région d'étude

## 1.1. L'Atlantique Nord

La dorsale médio-océanique constitue une barrière hydrologique nord-sud pour les courants profonds et sépare l'Atlantique Nord en deux grands bassins : le bassin occidental et oriental. Au sud-ouest de l'Islande, une portion de cette dorsale forme la dorsale de Reykjanes (Fig. 2). A son extrémité, la zone de fracture de Charlie-Gibbs représente une connexion hydrologique majeure entre les bassins de l'Atlantique Est et Ouest (Fig. 2). La topographie complexe de la région induit l'existence de plusieurs sous-bassins. Au nord-ouest, le bassin du Labrador s'étend entre les côtes groenlandaises et canadiennes (Fig. 2). Il communique avec le bassin d'Irminger, situé entre le Groenland et la dorsale de Reykjanes (Fig. 2). Plus au sud, le bassin de Terre-Neuve est rencontré au large de l'île du même nom (Fig. 2). Enfin, le bassin Nord-Américain borde l'essentiel de l'Amérique du Nord et de l'Amérique Centrale (Fig. 2). A l'est de la dorsale de Reykjanes, le bassin d'Islande jouxte le plateau de Rockall (Fig. 2). Ce dernier délimite un étroit passage avec le plateau continental, baptisé Chenal de Rockall (Fig. 2). Au large de l'Europe, se dessine le bassin Européen Occidental qui communique plus au sud avec le bassin des Canaries, situé au niveau de l'Afrique du Nord et des îles Canaries (Fig. 2). Quelques structures notoires sont également à relever telles que le Golfe de Cadix où se déversent les eaux de la Mer Méditerranée, le profond Golfe de Gascogne qualifié aussi de Baie de Biscay et le bassin de Porcupine qui entaille le plateau continental au sud-ouest de l'Irlande (Fig. 2).

Les Mers Nordiques communiquent avec l'Atlantique-Nord de part et d'autre de l'Islande. Elles sont délimitées par les reliefs de la ride Groenland-Islande à l'ouest et de la ride Islande-Féroé à l'est. De profonds passages entaillent néanmoins ces structures, notamment le détroit du Danemark et le chenal de Féroé-Shetland (Fig. 2).

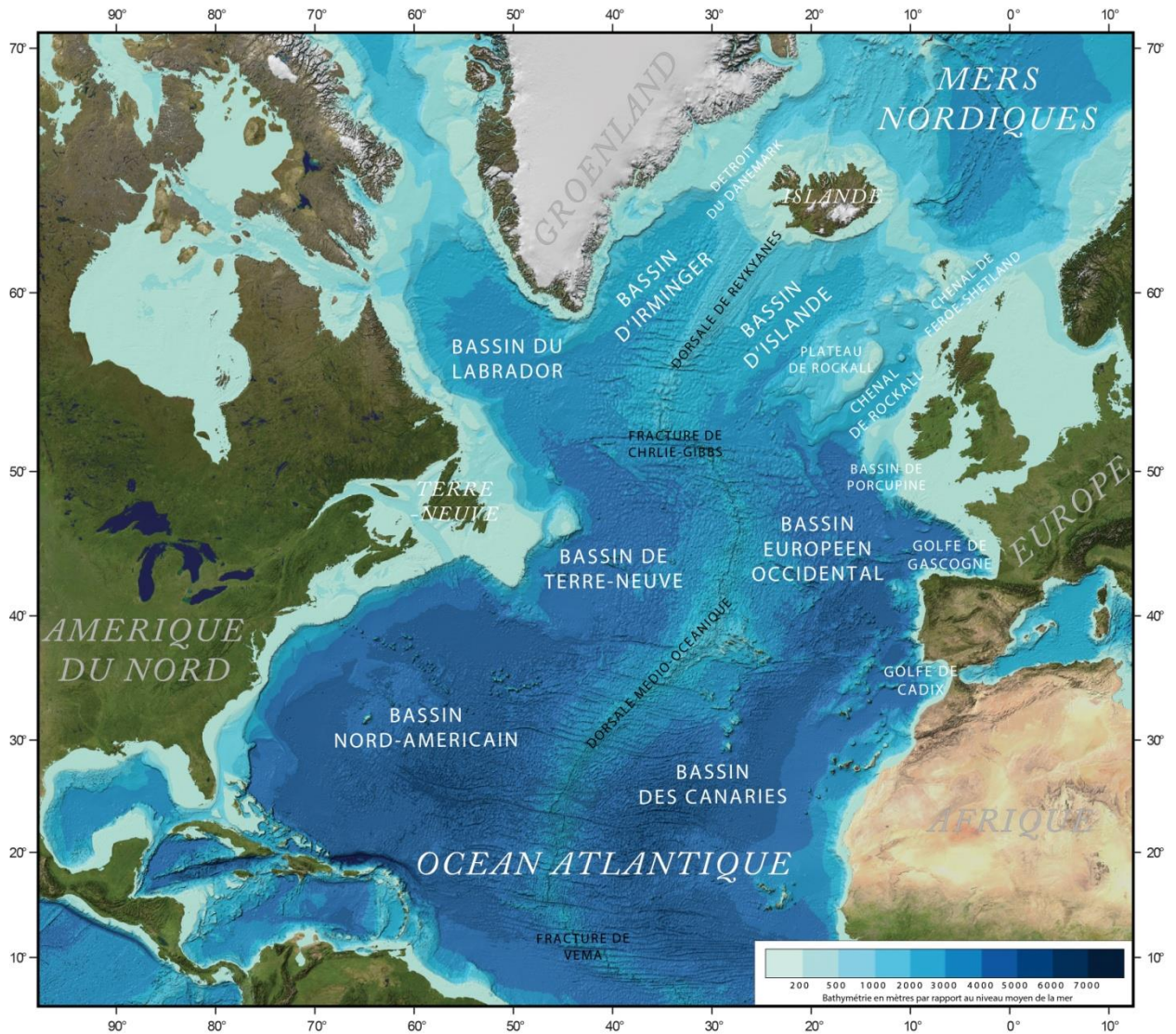


Figure 2 : Carte géomorphologique de l'Atlantique Nord. Fond de carte et bathymétrie GEBCO.

## 1.2. La Mer Méditerranée

La Mer Méditerranée s'étend d'est en ouest sur 3700 km et du nord au sud sur 1600 km pour une surface d'environ 2.5 millions de km<sup>2</sup>. Sa profondeur moyenne est de 1500 m et atteint un maximum de 5150 m en Mer Ionienne. Seul le détroit de Gibraltar, un étroit passage profond d'environ 300 m, connecte la Mer Méditerranée à l'Océan Atlantique Nord (Fig. 3). La Mer Méditerranée est séparée par le détroit de Sicile (ou détroit siculo-tunisien) en deux bassins (Fig. 3), communément nommés bassin méditerranéen occidental et oriental. La géomorphologie et la bathymétrie de chacun de ces deux bassins permet de distinguer



plusieurs mers ou sous-bassins décrits ci-après (Fig. 3). Dans le bassin occidental, la Mer d'Alboran, premier bassin rencontré après le détroit de Gibraltar, est adjacente au bassin Algérien (Fig. 3). Celui-ci est relié au bassin des Baléares entre les îles du même nom et la Sardaigne (Fig. 3). Au sud des côtes européennes, on trouve d'ouest en est le bassin Catalan, le Golfe du Lion et la Mer Ligure (Fig. 3). Enfin, entre la Sardaigne et la façade occidentale de l'Italie, se trouve la Mer Tyrrhénienne (Fig. 3). Dans le bassin oriental, la Mer Adriatique est située entre les côtes italiennes et l'Europe de l'est et communique à son extrémité sud avec la Mer Ionienne (Fig. 3). La région la plus à l'est de la Mer Méditerranée est occupé par le bassin Levantin (Fig. 3). Enfin, le bassin entre la Grèce et la Turquie est le domaine de la Mer Egée (Fig. 3).

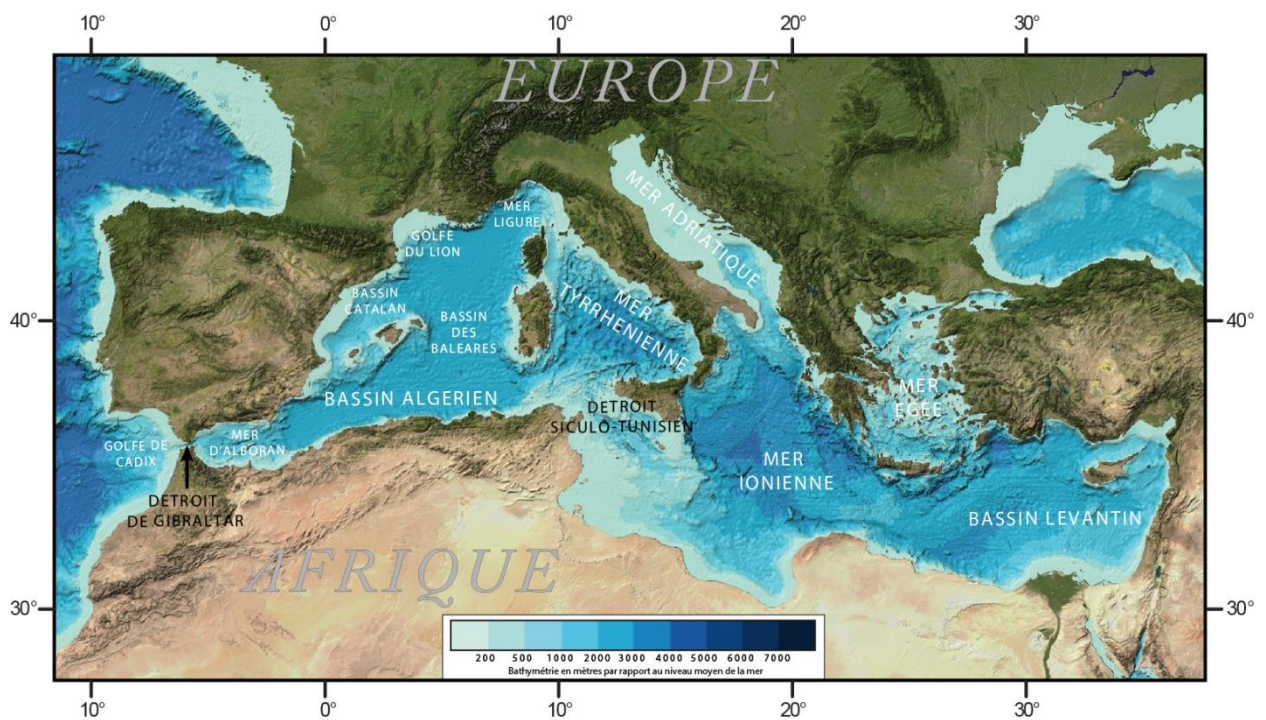


Figure 3 : Carte géomorphologique de la Mer Méditerranée. Fond de carte et bathymétrie GEBCO.

## 2. Hydrologie actuelle de la région d'étude

### 2.1. L'Atlantique Nord

#### 2.1.1. *Le schéma de circulation en Atlantique Nord*

La circulation de la couche supérieure (les 1000 premiers mètres) de l'Océan Atlantique Nord est principalement caractérisée par deux grandes boucles, appelées gyres, et des courants de bord. Elle est représentée sur la [figure 4](#) par les flèches noires.

Le courant Nord-Atlantique (*North Atlantic Current, NAC*) qui prolonge le Gulf-Stream ([Iselin, 1936](#)) délimite le Gyre Subtropicale (STG) anticyclonique du Gyre Subpolaire (SPG) cyclonique à environ 52°N de latitude. Il transporte vers le nord-est les masses d'eaux chaudes et salées des moyennes latitudes, qui se mélangent ainsi progressivement avec les eaux froides de la région subpolaire ([Krauss, 1986](#) ; [Rossby, 1996](#)) ([Fig. 4](#)). Sur toute son étendue, le NAC transporte en moyenne plus de 20 Sverdrup<sup>1</sup> (Sv) ([Krauss, 1986](#)). Le NAC circule le long de la bordure occidentale à des vitesses annuelles moyennes de 15-20 cm/s ([Bower et al., 2002](#)). A mesure qu'il traverse l'Atlantique Nord, il se divise en plusieurs courants d'intensité plus faible ([Belkin & Levitus, 1996](#) ; [Sy et al., 1992](#) ; [Heywood et al., 1994](#)) ([Fig. 4](#)), chutant à des vitesses de 2 à 5 cm/s ([Bower et al., 2002](#)). Ceux-ci alimentent les Mers Nordiques en passant la ride Islande-Feroe ([Pingree, 1993](#), [Hansen et Østerhus, 2000](#); [McCartney & Mauritzen, 2001](#) ; [New et al., 2001](#) ; [Niiler et al., 2003](#)). L'un d'entre eux entre dans le chenal de Rockall le long de son flanc occidental avec un débit de 3,7 Sv ([Hansen et Østerhus, 2000](#)) ([Fig. 4](#)), tandis que deux autres pénètrent le bassin d'Islande, le long du plateau de Rockall (front subarctique) et au centre du bassin entre 28 et 24°O ([Niiler et al., 2003](#)) avec un débit de 3,3 Sv ([Hansen et Østerhus, 2000](#)) ([Fig. 4](#)). Une partie de cette

---

<sup>1</sup> Un Sverdrup = 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>

eau est détournée vers l'Ouest par-delà la ride de Reykjanes pour former le courant d'Irminger (*Irminger Current*, IC ; Dietrich et al., 1975; Hansen et Østerhus, 2000; Bower et al., 2002) (Fig. 4). Ce dernier, caractérisé par des vitesses de 10 à 15 cm/s et un débit de 15 Sv (Bersch, 1995), se sépare à son tour en deux branches. L'une atteint les mers Nordiques, via le détroit du Danemark, et prend le nom de courant d'Irminger Nord-Islandais (*North Icelandic Irminger Current*, NIIC ; Stefansson, 1962) (Fig. 4). L'autre se prolonge plus à l'ouest et gagne le courant Est Groenlandais (*East Greenland Current* ; EGC) (Fig. 4) qui transporte en moyenne 20 Sv d'eau d'origine polaire et arctique à une vitesse annuelle moyenne de 15-17 cm/s (Woodgate et al., 1999). Après avoir contourné le cap Farvel, les eaux sont entraînées dans le courant Ouest Groenlandais (*West Greenland Current*, WGC) (Fig. 4) jusqu'à la Mer du Labrador avec des vitesses moyennes comprises entre 30 et 40 cm/s et un débit de 30 Sv (Krauss, 1995 ; Cuny et al., 2002 ; Schmidt & Send, 2007 ; Fratantoni & Pickart, 2007). La branche principale du WGC circule de manière cyclonique en suivant la bathymétrie de la Mer du Labrador tandis qu'une branche plus petite s'étend (Cunneen et al., 2002 ; Kulan & Myers, 2009). Le long du Labrador, depuis le détroit d'Hudson jusqu'à la pointe de Terre-Neuve, circule le courant du Labrador (*Labrador Current*, LC ; Smith et al., 1937). Il emporte les eaux froides et peu salées en provenance de la Baie de Baffin ainsi que les eaux plus chaudes et plus salées du WGC avec une vitesse annuelle moyenne de 10 cm/s et un débit moyen de 15 Sv (Lazier & Wright, 1993, Han et al., 2008). Tandis qu'une branche continue son chemin vers le sud au-delà de Terre-Neuve, une autre rejoint le NAC et complète la boucle du SPG.

A l'est, en bordure de la marge européenne, un courant circule en direction du Nord (*Shelf Edge Current*, SEC ; Swallow et al., 1977; Ambar and Howe, 1979; Reid, 1994; Paillet & Mercier, 1997; Mazé et al., 1997). Il remonte le long du Portugal puis contourne le nord de

l'Espagne pour atteindre le Golfe de Gascogne. Cette portion du courant de bord est parfois qualifiée de courant Ibérique (*Iberian Poleward Current*, IPC ; Frouin et al., 1990 ; Haynes and Barton, 1990), caractérisé par des vitesses faibles de l'ordre de 10 cm/s (Peliz et al., 2005). Au-delà, les eaux sont acheminées jusqu'au bassin de Porcupine puis circulent dans le chenal de Rockall où elles se mélangent avec les eaux transportées par le NAC (Huthnance, 1986; Hill and Mitchelson-Jacobs, 1993 ; Holliday et al., 2000).

La circulation de la couche inférieure (>1000m) est, quant à elle, principalement constituée de courants de bord qui suivent la bathymétrie de l'Océan Nord-Atlantique (McCartney, 1992). Ils sont représentés en pointillé blanc sur la figure 4.

Au Nord, les eaux de débordement en provenance des Mers Nordiques alimentent un courant profond de bord nord (*Deep Northern Boundary Current*, DNBC) qui s'étend de la marge écossaise jusqu'aux côtes du Labrador. Là, il vire vers le sud et circule le long de la marge américaine en direction de l'Océan Austral sous la forme d'un courant profond de bord ouest (*Deep Western Boundary Current*, DWBC).

Les eaux profondes émanant de l'Hémisphère Sud remontent vers le nord en empruntant deux voies (McCartney, 1992; Dickson and Brown, 1994) : L'une suit la bordure continentale à l'est (Afrique et Europe) puis pénètre dans le bassin Islandais et le bassin d'Irminger où elle rejoint le DNBC. Elle est qualifiée par Lacan & Jeandel (2005) de courant profond de bord est (*Deep Eastern Boundary Current*, DEBC). L'autre remonte le long du flanc occidental de la dorsale médio-océanique puis entre dans le bassin d'Irminger et en Mer du Labrador.

Ces voies de circulation profonde sont toutes connectées entre elles via la zone de fracture de Charlie Gibbs, permettant une recirculation des eaux à l'échelle du bassin de l'Atlantique Nord.

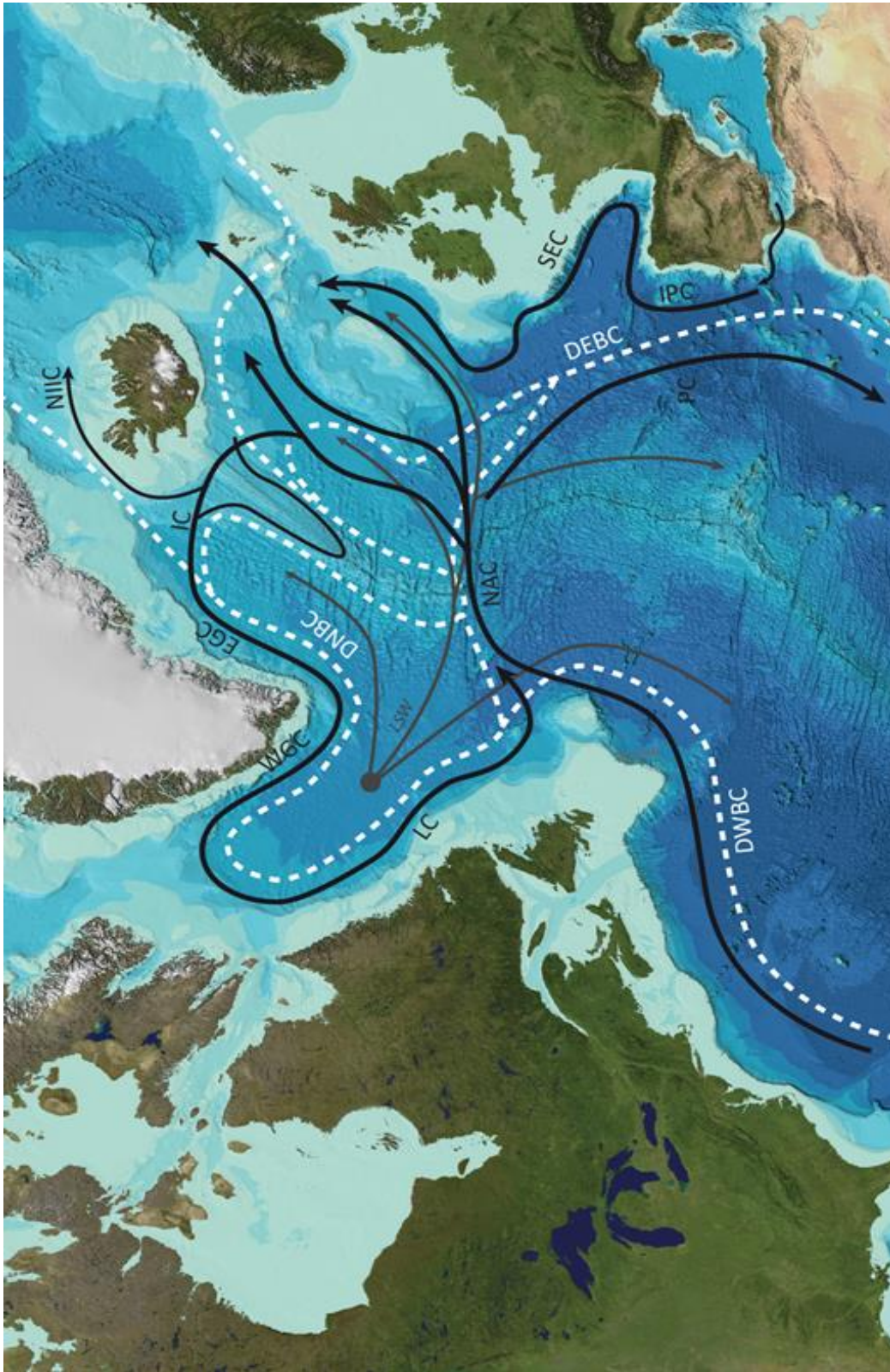


Figure 4 : Schéma de la circulation en Atlantique Nord. Les flèches noires représentent la circulation de surface et intermédiaire. Les pointillés blancs indiquent les cellules de circulation profonde. NAC : Courant Nord-Atlantique ; IC : Courant d'Irminger ; NIIC : Courant d'Irminger Nord-Islandais ; EGC : Courant groenlandais oriental ; WGC : Courant groenlandais occidental ; LC : Courant du Labrador ; IPC : Courant Ibérique ; SEC : Courant de bord de mer ; DNBC : Courant profond de bord nord ; DWBC : Courant profond de bord ouest ; DEBC : Courant profond de bord est.

### 2.1.2. Principales masses d'eau de l'Atlantique Nord

Les différents courants définis dans la partie précédente entraînent avec eux nombre de masses d'eau dont la plupart sont bien caractérisées avec les paramètres physico-chimiques (la température (T), la salinité (S) et la densité ( $\sigma$ ) ; Fig. 5)

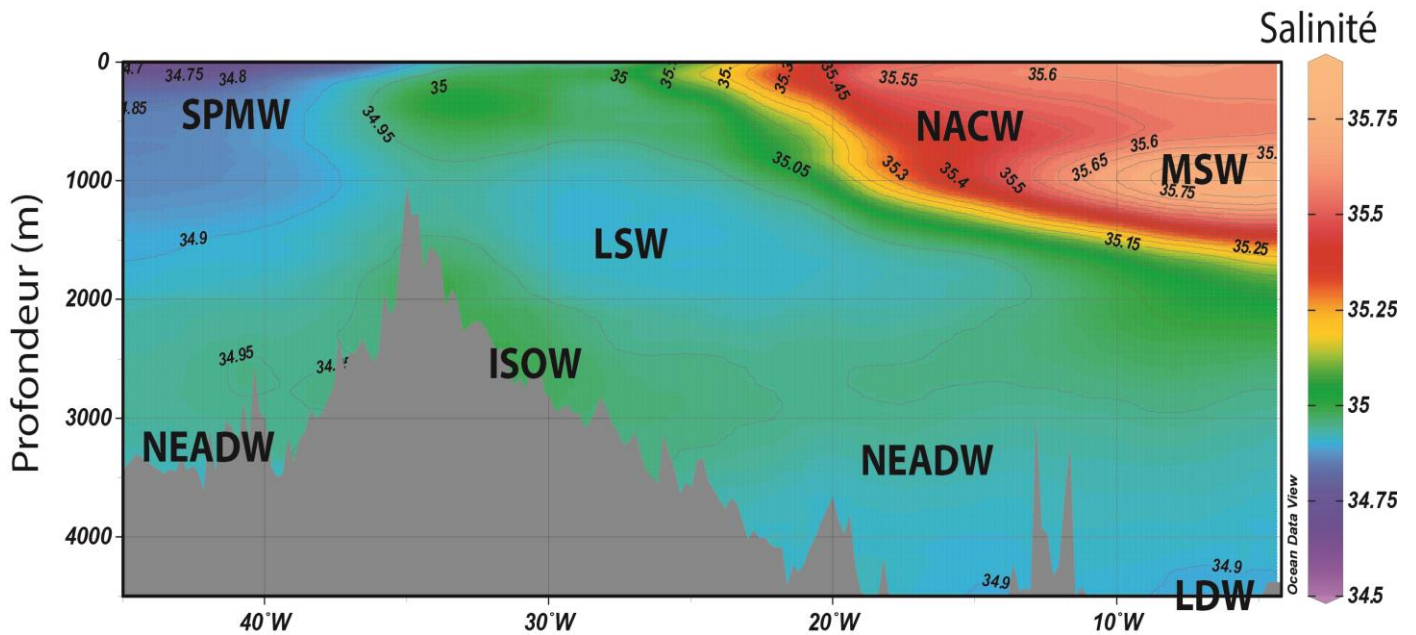


Figure 5: Distribution de la salinité en Atlantique Nord, le long d'une section longitudinale d'ouest en est. Base de données World Ocean Atlas 2013. Les masses d'eau identifiées ont été reportées. Se référer au texte pour les acronymes.

#### 2.1.2.1. Les masses d'eau intermédiaire

Sverdrup et al. (1942) ont été les premiers à remarquer que les eaux, aux profondeurs de la thermocline dans l'Atlantique-Nord ( $\sigma < 27,3$ ), affichaient une relation température-salinité (T-S) quasi linéaire, définie entre un pôle à 8°C et 35,1 et un autre à 19°C et 36,7. Ils désignèrent cette masse d'eau comme l'eau centrale Nord-Atlantique (*North Atlantic Central Water*, NACW), délimitée des couches sous-jacentes par un minimum de salinité. On

s'aperçut ensuite néanmoins d'une variabilité longitudinale dans les propriétés physicochimiques de cette masse d'eau. Dans le bassin est, l'eau est toujours plus salée que dans le bassin ouest. Cette observation conduisit Emery and Meincke (1986) à proposer deux dénominations distinctes : l'eau centrale Nord-Atlantique occidentale (*Western North Atlantic Central Water*, WNACW) et l'eau centrale Nord-Atlantique orientale (*Eastern North Atlantic Central Water*, ENACW).

La WNACW, formée dans la Mer des Sargasses (Hinrichsen & Tomczak, 1993), est principalement entraînée dans le NAC où elle rencontre et se mélange à l'eau intermédiaire subarctique (*Subarctic Intermediate Water*, SAIW ; Bubnov, 1968). La SAIW se forme par convection dans la Mer du Labrador, probablement depuis le LC, et présente des températures comprises entre 4 et 7°C et des salinités inférieures à 34,9 (Arhan, 1990). Plusieurs études montrent que l'influence de la SAIW devient quasi inexistante au-delà du méridien 20°, région dominée par la ENACW (e.g. Harvey, 1982; Harvey and Arhan, 1988).

Deux sources de ENACW ont été identifiées, convergeant au niveau du Cap Finistère (Fraga, 1981; Fraga et al., 1982 ; Rios et al., 1992 ; Pérez et al., 1993). La ENACW<sub>st</sub>, d'origine subtropicale, est formée vers 35°N au niveau des Açores par convection hivernale (Fiùza et al., 1984). Elle est caractérisée par des températures de 13,13-18,50°C et des salinités de 35,80-36,75 (Fiùza et al., 1984). Après avoir circulé dans le courant des Açores, une branche descend vers le sud, le long de la marge africaine, tandis qu'une autre remonte vers la péninsule ibérique (Pérez et al., 2001). L'ENACW<sub>sp</sub>, d'origine subpolaire, est plus froide et plus salée. Elle se forme le long du parallèle 46°N, en Mer Celtique, et se distingue par des températures de 10,0-12,2°C et des salinités de 35,40-35,66 (McCartney and Talley, 1982).

Les processus par lesquels l'ENACW acquiert une salinité plus élevée que la WNACW sont encore mal compris. Helland-Hansen and Nansen (1926) proposèrent en premier lieu une différence dans la balance précipitation/évaporation entre les deux bassins, ainsi que l'apport

d'eau arctique (SAIW) peu salée dans le bassin occidental. Harvey (1982) attribua le phénomène à l'influence de l'eau salée de la Méditerranée circulant au-dessous de l'ENACW. Cette hypothèse est toutefois exclue par la présence d'un minimum de salinité qui sépare physiquement les deux masses d'eaux, empêchant tout mélange ou interaction directe entre l'eau de la Méditerranée et l'ENACW (McCartney & Talley, 1982 ; Pollard & Pu, 1985). Ceci conduisit Pollard & Pu (1985) à chercher une source de sel alternative. Ils suggérèrent l'implication, lors de la convection hivernale, des eaux de surface salées circulant dans le STG. Une fois refroidies, elles subduisent et transfèrent leur salinité vers les profondeurs de la thermocline. Finalement, Mauritzen et al (2001) reprirent l'hypothèse de Harvey en proposant un mélange avec l'eau de la Mer Méditerranée dans le Golfe de Cadix, près du détroit de Gibraltar, là où les deux masses d'eau sont en contact physique direct.

L'eau de la Mer Méditerranée (*Mediterranean Sea Water*, MSW) est formée dans le Golfe de Cadix, lorsque l'eau de débordement méditerranéenne (*Mediterranean Outflow Water*, MOW) plonge dès sa sortie du Détroit de Gibraltar, entraînant avec elle une proportion d'eaux moins denses de l'Atlantique (Zenk, 1975a; Ambar and Howe, 1979; Howe, 1982; Coste et al., 1988). La MSW remonte préférentiellement le long de la marge européenne à des profondeurs comprises entre 700 et 1500m ( $27,3 < \sigma < 27,9$ ) avec un noyau centré sur 1200m ( $\sigma \approx 27,7$ ) (Mauritzen et al., 2001). Au cours de son advection vers le nord, ses paramètres T-S varient largement de 12°C et 36,5 dans sa zone source à 7°C et 35,2 vers 50°N (Van Aken, 2000). Reid (1979) émit l'hypothèse que la MSW pourrait constituer une source de sel significative pour les masses d'eau entrant dans les Mers Nordiques. Cependant, de nombreuses études n'ont par la suite jamais pu documenter sa présence au-delà du bassin de Porcupine (Iorga and Lozier 1999 ; McCartney and Mauritzen 2001; New et al. 2001; Lavender et al., 2005). En corrélant les anomalies de salinité observées dans le chenal de Rockall avec l'état du SPG,



Lozier & Stewart (2008) suggérèrent une variabilité dans la limite d'extension vers le Nord de la MSW, permettant de réconcilier les deux points de vue. Ainsi, une contraction du gyre subpolaire vers l'ouest permettrait à l'eau méditerranéenne (MSW) d'atteindre le chenal de Rockall tandis que son extension vers l'est bloquerait la pénétration MSW vers le nord.

Les eaux modales<sup>2</sup> subpolaires (*Subpolar Mode Waters*, SMPW) ont été définies initialement par McCartney & Talley (1982), qui décrivent d'épaisses couches d'eau, aux propriétés quasi uniformes, dominant les faibles et moyennes profondeurs du SPG. Dans un premier temps, McCartney & Talley (1982) suggérèrent une circulation cyclonique des SPMW, à l'instar du SPG, où les eaux devenaient plus denses à mesure qu'elles se refroidissaient le long du parcours. Cette hypothèse fut remise en cause par Brambilla & Talley (2008a,b), qui montrèrent que les SPMW étaient associées aux branches terminales du NAC, lesquelles ne forment pas un chemin cyclonique. Cette observation s'ajoutait à celle de Read (2001), qui identifia une SPMW peu dense dans le Chenal de Rockall déconnectée horizontalement, par des masses d'eau stratifiées, d'une SPMW plus dense au niveau de la ride de Reykjanes. Ces nouvelles données excluent donc l'hypothèse initiale de la progression cyclonique des SPMW. Au lieu de cela, les SPMW sont transportées essentiellement vers le nord-est, empruntant les courants terminaux du NAC qui circulent dans le bassin d'Islande et le Chenal de Rockall (Fig. 6). Par conséquent, l'origine d'une SPMW est une SPMW de densité inférieure issue du même courant. Les SPMW sont définies par un minimum de vorticité potentielle (e.g. Talley, 1999 ; Read, 2001) à des densités comprises entre  $\sigma \approx 27$  et  $\sigma \approx 27,7$ . La transformation progressive de la SPMW $_{\sigma=27,2}$  jusqu'en SPMW $_{\sigma=27,5}$  se produit dans le Bassin d'Islande. La transformation de la SPMW $_{\sigma=27,5}$  en SPMW $_{\sigma=27,7}$  se produit dans le bassin

---

<sup>2</sup> « Eau Modale » fait référence à un grand volume d'eau aux propriétés homogènes, largement étendu verticalement et latéralement, qui se trouve généralement entre la surface et la thermocline permanente. Le terme a été introduit par Masuzawa (1969) pour décrire une épaisse couche d'eau à 16-18°C présente dans la gyre subtropical du Pacifique-Nord. Aujourd'hui, ce terme est couramment utilisé dans de nombreuses régions du globe (Hanawa & Talley, 2001).

d'Irminger ainsi qu'au sein du EGC et WGC. En Atlantique Nord-Est, [Brambilla & Talley \(2008a\)](#) caractérisèrent très précisément la gamme prédominante de SPMW (tableau 1).

Tableau 1 : Propriétés des SPMW selon leur densité en Atlantique Nord-est

	$\Theta$ (°C)	S (psu)	Prof. (m)
$SPMW_{\sigma=27,3}$	$9.82 \pm 0.37$	$35.41 \pm 0.083$	$453 \pm 145$
$SPMW_{\sigma=27,4}$	$8.64 \pm 0.20$	$35.29 \pm 0.04$	$481 \pm 143$
$SPMW_{\sigma=27,5}$ – Ride Islande-Feroe	$7.81 \pm 0.21$	$35.25 \pm 0.04$	$670 \pm 143$
$SPMW_{\sigma=27,5}$ – Ride de Reykjanes	$7.28 \pm 0.24$	$35.15 \pm 0.04$	$435 \pm 86$

Leur distribution est reportée dans la [figure 6](#). Il est à noter que la  $SPMW_{\sigma=27,5}$  affiche des propriétés bimodales, indiquant deux origines différentes. Au niveau de la ride Islande-Feroe, elle est probablement dérivée de la  $SPMW_{\sigma=27,4}$  advectée dans le Chenal de Rockall et le long du front subarctique. Au niveau de la ride de Reykjanes, elle est plutôt connectée à la  $SPMW_{\sigma=27,4}$  circulant dans le bassin d'Islande central ([Brambilla & Talley, 2008a](#)). Le front subarctique agit ainsi comme une barrière entre les SPMW à l'ouest et à l'est du bassin d'Islande.

Les SPMW représentent le lien entre les eaux chaudes et salées du STG et les eaux froides et moins salées de la Mer du Labrador et des Mers Nordiques ([McCartney & Talley, 1982](#)). En utilisant la composition isotopique du Nd de l'eau de mer, [Lacan & Jeandel \(2004a\)](#) estimèrent que la formation de la SPMW impliquait un mélange à deux pôles entre la NACW et la SAIW. Au niveau de la ride Islande-Féroé, ils établirent pour la SPMW une composition de  $\approx 44\%$  de NACW et  $\approx 56\%$  de SAIW. Au sein de l'EGC, les proportions de ce mélange changent avec  $\approx 22\%$  de NACW et  $\approx 78\%$  de SAIW.

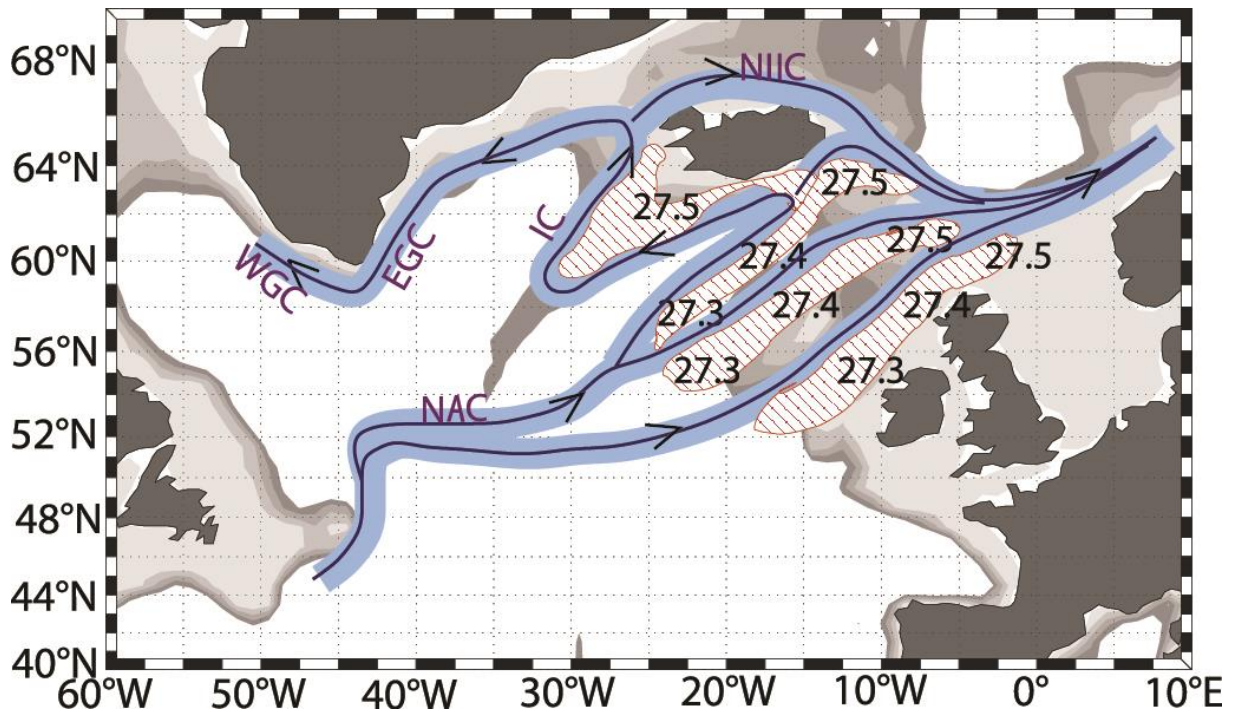


Figure 6 : Carte schématique des principaux courants (en bleu) du gyre subpolaire et des SPMW (en rouge) qui leur sont associées. Les séquences de densité sont reportées sur les zones de SPMW. IC : Courant d'Irminger; NIIC : Courant d'Irminger nord-islandais; EGC : Courant est-groenlandais; WGC : Courant ouest-groenlandais; NAC : Courant nord-Atlantique. Modifiée d'après Brambilla & Talley (2008a).

L'eau de la Mer du Labrador (*Labrador Sea Water*, LSW) est facilement identifiable par un minimum de salinité, un minimum de vorticité potentielle et un maximum de la teneur en oxygène dans tout l'Atlantique Nord, au-dessus de 40°N. La LSW a été identifiée jusqu'à 18°N le long de la bordure occidentale de l'Atlantique Nord (Talley & McCartney, 1982). Formée en Mer du Labrador par convection, elle est considérée comme la plus dense des SPMW, circulant le long de l'isopycne  $\sigma_{\theta} \approx 27,77$  (généralement à une profondeur comprise entre 1500 et 2500m), avec des gammes de température comprises entre 3,3 et 3,4°C et de salinité comprises entre 35,84 et 35,89 (Talley & McCartney, 1982).

La vision d'une zone de formation unique pour la LSW a cependant été remise en cause par Pickart et al. (2003). En utilisant une compilation historique de données hydrologiques (HydroBase 2), ils appuyèrent leur argumentation sur deux points : (1) l'incohérence de plusieurs données collectées telles que le temps de transit de la LSW dans le SPG ; (2)

l'existence de conditions favorables à la convection profonde à l'est du Groenland. Ceci les mena à proposer une seconde zone de formation de la LSW située au sud-ouest de la Mer d'Irminger.

Dans leur description initiale de la distribution de la LSW, Talley & McCartney (1982) évoquèrent trois chemins de circulation, corroborés depuis par l'étude des chlorofluorocarbones (CFC) (e.g. Sy et al., 1997 ; Rhein et al., 2002) : (1) une branche se dirige vers le sud, dans l'Atlantique subtropical, en empruntant le DWBC ; (2) une autre part en direction du nord-est et pénètre le bassin d'Irminger ; (3) la dernière franchit la dorsale médio-océanique et se reprend à travers le bassin d'Islande et le Chenal de Rockal (Fig. 4). Paillet et al. (1998) ont mis en évidence qu'une partie de cette dernière branche était transportée vers le sud, sans toutefois franchir le plateau des Açores.

Certaines études utilisent également le terme d'eau de la Mer d'Irminger (*Irminger Sea Water*, IW ou ISW ; Krauss, 1995) pour caractériser une fraction de SPMW longeant le Groenland après avoir circulé autour du SPG (Cuny et al., 2002). Elle se propage ensuite en Mer du Labrador, via le WGC, à des profondeurs comprises entre 200 et 700 m (Straneo, 2006). L'ISW est la principale source de chaleur en Mer du Labrador, surplombée par les eaux de surface froides et peu salées d'origine arctique (Cuny et al., 2002 ; Lazier et al., 2002). Elle est caractérisée par une température de  $\approx 4,5^\circ \text{C}$  et une salinité de  $\approx 34,95$  (Cuny et al., 2002).

Depuis les hautes latitudes de l'hémisphère sud, un minimum de salinité est identifiable autour de 800-1000 m jusqu'en Atlantique-Nord vers  $35^\circ \text{N}$  (Roemmich and Wunsch, 1985 ; Tsuchiya et al., 1992 ; Alvarez et al., 2005 ; Jenkins et al., 2014). Il est attribué à la circulation de l'eau intermédiaire antarctique (*Antarctic Intermediate Water*, AAIW) qui se forme par le

mélange des eaux de surface du Passage de Drake avec celles du gyre subtropical (Talley, 1996). L'AAIW remonte principalement le long de la bordure américaine avec les caractéristiques suivantes :  $\theta \approx 4^\circ\text{C}$ ,  $S \approx 34,4$  (Jenkins et al., 2014). Vers  $15^\circ\text{N}$ , une branche rejoint le bassin oriental (Reid, 1994), où l'AAIW a été décrite par de nombreuses études le long des côtes de l'Afrique du Nord dans une gamme de densité comprise entre 27,3 et 27,6 (Roemmich and Wunsch, 1985; Castro et al., 1998; Pérez et al., 2001b; Ambar et al., 2002; Llinas et al., 2002; Machin et al., 2006). Elle a également été identifiée dans le Golfe de Cadix où elle se mélange avec la branche profonde de la MSW (Cabeçadas et al., 2002 ; Louarn & Morin, 2011). Grace à sa forte teneur en silice, l'AAIW a néanmoins été tracée au-delà de  $35^\circ\text{N}$  dans le courant Nord-Atlantique jusqu'au sud de l'Islande (Tsuchiya, 1989).

#### 2.1.2.2. Les masses d'eau profonde

Les principaux sites de transformation en eau profonde des eaux superficielles entrainées par le NAC se situent actuellement dans les Mers Nordiques.

Les masses d'eaux profondes des Mers Nordiques se répandent en Atlantique Nord-Est au niveau de deux zones de passage. Tout d'abord, au niveau de la ride Islande-Ecosse, les eaux profondes formées en Mer de Norvège débordent par le Chenal Féroé-Shetland avec une température de  $-1^\circ\text{C}$ , une salinité de 34,90 et une densité de  $27,8\sigma$  (van Aken & Becker, 1996). Ces caractéristiques au niveau de la ride définissent ce que Lacan & Jeandel (2004b) nommèrent l'eau de débordement Islande-Ecosse pure (*pure Iceland-Scotland Overflow Water*, pISOW) afin d'éviter toute ambiguïté. En effet, dès que celle-ci pénètre dans le bassin d'Islande elle entraîne avec elle les eaux Atlantiques plus chaudes (SPMW et LSW), abaissant ainsi sa densité et transformant ses caractéristiques physico-chimiques (van Aken & de Boer, 1995 ; Dickson et al., 2002 ; Fogelqvist et al., 2003). La masse d'eau résultante est

couramment nommée eau de débordement Islande-Ecosse (*Iceland-Scotland Overflow Water*, ISOW) et circule entre 2000 et 2600 m au sud du Bassin d'Islande (Harvey & Theodorou, 1986) avec une température d'environ 2,5°C et une salinité de 34,98 (van Aken & Becker, 1996).

La masse d'eau résultante de la transformation de l'ISOW avec les eaux sus-jacentes est identifiable au sud de la latitude 52°N est correspond à l'eau profonde de l'Atlantique Nord-Est (*North-East Atlantic Deep Water*, NEADW; Lee & Ellett, 1967; Ellett & Martin, 1973). Circulant sous la LSW, elle est définie par un maximum de salinité (>34,95) et une température de 2,6–2,7°C dans un intervalle de profondeur compris entre 2000 et 3000 m (Schmitz, 1996; Van Aken & Becker, 1996; Van Aken & de Jong, 2012).

Le seconde passage communiquant avec les Mers Nordiques est formé par le détroit du Danemark, situé entre le Groenland et l'Islande, conduisant au bassin d'Irminger. L'eau débordant par ce chenal sous-marin est nommée eau de débordement du détroit du Danemark (*Danemark Strait Overflow Water*, DSOW). Elle se forme par le mélange des eaux peu salées des Mers Nordiques et des eaux plus salées de l'Océan Arctique (Tanhua et al., 2005). La DSOW est caractérisée par de faibles températures (1–2,5°) et des faibles salinités (34,86–34,90) (Van Aken & de Jong, 2012).

Les profondeurs de l'Atlantique Nord sont également alimentées par une source australe : l'eau de grande profondeur (*Lower Deep Water*, LDW ; McCartney, 1992). Cette masse d'eau abyssale très froide et peu salée ( $\theta \sim 1,9\text{-}2^\circ\text{C}$  ;  $S \sim 34,88\text{-}34,89$  ; Van Aken, 2000b) est facilement identifiable à son fort taux en silice (>40  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) (Worthington & Wright, 1971 ; Mantyla and Reid, 1983; McCartney, 1992) de part et d'autre de la ride médio-océanique – une caractéristique qui témoigne de son origine antarctique. Elle se forme en effet lorsque

l'eau de fond antarctique (*AntArctic Bottom Water*, AABW) atteint l'Atlantique Nord et se mélange à la couche inférieure de la NADW. A l'ouest, la LDW acquiert ses caractéristiques à l'est des Bermudes dans la Mer des Sargasses (McCartney et al., 1991). A l'est, elle est formée autour de 11°N lorsque l'AABW passe au niveau de la zone de fracture de Vema (Mantyla and Reid, 1983; McCartney, 1992; Schmitz and McCartney, 1993).

La LDW est par définition la masse d'eau la plus profonde rencontrée en Atlantique Nord. Cependant, lorsqu'elle rencontre l'ISOW sous une forme encore très pure au nord du bassin d'Islande, la LDW affiche une densité potentielle inférieure à l'ISOW, la poussant à surmonter celle-ci (van Aken, 1995; van Aken and Becker, 1996).

Dans le bassin occidental de l'Atlantique Nord, le mélange final de la NEADW, DSOW, LSW et LDW donne naissance à l'eau profonde de l'Atlantique Nord (*North Atlantic Deep Water*, NADW), qui se repend vers le sud entre 2000 et 3000 m (Dickson and Brown, 1994; Schmitz, 1996; Lacan & Jeandel, 2005). La NADW a été définie à l'origine par Wright and Worthington (1970) comme un grand volume d'eau commun à l'échelle de l'océan atlantique avec des températures de l'ordre 1,8 - 4°C et un maximum de salinité (34,8-35).

## 2.2. La Mer Méditerranée

### 2.2.1. *Le schéma de circulation de la Mer Méditerranée*

La circulation thermohaline en Méditerranée transforme les eaux fraîches atlantiques qui entrent par le détroit de Gibraltar en eaux intermédiaires et profondes salées et relativement chaudes qui repartent dans l'Océan Atlantique. De manière simplifiée, trois boucles de circulation opèrent en Méditerranée (Pinardi & Masetti, 2000) : une boucle superficielle (0 – 600 m) longitudinale et deux boucles profondes latitudinales (Fig. 7).

Les eaux de surface entrent en Méditerranée par la Mer d'Alboran, où ils décrivent deux gyres anticycloniques d'environ 100 km de diamètres (Heburn and La Violette, 1990). Ceux-ci se

prolongent sur le courant Algérien (*Algerian Current, AC*) qui s'étend tout le long des côtes nord-africaines jusqu'au détroit de Sicile avec une vitesse maximale de 50 cm/s à 0° de longitude (Millot, 1985) (Fig. 7). Des tourbillons saisonniers perturbent ce courant et exportent les eaux de surface en direction du nord, principalement vers les îles Baléares (Lopez-Garcia et al., 1994 ; Benzohra and Millot, 1995; Millot et al., 1997). Au niveau du détroit de Sicile, l'AC se divise en deux branches (Fig. 7). Tandis qu'une partie des eaux pénètre le bassin oriental, une autre est dirigée vers le nord en Mer Tyrrhénienne (Fig. 7). Cette veine remonte le long de la péninsule italienne et passe la pointe corse. Les eaux circulent ensuite à travers la Mer Ligure, le bassin provençal et le bassin catalan en empruntant le courant du nord (*Northern Current, NC* ; Millot, 1992) (Fig. 7). Ce courant, plus large et plus profond que l'AC (Taupier-Letage & Millot, 1988) circule à des vitesses de plusieurs dizaines de cm/s (Millot & Taupier-Letage, 2005). Il est également qualifié de courant Liguro-Provençal (*Ligurian-Provençal Current* ; Pinardi & Masetti, 2000). En descendant le long des côtes espagnoles, il referme la boucle du gyre méditerranéen occidental (Fig. 7).

Dans le bassin oriental, au sortir du détroit de Sicile, les eaux de surface sont principalement entraînées selon deux branches ; l'une suivant les limites du plateau continental tunisien, l'autre plus mineure circule le long des côtes (Fig. 7). Les deux veines se rejoignent au niveau des côtes libyennes et forment le courant Libyo-Egyptien (*Lybio-Egyptian Current, LEC* ; Millot & Taupier-Letage, 2005) (Fig. 7). Les eaux décrivent ensuite une boucle autour du bassin Levantin. Au niveau de Rhodes, une partie pénètre en Mer Egée tandis qu'une autre circule au sud de la Crète (Fig. 7). Celle-ci, après avoir contourné le Péloponnèse, se subdivise à nouveau. Une partie des eaux rentrent en Mer Adriatique, tandis qu'une autre veine poursuit sa route vers l'ouest et referme le gyre méditerranéen oriental (Fig. 7).

Les eaux intermédiaires, principalement formées dans le bassin Levantin, circulent vers



l'ouest le long des limites nord de la Méditerranée, en suivant le schéma de circulation décrit ci-dessus (Millot & Taupier-Letage, 2005). Cependant, au niveau de la Corse, une seconde veine se dirige vers le sud et contourne la Sardaigne avant de rejoindre la première en Mer Ligure (Fig. 7). Au niveau du détroit siculo-tunisien, une partie des eaux re-circule au sein du gyre oriental. De même en Mer d'Alboran, une partie re-circule dans le gyre occidental tandis que l'autre se déverse en Atlantique (Fig. 7).

La circulation profonde opère en deux boucles cycloniques, contraintes par la topographie, au centre des bassins oriental et occidental méditerranéens comme illustré dans la figure 7 (Millot & Taupier-Lepage, 2005). Dans le bassin oriental, la partie supérieure des eaux profondes déborde par le détroit de Sicile dans le bassin occidental formant un gyre profond en Mer Tyrrhénienne (Millot, 1987 ; Astraldi et al., 2001). Une fraction de l'eau profonde quitte la Mer Méditerranée via le détroit de Gibraltar.

### 2.2.2. *Principales masses d'eau de la Méditerranée*

Les eaux atlantiques pénètrent dans la Mer Méditerranée par le détroit de Gibraltar et reprennent leur minimum de salinité, identifiable entre 30 et 200 m, jusque dans le bassin oriental. Elles sont généralement qualifiées de flot atlantique (*Atlantic Inflow*, AI) ou d'eau atlantique modifiée (*Modified Atlantic Water*, MAW) (Fig. 8). Du fait d'une évaporation excédant les apports d'eau douce et du mélange avec les masses d'eau salées sous-jacentes (Millot & Taupier-Letage 2005), les valeurs de salinité de la MAW évoluent à mesure de son transport vers l'est, passant de 36,15 dans le détroit de Gibraltar (Lacombe and Tchernia, 1972) à 37,5 dans le détroit de Sicile (Morel, 1971), jusqu'à 38,6 dans le bassin Levantin (Ozsoy et al., 1989; Oren, 1971 ).

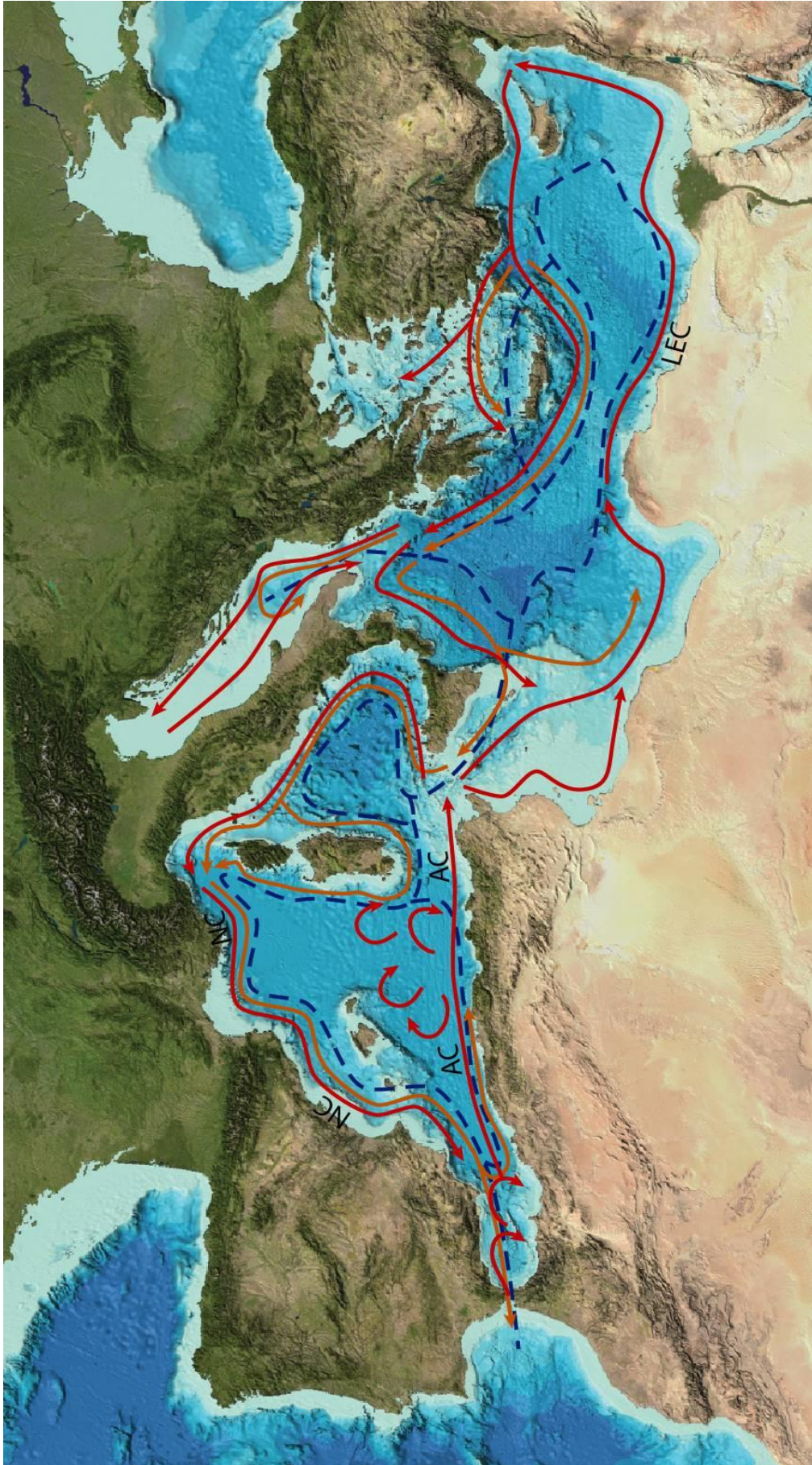


Figure 7 : Schéma de la circulation en Mer Méditerranée. Les flèches rouges représentent les courants de surface. Les flèches orange indiquent le déplacement des eaux intermédiaires. Les flèches bleues dessinent la circulation cyclonique des eaux profondes. AC : Courant Algérien ; NC : Courant du Nord ; LEC : Courant libyo-Egyptien.

Les eaux intermédiaires de la Méditerranée sont formées dans le Bassin Levantin et portent ainsi le nom d'eau intermédiaire levantine (*Levantine Intermediate Water*, LIW). Plus particulièrement, la LIW est produite dans le gyre cyclonique de Rhodes par le plongement des eaux, qui sont refroidies au centre du gyre entre février et mars (Ovchinnikov, 1984 ; Lascaratos et al., 1993, 1998). La LIW est ensuite exportée dans tout le bassin oriental entre 150 et 400 m avec des températures de 15-16°C, un maximum de salinité de 38,95 – 39,05 et une densité de 28,85 – 29,10 (Wüst, 1961 ; Lacombe and Tchernia, 1972 ; Ozturgut, 1976 ; Ovchinnikov, 1984 ; Plakhin and Smirnov, 1984 ; Hecht, 1986 ; Hecht et al., 1988) (Fig. 8). Au fur et à mesure de sa circulation vers l'ouest, la LIW se mélange avec les eaux sus- et sous-jacentes, entraînant des diminutions progressives de sa salinité et de sa température. Dans le bassin occidental, elle circule entre 200 et 600 m de profondeur avec des températures comprises entre 13,1 et 13,7 °C et des salinités comprises entre 38,4 et 38,7 (Bryden & Stommel, 1982 ; Font, 1987 ; Millot, 1999) (Fig. 8).

Le détroit siculo-tunisien, qui relie les deux bassins méditerranéens, est un passage d'environ 400 m de profondeur. Par conséquent, les eaux profondes (> 1500 m) sont cantonnées dans leur bassin respectif. A l'est, l'eau profonde de la Méditerranée orientale (*Eastern Mediterranean Deep Water*, EMDW ; Wüst, 1961) est formée en Mer Adriatique par convection hivernale, principalement de la LIW (Pollak, 1951; Wüst, 1961; Schlitzer et al., 1991). De plus, des hivers particulièrement froids peuvent entraîner une accentuation de la convection au centre du gyre de Rhodes, participant à la production d'eau profonde (Lascaratos et al., 1993 ; Gertman et al., 1994). Enfin, la Mer Egée est également un site reconnu de plongée des eaux mais celles-ci ne deviennent pas assez denses pour contribuer à la EMDW (Schlitzer et al., 1991 ; Malanotte-Rizzoli et al., 1999 ; Theocharis et al., 1999). La fin des années 1980 fut toutefois marquée par l'enregistrement d'un bouleversement soudain

et éphémère voyant la Mer Egée devenir la source principale d'eau profonde à la place de la Mer Adriatique (Roether et al., 1996). La EMDW circule dans tout le bassin oriental avec des caractéristiques quasi-uniformes de température ( $\approx 13,3^{\circ}\text{C}$ ) et de salinité ( $\approx 38,67$ ) (Zore-Armanda and Pucher-Petkovic, 1977; Hopkins, 1978; Roether and Schlitzer, 1991; Manca et al., 2002) (Fig. 8).

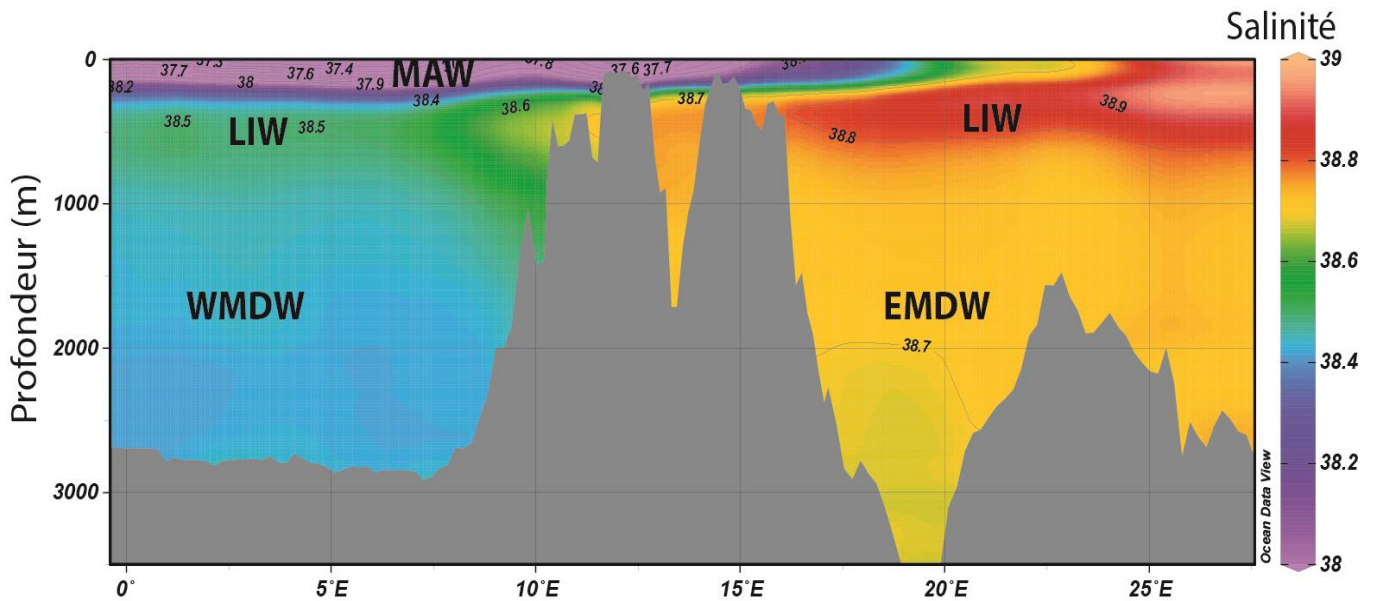


Figure 8: Distribution de la salinité en Mer Méditerranée, le long d'une section longitudinale d'ouest en est. Base de données World Ocean Atlas 2013. Les masses d'eau identifiées ont été reportées. Se référer au texte pour les acronymes.

A l'ouest, l'eau profonde de la Méditerranée occidentale (*Western Mediterranean Deep Water*, WMDW) se forme dans le Golfe du Lion avec des valeurs de température comprises entre  $12,75$  et  $12,80^{\circ}\text{C}$  et de salinité comprises entre  $38,44$  et  $38,46$  (Schott et al., 1994) (Fig. 8). La production de la WMDW révèle cependant une forte variabilité temporelle à l'image des valeurs de température et de salinité qui n'ont de cesse d'augmenter depuis les années 1950 (Béthoux et al., 1990; Rohling and Bryden, 1992; Krahnann and Schott, 1998; Rixen et al., 2005). De plus, la création épisodique d'eau profonde a déjà été observée en Mer Ligure (Smith et al., 2008) et dans le bassin catalan (López-Jurado et al., 2005; Schröder et al., 2006; Canals et al., 2006; Font et al., 2007).

Entre la LIW et l'eau profonde (600-1500 m), la couche de mélange présentant des caractéristiques intermédiaires est parfois qualifiée d'eau de transition (Transition Water, TW ; Hecht et al., 1988).

Un mélange de LIW et de WMDW quitte la Méditerranée via le détroit de Gibraltar sous le nom d'eau de débordement méditerranéenne (*Mediterranean Outflow Water*, MOW). Composée de plus de 80% de LIW, la MOW se déverse dans le Golfe de Cadix avec une température de  $\approx 13^{\circ}\text{C}$  et une forte salinité ( $S > 38,4$ ) (Bryden and Stommel, 1984; Kinder and Parilla, 1987; Baringer and Price, 1999). Le mélange avec les eaux atlantiques environnantes entraîne la formation de l'eau de la Mer Méditerranée (*Mediterranean Sea Water*, MSW ; cf. section précédente)

### 3. La composition isotopique du néodyme en tant que traceur de l'hydrologie actuelle et passée des océans

#### 3.1. Généralité sur les isotopes du Nd et sur la composition isotopique du Nd des roches à la surface de la terre

Le Néodyme (Nd) est une terre rare (famille des lanthanides), existant sous la forme de sept isotopes :  $^{142}\text{Nd}$ ,  $^{143}\text{Nd}$ ,  $^{144}\text{Nd}$ ,  $^{145}\text{Nd}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{148}\text{Nd}$ ,  $^{150}\text{Nd}$ . Plus particulièrement, le  $^{143}\text{Nd}$  radiogénique (élément fils) provient de la désintégration de type alpha ( $\alpha$ ) du  $^{147}\text{Sm}$  radioactif (élément père), ces deux éléments existant naturellement à l'état électronique +3 et présentant des propriétés chimiques similaires. En système clos, l'évolution au cours du temps de l'abondance de l'isotope  $^{143}\text{Nd}$  normalisé à l'isotope  $^{144}\text{Nd}$  est alors décrite par l'équation suivante :

$$\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_t = \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_i + \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_t \times (e^{\lambda t} - 1)$$

où  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_t$  représente la quantité de  $^{143}\text{Nd}$  mesuré ;  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$  représente la quantité de  $^{143}\text{Nd}$  initiale ;  $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_t$  représente la quantité de  $^{147}\text{Sm}$  mesuré ;  $\lambda$  représente la constante de désintégration du  $^{147}\text{Sm}$  ( $\lambda=6,54 \times 10^{-12} \text{ an}^{-1}$ ).

L'intérêt porté aux traceurs isotopiques en paléoclimatologie découle de leur hétérogénéité à l'intérieur du système Terre. La principale source de variation isotopique est la discrimination chimique entre la croûte continentale et le manteau mise en place lors du processus de différenciation des enveloppes terrestres il y a 3,5 Ga. Le néodyme est en effet un élément plus incompatible que le samarium, c'est-à-dire qu'il migre préférentiellement dans la phase liquide (le magma) lors de la fusion partielle. De ce fait, les continents ont acquis un rapport Sm/Nd plus faible que le manteau. Au cours du temps, les roches de la croûte continentale ont

donc acquis un rapport  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  plus faible que les roches basaltiques dérivées de la fusion du manteau, telles que les basaltes localisés au niveau de la dorsale océanique ou des points chauds.

De plus, les rapports  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  du réservoir mantellique et de la croûte continentale augmentent avec le temps. Les différentes roches à la surface de la terre se caractérisent donc par des rapports isotopiques  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  très différents en fonction de l'âge et de l'histoire géologique de celles-ci.

Compte tenu des propriétés physico-chimiques similaires existant entre le Sm et le Nd, ces deux terres rares sont peu différenciées au cours des processus de la géodynamique interne et externe de la Terre et la gamme des rapports  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  analysés dans les roches est très petite. Les valeurs de  $\epsilon\text{Nd}(0)$  correspondent alors à une normalisation des rapports  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  analysés à un modèle appelé CHUR (Chondritic Uniform Reservoir) et permet de mieux visualiser les variations de la composition isotopique en Nd à la surface de la terre. Il se définit par l'équation suivante (DePaolo & Wasserburg, 1976):

$$\left[ \left( \frac{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{échantillon}}}{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}} \right) - 1 \right] \times 10^4$$

Où  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{échantillon}}$  représente le rapport isotopique mesuré dans l'échantillon ;  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}$  représente le rapport isotopique du CHUR à l'actuel – 0,512638 (Jacobsen & Wasserburg, 1980)

Les roches de la croûte continentale se caractérisent par une gamme de valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  négatives (valeurs dites non radiogéniques) tandis que les roches volcaniques d'origine

mantelliques afficheront une gamme de valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  positives (valeurs dites radiogéniques). Actuellement, la gamme d' $\epsilon\text{Nd}$  mesurée dans les roches à la surface de la terre couvre des valeurs de -56 dans certains vieux cratons granitiques jusqu'à des valeurs de +12 dans de jeunes basaltes d'origine mantellique (Goldstein & Hemming, 2003).

A partir d'une compilation des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  publiées dans la littérature, Lacan & Jeandel (2007) établirent une carte de la composition isotopique en Nd des bordures continentales du monde entier (Fig. 9). Les valeurs les plus négatives (-47 à -25) sont concentrées en Atlantique Nord où affleurent des formations protérozoïques. La façade Atlantique de l'Europe, l'Afrique et l'Amérique présentent des valeurs allant de -16 à -10, de même que la majeure partie du continent asiatique. Inversement, les marges entourant l'Océan Pacifique ainsi qu'une partie de la marge orientale africaine sont composées de roches caractérisées par des valeurs de l' $\epsilon\text{Nd}$  radiogéniques comprises entre -6 et +12. Des valeurs positives d' $\epsilon\text{Nd}$  sont également retrouvées dans les zones volcaniques actives telles que l'Islande, le Groenland ou les Antilles, ainsi que sur les îles d'origine volcanique comme la Réunion, Tahiti ou encore Hawaii.

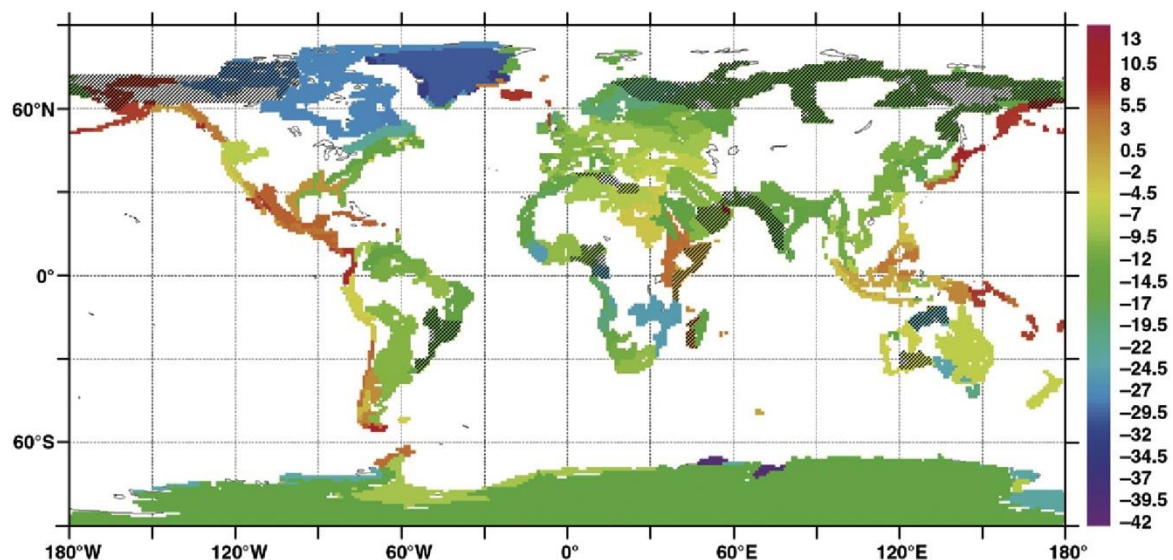


Figure 9 : Carte extrapolée représentant la distribution de la composition isotopique du Nd de toutes les marges bordant les océans. L'échelle en couleur est en  $\epsilon\text{Nd}$ . Les zones hachurées correspondent aux régions pour lesquelles aucune valeur d' $\epsilon\text{Nd}$  n'a été publiée dans la littérature. La composition isotopique pour ces régions a donc été estimée. Figure publiée par Lacan & Jeandel (2007).



En Atlantique Nord, les valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  les plus négatives (-25 à -47) sont retrouvées dans formations situées au nord de l'Ecosse, sur les côtes groenlandaises et en Amérique du Nord bordant la Mer du Labrador (Mearns, 1988 ; Winter et al., 1997) (Fig. 9). En descendant vers le sud, le long des côtes américaines, les valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  augmentent et sont généralement comprises entre -13 et -3 selon l'âge des roches (Patchett et al., 1999) (Fig. 9). Sur la façade européenne, les terrains géologiques présentent des valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  assez similaires comprises entre -10 au niveau de la péninsule ibérique (Lopez-Guijarro et al., 2008) et -12 en France et en Grande Bretagne (Miller & O'Nions, 1984 ; Davis et al., 1995) (Fig. 9). Par ailleurs, les régions basaltiques de l'Islande, des îles Féroé et la ride de Reykjanes affichent des valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  radiogéniques entre +6 et +8 (Mertz et al., 1991; Hémond et al., 1993 ; Holm et al., 2001) (Fig. 9).

Ayache et al. (2016) ont publié une compilation des signatures isotopiques de Nd des marges entourant la Mer Méditerranée. D'une manière générale, les valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  des marges continentales varient depuis des valeurs négatives dans le bassin occidental vers des valeurs radiogéniques dans le bassin oriental (Fig. 10). Le nord de la Mer d'Alboran est caractérisé par des valeurs autour de -12 tandis que les côtes algériennes, tunisiennes, espagnoles et françaises présentent des valeurs homogènes entre -11,5 et -10 (Fig. 10). Les valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  atteignent +6 le long des côtes égyptiennes et dans le bassin Levantin (Fig. 10). De plus, les régions volcaniques du sud de l'Italie et la Sardaigne affichent également des valeurs similaires (Fig. 10).

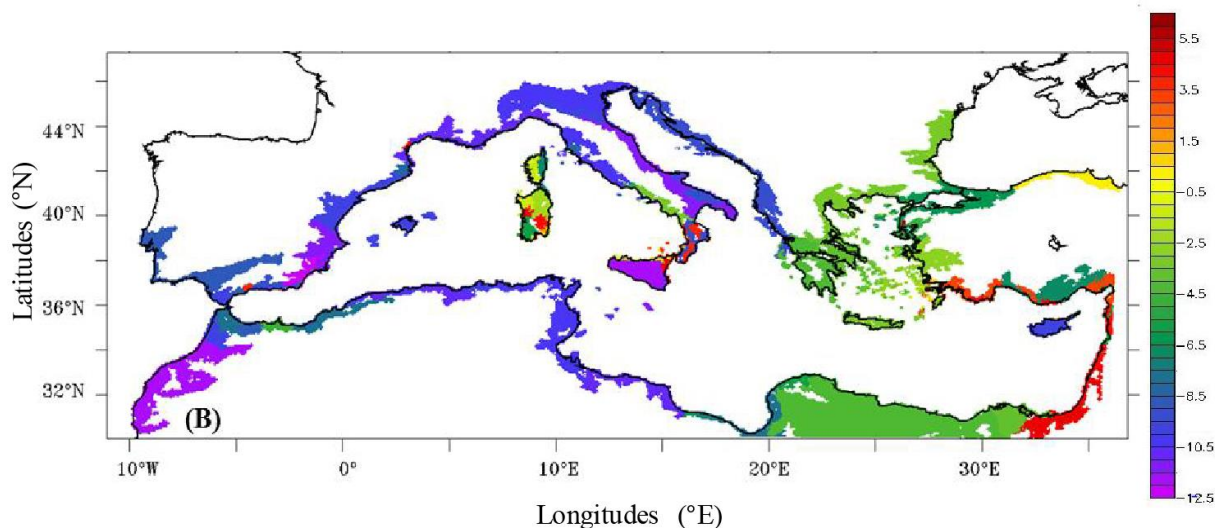


Figure 10 : Carte extrapolée représentant la distribution de la composition isotopique du Nd sur les marges bordant la Mer Méditerranée. Figure publiée par Ayache et al. (2016)

### 3.2. Le cycle du Nd dans l'océan

Le Nd est présent dans l'Océan à l'état de trace (de l'ordre de quelques ppt), majoritairement sous forme dissoute, la phase particulaire ne représentant que 5 à 10 % du contenu total (Jeandel et al., 1995). Les apports par les fleuves, dissous et particulaires, constituent une source majeure de Nd dans les océans particulièrement dans les environnements où l'altération chimique est très forte et ceci malgré une forte précipitation du Nd dissous dans les sédiments estuariens (Elderfield et al., 1990 ; Goldstein et Jacobsen, 1987; Ingri et al., 2000). L'hydrothermalisme est également une source importante de métaux en trace dans l'océan. Aussitôt apporté à l'océan par les sources hydrothermales, le Nd est toutefois adsorbé puis soustrait immédiatement de l'eau de mer par les sédiments (German et al., 1990 ; Halliday et al., 1992). Pour cette raison, sa contribution est jugée négligeable dans le bilan du Nd dans l'océan (Goldstein and O'Nions, 1981; Piegras and Wasserburg, 1985; German et al., 1990; Halliday et al., 1992).

Le vent transporte du matériel éolien des continents aux océans, qui se dissout en partie dans l'océan, contribuant de façon notable au bilan de néodyme des océans (Goldstein et al., 1984 ;

Greaves et al., 1999) (Fig. 11). Néanmoins, le taux de dissolution des apports éoliens restent très incertains, variant entre 2 et 50 % selon les études (Greaves et al., 1994; Henry et al., 1994; Jeandel et al., 1995; Tachikawa et al., 1999). La partie non dissoute plonge sous forme de particules lithogéniques au fond de la colonne d'eau. Le flux global de Nd provenant des particules atmosphériques est généralement évalué entre  $1 \times 10^8$  et  $2,6 \times 10^8$  g(Nd)/an (Arsouze et al., 2009 ; Rempfer et al., 2012).

Les fleuves et les rivières transportent le Nd sous forme dissoute ou particulaire en quantité significative (Fig. 11), bien que 70% du Nd dissous soit soustrait par les sédiments des estuaires (Sholkovitz, 1993 ; Elderfield et al., 1990 ; Ingri et al., 2000). Le flux total de Nd par les apports fluviaux est estimé entre  $2,6 \times 10^8$  et  $3,4 \times 10^8$  g(Nd)/an (Arsouze et al., 2009 ; Rempfer et al., 2012).

Bertram & Elderfield (1993) ont pour la première fois mis en évidence l'existence d'une incohérence entre la distribution de la concentration de Nd dans l'océan et celle de la composition isotopique ( $\epsilon$ Nd). Ce constat fut par la suite partagé par de nombreux autres travaux (Jeandel et al., 1995, 1998 ; Tachikawa et al., 1997, 1999 ; Lacan & Jeandel, 2001) et fut qualifié de « Paradoxe du Nd ». Les profils de concentration de Nd montrent une augmentation avec la profondeur le long de la circulation thermohaline avec une distribution similaire à celle des silicates (Elderfield, 1988) dont le temps de résidence est d'environ 20 000 ans (Broecker & Peng, 1982). A l'inverse, la composition isotopique du Nd ( $\epsilon$ Nd) montre des variations entre les différents bassins océaniques, suggérant un temps de résidence du Nd plus court que le temps de brassage global des eaux océaniques estimé à environ 1000 ans (Broecker & Peng, 1982). Afin de réconcilier concentration et composition isotopique du Nd, l'existence d'interactions dissous/particulaire a été envisagée (Bertram & Elderfield, 1993 ; Tachikawa et al., 1999, 2003). A la surface des océans, le Nd dissous est soustrait par

adsorption sur les particules marines (*scavenging*). Les particules sont alors exportées verticalement à de plus grandes profondeurs de l’océan où le Nd est partiellement remis en solution (*reminéralisation*). Le rôle majeur de ce cycle vertical a été confirmé par les tentatives de modélisation du cycle du Nd (Siddall et al., 2008 ) (Fig. 11). Cependant, toutes les études qui se penchèrent sur la quantification des flux du Nd échouèrent à équilibrer le bilan global en ne considérant que les apports fluviatiles et éoliens (Bertram and Elderfield, 1993; Tachikawa et al., 2003; van de Flierdt et al., 2004). La nécessité d’une source de Nd supplémentaire conduisit Tachikawa et al. (2003) à proposer une interaction entre l’eau de mer et les sédiments des marges continentales, qui mena ensuite à la notion d’ « échange à la marge » (*Boundary Exchange* ; Lacan & Jeandel, 2005).

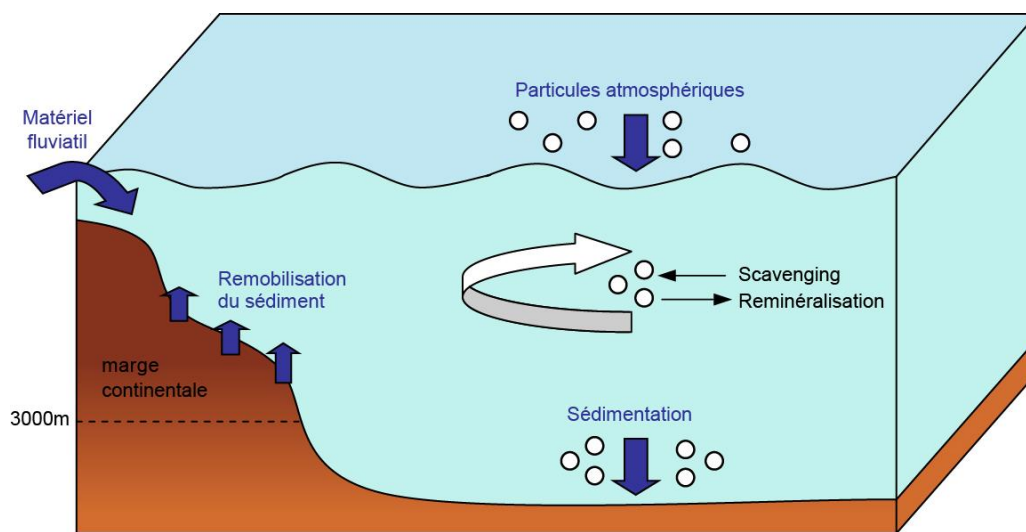


Figure 11 : Schéma synthétique présentant les sources et puits de Nd dans l’Océan. Le *Boundary Exchange* est représenté par la remobilisation du sédiment de la marge d’une part (source) et par la sédimentation des particules d’autre part (puits). Modifiée d’après Arsouze et al. (2009).

Le *Boundary Exchange* repose sur le processus d’absorption et désorption du Nd des particules lithogéniques des marges océaniques. En d’autres termes, les marges continentales joueraient le rôle à la fois de source et de puits pour le Nd des océans. Ce double processus serait la clé du paradoxe du Nd puisqu’il permettrait de transformer la composition isotopique du Nd d’une masse d’eau circulant le long d’une marge océanique sans en changer la

concentration. Lacan & Jeandel (2005) ont ainsi mis en évidence l'impact que pouvait avoir le phénomène de *Boundary Exchange* sur la composition isotopique de Nd des masses d'eau océanique en plusieurs endroits de l'océan (Fig. 12). Les modélisations du cycle du Nd suggèrent que le *Boundary Exchange* est la source majeure de Nd dans l'Océan (Arsouze et al., 2007, 2009 ; Rempfer et al., 2011). Le flux de Nd libéré par les marges est estimé entre  $5,5 \times 10^9$  et  $1,1 \times 10^{10}$  g(Nd)/an, soit 90-95% du flux total de Nd dans l'eau de mer (Arsouze et al., 2009 ; Rempfer et al., 2011). Bien que ne représentant que 5 à 10% des apports de Nd à l'océan, les particules lithogéniques apportées par le vent et les rivières restent des contributeurs importants pour les 1000 premiers mètres de l'Océan (Arsouze et al., 2009 ; Rempfer et al., 2011, 2012).

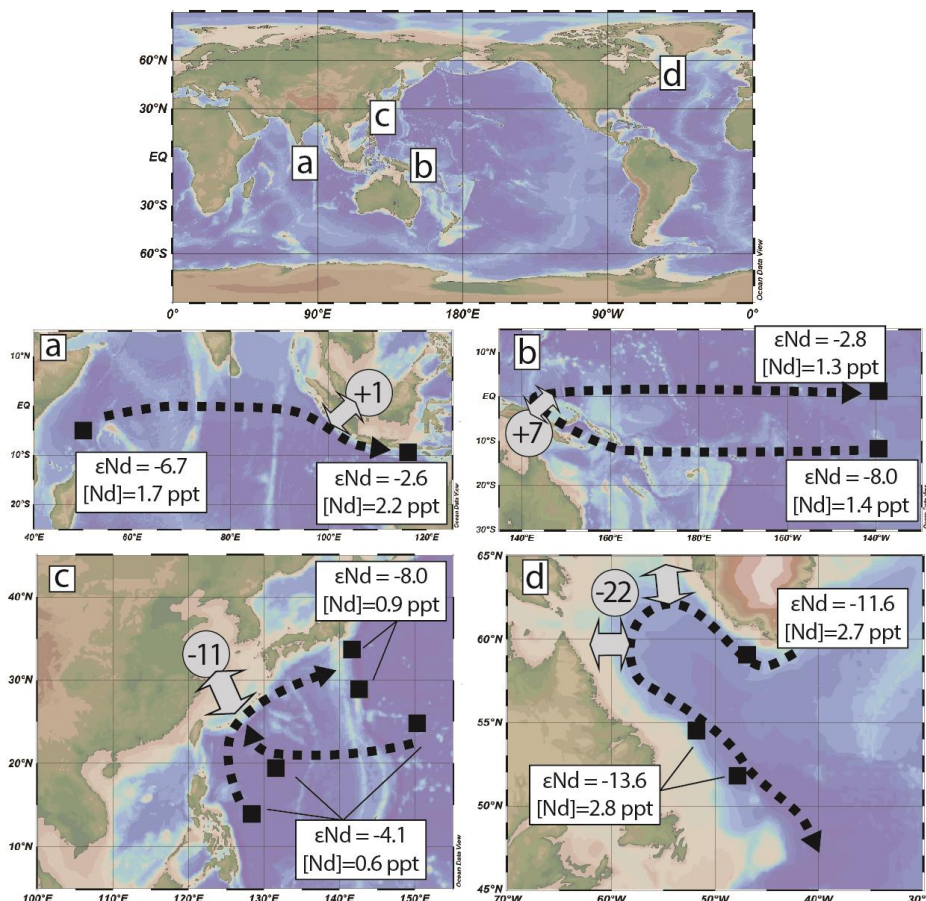


Figure 12 : Illustration du *Boundary Exchange* à travers les variations de la composition isotopique et de la concentration du Nd au sein d'une masse d'eau dans différents océans. 1 ppt (partie par trillion) =  $10^{-12}$  g  $g^{-1}$ . Les carrés noirs représentent les stations d'échantillonnage. La circulation des masses d'eau est schématisée par les flèches pointillées. La composition isotopique du Nd des sédiments des marges sont reportés dans les cercles gris (Innocent et al., 1997; Jeandel et al., 1998; Lacan & Jeandel, 2001; Goldstein et al., 1984). Les doubles flèches indiquent le *Boundary Exchange*. Redessiné en couleur d'après Lacan & Jeandel (2005).

A ce jour, aucun processus de fractionnement du rapport isotopique n'a pu être mis en évidence dans l'océan lors des processus chimiques ou biologiques contrairement aux isotopes stables tels que le carbone ( $\delta^{13}\text{C}$ ) et l'oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$ ). Par ailleurs, le temps de résidence du Nd dans l'Océan est estimé entre 360 et 1000 ans (Tachikawa et al., 1999 ; Tachikawa et al., 2003 ; Arsouze et al., 2009) et est inférieur au temps de brassage global de l'Océan (1500 ans, Broecker, 1982). Ainsi, en l'absence d'apports lithogéniques, le Nd peut être considéré comme conservatif ; c'est-à-dire que la composition isotopique du Nd pour une masse d'eau donnée ne sera modifiée que par mélange avec une masse d'eau de composition isotopique différente.

### 3.3. Compositions isotopique du Nd dans les océans

#### 3.3.1. *Généralités sur la composition isotopique du Nd dans les océans*

Les premières mesures de la composition isotopique du Nd dans l'Océan furent conduites sur les croûtes de ferromanganèse présentes sur le plancher océaniques (O'Nions et al., 1978 ; Piepgras et al., 1979 ; Goldstein & O'Nions, 1981). Les résultats pointèrent des disparités importantes entre les différents bassins océaniques. L'Atlantique Nord affichait les valeurs les plus basses ( $\epsilon\text{Nd} = -10$  à  $-14$ ) tandis que le Pacifique montrait les plus hautes ( $\epsilon\text{Nd} = 0$  à  $-5$ ). L'Océan Indien était caractérisé par des valeurs intermédiaires comprises entre  $-7$  et  $-10$ . Ces données, qui rappellent la distribution des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  sur les continents, confirmèrent l'origine lithogénique du Nd dans l'Océan et ouvrirent le champ à l'utilisation des isotopes du Nd comme traceur de la circulation océanique.

Les premières acquisitions des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  directement dans l'eau de mer remontent au début des années 1980, toutes produites par l'équipe du professeur G. Wasserburg au California Institute of Technology (Caltech) (Piepgras and Wasserburg, 1980, 1982, 1983, 1985, 1987; Stordal and Wasserburg, 1986; Spivack and Wasserburg, 1988). Si le volume de

données publiées est resté stable et constant jusqu'au début des années 2000, il a considérablement augmenté au cours des quinze dernières années (Lacan et al., 2012). En 2012, c'est plus de 880 mesures de la composition isotopique du Nd de l'eau de mer qui ont été faites sur 280 stations différentes (compilation produite par Lacan et al., 2012).

Tous ces travaux montrent (1) que les valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  des eaux profondes dans les différents bassins océaniques concordent parfaitement avec les valeurs relevées précédemment sur les croûtes de ferromanganèse (e.g. Piepgras & Wasserburg, 1980, 1982, 1987 ; Bretram & Elderfield, 1993) (Fig. 13a) ; (2) que les valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  varient au sein de la colonne d'eau permettant l'identification de différentes masses d'eau en fonction de la composition isotopique du Nd (e.g. Piepgras & Wasserburg, 1987 ; Jeandel, 1993 ; von Blackenburg, 1999) (Fig. 13b).

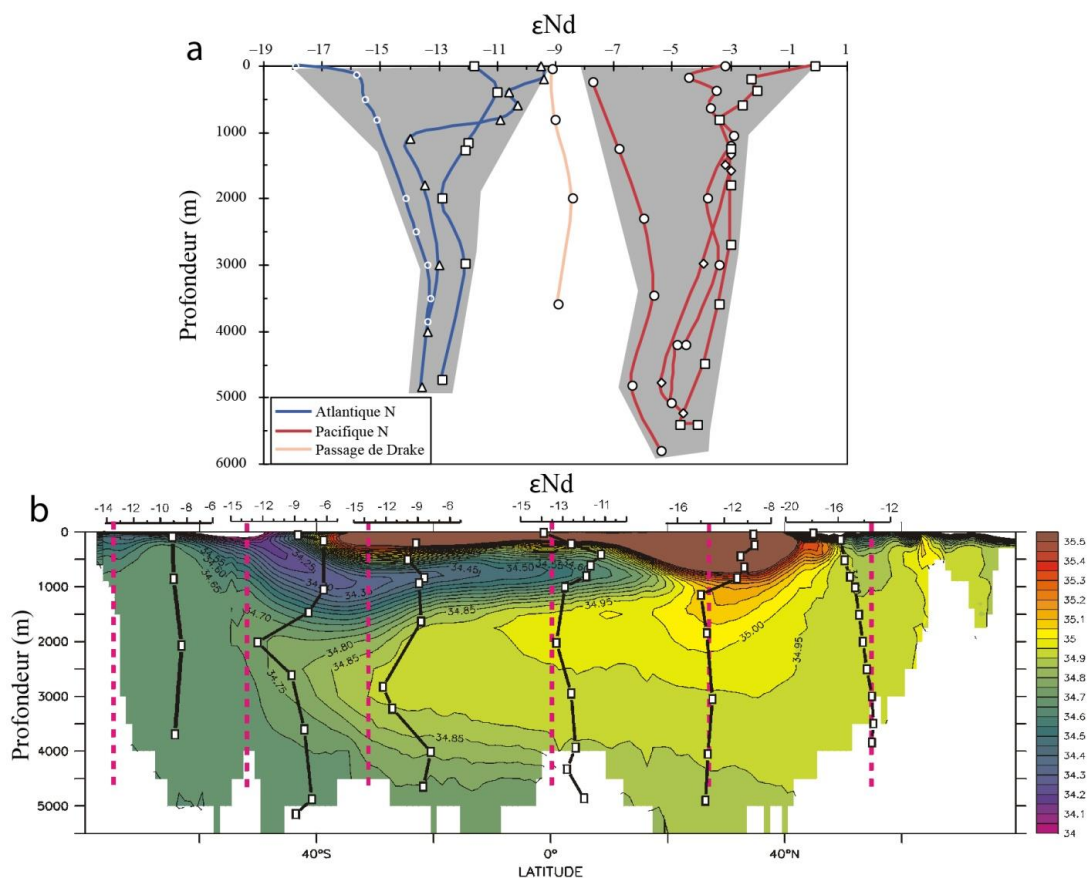


Figure 13 : A) Profils verticaux de la composition isotopique du Nd dans différents océans (Goldtein & Hemming, 2003) ; B) Transect nord-sud en Atlantique. L'échelle en couleur représente la salinité. Les différents profils d' $\epsilon_{Nd}$  permettent de tracer la NADW grâce à sa signature quasi-constante de -13.5 (Von Blanckenburg, 1999).

Au cours des deux dernières décennies, de nombreuses études ont extrait la composition isotopique du Nd à partir d'un vaste éventail d'archives sédimentaires. Celles-ci prennent la forme de biocarbonates (foraminifères, coraux), de croûtes et de nodules de ferromanganèse, de phosphates (dents de poissons) ou encore d'oxyde de ferromanganèse dispersé dans les sédiments (e.g. Vance & Burton, 1999 ; O'Nions et al., 1998 ; Frank et al., 2006 ; Rutberg et al., 2000 ; Piotrowski et al., 2005 ; van de Flierdt et al., 2006 ; Colin et al., 2010).

### 3.3.2. *Composition isotopique du Nd dans les masses d'eau de l'Atlantique Nord*

De par son rôle clé dans la circulation océanique globale, l'Atlantique Nord est l'une des régions les plus étudiées (Lacan et al., 2012), bien que sa partie orientale souffre d'un manque crucial de données.

Toutes les valeurs connues d' $\epsilon_{Nd}$  en Atlantique, ont été publiées par Piepgras & Wasserburg (1983) ; Piepgras & Wasserburg (1987) ; Spivack & Wasserburg (1988) ; Jeandel, (1993) ; Tachikawa et al. (1999) ; Lacan et Jeandel (2004a, b, c) ; Lacan & Jeandel (2005b) ; Rickli et al. (2009) ; Rickli et al. (2010) ; Copard et al. (2011) ; Huang et al., (2014) ; Osborne et al., (2014) ; Stichel et al., (2015) ; Lambelet et al., (2016) et sont comprises entre -16 et -7. Dans la partie supérieure de l'océan (< 1000 m), les eaux du gyre subtropical sont caractérisées par des valeurs moyennes comprises entre -10,2 to -11,7, tandis que les eaux circulant dans le gyre subpolaire sont moins radiogéniques et affichent une gamme de valeurs allant de -15 à -13,5.

En Mer des Sargasses, la WNACW (Fig. 14) a été mesurée avec une valeur moyenne entre -9,8 et -11,0 (AII 109-1, St 30 ; Piepgras & Wasserburg, 1987 ; Station 15, 19, 21 ; Lambelet et al., 2016). Dans la partie orientale du STG, au large des côtes africaines, son influence est encore enregistrée en subsurface par des valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  comprises entre -10 et -11 (TTO-TAS



80, Spivack & Wasserburg, 1988 ; USGT10-05, Stichel et al., 2015).

A l'inverse, la SAIW (Fig. 14) affiche une composition isotopique en Nd moins radiogénique. Sa valeur moyenne a été fixée à -15,1 dans sa zone source en Mer du Labrador (GINS 1 ; Lacan & Jeandel, 2004). Cette signature reflète l'influence des eaux de subsurface très négative circulant dans le courant du Labrador ( $\epsilon_{Nd} \approx -17$  ; Lacan & Jeandel, 2004), et dont la signature isotopique provient probablement des apports d'eau douce du craton canadien (Piepgras & Wasserburg, 1987). Une signature similaire est retrouvée un peu plus au sud ( $\epsilon_{Nd} = -15,8 \pm 0,5$  ; Hudson 83-036 St 11 ; Piepgras & Wasserburg, 1987). Dans le bassin oriental, juste après avoir traversé la dorsale médio-océanique, la SAIW présente une valeur de  $-15 \pm 0,4$  (GINS 12 ; Lacan & Jeandel, 2005)

L'ENACW (Fig. 14) est, quant à elle, bien contrainte le long des côtes européennes. Au large du Golfe de Cadix, elle présente une signature comprise entre -12,4 et -11,9 à une profondeur de 400-500 m (AII 109-1 St95 ; Piepgras & Wasserburg, 1983 ; USGT10-03, Stichel et al., 2015 ). Plus au nord, au large du Portugal, sa signature isotopique a été mesurée entre -11.8 et -12 entre 400 et 500 m (OVIDE St 15 ; Copard et al., 2011 ; USGT10-01, Stichel et al., 2015). Enfin, dans le Golfe de Gascogne, deux études fixent sa signature isotopique avec une valeur de -11,6 autour de 500 m (ANT XXIII/1 St 69/6, Rickli et al., 2009 ; CAROLS St 34, Copard et al., 2011). A la latitude 22°N, au large de l'Afrique, deux points de subsurface enregistrent la ENACW à -11,3 entre 100 et 200 m (ANT XXIII/1 St 69/11, Rickli et al., 2009).

Lacan & Jeandel (2004) réalisèrent une étude approfondie de la SPMW (Fig. 14). A travers neuf stations localisées le long du SPG (GINS 2, 7, 9, 12, 14, 15, 16, 22, 23), ils documentèrent une gamme de valeur allant de -15 à -12,9 en utilisant la moyenne des points au-dessus de l'isopycnal  $\sigma = 27,75$ . La LSW, masse d'eau issue de la SPMW, a été caractérisée par un  $\epsilon_{Nd}$  de -13,5 à 1600 m en Mer du Labrador dans sa zone de formation

(GINS 02 ; Lacan & Jeandel, 2005). Cette valeur similaire à celle de la SPMW pour la même station (-13.9) supporte bien l'idée que la LSW acquiert sa signature isotopique en Nd de la seule SPMW. Le long de ses voies de circulation en Atlantique Nord, la LSW montre une distribution des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  quasi homogène. Ainsi, elle est mesurée entre  $-13,7 \pm 0,4$  et  $-14,0 \pm 0,4$  dans sa branche sud, au large de Terre Neuve (GINS 06 ; Lacan & Jeandel, 2005 ; Lambelet et al., 2016) ; à  $-14,1 \pm 0,4$  dans le bassin d'Islande (GINS 12 ; Lacan & Jeandel, 2005) ; et à  $-13,2 \pm 0,4$  dans le bassin d'Irminger (GINS 09, Lacan & Jeandel, 2005). Toutefois, au nord de la Mer du Labrador, elle présente une signature légèrement plus négative de  $-14,5 \pm 0,4$  (GINS 03 ; Lacan & Jeandel, 2005). Enfin, le long des côtes européennes, la LSW porte des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  comprises entre -13 et -12,7 (OVIDE St. 15, CAROLS St. 34, Copard et al., 2011)

Dans le Golfe de Cadix, seul un point enregistre une veine très superficielle de la MSW (Fig. 14) à 650 m ( $\epsilon\text{Nd} = -9.9$ , AII 109-1 St 101 ; Piepgras & Wasserburg, 1983). A l'ouest du Golfe, un point à 1000 m enregistre l'influence de l'eau d'origine méditerranéenne avec une valeur aux barres d'erreur assez importantes de  $-9.8 \pm 0.6$  (AII 109-1 St 95 ; Piepgras & Wasserburg, 1983). Au sud-ouest de la péninsule ibérique, la MSW a été enregistrée entre 650 et 1200 m avec une valeur moyenne de -10,6 (USGT10-01, Stichel et al., 2015). Plus au large, si l'anomalie en salinité est toujours identifiable, le contraste en  $\epsilon\text{Nd}$  n'est plus significatif avec les eaux atlantiques ( $\epsilon\text{Nd} \approx -12$ , USGT10-03, Stichel et al., 2015). La MSW a été tracée le long des côtes européennes par Copard et al. (2011), durant son advection vers le nord. A l'ouest du Portugal, elle porte une signature de -10,9 à 1200 m (OVIDE St. 15) tandis que dans le Golfe de Gascogne elle est de -11,2 autour de 800 m (similaire à ANT XXIII/1 St 69/3, Rickli et al., 2009), suggérant une forte dilution des eaux méditerranéennes de 60-70% entre le détroit de Gibraltar et le Golfe de Gascogne (Copard et al., 2011).

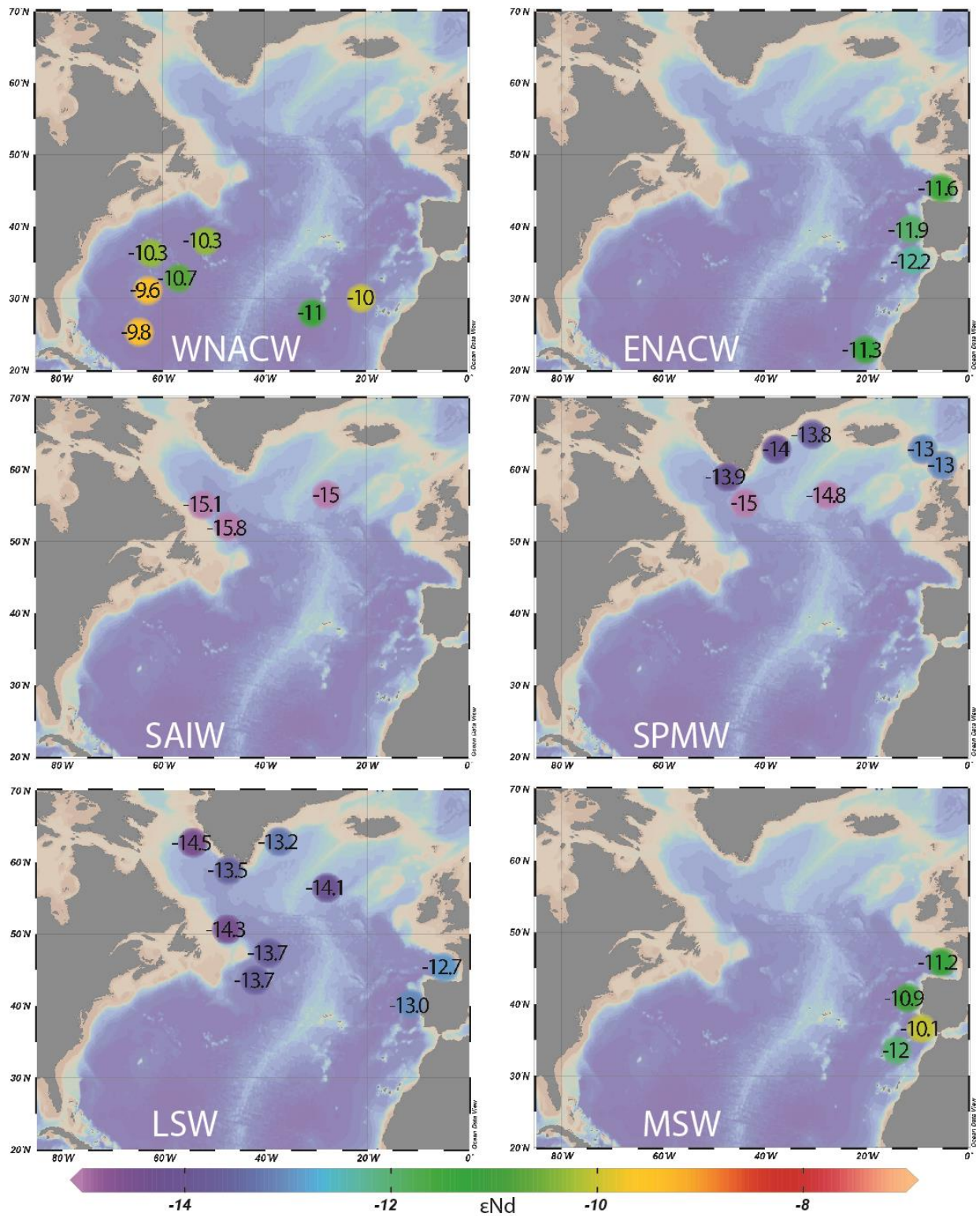


Figure 14 : Compilation et localisation des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  connus en Atlantique Nord et discutées dans le texte. Lorsque plusieurs stations sont proches l'une de l'autre, la valeur est moyennée. WNACW : Western North Atlantic Water ; ENACW : Eastern North Atlantic Water ; SAIW : SubArctic Intermediate Water ; SPMW : SubPolar Mode Water ; LSW : Labrador Sea Water ; MSW : Mediterranean Sea Water.

La composition isotopique du Nd des eaux de débordement des Mers Nordiques a été étudiée en détails par Lacan & Jeandel (2004). L'ISOW (Fig. 15) sous sa forme pure (pISOW), au niveau du chenal Féroé-Shetland, a été caractérisée par une signature moyenne de -8,2 (GINS 23), une valeur en adéquation avec un point à -7,7 mesurée dans le chenal Faroe-Bank à 750 m (TTO/NAS St 142, Piepgras & Wasserburg, 1987). Cette signature très radiogénique, par rapport aux autres masses d'eau de l'Atlantique Nord, s'explique par une interaction entre les eaux de la Mer de Norvège et les sédiments volcaniques présents dans ce bassin particulièrement au niveau de l'Islande et des îles Féroé ( $\epsilon\text{Nd} = +6$  à  $+8$  ; Mertz et al., 1991; Hemond et al., 1993; Holm et al., 2001). Dans le bassin d'Islande, l'ISOW qui est alors modifiée par les eaux atlantiques a été identifiée avec une valeur d' $\epsilon\text{Nd}$  de  $-10,1 \pm 0,4$  à 2800 m (GINS 12, Lacan & Jeandel, 2005).

De la même façon, la DSOW (Fig. 15) porte une signature moyenne de -8.4, plus radiogénique que les précurseurs de cette masse d'eau, mesurés à environ -10,9 dans l'EGC (Lacan & Jeandel, 2004). Cette valeur d' $\epsilon\text{Nd}$  est cohérente avec un autre point obtenu plus en aval du détroit à 2300 m ( $\epsilon\text{Nd} = -8,6$  ; TTO/NAS St 167, Piepgras & Wasserburg, 1987). Le mécanisme invoqué est un apport de Nd radiogénique par boundary exchange depuis les bordures basaltiques du Groenland et d'Islande ( $\epsilon\text{Nd} = +4$  à  $+10$  ; O'Nions & Gronvold, 1973 ; Mertz et al., 1991; Bernstein et al., 1998; Hansen & Nielsen, 1999). Cependant, la gamme de valeurs centrée sur -8.4 pour la DSOW est assez hétérogène (-10 à -7,2 ; Lacan & Jeandel, 2004). Les auteurs suggèrent également un échange plus modérée avec les sédiments précambriens ( $\epsilon\text{Nd} \approx -35$  ; Taylor et al., 1992).

La NEADW (Fig. 15) affiche des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  très homogènes, au sein du gyre subpolaire, comprises entre -13,2 et -12,6 (GINS 02, 06, 07, 12, Lacan & Jeandel, 2005). Seule une station montre une signature isotopique de -16,4, probablement influencée par des apports terrigènes (GINS 03, Lacan & Jeandel, 2005). Cette valeur très négative n'est pas redistribuée

dans le SPG suggérant un impact négligeable de cette station sur le reste du gyre ou un mélange très intense de la NEADW. L' $\epsilon_{Nd}$  de la NEADW en moyenne plus élevé que les valeurs trouvées pour la SPMW et la LSW reflète bien l'influence de l'ISOW dans le mélange. Au large des côtes européennes, la NEADW présente des valeurs légèrement plus faibles (-12,2 à -11,6 ; ANT XXIII/1 st 69/3, Rickli et al., 2009 ; OVIDE St 15, CAROLS St 39, Copard et al., 2011) probablement dues à l'influence des eaux profondes originaires du sud (LDW, voir ci-après).

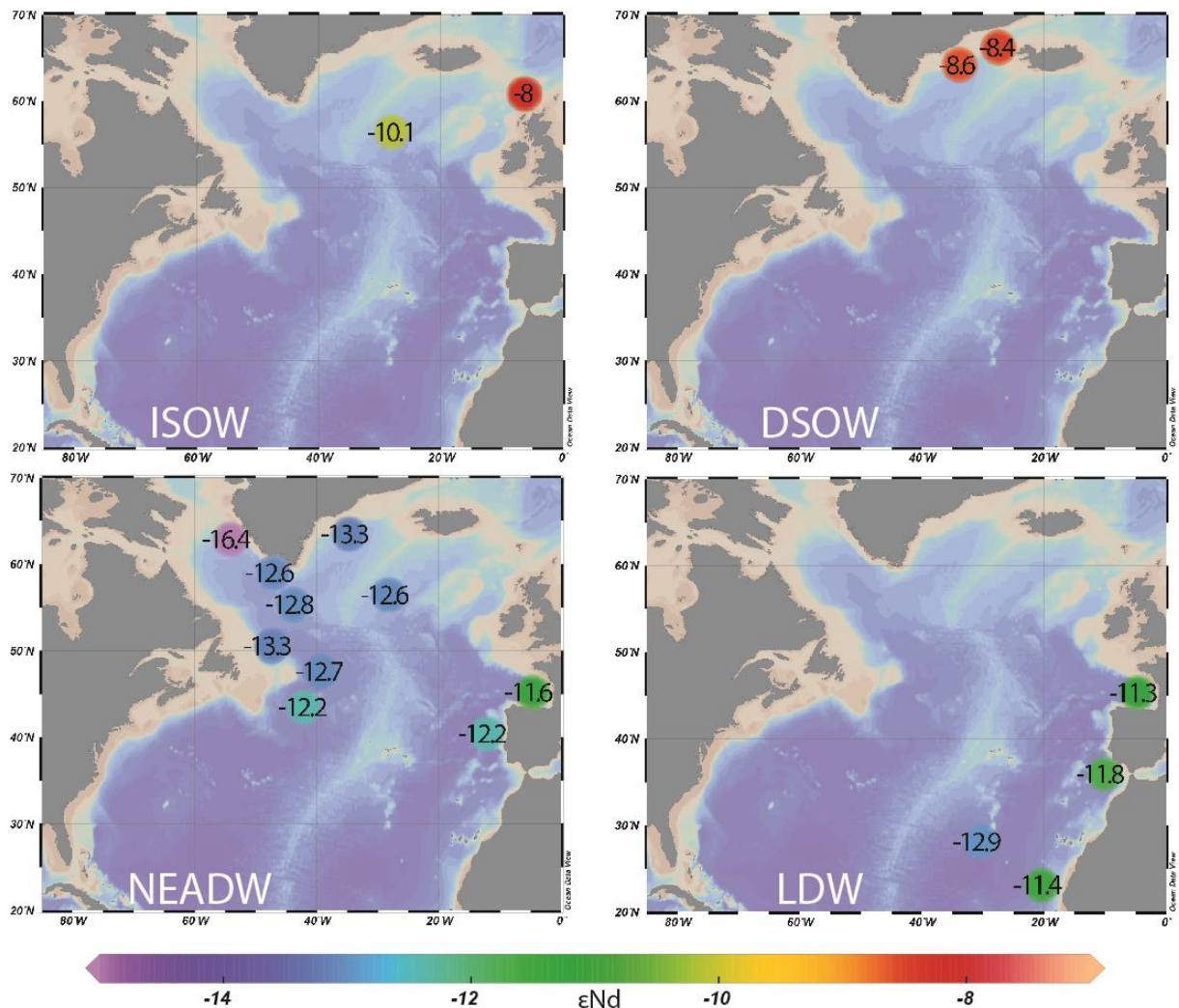


Figure 15 : Compilation et localisation des valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  connus en Atlantique Nord et discutées dans le texte. Lorsque plusieurs stations sont proches l'une de l'autre, la valeur est moyennée. ISOW : Iceland-Scotland Overflow Water ; DSOW : Denmark Strait Overflow Water ; NEADW : North East Atlantic Deep Water ; LDW : Lower Deep Water

Les masses d'eau de l'Océan Austral montrent en effet des signatures qui contrastent avec les masses d'eau de l'Atlantique subpolaire (Fig. 16). Plusieurs stations au sud de la latitude 30°S et dans le passage de Drake affichent des valeurs de -7 à -8 pour l'AAIW et des valeurs centrées autour de -9 pour l'AABW (AII 107 St 315, 327, Piepgras & Wasserburg, 1982 ; SAVE St 217, 271, 302, Jeandel, 1993 ; ANT XXIII/3 St 140, 224, Rickli et al., 2009 ; ANTXXIV/3 St 101, 104, 113, 244, 250, Stichel et al., 2012). Au cours de leur remontée vers le nord, leur signature évolue. Dans le bassin oriental, l'AAIW est tracée le long des côtes africaines depuis le bassin du Cap jusqu'à la latitude des Canaries (ANT XXIII/1 St 69/11, 69/21, 69/26, Rickli et al., 2009 ; USGT10-05, 07, 09, 10, 11, 12, 22, Stichel et al., 2015) avec une signature relativement constante centrée sur -11,4. Cette évolution des valeurs pourrait provenir des apports terrigènes africains (Rickli et al., 2009), comme le déversement du fleuve Congo dont la signature a été estimée à  $\approx -16$  (Bayon et al., 2004). La modification de la signature de l'AAIW est toutefois visible dès le bassin du cap à 25°S.

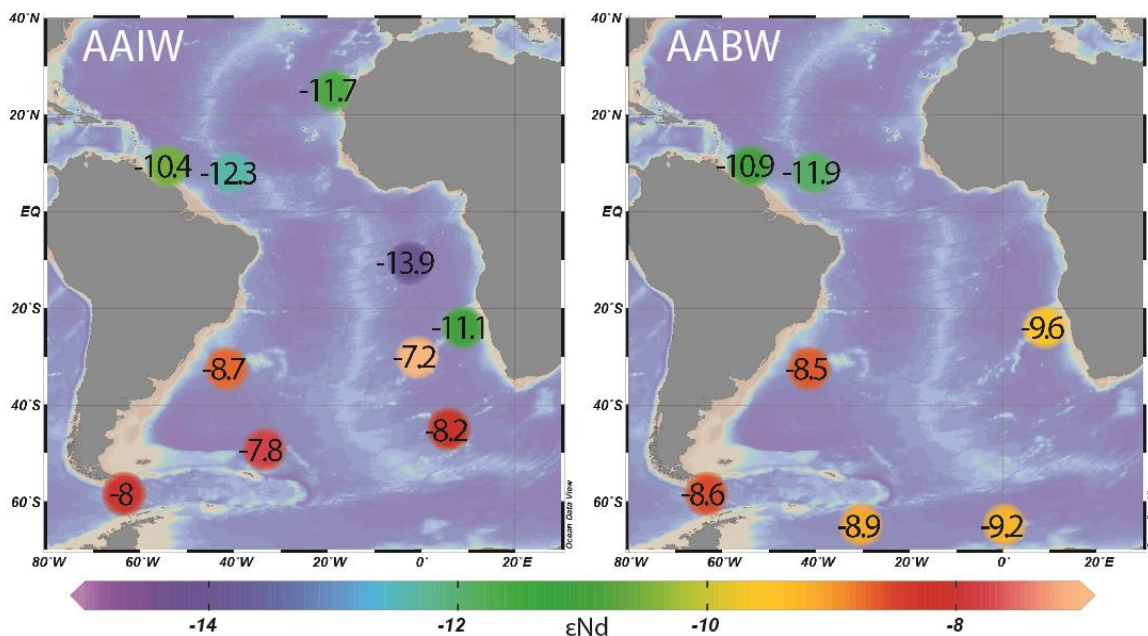


Figure 16 : Compilation et localisation des valeurs d' $\epsilon$ Nd connus en Atlantique Sud et discutées dans le texte. Lorsque plusieurs stations sont proches l'une de l'autre, la valeur est moyennée. AAIW : Antarctic Intermediate Water ; AABW : Antarctic Bottom Water

A l'ouest, l'AAIW enregistre un changement similaire des valeurs mais plus hétérogènes. Vers 7°N, elle affiche des valeurs allant de -12,6 à -10,1 autour de 700/800 m (TTO/TAS St 63, Piegras & Wasserburg, 1987 ; KNR197-3 3CTD, 68CTD, Huang et al., 2014).

De la même façon, l'AABW (Fig. 16) évolue vers une composition isotopique du Nd plus négative. A l'ouest, les valeurs varient entre -10,7 et -12,0 à 4500 m (TTO/TAS St 63, Piegras & Wasserburg, 1987 ; KNR197-3 3CTD, 68CTD, Huang et al., 2014), tandis qu'à l'est seul un point dans le bassin du Cap donne une valeur de -9,6 encore proche du pôle pur (ANT XXIII/1 St 69/26, Rickli et al., 2009). Plus au nord, l'AABW modifiée est appelée LDW. Elle prend des valeurs comprises entre -12,9 et -11,3 depuis 22°N jusqu'au Golfe de Gascogne (AII 109-1 St95 ; Piegras & Wasserburg, 1983 ; TTO/TAS St80, Spivack & Wasserburg, 1988 ; ANT XXIII/1 St 69/6, 69/11, 69/26, Rickli et al., 2009).

### 3.3.3. *Composition isotopique du Nd dans les masses d'eau de la Méditerranée*

L'étude de la composition isotopique du Nd des masses d'eau de la Mer Méditerranée a été réalisée sur 18 stations publiées par Spivack & Wasserburg (1988) ; Henry et al. (1994) ; Scrivner et al., (2004) ; Tachikawa et al. (2004) ; Vance et al. (2004). Ce jeu de données nous permet toutefois d'identifier un gradient est-ouest très marqué de la composition isotopique du Nd. Dans le bassin Levantin, les eaux de mer ont une signature isotopique très radiogénique avec une valeur d' $\epsilon_{Nd}$  moyenne sur toute la colonne d'eau allant jusqu'à -4.5. La Mer Egée, la Mer Ionienne et le détroit Siculo-tunisien présentent des valeurs de l' $\epsilon_{Nd}$  intermédiaires entre -7 et -8. Enfin, la Mer d'Alboran se caractérise par des valeurs les négatives comprises entre -9 et -10.

En surface (0-200 m), les eaux atlantiques entrent en Méditerranée avec une composition isotopique du Nd peu radiogénique. Dans le Golfe de Cadix, avant de passer le détroit de

Gibraltar, les eaux de subsurface ont des valeurs comprises entre -11,8 et -9,9 (MED-4, 9, 15, Spivack & Wasserburg, 1988). Dans le détroit, les trente premiers mètres ont été mesurés entre -10,1 et -9,4 (St 5, Tachikawa et al., 2004). En Mer d'Alboran, la *Modified Atlantic Water* (MAW) est caractérisée par des valeurs de -10,8 à -9,4 (AIB-1, Spivack & Wasserburg, 1988 ; St B, St C, Tachikawa et al., 2004) (Fig. 17). Enfin, en Mer Ligure, il a été mesuré avec une valeur moyenne de -9,7 (St Villefranche M, O, Henry et al., 1994). Dans le bassin oriental, la MAW présente des valeurs de  $\epsilon_{Nd}$  autour de -9,3 entre 22° et 27°E (St 30, 51, Tachikawa et al., 2004). Dans le bassin Levantin, la composition isotopique du Nd ne permet pas de distinguer une composante atlantique comme les valeurs sont centrées autour de -5, comparables aux valeurs plus profondes (St 74, Tachikawa et al., 2004 ; GeoB 7709-1, GeoB 7713-3, GeoB 7716-1, GeoB 7718-3, Vance et al., 2004) (Fig. 17).

Aux profondeurs intermédiaires (200 – 800 m), la *Levantine Intermediate Water* (LIW) est formée dans le bassin Levantin avec une composition isotopique du Nd très radiogénique, affichant des valeurs comprises entre -4,8 et -5,7 (St 74, Tachikawa et al., 2004 ; GeoB 7713-3, GeoB 7716-1, Vance et al., 2004) (Fig. 17). En effet, le Nil est une source de Nd radiogénique avec une composition isotopique estimée à  $\approx -3$  (Frost et al., 1986; Freydier et al., 2001; Weldeab et al., 2002). Le matériel dissous et/ou particulaire se déversant en Méditerranée est probablement transporté jusqu'à la zone de formation de la LIW. Avant d'emprunter le détroit Siculo-tunisien, la signature isotopique en Nd de la LIW est contrainte par un point à -7,7 à 375 m (St BAOR, Henry et al., 1994) (Fig. 17). En Mer Ligure, elle porte une valeur d' $\epsilon_{Nd}$  moyenne de -9,2 entre 200 et 500 m (St Villefranche M, Henry et al., 1994). Enfin en Mer d'Alboran, la LIW circule vers le détroit de Gibraltar avec une signature isotopique en Nd moyenne de -9,6 (St B, St C, Tachikawa et al., 2004) (Fig. 17).

Les eaux profondes présentent des valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  plutôt homogènes à l'échelle de chacun des bassins occidental et oriental. L'*Eastern Mediterranean Deep Water* (EMDW) se distingue



cependant de la *Western Mediterranean Deep Water* (WMDW) par une composition isotopique du Nd plus radiogénique. Les valeurs publiées dans le bassin oriental aux grandes profondeurs (>1300m) sont comprises entre -6,4 et -7,8 avec une valeur moyenne égale à -7 (St 30, 34, 51, 74 ; Tachikawa et al., 2004) (Fig. 17). Seules les stations situées dans la zone d'influence des apports volcaniques du Nil affichent des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  proches de -5 à la base de la colonne d'eau (GeoB 7716-1, GeoB 7718-3, Vance et al., 2004). La WMDW est caractérisée par des valeurs de -10,2 en Mer Ligure (St Villefranche M, Henry et al., 1994) et de -10,7 en Mer d'Alboran (St C, Tachikawa et al., 2004) (Fig. 17).

Enfin, la signature de la *Mediterranean Outflow Water* (MOW) a été fixée dans le détroit de Gibraltar à -9,4 (St 5, Tachikawa et al., 2004) (Fig. 17).

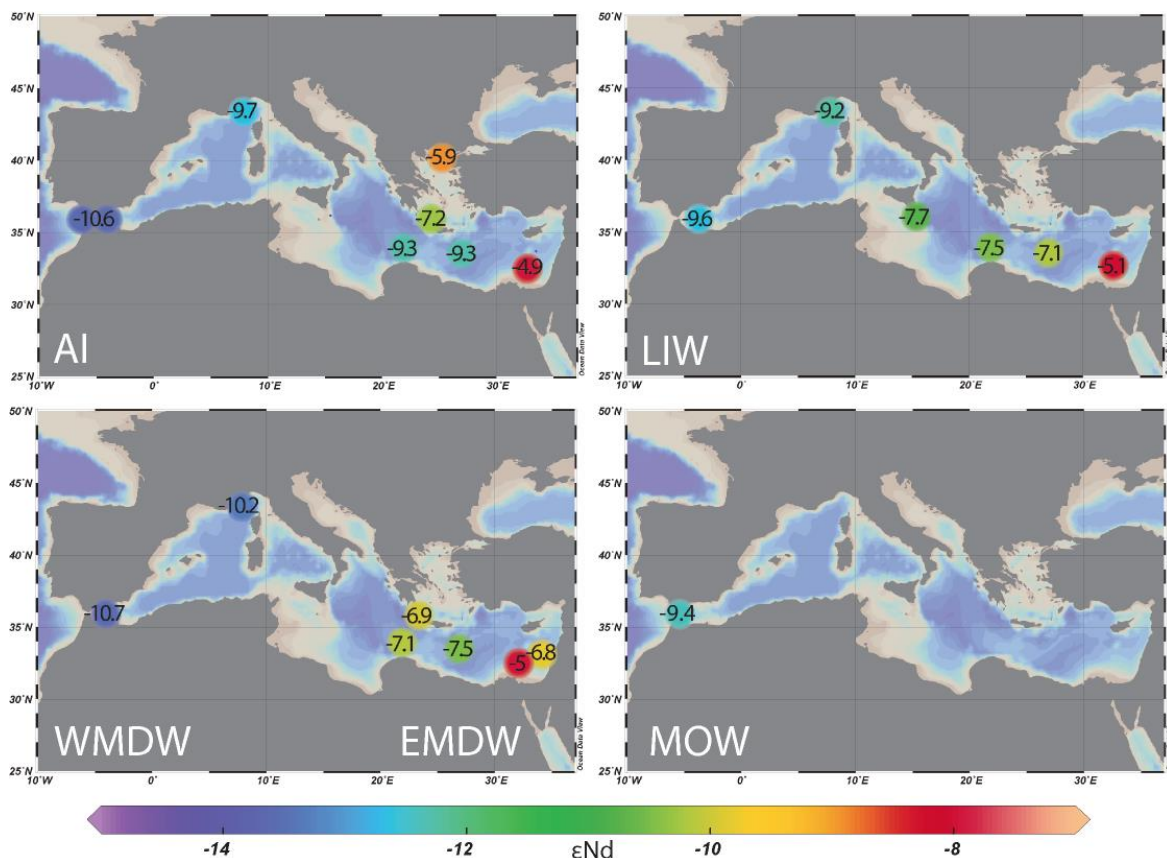


Figure 17 : Compilation et localisation des valeurs de  $\epsilon\text{Nd}$  connues en Mer Méditerranée. Lorsque plusieurs stations sont proches l'une de l'autre, les valeurs sont moyennées. AI : Atlantic Inflow ; LIW : Levantine Intermediate Water ; WMDW : Western Mediterranean Deep Water ; EMDW : Eastern Mediterranean Deep Water ; MOW : Mediterranean Outflow Water.

#### 4. Les archives climatiques utilisées pour restituer la composition isotopique du Nd de l'eau de mer dans le passé

Outre son utilisation comme traceur de source et de mélange en océanographie, la composition isotopique du Nd est également un outil robuste dans les études paléocéanographiques à différentes échelles de temps.

De nombreuses études visant à reconstruire les variations de la circulation océanique dans le passé ont été réalisées à partir des nodules de manganèse et des croûtes d'oxydes de fer et de manganèse dont les teneurs en Nd peuvent atteindre plus de 1 000 ppm (Alplin et al., 1986 ; Burton et al., 1997 ; Burton et al., 1999 ; Frank et al., 1999 ; O'Nions et al., 1998 ; von Blanckenburg, 1999). Cependant, les faibles vitesses d'accrétion, de l'ordre de 1 à 15 mm par Ma, de ces concrétions ne permettent d'obtenir de ces archives sédimentaires que des évolutions sur des longues échelles de temps (plusieurs Ma). Les analyses sur des dents de poisson (Thomas, 2005) et sur la barytine ont aussi permis d'obtenir des enregistrements sur de longues échelles de temps (Martin et al., 1995).

Les processus de bio-minéralisation des tests calcaires n'étant pas accompagnés d'un fractionnement isotopique des isotopes du Nd, les valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  incorporées dans les tests calcaires des organismes marins sont identiques à celles des masses d'eau dans laquelle l'organisme se développe. Ainsi, il a été démontré que l'analyse de la composition isotopique du Nd des coraux profonds (van de Flierdt et al., 2006 ; Copard et al., 2010) et des foraminifères (Roberts et al., 2010; Piotrowski et al., 2012; Roberts et al., 2012; Tachikawa et al., 2013) permettait de restituer la composition isotopique du Nd des océans dans le passé.

Pour cette étude, nous avons donc choisis d'utiliser ces deux archives sédimentaires afin de reconstruire les variations d' $\epsilon_{Nd}$  de l'eau de mer au cours du temps sur une échelle millénaire à séculaire.

#### 4.1. Les coraux profonds

Les coraux profonds sont l'objet d'une attention particulière depuis les vingt dernières années (Van de Flierdt et al., 2010). A la différence des coraux tropicaux, ceux-ci ne possèdent pas d'algues symbiotiques et peuvent tout à fait vivre hors de la zone photique, dans les eaux généralement froides. C'est pourquoi, ils sont couramment qualifiés de coraux d'eau froide (Roberts et al., 2006). La plupart d'entre eux sont des coraux solitaires (e.g. *Desmophyllum dianthus*) tandis que d'autres construisent d'importants récifs (e.g. *Lophelia pertusa*) (Freiwald et al., 2004 ; Cairns, 2007). Les coraux profonds sont distribués tout autour du globe entre 70°N et 78°S, à des profondeurs pouvant atteindre 6328 m et supportant des températures de -1 °C à plus de 20°C (Keller, 1976 ; Stanley & Cairns, 1988).

La distribution des coraux profonds dépend de plusieurs facteurs. Tout d'abord, les coraux ont besoin d'un substrat dur afin que leur larve (planula) puisse s'y fixer et qu'ils résistent aux forts courants marins (Cairns, 2007; Wilson, 1979). De plus, si les coraux profonds tolèrent une large gamme de conditions environnementales, Dullo et al. (2008) ont montré qu'en Atlantique nord les récifs coralliens n'étaient rencontrés que dans des masses d'eau dont la densité est comprise entre 27,35 et 27,65 kg.m<sup>-3</sup>. Enfin, l'apport de nutriment est une condition essentielle à leur développement. Ils sont principalement alimentés par la productivité primaire des eaux de surface qui est exportée en profondeur (Duineveld et al., 2004). C'est pourquoi ils occupent fréquemment des zones à forts courants, ou soumises à l'action des vagues qui favorise l'apport de nourriture sur le fond (Genin et al., 1986; Mienis et al., 2007, 2009; White, 2007; White et al., 2005).

Les principaux constructeurs de récifs sont les coraux appartenant aux espèces *Lophelia Pertusa* et *Madrepora oculata* (Freiwald et al., 2004). Ces spécimens édifient de véritables monts carbonatés dont la base est généralement composée de débris coralliens tandis que les coraux vivants occupent la partie supérieure. En Atlantique Nord, les monts carbonatés

occupent l'ensemble des marges européennes ainsi que le sud de l'Islande et la ride de Reykjanes (Fig. 18). Dans le bassin occidental, ceux-ci sont plutôt limités aux latitudes subtropicales (Fig. 18). En Mer Méditerranée, des récifs de coraux profonds ont été découvert en Mer d'Alboran, dans le Golfe du Lion, en Mer Ligure, dans le détroit de Sicile, en Mer Adriatique et en Mer Egée (Fig. 18).

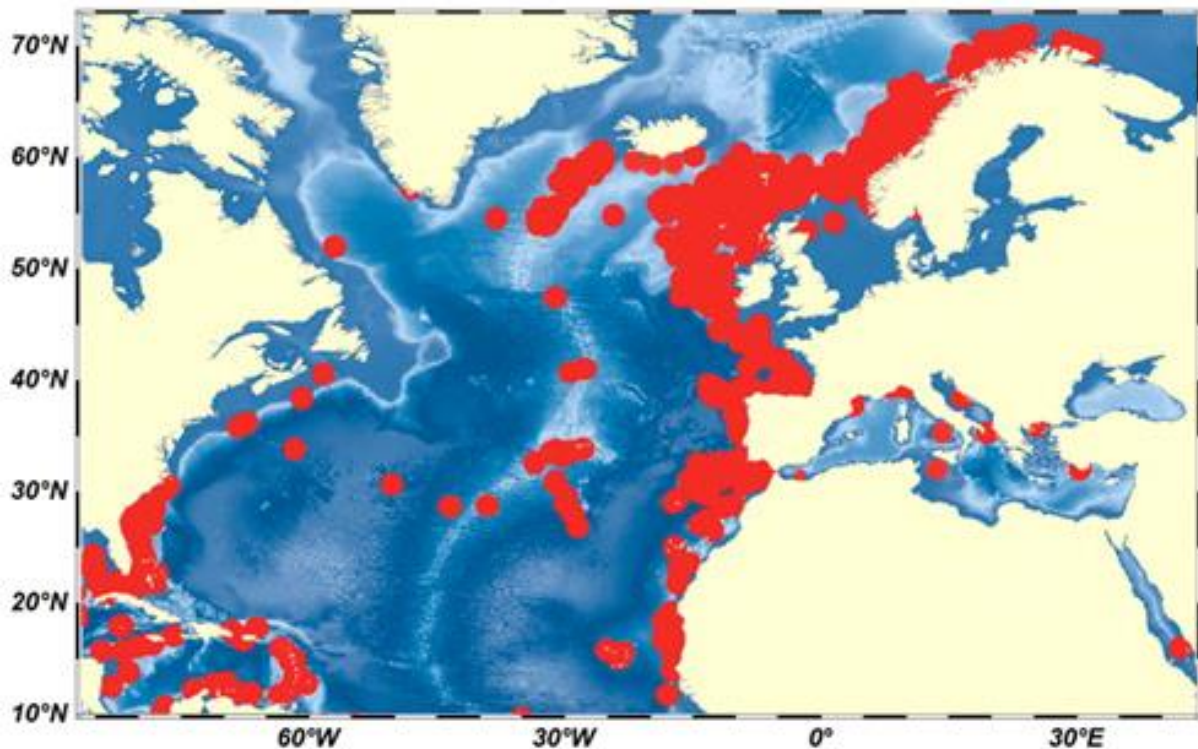


Figure 18: Distribution des principaux récifs de coraux profonds en Atlantique Nord et en Mer Méditerranée. Modifiée d'après Roberts et al. (2006)

Les coraux profonds sont ainsi de précieuses structures pour les études climatiques et paléoclimatiques. En premier lieu, ils peuvent être datés de façon absolue par la méthode U-Th (Cheng et al., 2000 ; Mortlock et al., 2005). De plus, leur croissance rapide permet d'obtenir des enregistrements climatique de haute résolution, de l'ordre du siècle ou de la décennie (Adkins et al., 2002, 2004 ; Orejas et al., 2008). Enfin, ils occupent les masses d'eau intermédiaire de l'océan, généralement moins bien documentées par les carottes sédimentaires (van de Flierdt & Frank, 2010).

Cependant, les traceurs géochimiques tels que les isotopes du carbone, du bore ou encore le rapport Mg/Ca semblent être affectés par des processus physiologiques durant la biominéralisation du squelette des coraux profonds (e.g., Smith et al., 2000; Adkins et al., 2003; Shirai et al., 2005; Cohen et al., 2006; Sinclair et al., 2006; Blamart et al., 2007; Gagnon et al., 2007; Montagna et al., 2007) bien que les progrès dans la compréhension de ces effets vitaux permettent généralement leur utilisation (Robinson et al., 2014). A l'inverse, plusieurs études ont montré que les isotopes du Nd dans les coraux n'étaient pas influencés par un quelconque effet vital et que la composition isotopique du Nd mesurée dans leur squelette aragonitique était la même que l'eau de mer qui les baignait (Copard et al., 2010 ; van de Flierdt et al., 2006, 2010) (Fig. 19).

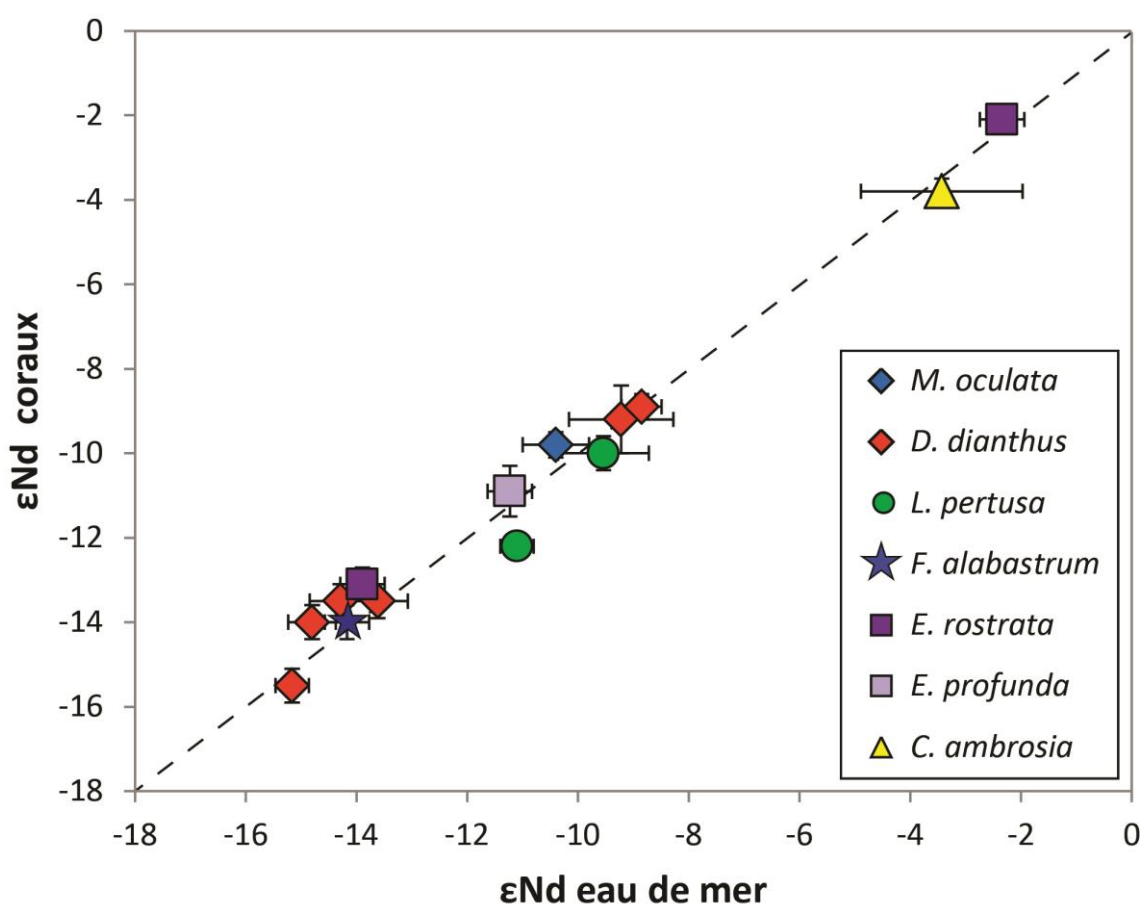


Figure 79 :  $\epsilon\text{Nd}$  des coraux en fonction de l' $\epsilon\text{Nd}$  de l'eau de mer. Modifiée d'après van de Flierdt et al. (2010). Mise à jour avec les données de Copard et al. (2010)

C'est pourquoi l'usage de cette archive climatique pour restituer la composition isotopique du Nd des océans s'est récemment développé, notamment en Atlantique nord-est, permettant de mettre en évidence des changements de la circulation de la circulation océanique (Stille et al., 1996 ; Burton & Vance, 2000 ; Van de Flierdt et al., 2006 ; Colin et al., 2010 ; Copard et al., 2010, 2011, 2012 ; Montero-Serrano et al., 2011, 2013).

Néanmoins, les enregistrements obtenus sur les coraux profonds sont plus ou moins continus dans le temps. En Atlantique nord-est, le développement des récifs coralliens semble contrôlé par les cycles climatiques (Frank et al., 2011). Ainsi, les hautes latitudes ( $>50^{\circ}\text{N}$ ) ne sont principalement colonisés que durant les conditions interglaciaires (De Haas et al., 2009; Frank et al., 2011). Cette oscillation nord-sud des récifs coralliens semble synchrone avec le déplacement nord-sud des eaux intermédiaires riches en nutriments et de la productivité de surface (Frank et al., 2011). A l'inverse, les coraux profonds situés dans le Golfe de Cadix sont abondants durant la dernière période glaciaire mais sont presque complètement absents aujourd'hui (Wienberg et al., 2009, 2010). Leur absence pourrait être due à la diminution de la productivité primaire à l'Holocène, causée par la diminution des apports éoliens et de l'intensité des upwellings (Wienberg et al., 2010).

En Mer Méditerranée, les récifs coralliens sont très massifs et très diversifiés en périodes glaciaire (Vertino, 2003) mais plusieurs travaux ont également mis en évidence leur présence quasi-continue durant l'Holocène (e.g. Taviani et al., 2005 ; Orejas et al., 2009 ; Freiwald et al., 2009 ; Fink et al., 2013). En compilant les occurrences de coraux en Mer Méditerranée depuis les 14 000 dernières années, Fink et al. (2015) ont suggéré que leur prolifération dépendait de la productivité combinée à l'intensité de la circulation des masses d'eau intermédiaire. C'est pourquoi une disparition des coraux est observée dans le bassin oriental (entre 10,5 et 6 ka) et dans le bassin occidental (entre 8 et 6 ka), lorsque le dépôt du sapropel S1 a interrompu la production l'eau intermédiaire dans le bassin Levantin (Fink et al., 2015).

A l'ouest la production d'eau intermédiaire dans le Golfe du Lion a permis le maintien des coraux profonds entre 10,5 et 8 ka (Rogerson et al., 2008 ; Fink et al., 2015).

Afin de compléter les interruptions des enregistrements de coraux profonds, l'utilisation d'une archive complémentaire telle que les foraminifères est donc nécessaire.

## 4.2. Les foraminifères

Les foraminifères sont des organismes unicellulaires qui sécrètent un test carbonaté, enregistrant les propriétés physiques et chimiques de l'océan. Ils sont omniprésents dans les archives sédimentaires et sont couramment utilisés pour tracer la variabilité des climats du passé à différentes échelles de temps. Au début des années 2000, plusieurs travaux expérimentèrent l'utilisation des foraminifères comme traceur de la composition isotopique du Nd de l'eau de mer (Vance & Burton, 1999 ; Burton & Vance, 2000 ; Scrivner et al., 2004). L'origine du Nd incorporé dans les foraminifères est multiple (particules argileuses, oxydes Fe-Mn, minéraux diagenétiques). Palmer (1985) démontra que 90% du Nd présent au sein des foraminifères était dérivé des encrustements d'oxydes de Fe-Mn. C'est pourquoi des protocoles de nettoyage ont été mis en place afin d'éliminer le Nd incorporé après la phase de calcification du test carbonaté. De cette manière, les foraminifères planctoniques ont été largement utilisés pour retracer la variabilité des valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  des eaux de surface et de subsurface (Vance & Burton, 1999; Burton & Vance, 2000; Scrivner et al., 2004; Stoll et al., 2007; Osborne et al., 2008; Pena et al., 2013).

Toutefois, la comparaison des valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  des foraminifères « propres » avec celles des foraminifères non nettoyés indiquent presque systématiquement des résultats similaires et ce quelles que soit l'espèce ou la région du globe (Burton and Vance, 2000; Vance et al., 2004; Roberts et al., 2010; Elmore et al., 2011; Piotrowski et al., 2012; Kraft et al., 2013 ; Tachikawa et al., 2014), suggérant l'inefficacité des procédures de nettoyage. Des études plus poussées ont démontré que la signature isotopique des eaux de surface enregistrée lors de la

calcification de l'animal était complètement masquée par l'incorporation d'une concentration importante de Nd dans la colonne d'eau et que par conséquent ils enregistraient plutôt la signature des eaux de fond (Martinez-Boti et al., 2009 ; Roberts et al., 2010, 2012 ; Kraft et al., 2013 ; Tachikawa et al., 2014 ; Wu et al., 2015).

Des micro-analyses par NanoSIMS et LA-ICP-MS<sup>3</sup> ont permis d'identifier les principales phases porteuses de Nd dans les foraminifères. Elles correspondent aux oxydes Fe-Mn rencontrés en surface du test carbonaté, aux oxyhydroxydes de fer formés dans les pores et dans les chambres de l'animal et à la matière organique reminéralisée dans la colonne d'eau (Roberts et al., 2012 ; Tachikawa et al., 2013).

Lors de l'enfouissement post-mortem, les foraminifères se retrouvent en contact avec l'eau interstitielle des sédiments. Un enfouissement sous des conditions oxiques préservera la signature isotopique des masses d'eau de fond. Cependant, sous des conditions sub-oxiques, Roberts et al. (2012) observe une augmentation de la concentration en Nd et une possible acquisition par les foraminifères de la signature isotopique en Nd des eaux interstitielles. Une comparaison des valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  mesurées dans les foraminifères tout autour du globe avec les signatures des eaux de fond semblent indiquer une influence mineure des eaux interstitielles (Tachikawa et al., 2014). Dans certains environnements, elle ne peut cependant pas être totalement éliminée.

---

<sup>3</sup> *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Il s'agit d'une technologie analytique permettant l'analyse isotopique directement sur des échantillons solides.



## 5. Conclusion du chapitre 1

En résumé, l'Atlantique Nord-Est est une zone clé pour étudier la dynamique des eaux intermédiaires qui présentent des compositions isotopiques du Nd très contrastées. Les eaux du gyre subpolaire sont caractérisées par des valeurs très négatives, tandis que les eaux du gyre subtropical ainsi que l'eau de la Mer Méditerranée (MSW) affichent des valeurs plus radiogéniques. Enfin, la signature isotopique des masses d'eau intermédiaire d'origine australe (AAIW) n'est pas bien établie en Atlantique Nord, bien qu'elle semble modifiée le long de son trajet.

En dépit du nombre croissant d'études paléocéanographiques utilisant la composition isotopique du Nd pour retracer la dynamique des gyres atlantiques et des eaux intermédiaires circulant le long de la marge européenne, l'Atlantique Nord-Est est une région très pauvre en valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  analysées dans l'eau de mer.

La Mer Méditerranée présente un gradient significatif de la composition isotopique du Nd entre le bassin oriental et le bassin occidental. Ce contraste dans la signature des masses d'eau représente un potentiel considérable pour restituer la variabilité de la circulation océanique dans le bassin méditerranéen.





## Chapitre 2

### Présentation des échantillons et des méthodes analytiques de l'étude

---

*Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps le matériel étudié au cours de cette thèse. Nous décrivons ensuite brièvement les protocoles chimiques et les méthodes utilisées pour l'analyse de la composition isotopique du Néodyme sur MC-IC-MS et TIMS dans les échantillons d'eau de mer, de foraminifères et de coraux profonds.*

---

## 1. Localisation des sites d'étude

Au cours de cette thèse, de nombreux échantillons issus du matériel sédimentaire (coraux profonds, foraminifères) ainsi que des prélèvements d'eau de mer ont été utilisés. Ceux-ci sont reportés et localisés sur la figure 20.

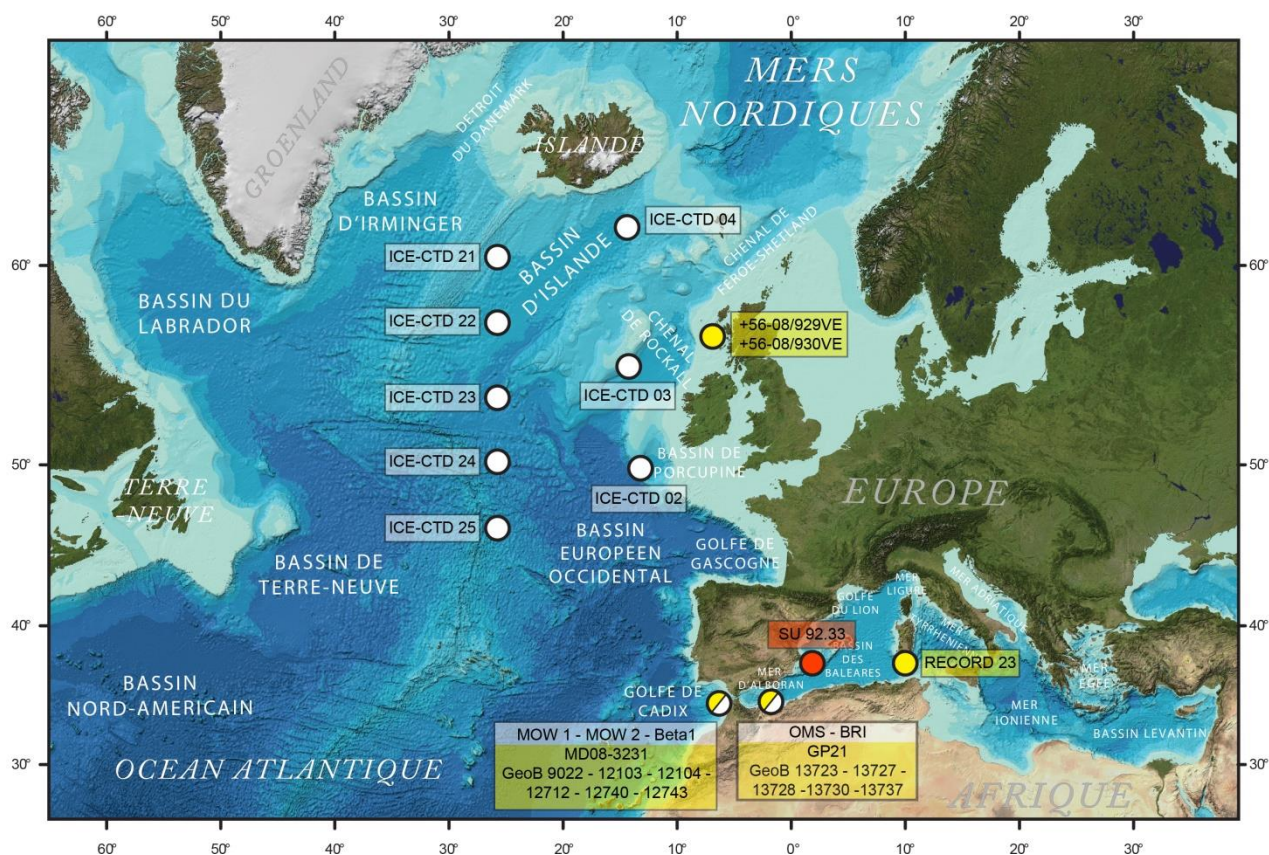


Figure 20 : Carte présentant la localisation des stations d'eau de mer (ronds blanc) et des carottes sédimentaires sur lesquelles ont été prélevés les coraux (ronds jaune) et les foraminifères (ronds rouge) analysés lors de cette étude.

### 1.2. Echantillons d'eau de mer

Au total, 82 échantillons d'eau de mer de 10 litres ont été prélevés en Atlantique Nord et en Mer Méditerranée au cours de deux campagnes océanographiques (Fig. 20 ; Tableau 2). La première, baptisée ICE-CTD, s'est déroulée du 11 juin au 7 juillet 2012 à bord du navire français *Thalassa*. Ce projet a pour objectif de retracer l'évolution de la dynamique des récifs coralliens et la circulation océanique en Atlantique Nord à l'actuel et dans le passé. Pour ce faire, l'analyse de traceurs géochimiques ( $\epsilon\text{Nd}$ ,  $\text{Li/Mg}$ ,  $\Delta^{14}\text{C}$ ) et de datations U/Th mesurées

dans les coraux profonds est combinée à l'analyse de la composition isotopique du Nd ( $\epsilon\text{Nd}$ ) dans l'eau de mer. Au cours de cette thèse, nous avons utilisés 47 échantillons d'eau de mer répartis sur huit stations (ICE-CTD 02 à 04 et 21 à 25; fig. 20 ; Tableau 2), couvrant une large gamme de profondeur, afin de combler un manque crucial de valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  des masses d'eau circulant en Atlantique Nord-Est. Le bassin de Porcupine et le Chenal de Rockall, qui sont des régions clés pour les études visant à restituer l'hydrologie des masses d'eau de surface et intermédiaires entrant dans les mers Nordiques (projet ANR HAMOC), n'ont jusqu'à présent jamais été échantillonnés en vue de d'en caractériser la composition isotopique du Nd. Les stations ICE-CTD 02 (bassin de Porcupine) et ICE-CTD 03 (Chenal de Rockall) ont donc été échantillonnées afin de palier à ce manque et caractériser, entre autre, la contribution de la composante méditerranéenne. Plus au Nord, la station ICE-CTD 04 (bassin d'Islande) permettra notamment d'évaluer l'impact des eaux de débordements des Mers Nordiques sur les valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  du bassin d'Islande. Pour finir, cinq stations (ICE-CTD 21 à 25) ont été distribuées le long du méridien  $25^{\circ}\text{O}$  afin d'obtenir un transect nord-sud traversant les deux gyres atlantiques. Ces stations sont importantes afin d'évaluer la composition isotopique du Nd au centre de l'Atlantique Nord, où peu de données sont actuellement disponibles, et dans la zone de mélange intergyre.

La mission EuroFLEETS-Gateway s'est déroulée du 10 au 21 Juin 2013, à bord du navire français *Marion-Dufresne* dans le but d'étudier les provinces coralliennes dans le Golfe de Cadix (Escarpe de Pen Duick) et en Mer d'Alboran (Province corallienne de Mellila). Au cours de cette thèse, nous avons utilisé 35 échantillons d'eau de mer prélevés parmi cinq stations échantillonnées durant la campagne. (Fig. 20 ; Tableau 2)

Dans le Golfe de Cadix, la station Beta-1 a été échantillonnée sur l'escarpement de Pen Duick afin de caractériser la composition isotopique du Nd au-dessus des monts carbonatés. Les stations MOW 1 et MOW 2 ont été prélevées afin de mieux contraindre la signature de la

MSW et de tracer l'influence potentielle et la signature isotopique en Nd de l'AAIW qui a déjà été observée dans le sud du Golfe de Cadix dans une étude récente (Louarn & Morin 2011). En mer d'Alboran, les stations OMS et BR-I, permettront d'étudier les échanges entre les eaux atlantiques et méditerranéennes.

**Tableau 2 : Localisation des stations d'échantillonnage pour les stations d'eau de mer**

Nom de la de la station	Latitude	Longitude	Profondeur	Région
MOW 1	35°39' N	6°55' O	950 m	Golfe de Cadix
MOW 2	35°13' N	7°10' O	1025 m	Golfe de Cadix
Beta-1	35°17' N	6°47' O	510 m	Golfe de Cadix
OMS	35°24' N	2°33' O	333 m	Mer d'Alboran
BR-I	35°26' N	2°30' O	350 m	Mer d'Alboran
ICE-CTD 02	50° 15' N	13° 0' O	1190 m	Bassin de Porcupine
ICE-CTD 03	55° 56' N	14° 24' O	1750 m	Chenal de Rockall
ICE-CTD 04	61° 59' N	14° 59' O	2030 m	Bassin d'Islande
ICE-CTD 21	60° 37' N	24° 59' W	2085 m	Atlantique Central 25°O
ICE-CTD 22	57° 20' N	24° 59' O	2100 m	Atlantique Central 25°O
ICE-CTD 23	54° 5' N	24° 59' O	3400 m	Atlantique Central 25°O
ICE-CTD 24	50° 25' N	25° 0' O	4175 m	Atlantique Central 25°O
ICE-CTD 25	46° 46' N	24° 59' O	2845 m	Atlantique Central 25°O

### 1.3. Coraux profonds et carottes sédimentaires

107 coraux profonds provenant de l'Atlantique Nord, du Golfe de Cadix et de la Mer Méditerranée occidentale ont été analysés au cours de cette thèse.

Tout d'abord, 26 spécimens (*Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata*) ont été prélevés sur le récif de Mingulay (côte écossaise occidentale) (Fig. 20), entre 127 et 134 mètres de profondeur, dans le but de restituer la dynamique des gyres atlantiques au cours du temps. Les échantillons proviennent de deux carottes de type vibrocore prélevées au cours de l'expédition 015 à bord du RSS James Cook, tandis que trois échantillons supplémentaires ont été prélevés

en surface avec un robot mécanisé. Les coraux ont été datés avec la méthode U-Th (Douarin et al., 2013) et couvrent la période de temps comprise entre 0,02 et 4,29 ka.

Dans le Golfe de Cadix, 28 fragments de coraux (*Lophelia pertusa*, *Madrepora oculata*, *Desmophyllum dianthus* et *Desmophyllum alternata*) ont été collectés dans plusieurs carottes sédimentaires (Fig. 20). Au Sud du Golfe, 25 coraux ont été prélevés entre 550 et 827 mètres de profondeurs afin de tracer les changements rapides dans la circulation des masses d'eaux intermédiaires, et notamment de l'AAIW. La carotte MD08-3231 a été collectée sur le mont Gamma (550 m) sur l'escarpement de Pen Duick lors de la campagne océanique MiCROSYSTEMS en juillet 2008 (tableau 3). Les autres échantillons proviennent de plusieurs carottes situées à proximité (tableau 3). Au nord du Golfe de Cadix, trois spécimens prélevés dans la carotte GeoB 9022 à 676 m (tableau 3) ont été utilisés pour estimer la variabilité de la signature isotopique en Nd de la MSW au cours du temps. La plupart des échantillons du Golfe de Cadix ont été datés avec la méthode U-Th et publiés par Frank et al. (2011) et Wienberg et al. (2010). Six nouveaux spécimens ont été datés pour cette étude.

En Mer Méditerranée, 47 échantillons de coraux (*Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata*) ont été collectés en Mer d'Alboran et dans le chenal de Sardaigne. Plus précisément, 19 spécimens ont été prélevés à 414 mètres de profondeur dans la province corallienne de Sardaigne (Traviani et al., 2016) à partir de la carotte RECORD 23 (Fig. 20) échantillonnée durant la campagne RECORD en novembre 2013. Ils ont été datés avec la méthode U-Th. En Mer d'Alboran, 28 spécimens ont été prélevés entre 280 et 465 mètres de profondeur dans la province corallienne de Mellila (Fig. 20) lors des campagnes POS-385 en 2009 et GASALB en 2011. Les échantillons ont été collectés à la surface des monts carbonatés New Mound et Horse Mound, ainsi que sur les rides Brittlestar I, II et III par le moyen d'un robot mécanisé ou d'un box-core. La plupart des fragments ont été datés au  $^{14}\text{C}$  et publiés par Fink et al. (2013). Trois spécimens supplémentaires ont été datés avec la méthode U-Th pour cette étude.



Ces fragments coralliens sont idéalement situés pour étudier la variabilité de la LIW au cours de l'Holocène et notamment durant le sapropel.

**Tableau 3 : Localisation des stations d'échantillonnage pour les coraux profonds**

<b>Nom de la carotte sédimentaire ou de la station</b>	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>	<b>Profondeur</b>	<b>Région</b>
+56-08/929VE	56°49'19"N	7°23'27"O	129 m	Récif de Mingulay
+56-08/930VE	56°49'20"N	7°23'47"O	134 m	Récif de Mingulay
MD08-3231	35°18,87'N	6°48,05'O	550 m	Golfe de Cadix Sud
GeoB 12104	35°21,99'N	06°51,90'O	590 m	Golfe de Cadix Sud
GeoB 12103	35°21,18'N	06°50,90'O	591 m	Golfe de Cadix Sud
GeoB 12712	35°22,27'N	06°54,19'O	716 m	Golfe de Cadix Sud
GeoB 12740	35°00,02'N	07°04,47'O	739 m	Golfe de Cadix Sud
GeoB 12743	35°03,47'N	07°08,78'O	827 m	Golfe de Cadix Sud
GeoB 9022	36°10,98'N	07°18,36' O	676 m	Golfe de Cadix Nord
GeoB 13723	35°21,05'N	02°34,82'O	291 m	Mer d'Alboran
GeoB 13727	35°26,16'N	02°30,84'O	363 m	Mer d'Alboran
GeoB 13728	35°26,28'N	02°30,89'O	343 m	Mer d'Alboran
GeoB 13730	35°26,20'N	02°30,87'O	338 m	Mer d'Alboran
GeoB 13737	35°28,06'N	02°33,56'O	297 m	Mer d'Alboran
GP21	35°26,498'N	2°31,004'O	465 m	Mer d'Alboran
RECORD 23	38°42'11,2"N	08°54'44,9"E	414 m	Chenal de Sardaigne

Comme la croissance des coraux est irrégulière dans le temps, les échantillons collectés dans une région donnée ou dans une carotte sédimentaire ne permettent pas d'avoir des séquences continues de coraux. Celles-ci présentent soit des périodes de temps où les coraux ne sont pas présents, soit des périodes de temps où ils sont très abondants. Nous avons donc analysé la composition isotopique du Nd des foraminifères d'une carotte sédimentaire prélevée dans la mer des Baléares car les séquences coralliennes prélevées dans la mer d'Alboran présentent de

fortes discontinuités temporelles (Fink et al. 2013). Nous avons alors étudié la carotte SU92-33 (35°25.38'N, 0°33.86'E, profondeur 622 m) prélevée dans le bassin des Baléares lors de la campagne PALEOCINAT II en 1992. Seul les 2,10 premiers mètres de la carotte couvrant les derniers 18 ka ont été étudiés. Le modèle d'âge de la carotte a été réalisé sur la base de cinq âges radiocarbone et de la courbe de variation des températures de surface établie par Siani et al., 2004. Vingt-quatre échantillons de foraminifères planctoniques ont été utilisés pour l'analyse de la composition isotopique du Nd. De plus, les isotopes stables de l'oxygène et du carbone ont été mesurés sur 26 échantillons de foraminifères planctoniques (*G. Bulloides*) et benthiques (*C. Pachyderma*).

## 2. Méthodes analytiques

Lors de cette thèse, nous avons analysé la composition isotopique du Nd dans des échantillons d'eau de mer, de foraminifères et de coraux profonds dont nous présentons ici dans le détail les protocoles analytiques. Nous avons également utilisé des datations U/Th effectuées sur des échantillons de coraux profonds et des mesures de  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{13}\text{C}$  réalisées sur des foraminifères planctoniques (*G. Bulloides*) et benthiques (*C. Pachyderma*). Ces analyses n'ayant pas été produites dans le cadre de ce travail de thèse, nous ne développons pas ci-dessous les méthodes analytiques mises en œuvre. Elles seront décrites succinctement dans les manuscrits reportés dans les chapitres suivants.

### 2.1. Préparation des échantillons d'eau de mer

A bord du navire océanographique, l'eau de mer est prélevée dans des bouteilles Niskin de 12 litres montées sur un système CTD-rosette. Les échantillons d'eau ont été filtrés à  $0.42\ \mu\text{m}$  avec des capsules acropak® lors de leur transfert vers les bouteilles de stockage de 10 litres. Ces dernières ont été prélavées à l'aide d'un bain d'HCl 1N pendant 48 h puis rincé plusieurs fois à l'eau MilliQ.

Lors de la campagne ICE-CTD, une solution de fer purifiée a été ajoutée dans les échantillons d'eau de mer filtrée. Le pH de l'eau de mer est ensuite ajusté à  $8.0 \pm 0.5$  en utilisant une solution d'ammoniaque pure. A ce pH, les terres rares co-précipitent avec les hydroxydes de fer  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Les échantillons sont laissés au repos le temps que le précipité décante au fond des bouteilles puis le surnageant a été siphonné autant que possible et jeté. De retour en laboratoire, le précipité et le surnageant restant ont été transférés dans un tube Falcon® pour centrifugation. A chaque centrifugation, le surnageant jeté est remplacé par de l'eau mili-Q légèrement basique (quelques gouttes d'ammoniaque) afin d'éliminer les sels de mer. Une solution de 10mL d'acide nitrique 3N est ensuite ajoutée dans le tube afin de transférer le

précipité dans un bécher en téflon. L'échantillon est ensuite totalement évaporé sur une plaque chauffante. Le résidu est alors dissous dans 2mL d'acide nitrique 8N et 50µl d'acide fluorhydrique et placé sur une plaque chauffante (120°C) pendant plusieurs heures afin de se débarrasser des gels de silice qui peuvent se former durant la co-précipitation. Après évaporation, l'échantillon est prêt pour l'étape suivante visant à purifier les terres rares et le Nd de la matrice.

Une seconde méthode a été utilisée avec les échantillons d'eau de mer de la campagne EuroFLEETS. Les échantillons ont été acidifiée à pH=2 juste après leur filtration sur le bateau avec de l'HCl 2N. Après acidification, les échantillons sont rapatriés en laboratoire. Une solution d'ammoniaque a été ajoutée aux échantillons, vigoureusement mélangés, afin d'ajuster le pH de l'eau de mer à  $3.7 \pm 0.3$ . Ceux-ci sont ensuite laissés au repos pendant 24 heures afin d'homogénéiser l'échantillon d'eau. Les terres rares présentes dans l'eau de mer sont alors pré-concentrées sur des cartouches Sep-Pak® C18 Classic. Avant utilisation, ces dernières sont systématiquement lavées à trois reprises avec une solution d'HCl 2N puis rincés à l'eau Milli-Q. Enfin, elles sont plongées dans un bain d'HCl 1N pendant 24 heures. Les cartouches sont ensuite imprégnées avec environ 300 mg du complexant HDEHP/H<sub>2</sub>MEHP. L'échantillon d'eau de mer circule ensuite au travers de la cartouche imprégnée du complexant HDEHP/H<sub>2</sub>MEHP à l'aide d'une pompe péristaltique avec un débit d'environ 20 ml/min. Une cartouche ainsi préparée permet la pré-concentration d'un échantillon de 5 L d'eau de mer. Deux cartouches ont donc été utilisées pour un échantillon de 10 litres d'eau de mer. Après fixation de l'échantillon (terre rares), les cartouches sont purifiées des éléments non désirés (notamment le Baryum) avec 5 mL d'HCl 0.01N. Les terres rares sont ensuite éluées avec 35 mL d'HCl 6N. La solution est ensuite évaporée sur une plaque chauffante, et est ainsi prête pour l'étape suivante visant à purifier les terres rares et le Nd de la matrice.

## 2.2. Préparation des échantillons de foraminifères et de coraux profonds

Pour l'analyse de la composition isotopique du Nd des échantillons de foraminifères, 20 à 30 mg de foraminifères planctoniques (pluri-espèces) ont été piqués à partir du sédiment tamisé à 150  $\mu\text{m}$  à l'aide d'une loupe binoculaire. Les foraminifères planctoniques sont ensuite écrasés délicatement entre deux plaques de verres afin d'ouvrir les tests carbonatés. Les fragments sont ensuite passés aux ultrasons dans de l'eau milli-Q pendant environ une minute, avant de siphonner le surnageant et les particules en suspension. Cette étape a été répétée autant de fois que nécessaire pour que la solution devienne complètement limpide. Après séchage, l'état du nettoyage de chaque échantillon de foraminifère a été vérifié sous une loupe binoculaire.

Classiquement, les foraminifères sont ensuite nettoyés chimiquement par une attaque oxydante afin d'éliminer la matière organique puis par une attaque réductrice afin d'éliminer les encroutements d'oxydes Fe-Mn (Wu et al., 2015). Cependant, un récent examen des techniques de préparation montre que les échantillons n'ayant pas subi d'attaques chimiques affichent la même signature isotopique que les échantillons nettoyés (Tachikawa et al., 2014). Ainsi, selon le protocole établi par le groupe de Cambridge (Roberts et al., 2010, 2012 ; Elderfield et al., 2012 ; Piotrowski et al., 2012) le nettoyage chimique n'a pas été effectué sur les échantillons de foraminifères de cette étude.

Les foraminifères sont ensuite dissous lentement dans une solution composée de 100  $\mu\text{l}$  d'acide acétique 1N et de 500  $\mu\text{l}$  d'eau Milli-Q, afin de ne pas dissoudre d'éventuelles particules. 100  $\mu\text{l}$  supplémentaires sont ajoutés environ toutes les heures jusqu'à la dissolution totale des fragments de tests carbonatés. L'échantillon est ensuite centrifugé pendant 10 minutes à 4500 tr/min. Le surnageant est centrifugé une seconde fois à 10 000 tr/min puis la solution est ensuite portée à sec.

Les fragments de coraux sont débarrassés du sédiment avec de l'eau milli-Q puis passés aux

ultrasons. Ils sont ensuite nettoyés méticuleusement à la scie diamantée afin d'éliminer tout encroutement. Des échantillons d'environ 500 mg de coraux profonds ont été utilisés pour l'analyse de la composition isotopique du Nd. Les échantillons sont ensuite plongés dans l'eau milli-Q et passés aux ultrasons pendant plusieurs minutes. Cette étape a été répétée plusieurs fois et suivie par une attaque acide modérée avec d'acide chlorhydrique 1N. Les échantillons ont été ensuite abondamment rincés à l'eau Milli-Q. Enfin, les coraux ont été dissous dans une solution diluée d'acide nitrique 3N. La solution est ensuite évaporée à sec sur une plaque chauffante.

### 2.3. La séparation du Nd par chromatographie ionique

La séparation du Nd est pratiquée sur des colonnes remplies de résine permettant l'échange des ions selon le coefficient de partage des différents éléments. Plusieurs types de résines ont été utilisés (AGIW-X8, AG50W-X8, TRU-Spec, Ln-Spec) en fonction du type d'échantillon et de la procédure utilisée pour pré-concentrer les échantillons dans le cas de l'eau de mer. Les terres rares des échantillons d'eau de mer pour lesquels la méthode de co-précipitation a été employée sont tout d'abord séparées de la matrice ferreuse sur une résine AG1W-X8. Par la suite, la solution récupérée est évaporée puis le Nd est séparée des terres rares en deux étapes. En premier lieu, une résine TRU-Spec est utilisée afin d'éliminer les éventuels éléments majeurs encore présents. Cette étape est suivie par le passage de l'échantillon sur une résine Ln-Spec permettant la collecte du Nd purifié des autres éléments.

Les échantillons d'eau de mer, pour lesquels la pré-concentration des terre-rares a été utilisée à l'aide de cartouches imprégnées du complexant HDEHP/H<sub>2</sub>MEHP, ont été purifiés sur une résine AG50W-X8. La solution récupérée a été ensuite évaporée puis le Nd a été séparé des autres terres rares sur une résine Ln-Spec.

Les solutions amenées à sec, issus de la dissolution des échantillons de foraminifères et de

coraux, ont été repris dans 2 mL d'acide nitrique 1N. Les terres rares ont été purifiées sur une résine TRU-Spec puis le Nd a été séparé sur une résine Ln-Spec.

#### 2.4. Mesure de la composition isotopique du Nd par MC-ICP-MS

La mesure de la composition isotopique du Nd a été effectuée sur un Neptune Plus MC-ICP-MS *Thermo Scientific* installé au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) à Gif-sur-Yvette. Il comprend neuf cages de Faraday permettant la mesure simultanée des isotopes. Il est également équipé d'une *Interface Jet* qui augmente jusqu'à 10 fois l'intensité du signal sur la gamme de masse sélectionnée, associée à des cônes spécifiques *Jet Sample* et *X-Skimmer*. Le système d'introduction utilisé pour nos analyses est un Apex *Elemental Scientific*, équipé d'un nébuliseur avec un flux de  $100 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Les échantillons sont introduits dans 1 mL d'acide nitrique 1N. Leur concentration est ajustée de sorte que les échantillons et les standards soient mesurés avec la même concentration et donc avec la même intensité de signal. Une calibration de gain des cages de Faraday est effectuée avant chaque séquence d'analyse. Les rapports isotopiques  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  sont corrigés du fractionnement de masse en utilisant une loi exponentielle par rapport à la valeur de référence  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,7219$ . Les isotopes du Sm, qui sont susceptibles d'interférer dans la mesure, sont analysés afin de vérifier qu'ils aient bien été éliminés lors de la purification du Nd par chromatographie ionique. Les concentrations de Sm obtenues étant en dessous de la limite de détection de la machine, aucune correction d'interférence n'a été nécessaire sur le Sm.

Les séquences d'analyse sont composées de standards internationaux La Jolla et Jndi-1, placés tous les deux échantillons avec une concentration similaire aux échantillons, permettant de corriger les rapports mesurés par la technique du *bracketting*. Au cours de cette thèse, les

paramètres analytiques sont été longuement optimisés afin d'obtenir une reproductibilité satisfaisante et minimiser les barres d'erreurs. La figure 21 montre les valeurs obtenues sans aucune correction sur les standards La Jolla à différentes concentrations entre Juin et Juillet 2015. La moyenne obtenue est de  $0,511846 \pm 0,000006$  soit un écart de 0,25  $\epsilon\text{Nd}$  avec la valeur certifiée ( $0,511858 \pm 0,000007$ ).

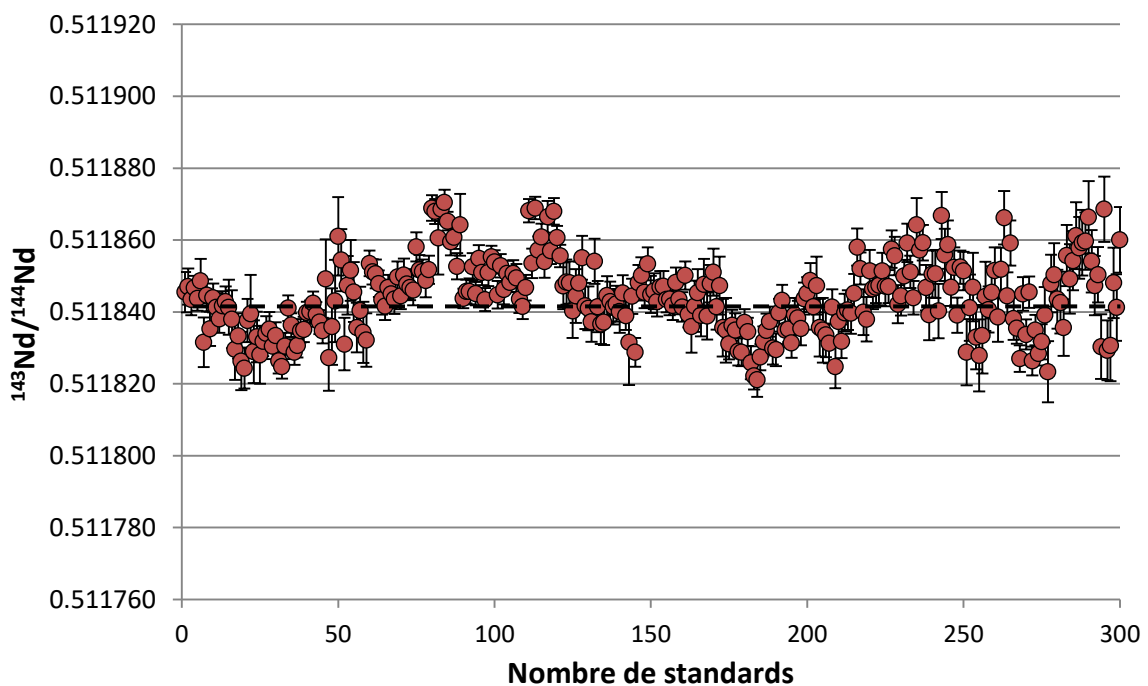


Figure 21 : Compilation des valeurs du rapport  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  pour le standard La Jolla entre janvier 2014 et Février 2016. Le trait pointillé noir représente la valeur moyenne (0.511844).

## 2.5. Mesure de la composition isotopique du Nd des coraux profonds par la méthode Nd-Oxyde sur TIMS

Les analyses produites sur TIMS (*thermal ionization mass spectrometry*) MAT 262 Finnigan ont été réalisées avant mon arrivée en thèse. La technique analytique est décrite en détail dans Copard et al. (2010). Brièvement, la composition isotopique du Nd des échantillons est déterminée avec la méthode Nd-Oxyde. Les échantillons sont déposés sur des filaments de



rhénium dégazés avec un gel de silice. Pour chaque échantillon, deux cents rapports  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  sont mesurés sur six cages de Faraday avec une intensité sur le faisceau  $^{144}\text{Nd}/^{16}\text{O}$  supérieure à 500 mV. Les interférences  $\text{PrO}^+$  sont corrigées ligne par ligne durant l'analyse des données. Les rapports isotopiques  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  sont corrigés du fractionnement de masse en utilisant une loi de puissance par rapport à la valeur de référence  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,7219$ . Les rapports isotopiques de l'oxygène utilisés pour les corrections sont les suivants :  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}=0,002085$  et  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}=0,000391$ .





# Chapitre 3

## Caractérisation de la composition isotopique du Nd des masses d'eau en Atlantique Nord- Est et restitution de la dynamique passée de la circulation de gyres

---

*L'Atlantique Nord-est est une zone clé pour reconstruire les changements de la circulation de gyres au cours du temps. Pourtant, les valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  des masses d'eau de surface et intermédiaires sont très mal contraintes. Dans ce chapitre, nous présentons les valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  obtenues sur plusieurs profils d'eau de mer en Atlantique Nord-Est et en Mer Méditerranée afin de combler ce manque crucial de données puis nous discutons la distribution des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$ . Dans un second temps, nous étudions les variations rapides de la dynamique du gyre subpolaire au cours de l'Holocène par l'analyse de la composition isotopique du Nd dans les coraux profonds du récif de Mingulay*

---

## 1. Problématique scientifique et objectifs de l'étude

L'Atlantique Nord est une région clé de la circulation thermohaline et de ce fait est l'une des plus étudiée. De nombreuses stations d'eau de mer ont été utilisées pour déterminer la composition isotopique du Nd des différentes masses d'eau circulant au sein du gyre subpolaire (SPG) et du gyre subtropical (STG), ainsi que dans les profondeurs de l'océan (cf. chap. 1). Cependant, la partie orientale de l'Atlantique Nord souffre d'un manque crucial de valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  pour caractériser les masses d'eau puisqu'à ce jour, seules quelques stations ont été publiées (Piepgras & Wasserburg, 1983 ; Spivack & Wasserburg, 1988 ; Lacan & Jeandel, 2005 ; Rickli et al., 2009 ; Copard et al., 2011). L'Atlantique Nord-Est se situe pourtant à un carrefour entre les eaux d'origine subpolaires et subtropicales et présente donc un intérêt certain dans l'étude de la dynamique des gyres atlantiques. Cette région est également soumise à la propagation vers le nord de la *Mediterranean Sea Water* (MSW) le long des côtes européennes, et à la présence dans le Golfe de Cadix de l'*Antarctic Intermediate Water* (AAIW) dont les modifications de sa signature isotopique au cours de son trajet depuis l'océan austral sont mal contraintes (Rickli et al., 2009).

Les données actuelles montrent que les eaux du SPG acquièrent des valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  autour de -14 pour la *Subpolar Mode Water* (SPMW) et la *Labrador Sea Water* (LSW) (Piepgras & Wasserburg, 1987; Lacan & Jeandel, 2004, Lacan & Jeandel, 2005, Lambelet et al. 2016) tandis que les eaux circulant au sein du STG varient entre -10 et -12 (Piepgras & Wasserburg, 1987 ; Osborne et al., 2010 ; Lambelet et al., 2016). La MSW est également caractérisé par une signature plutôt radiogénique ( $-9,9 \pm 0,4$ ) (Piepgras and Wasserburg, 1983) par rapport aux masses d'eau subpolaires.

Néanmoins, la composition isotopique du Nd des masses d'eau dans la limite inter-gyre, sur le trajet du Courant Nord Atlantique (NAC), restent mal connues, bien que plusieurs études ont utilisé les isotopes du Nd dans les archives sédimentaires de l'Atlantique Nord-Est pour tracer

la dynamique de gyre à différentes échelle de temps (Colin et al., 2010; Montero-Serrano et al., 2011, 2013; Copard et al., 2012)

Plusieurs études ont aujourd'hui démontré que l'intensité ainsi que la forme du gyre sub-polaire ont varié au cours du temps (Håton et al., 2005 ; Thornalley et al., 2009; Montero-Serrano et al., 2011, 2013 ; Copard et al., 2012). Montero-Serrano et al. (2011) proposent un modèle de circulation des gyres atlantiques à l'échelle glaciaire/interglaciaire. Pendant les stades glaciaires, le déplacement des westerlies vers le sud (Calvo et al., 2001; Helmke and Bauch, 2003; Bakke et al., 2008; Eynaud et al., 2009) pourrait avoir conduit à une contraction du SPG, permettant l'extension de la circulation des eaux subtropicales vers le nord. A l'inverse durant les périodes interglaciaires, les westerlies se renforcent vers le nord et favorisent une extension du SPG, limitant l'advection les masses d'eau de l'atlantique tempéré vers le nord.

D'autres études conduites sur des coraux d'eau froide dans le Golfe de Gascogne et le flanc nord du Chenal de Rockall démontrent le lien existant entre la circulation des gyres en Atlantique Nord et l'oscillation nord-atlantique (*North Atlantic Oscillation*, NAO), i.e. la circulation atmosphérique (Copard et al., 2012 ; Montero-Serrano et al., 2013). Entre 1950 et 1990, les périodes durant lesquelles l'index NAO est négatif correspondent à l'enregistrement d'une proportion plus importante des eaux du STG (Montero-Serrano et al., 2013). Sur les 1500 dernières années, une extension du SPG caractérise l'optimum climatique médiéval et la période récente (depuis 1850 après J.C), associé à un renforcement des index de NAO positifs. A l'inverse, le petit âge glaciaire est marqué par un retrait du SPG, associé à une dominance de l'index NAO négatif (Copard et al., 2012).

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord les résultats de 82 échantillons d'eau de mer prélevées sur 13 stations différentes en Mer d'Alboran, dans le Golfe de Cadix, dans le bassin de Porcupine, dans le chenal de Rockall, dans le bassin d'Islande et en Atlantique central. Ce

tout nouveau jeu de données à pour but de combler le manque de valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  actuelles et par conséquent :

- d'étudier l'évolution de la signature isotopique de la MSW et de l'AAIW durant leur transport vers le nord
- de caractériser les masses d'eau circulant au sein des gyres et dans la limite inter-gyre en Atlantique NE et plus particulièrement le long de la marge européenne
- d'étudier la distribution des valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  des masses d'eau profondes telles que la LSW et la NEADW à l'échelle du bassin atlantique
- d'évaluer l'impact des eaux de débordement des Mers Nordiques sur la composition isotopique du Nd en Atlantique Nord
- d'évaluer l'éventuel impact du *boundary exchange* sur la signature isotopique des masses d'eau circulant près des marges

Cette partie sera présentée sous la forme d'un d'article rédigé en anglais et intitulé **Neodymium isotopic composition of water masses from the North-East Atlantic** Il a été soumis à la revue *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

Dans un second temps, nous étudions la composition isotopique du Nd dans les coraux profonds du récif de Mingulay, localisée sur le chemin du NAC au nord-ouest de l'Ecosse. Les résultats démontrent l'influence une variabilité rapide de la composition de l'eau de mer entrant dans les Mers Nordiques, liée à la position et à l'intensité du SPG.

## 2. Neodymium isotopic composition of water masses from the North-East Atlantic

**Quentin Dubois-Dauphin<sup>1\*</sup>, Christophe Colin<sup>1</sup>, Lucile Bonneau<sup>1</sup>, Paolo Montagna<sup>2</sup>, Qiong Wu<sup>3</sup>, David Van Rooij<sup>4</sup>, Gilles Reverdin<sup>5</sup>, Eric Douville<sup>6</sup>, François Thil<sup>6</sup>, Norbert Frank<sup>7</sup>**

1. *Laboratoire GEOsciences Paris-Sud (GEOPS), UMR 8148, CNRS-Université de Paris-Sud, Université Paris-Saclay, Bâtiment 504, 91405 Orsay Cedex, France.*
2. *ISMAR-CNR, via Gobetti 101, I-40129 Bologna, Italy.*
3. *State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China*
4. *Ghent University, Department of Geology & Soil Science, Renard Centre of Marine Geology, Krijgslaan 281 S8, 9000 Ghent, Belgium*
5. *Sorbonne Universités (UPMC, Univ Paris 06)-CNRS-IRD-MNHN, LOCEAN Laboratory, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France.*
6. *Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE/IPSL, CEA-CNRS-UVSQ, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 229, 69120 Heidelberg, Germany.*

### Abstract

The neodymium isotopic composition ( $\epsilon_{Nd}$ ) from northeast Atlantic and Alboran Sea was assessed to determine whether the water masses flowing from the Gulf of Cádiz, along the European margin and in the eastern subpolar and subtropical Atlantic reveal distinct isotopic patterns. Modified Atlantic Water (MAW) displayed  $\epsilon_{Nd}$  values between  $-9.2 \pm 0.2$  et  $-8.9 \pm 0.2$ , which is more radiogenic than previous studies. It was further possible to assess the  $\epsilon_{Nd}$  value of the underlying modified Winter Intermediate Water (WIW) to  $-9.8 \pm 0.3$ , while the deeper Levantine Intermediate Water revealed  $\epsilon_{Nd}$  values identical to previous studies ( $-8.3 \pm 0.2$ ). Within the Gulf of Cádiz southern and northern Mediterranean Sea Water (MSW) differ moderately ( $\epsilon_{Nd}$  values of  $-9.9 \pm 0.4$  and  $-10.6 \pm 0.2$ ), but are indistinguishable from the modified Antarctic Intermediate Water (AAIW) ( $-10.9 \pm 0.2$ ). Even the surface and Eastern



North Atlantic Central Water (ENACW) carry an  $\epsilon_{Nd}$  signature enclosing the one of the underlying MSW with values ranging from  $-9.8 \pm 0.2$  to  $-11.5 \pm 0.2$ . Along the northward path of MSW,  $\epsilon_{Nd}$  values decrease to  $-12.1 \pm 0.3$  within the Porcupine Seabight, where the salinity maximum can no longer be traced. Within Rockall Trough and in the Iceland basin  $\epsilon_{Nd}$  values decrease to  $-13.5 \pm 0.3$  demonstrating the strong eastward influence of the subpolar gyre on the North Atlantic Current. Along a transect at  $25^\circ W$  and from  $42^\circ N$  to  $62^\circ N$ ,  $\epsilon_{Nd}$  values further confirm the eastward influence of the subpolar gyre to 1000m water depth. Deeper water masses are clearly influenced by the least radiogenic Labrador Sea water ( $-13.2 \pm 0.3$  and  $-14.5 \pm 0.3$ ), but Iceland Scotland overflow water steers a strong  $\epsilon_{Nd}$  variability ranging between  $-10 \pm 0.3$  and  $-11.3 \pm 0.3$ .

## 2.1. Introduction

The Northeast Atlantic Ocean circulation is of paramount importance for the European climate and is intimately tied to the transport of heat and salt through the gyre and intergyre circulations and the Atlantic Meridional Overturning Circulation (AMOC), as revealed by modern hydrographical observations (Bower et al., 2002; Lavender et al., 2005) and model simulations (Ganopolski and Rahmstorf, 2001). In addition, the Mediterranean Sea Water (MSW) that spreads at mid-depth along the western European margin progressively mixes with central and eastern Atlantic water masses and thus contributes to the heat and salt content of the Northeast Atlantic and possibly to the strength of overturning (Ivanovich et al., 2013). North of Porcupine Bank the MSW can no longer be traced through the physical properties (Reid, 1979; McCartney and Mauritzen 2001; New et al. 2001; Iorga and Lozier 1999). It has been proposed that the northward penetration of MSW was connected to the location of the mid-depth subpolar gyre (SPG) that varies in phase with the North Atlantic Oscillation (NAO) (Lozier & Stewart, 2008).

The Nd isotopic composition, expressed as  $\epsilon_{Nd} = [({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{sample}}/({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} - 1] * 10000$ , with the present-day  $({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}$  of 0.512638 (Jacobsen and Wasserburg, 1980), displays a large range from -17 to -8 for the main water masses of the North Atlantic. With a residence time of 500-1000 years (Tachikawa et al., 2003; Siddall et al., 2008) and distinct local basin scale sources, Nd isotopes are thought to behave as a quasi-conservative water mass tracer with a great potential to fingerprint the provenance of Atlantic water masses (e.g., Piepgras and Wasserburg, 1987; Lacan and Jeandel, 2004, 2005; Copard et al., 2011). Intermediate- and deep-water masses acquire Nd from downwelling surface water (Goldstein and Hemming, 2003), through lithogenic inputs of material with various ages, boundary-exchange processes that occur at the continental margin (Lacan and Jeandel, 2005; Jeandel et al., 2007) and reversible scavenging in the water column in open ocean (Bertram and Elderfield, 1993; Tachikawa et al., 2003; Siddall et al., 2008). Along the flow path of water masses the isotopic composition evolves by mixing of isotopically different water masses. Consequently, water masses from the North Atlantic display strong North-South basin scale  $\epsilon_{Nd}$  contrasts, with less radiogenic  $\epsilon_{Nd}$  values being characteristic of Labrador Sea Water (LSW;  $\epsilon_{Nd} = -13$  to  $-14.5$ ), (Piepgras & Wasserburg, 1987; Lacan & Jeandel, 2004, Lacan & Jeandel, 2005, Lambelet et al. 2016). Conversely,  $\epsilon_{Nd}$  values of waters from the subtropical Gyre (STG;  $\epsilon_{Nd}$  between  $-10$  and  $-12$ ) and southern-sourced waters, such as the Antarctic Bottom Water (AABW) and the Antarctic Intermediate Water (AAIW) ( $\epsilon_{Nd}$  between  $-7$  and  $-9$  in the Southern Ocean) are characterized by more radiogenic values (Jeandel, 1993; Stichel et al., 2012). The Mediterranean Sea Water (MSW) is also characterized by more radiogenic  $\epsilon_{Nd}$  values ( $-9.9 \pm 0.4$ ) (Piepgras and Wasserburg, 1983) if compared to water masses from the Northwest Atlantic.

Investigation of Nd isotopes in marine archives, such as ferromanganese crusts, foraminifera, authigenic ocean sediments and recently in cold-water corals, can provide useful insights into

past changes of water mass provenance and circulation of the North Atlantic (Colin et al., 2010; Crockett et al., 2011; Montero-Serrano et al., 2011, 2013; Gutjahr and Lippold, 2011; Copard et al., 2012; Böhm et al., 2015). Cold-water corals from the NE Atlantic have been used to trace the MSW during its northward penetration as well as variations in the Atlantic mid-depth gyre competition at different times scales (glacial-interglacial and millennial to decadal time scales) (Copard et al., 2010; 2012; Colin et al., 2010; Montero-Serano et al., 2013). Furthermore,  $\epsilon_{Nd}$  values of foraminiferal tests from sediment cores recovered in the Rockall Trough show a strong increase in  $\epsilon_{Nd}$  (up to 6  $\epsilon_{Nd}$ -units) in deep and intermediate water of the eastern basin during the last glacial period linked to the input of volcanic material during times of northern-hemisphere ice sheet debacle (Roberts et al., 2015). However, past seawater  $\epsilon_{Nd}$  record produced by Roberts and Piotrowski (2015) and Crockett et al. (2011) for the same geographical area (Rockall Trough) and water depth present a discrepancy of about 6 and 4  $\epsilon_{Nd}$ -units for the Last Glacial Maximum (LGM) and the Holocene, respectively. Such conflicted results are mainly due to the analytical procedure used to extract past seawater  $\epsilon_{Nd}$  from marine sediments. Such analytical procedure needs to be evaluated for each area investigated rather than being used as a simple method that can be uniformly applied particularly from  $\epsilon_{Nd}$  extracted from foraminifera and Fe-Mn oxide fraction leached from sediments (Wilson et al., 2013, Wu et al., 2014). It needs to improve our knowledge of the  $\epsilon_{Nd}$  signature of the NE Atlantic water masses.

Even though the northeastern Atlantic is key to AMOC dynamics its present day  $\epsilon_{Nd}$  composition is poorly constrained. Moreover, seawater  $\epsilon_{Nd}$  values have been mostly obtained from stations distant to past seawater  $\epsilon_{Nd}$  records available along the European margin (e.g. Rockall Trough, Procupine Seabight and Gulf of Cádiz). Thus, we have analyzed the Nd isotopic composition of 82 seawater samples collected from 13 depth profiles collected in the Alboran Sea, Gulf of Cádiz, Procupine Seabight, Rockall Trough, Iceland basin and along a

Nord-South transect across the Northeast Atlantic Ocean at about 25°W. The results provide new evidence on (i)  $\epsilon\text{Nd}$  changes of the East Antarctic Intermediate Water (EAAIW) and the MSW during their northward drift, (ii)  $\epsilon\text{Nd}$  values characteristic of gyres and inter-gyre water masses interacting along the European margin, (iii) to the presence of deeper northern source water masses in the eastern basin (i.e. ISOW).

## 2.2. Hydrological setting

### 2.2.1. *Alboran Sea*

The general circulation of the Alboran Sea is characterized by four water layers. The surface Modified Atlantic Water (MAW) flows eastward as a low salinity surface tongue ( $\sim 36.5$  psu) identified in the upper  $\sim 200$  m water depth in the Alboran Sea (Fig. 22). The MAW originates from a mixture of Surface Atlantic Water (SAW), shelf currents and entrained Mediterranean Water (van Geen et al. 1998). At  $\sim 200$  m depth a thin layer of denser water formed in the Liguro-Provençal sub-basin by winter cooling is found. According to the formation process this water mass is labeled Winter Intermediate Water or Western Intermediate Water (WIW;  $\theta=12.5\text{--}13.0$  °C,  $S=38.1\text{--}38.3$ ; Salat and Font, 1987). Between  $\sim 200$  and  $\sim 600$  m, the Levantine Intermediate Water (LIW) circulates mainly along the northern margin of the Alboran Sea and is commonly found with a potential temperature of  $13\text{--}13.2$ °C and a salinity of  $\sim 38.48$  (Kinder and Parrilla, 1987). Below 800 m water depth, the Western Mediterranean Deep Water (WMDW) fills the Alboran basin (Millot, 2009). The three westward flowing water masses WIW, LIW and WMDW spill into the Atlantic as subsurface Mediterranean Outflow Water (MOW,  $S > 38.4$ ), and entrain Atlantic water along the downwelling process.

### 2.2.2. *North-East Atlantic*

Due to the entrainment of Atlantic water the properties of MOW are modified and the resulting water mass is referred as Mediterranean Sea Water (MSW) ( $\theta=12^{\circ}\text{C}$ ,  $S=36.5$ ; Van Aken, 2000). It constitutes an important dilute component of the mid-depth STG and it forms a boundary current flowing northward along the western European margin at 1200 m water depth. Further to the north, off Portugal and later in the Bay of Biscay, the physical properties evolve – i.e. the amplitude of the salinity maximum decreases. Today, MSW can no longer be traced through a peak of maximum in salinity and temperature at mid-depth north of Porcupine Seabight (Iorga and Lozier 1999; McCartney and Mauritzen 2001; New et al. 2001; Lavender et al., 2005).

The mid-depth hydrology stemming from the above modifications of Northeast Atlantic water masses is due to the basin gyre systems interacting with topographically controlled boundary currents (Fig. 22) (Bower et al., 2002). The warmer surface waters are widely described as North Atlantic Central Water (NACW) (Iselin, 1936). East of the Mid-Atlantic Ridge, the Eastern North Atlantic Central Water (ENACW) is distinguished from the Western North Atlantic Central Water (WNACW) by a higher salinity (Emery and Meincke, 1986). In the eastern basin, two sources of ENACW have been identified, converging northwest of the Iberian Peninsula: ENACW<sub>sp</sub> of subpolar origin that is formed near  $46^{\circ}\text{N}$  in the Celtic Sea ( $\theta=10.0-12.2^{\circ}\text{C}$ ,  $S=35.40-35.66$ ; McCartney and Talley, 1982) and the warmer ENACW<sub>st</sub> of subtropical origin that is formed near  $35^{\circ}\text{N}$  at the Azores ( $\theta=13.13-18.50^{\circ}\text{C}$ ,  $S=35.80-36.75$ ; Fiùza et al., 1984).

The Subarctic Intermediate Water (SAIW; Bubnov, 1968), characterized by low potential temperatures (between  $4$  and  $7^{\circ}\text{C}$ ) and salinity lower than  $34.9$ , is formed in the upper layers of the southern Labrador Sea. SAIW spreads into the northeast Atlantic where vertical mixing with overlying NACW occurs (Arhan, 1990) (Fig. 22). Both NACW and SAIW are

transported northeastward into the NAC where one branch penetrates into the Nordic Seas, while another bifurcates to the west as the Irminger Current (IC) (Dietrich, 1975; Hansen et Østerhus, 2000; Bower et al., 2002).

In the Iceland Basin and Irminger Sea, central water is affected by air-sea interactions in winter and sinks to form Subpolar Mode Water (SPMW) (McCartney & Talley, 1982; Brambilla et al., 2008). A smooth density progression (from 27.2 to 27.7 kg m<sup>-3</sup>) occurs as SPMW flows into Rockall Trough, the Iceland Basin and the East and West Greenland Currents (EGC and WGC) (Brambilla et al., 2008). The hydrographic properties of SPMW change spatially over a relatively wide range of values, with potential temperatures and salinity varying from 9 to 11 °C and 34.95 to 35.50, respectively (Van Aken & Becker, 1996; Brambilla & Talley, 2008). The Labrador Sea Water (LSW) is the densest variety of SPMW (McCarney & Talley, 1982). LSW is identified across the entire North Atlantic along the isopycnal 27.77 (generally 1500-2500 m) by a salinity minimum (McCarney & Talley, 1982; Harvey & Arhan, 1986). According to previous studies, the spreading of the LSW is as follows (Sy et al., 1997; Rhein et al., 2002): (1) one branch takes a southward route along the western boundary current to reach the subtropical Atlantic; (2) another flows northeastward and penetrates the Irminger basin; (3) the last one crosses the Mid-Atlantic Ridge and fills the Iceland Basin and Rockall Trough (Fig. 22). Part of the latter is advected to the south in the western European basin (Paillet et al., 1998). The  $\theta/S$  properties of LSW range from 3.3 to 3.4°C and 34.84 to 35.89 respectively (McCarney & Talley, 1982). The deep Northeast Atlantic is characterized by the input from two Nordic Seas overflow water masses that mix subsequently with mainly SMPW and LSW (Hansen and Østerhus, 2000; Read, 2000; Dickson et al., 2002). The water masses thus formed are Denmark Strait Overflow Water in the west (DSOW;  $\theta$ ~1–2.5°C, S~34.86–34.90; Van Aken & de Jong, 2012) and Iceland–Scotland Overflow Water in the east (ISOW;  $\theta$ ~2.5°C, S~34.98; Van Aken & Becker, 1996).

The deepest water mass in the subtropical East Atlantic is broadly identified as Lower Deep Water (LDW;  $\theta \sim 1.9\text{--}2^\circ\text{C}$ ,  $S \sim 34.88\text{--}34.89$ ; Van Aken, 2000), entering the subpolar North Atlantic along the eastern European margin with a low salinity (McCartney, 1992). A mixture of LSW, ISOW and LDW in the subpolar gyre leads to the formation of North East Atlantic Deep Water (NEADW) characterized by a salinity maximum ( $>34.95$ ) and a potential temperature of  $2.6\text{--}2.7^\circ\text{C}$  (Schmitz, 1996; Van Aken & Becker, 1996; Van Aken & de Jong, 2012). A final mixture of LSW, NEADW and DSOW gives rise to the so-called North Atlantic Deep Water (NADW) (Schmitz, 1996).

### 2.3. Material and methods

Thirty-six seawater samples distributed over seven depth profiles were collected in the north-east Atlantic during the ICE-CTD cruise, on board R/V *Thalassa*, in June and July 2012. For the first time, seawater samples have been collected for Nd isotopes in the Porcupine Seabight and the Rockall Trough. Further north, the Iceland basin has been investigated in order to fingerprint the outflow across the Iceland – Scotland sill. Finally, five stations have been selected along the meridian  $25^\circ\text{W}$  to provide a North-South transect across the two Atlantic gyres. All the seawater samples were collected using a Sea-Bird SBE 911plus CTD-Rosette system equipped with 24 clean Niskin bottles. The samples were filtered on board using AcroPak 500 capsule filters ( $0.8\ \mu\text{m}/0.45\ \mu\text{m}$ ) and transferred to  $\sim 10\text{L}$  acid-cleaned ( $0.5\text{M}$  HCl) cubitainers. Upon recovery, the samples were immediately acidified to a pH of 2 with suprapur 6N HCl and mixed with a Fe solution (ultra-pure  $\text{FeCl}_3$ ) in preparation for pre-concentration of the Rare Earth Elements.

Thirty-six additional seawater samples were collected from five depth profiles in the Gulf of Cádiz and the Alboran Sea during the MD-194 EuroFLEETS GATEWAYS cruise, on board R/V *Marion Dufresne*, in June 2013 (Fig. 22 and Table 4), in order to investigate the

Nd isotopic signatures of the MSW and how it relates with Mediterranean water upstream of the overflow. These seawater samples were also filtered on board using AcroPak 500 capsule filters (0.8  $\mu\text{m}$ /0.45 $\mu\text{m}$ ) and acidified to a pH lower than 2 with suprapur 2N HCl immediately after collection following GEOTRACES recommendations (Van de Flierdt et al, 2012).

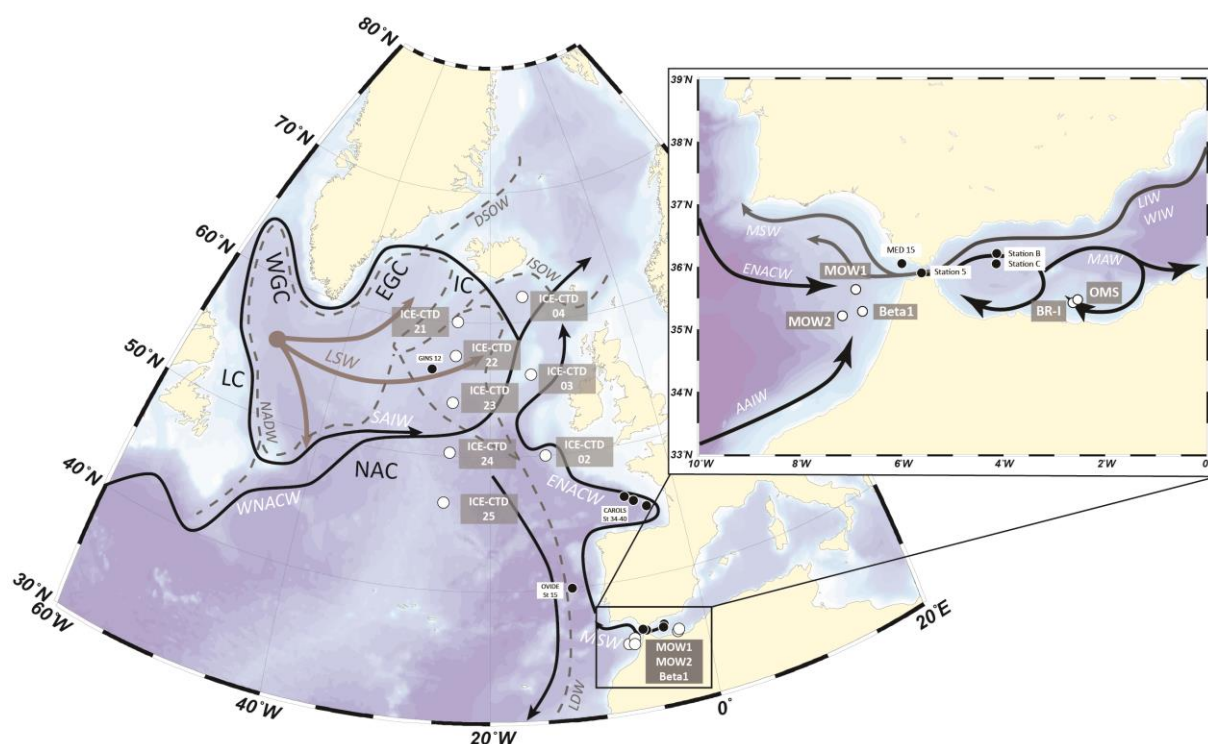


Figure 22: Map of the studied area. Locations of the depth profiles are shown by open dots and identified by station names. The black dots identify stations discussed in this paper. The black arrows represent surface and intermediate currents. Dotted lines represent deep circulation. The main water masses are labelled in italics. The gray arrows identify the main LSW propagation directions. EGC, East Greenland Current; IC, Irminger Current; LC, Labrador Current; NAC, North Atlantic Current; WGC West Greenland Current. DSOW, Denmark Strait Overflow Water; ENACW, eastern North Atlantic Central Water; ISOW, Iceland-Scotland Overflow Water; LDW, Lower Deep Water; LSW, Labrador Sea Water; MSW, Mediterranean Sea Water; NADW, North Atlantic Deep Water; SAIW, Subarctic Intermediate Water; WNACW, western North Atlantic Central Water. Map created with the Ocean Data View Software (Schlitzer, R., Ocean Data View, <http://odv.awi.de>, 2015)

For the seawater samples collected during the ICE-CTD cruise (NE Atlantic), the pH was adjusted to  $\sim 8$  with Optima grade ammonium hydroxide. The REE co-precipitated fractions were separated from the remaining solution through several centrifugations and careful rinsing. The residues were then re-dissolved by adding 3N  $\text{HNO}_3$  and evaporated to dryness. The dried samples were re-dissolved in 2 ml 8N  $\text{HNO}_3$  and 50 $\mu\text{l}$  of HF to remove any possible



Table 4: Locations, water depth (m), potential temperature (°C), salinity (psu), potential density (kg m<sup>-3</sup>) and εNd values of the seawater samples analyzed in this study. The names of the stations are also reported in the map (Fig. 22).

Depth	θ (°C)	S (psu)	σ (kg.m <sup>-3</sup> )	εNd	Water mass
<b>Station OMS : Alboran Sea (35°24'N, 2°33'W; Jun 2013)</b>					
5	20.32	36.56	25.88	-9.4 ± 0.2	MAW
65	17.37	36.59	26.65	-9.4 ± 0.2	MAW
100	15.88	36.79	27.16	-9.2 ± 0.2	MAW
150	13.79	38.01	28.56	-9.2 ± 0.2	MAW
200	13.23	38.30	28.91	-9.9 ± 0.2	WIW
300	13.09	38.47	29.07	-8.9 ± 0.2	LIW
<b>Station BR-I : Alboran Sea (35°26'N, 2°30'W; Jun 2013)</b>					
20	18.67	36.59	26.33	-9.4 ± 0.2	MAW
70	16.64	36.62	26.84	-8.9 ± 0.2	MAW
115	15.69	36.87	27.26	-9.4 ± 0.2	MAW
150	13.96	37.86	28.41	-9.3 ± 0.2	MAW
230	13.17	38.40	29.00	-9.7 ± 0.2	WIW
300	13.16	38.44	29.03	-8.9 ± 0.2	LIW
350	13.18	38.45	29.03	-8.3 ± 0.2	LIW
<b>Station MOW1 : Gulf of Cadiz (35°39'N, 6°55'W; Jun 2013)</b>					
10	19.11	36.44	26.10	-9.6 ± 0.2	SAW
50	16.87	36.41	26.63	-10.1 ± 0.2	SAW
100	15.83	36.35	26.83	-9.9 ± 0.2	SAW
250	13.92	35.97	26.96	-10.7 ± 0.2	ENACW
550	11.36	35.62	27.20	-11.4 ± 0.2	ENACW
900	10.02	35.73	27.52	-10.8 ± 0.2	EAAIW
950	10.07	35.78	27.56	-10.8 ± 0.2	MSWI
<b>Station MOW2 : Gulf of Cadiz (35°13'N, 7°10'W; Jun 2013)</b>					
10	19.39	36.54	26.10	-9.6 ± 0.3	SAW
100	16.07	36.34	26.77	-9.8 ± 0.3	SAW
600	10.97	35.62	27.27	-12.2 ± 0.3	ENACW
800	10.56	35.79	27.47	-10.6 ± 0.3	MSW <sub>u</sub>
900	9.6	35.69	27.56	-11.0 ± 0.3	EAAIW
1025	10.10	35.91	27.65	-10.6 ± 0.2	MSWI
<b>Station Beta-1 : Gulf of Cadiz (35°17'N, 6°47'W; Jun 2013)</b>					
10	19.48	36.43	26.00	-9.5 ± 0.2	SAW

60	16.28	36.38	26.75	-9.7 ± 0.2	SAW
110	15.55	36.27	26.83	-9.9 ± 0.3	ENACW
200	14.26	36.02	26.93	-10.2 ± 0.2	ENACW
250	13.69	35.92	26.97	-10.7 ± 0.2	ENACW
350	12.62	35.76	27.06	-11.8 ± 0.2	ENACW
400	12.35	35.72	27.08	-11.5 ± 0.2	ENACW
480	11.64	35.64	27.16	-11.8 ± 0.3	ENACW
510	11.37	35.62	27.19	-11.2 ± 0.2	ENACW
<b>Station ICE-CTD 02 : Porcupine Seabight (50°15'N, 13°0'W; Jun 2012)</b>					
400	10.97	35.54	27.21	-13.0 ± 0.2	ENACW
600	10.10	35.42	27.27	-13.4 ± 0.2	SPMW
1000	8.59	35.54	27.61	-12.3 ± 0.2	MSW
1190	-	-	-	-12.1 ± 0.2	MSW
<b>Station ICE-CTD 03 : Rockall Trough (55°56'N, 14°24'W; Jun 2012)</b>					
100	10.14	35.43	27.27	-14.0 ± 0.2	ENACW
500	9.24	35.36	27.36	-13.3 ± 0.2	SPMW
700	8.53	35.30	27.43	-13.5 ± 0.2	SPMW
1050	6.01	35.14	27.67	-13.8 ± 0.2	SPMW
1300	4.68	35.02	27.73	-13.6 ± 0.2	LSW
1500	4.24	35.01	27.77	-13.7 ± 0.2	LSW
1750	3.77	34.97	27.79	-12.8 ± 0.2	LSW
<b>Station ICE-CTD 04 : Iceland Basin (61°59'N, 14°59'W; Jun 2012)</b>					
30	9.90	35.25	27.17	-14.8 ± 0.5	ENACW
100	8.92	35.26	27.34	-14.6 ± 0.2	ENACW
300	8.32	35.23	27.41	-14.1 ± 0.2	SPMW
750	7.11	35.15	27.53	-13.5 ± 0.2	SPMW
1100	4.83	34.99	27.69	-13.7 ± 0.2	SPMW
1920	3.32	34.93	27.80	-12.7 ± 0.2	LSW
2030	3.24	35.00	27.87	-11.3 ± 0.2	ISOW
<b>Station ICE-CTD 21 : Central Atlantic (60°37'N, 24°59'W; Jul 2012)</b>					
150	8.06	35.10	27.35	-15.2 ± 0.3	SPMW
400	7.67	35.18	27.47	-14.4 ± 0.5	SPMW
1000	4.84	35.00	27.70	-14.0 ± 0.2	SPMW
1400	3.84	34.96	27.77	-12.9 ± 0.2	LSW
1700	3.43	37.98	27.83	-12.3 ± 0.4	LSW

2050	2.81	35.00	27.90	-10.3 ± 0.2	ISOW
<b>Station ICE-CTD 22 : Central Atlantic (57°20'N, 24°59'W; Jul 2012)</b>					
500	6.09	35.08	27.61	-14.0 ± 0.2	SPMW
700	4.95	35.00	27.69	-13.8 ± 0.2	SPMW
1000	4.12	34.94	27.73	-13.8 ± 0.2	SPMW
2100	3.04	34.93	27.83	-12.5 ± 0.2	LSW
2500	2.80	34.99	27.90	-10.5 ± 0.5	ISOW
<b>Station ICE-CTD 23 : Central Atlantic (54°50'N, 24°59'W; Jul 2012)</b>					
150	8.77	35.02	27.18	-15.1 ± 0.3	SPMW
500	5.50	34.98	27.60	-15.1 ± 0.3	SPMW
950	4.08	34.93	27.72	-14.3 ± 0.3	SPMW
2000	3.23	34.92	27.80	-13.4 ± 0.3	LSW
2700	2.79	34.95	27.87	-12.1 ± 0.3	NEADW
3400	2.46	34.95	27.90	-12.4 ± 0.3	NEADW
<b>Station ICE-CTD 24 : Central Atlantic (50°25'N, 25°0'W; Jul 2012)</b>					
100	11.11	35.31	27.00	-14.7 ± 0.3	NACW
200	10.86	35.36	27.09	-14.8 ± 0.3	NACW
700	6.61	35.15	27.60	-14.3 ± 0.3	MSW
1100	4.31	34.96	27.72	-14.5 ± 0.3	SPMW (uLSW)
2200	3.12	34.92	27.81	-14.0 ± 0.3	LSW
3700	2.38	34.93	27.90	-13.1 ± 0.3	NEADW
4175	2.24	34.92	27.90	-11.6 ± 0.3	LDW
<b>Station ICE-CTD 25 : Central Atlantic (46°46'N, 24°59'W; Jul 2012)</b>					
200	11.68	35.48	27.03	-14.0 ± 0.3	NACW
500	9.13	35.21	27.26	-14.0 ± 0.3	NACW
1000	4.89	34.99	27.69	-14.9 ± 0.3	SPMW (uLSW)
1700	3.59	34.92	27.77	-13.9 ± 0.3	LSW
2845	2.73	34.94	27.86	-12.1 ± 0.3	NEADW

hydrated silica residues precipitated during the Fe co-precipitation step. After drying, REE were separated from the matrix through anion exchange columns (AG1-X8 resin, mesh 100-200). After loading the solutions onto the columns in 2 ml 6N HCl, the REE were eluted in 8 ml 6N HCl. Finally, Nd was recovered using columns containing Eichrom TRU-Spec and Ln-

Spec resins, following the method described in detail by Copard et al. (2010). For the seawater samples collected during the MD-194 EuroFLEETS GATEWAYS cruise (Gulf of Cádiz and the Alboran Sea), Nd isotopic compositions of filtered seawater samples were analyzed following the analytical procedures described in detail by Lacan and Jeandel (2001) and Wu et al. (2015). Briefly, seawater REE were pre-concentrated using SepPak Classic C18 cartridge loaded with a HDEHP/H2MEHP complexing agent. Solutions were then passed through a cationic resin (AG50W-X8) and finally Nd was extracted and purified using an Eichrom Ln-Spec resin following the method described in detail by Copard et al. (2010).

The  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratios of all purified Nd fractions were analyzed using the ThermoScientific Neptune<sup>Plus</sup> Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (MC-ICP-MS) hosted at the Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) in Gif-sur-Yvette. The solutions were analyzed at a concentration of 10 to 15 ppb. The mass-fractionation correction was made by normalizing  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  to 0.7219 and applying an exponential-fractionation correction. During the analytical sessions, every two samples were bracketed with analyses of appropriate Nd standard solutions JNdi-1 and La Jolla, which are characterized by certified values of  $0.512115 \pm 0.000006$  (Tanaka et al., 2000) and  $0.511858 \pm 0.000007$  (Lugmair et al., 1983), respectively. Standard solutions JNdi-1 and La Jolla were analyzed at concentrations similar to those of the samples (10-15 ppb) and all of the measurements affected by a machine bias were corrected using the La Jolla standard. The external reproducibility ( $2\sigma$ ) for time resolved measurement, deduced from repeated measurements of the La Jolla standard and JNdi-1, ranged from 0.2 to 0.4 Epsilon units for the different analytical sessions. The analytical uncertainty associated to analysis is taken as the external reproducibility of the La Jolla standard for the respective measurement session (Table 4).

## 2.4. Results

### 2.4.1. *East-Atlantic stations from the Mediterranean Sea to the Iceland Basin*

Figures 23, 24 and table 4 provide the physical properties (potential temperature ( $\theta$ ) and salinity) and  $\epsilon\text{Nd}$  values of the sampled water masses versus depth. The further presentation of the results follows a path of Mediterranean seawater into the Atlantic, i.e. south-north.

#### 2.4.1.1. Alboran Sea

For both stations BR-I and OMS of the Alboran Sea, MAW and the LIW appear well separated with a small depth range (100 – 200 m) corresponding to a steep thermocline (Fig. 23a and 24a). The MAW occupies approximately the first 100 m and is characterized by a salinity of 36.5-37.0 and potential temperatures of 16-21.5°C (Fig. 23a). Below the steep thermocline at depth of 190-240 m, a small inflexion of the salinity to value of 38.25 can be attributed to the WIW (12.5 – 13°C and 38.1 – 38.3; Salat and Cruzado, 1981; Salat and Font, 1987; Millot, 2009) (Fig. 23a). Below 250 m, the upper part of the LIW is identifiable by salinity values of 38.4-38.5 and a nearly constant temperature of ~13°C (Fig. 23a).  $\epsilon\text{Nd}$  values show a range of 1.5  $\epsilon$ -units from maximum  $-8.3 \pm 0.2$  in the deepest sample to  $-9.9 \pm 0.2$  at 200m depth.

However, except for one sample (BR-I – 70m) which yielded a moderately lower value of  $-8.9 \pm 0.2$ , the MAW and thermocline waters display a narrow range of  $\epsilon\text{Nd}$  values from  $-9.2 \pm 0.2$  to  $-9.4 \pm 0.2$  (Fig. 23a). At depths corresponding to the WIW, the mean  $\epsilon\text{Nd}$  value is  $-9.8 \pm 0.2$ , thus WIW appears significantly less radiogenic. At depths and density of the LIW, four seawater samples indicate more radiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  values towards deeper depth with  $-8.9 \pm 0.2$  to  $-8.3 \pm 0.2$ . This trend must be driven by the interaction of WIW and LIW as discussed later. Hence, the collected data confirms previous studies of the Alboran Sea water mass  $\epsilon\text{Nd}$

values (Spivack & Wasserburg, 1988; Tachikawa et al., 2004) and reveals that LIW carries the most radiogenic values.

#### 2.4.1.2. Gulf of Cádiz

In the Gulf of Cadiz three dominant water masses interact. The  $\theta$ - $S$  diagram in figure 24b indicates similar water masses for the three stations MOW1, MOW2 and Beta-1 in the Gulf of Cádiz. The surface water called Surface Atlantic Water (SAW;  $T > 16^\circ\text{C}$ ,  $S > 36.4$ ; Criado-Aldeanueva et al., 2006) corresponds to the well mixed upper 100 m (note the presence of a summer thermocline at 50m depth) and displays a narrow range of  $\epsilon\text{Nd}$  values from  $-9.5 \pm 0.2$  to  $-10.1 \pm 0.2$  (Fig. 23b). Hence the physical properties as well as the  $\epsilon\text{Nd}$  values of SAW and MAW are identical within uncertainty. The main core of thermocline waters corresponds to ENACW identified between 100 and 600 m depth by a constant decrease of both temperature and salinity ( $11.0^\circ\text{C} > T > 16.0^\circ\text{C}$ ;  $35.6 > S > 36.4$ ) (e.g. Knoll et al., 1999; Ambar et al., 2002).  $\epsilon\text{Nd}$  values decrease from  $-10.2 \pm 0.2$  at 200 m to  $-12.2 \pm 0.3$  at the depth of the salinity minimum (~600 m).

At greater water depth, MSW is visible by two peaks in temperature ( $10.3$ - $10.8^\circ\text{C}$ ) and salinity ( $35.80$ - $35.95$ ), corresponding to the main cores of the MSWu and MSWl centered at about 800 and 1200 m, respectively (Fig. 23b), in good agreement with previous surveys (Sielder, 1968; Zenk, 1970; Ambar et al., 2002, Criado-Aldeanueva et al., 2006; Louarn and Morin, 2011). Seawater samples collected at 800 and 1025 m along the depth profile of station MOW2 display a similar  $\epsilon\text{Nd}$  value of  $-10.6 \pm 0.3$  (Fig. 23b). Flowing northward between the two MSW layers at a depth of 900 m, the EAAIW is recognized by a temperature ( $9.6$ - $10^\circ\text{C}$ ) and salinity minimum ( $35.65$ ) (Fig. 23b) with a potential density of  $27.5 \text{ kg m}^{-3}$  (Fig. 24b). At the depth of EAAIW, the MOW1 and MOW2 stations display  $\epsilon\text{Nd}$  values of  $-10.8 \pm 0.2$  and  $-11.0 \pm 0.3$ , respectively (Fig. 23b).

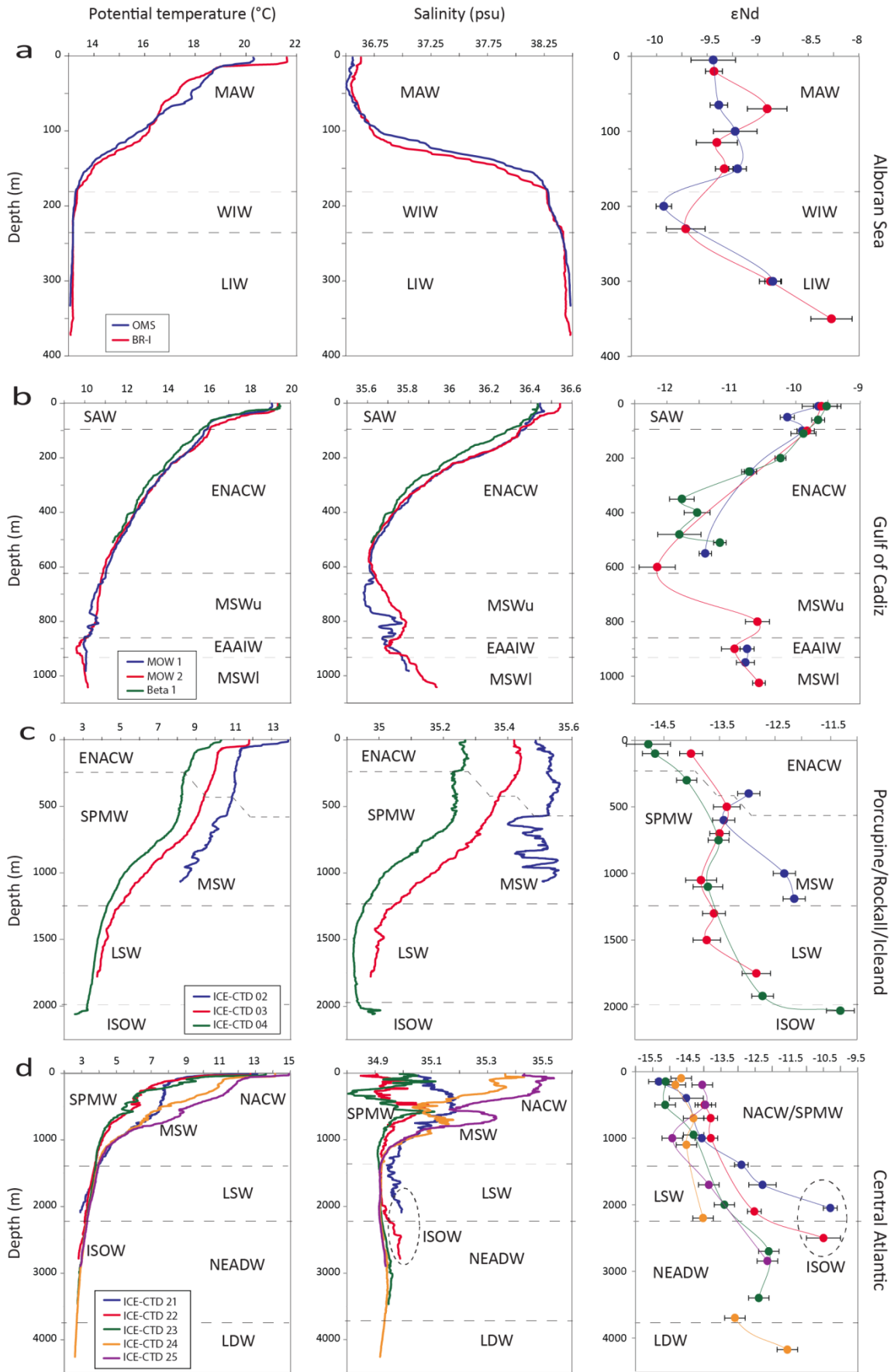


Figure 23: Potential temperature, salinity and  $\epsilon Nd$  depth profiles for the Alboran Sea (a), the Gulf of Cádiz (b), the Porcupine Seabight, Rockall Trough and Iceland basin (c) and the central Atlantic (d)

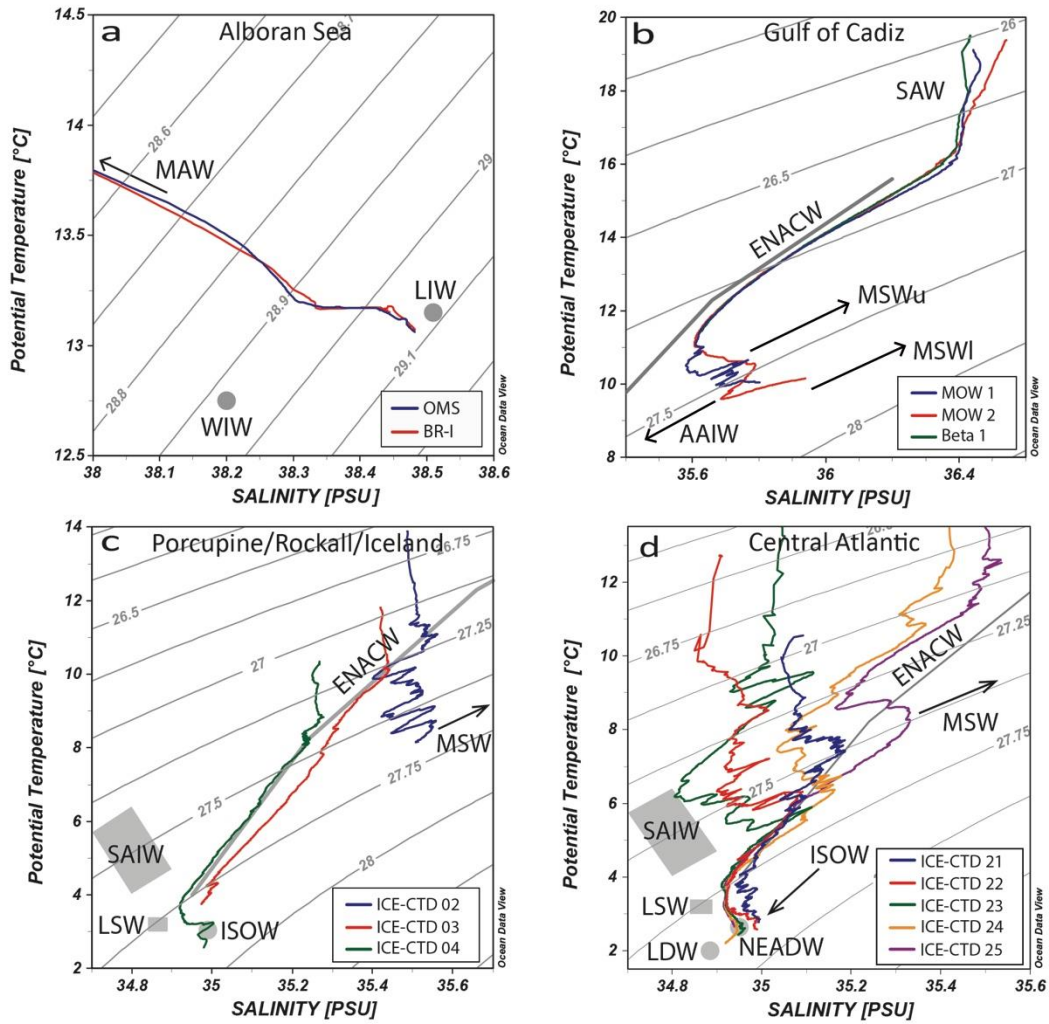


Figure 24: Potential temperature versus salinity diagrams for CTD stations in the Alboran Sea (a), the Gulf of Cádiz (b), the Porcupine Seabight, Rockall Trough and Iceland basin (c) and the central Atlantic (d). Temperature and salinity values for the different water masses were taken from the literature: ENACW (Harvey, 1982; Pollard et al., 1996), ISOW (Van Aken & Becker, 1996), LDW (Van Aken, 2000), LIW (Millot, 2009), LSW (McCarney & Talley, 1982); NEADW (van Aken and Becker, 1996 Van Aken & de Jong, 2012), SAIW (Bubnov, 1968; Harvey and Arhan, 1988), WIW (Salat and Font, 1987). Isopycnals were calculated with the reference pressure at 0 m.

### 2.4.1.3. Porcupine Seabight

In the Porcupine Seabight (ICE-CTD 02), the physical property measurements reveal a problem with the T and S sensor, while overall values are in expected ranges (Rice et al., 1991). At 1250 m the CTD completely disconnected and was repaired before the next CTD casts of the ICE-CTD cruise. Nevertheless, the property profile corresponds to previous hydrographic observations within the Porcupine Seabight (van Aken, 2000). Warm and saline



ENACW ( $\theta=10.7-11.1^{\circ}\text{C}$ ;  $S=35.5-35.6$ ) fills the upper layer below the seasonal thermocline ( $\sim 50$  m) down to about 550 m water depth (Fig. 23c) (Vermeulen, 1997). A marked salinity and temperature minimum at 630 m depth ( $35.4$ ,  $<10^{\circ}\text{C}$ ) indicates the eastward extension of subpolar gyre water (SPMW) (van Aken, 2000). Between 800 and 1000 m salinity reaches a maximum 35.55 corresponding to the northward propagation of MSW (Rice et al., 1991).

ENACW is characterized by less radiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  values of  $-13.0\pm 0.2$  (400 m at station ICE-CT02) compared to more southern locations ( $-11.5\pm 0.2$  at station Beta 1) and is within uncertainty identical to SPMW ( $-13.4\pm 0.2$ , 600 m at station ICE-CT02). The influence of the underlying MSW is visible through more radiogenic average  $\epsilon\text{Nd}$  value  $-12.2\pm 0.2$  at  $\sim 800-1000$  m water depth.

#### 2.4.1.4. Rockall Trough and Iceland Basin

Further to the north within the Rockall Trough (station ICE-CT03) and the Iceland Basin (station ICE-CTD04) the water becomes successively colder and fresher but the shape of the thermocline is similar (Fig. 23c and 24c). Below the seasonal thermocline, a relatively warm and saline water is found as deep as  $\sim 400$  m at station ICE-CTD 03 ( $\theta\sim 9.5-10^{\circ}\text{C}$ ;  $S\sim 35.38-35.45$ ) and at  $\sim 230$  m at station ICE-CTD 04 ( $\theta\sim 8.7^{\circ}\text{C}$ ;  $S\sim 35.26$ ). This water mass aligns on the Harvey's curve (Harvey, 1982) (Fig. 24c), and thus represents the ENACW that mixes with waters carried by the North Atlantic Current (Holliday et al., 2000; New and Smythe-Wright, 2001). Below ENACW, thermohaline properties smoothly decrease in the range of SPMW ( $6-9^{\circ}\text{C}$  and  $35.1-35.25$ ) (Stoll et al., 1996; van Aken and Becker, 1996). At about 1500 m, salinity reached a minimum at both stations ICE-CTD 03 and 04 ( $34.92-34.97$ ) corresponding to a density of  $\sim 27.77$  indicative of LSW (New and Smythe-Wright, 2001; Read, 2001; Lacan et al., 2004a). At station ICE-CTD 04 (Iceland Basin) salinity increases to 35.0 below 2000 m while temperature drops down to  $2.7^{\circ}\text{C}$ , which reveal the presence of

ISOW spilling over the Iceland–Scotland Ridge ( $2.5^{\circ}\text{C}$  and  $34.98$ , Van Aken & Becker, 1996, Dickson et al., 2008).

The most unradiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  values ( $-14.0\pm 0.2$  to  $-14.8\pm 0.5$ ) are found between the surface and 300 m water depth for both stations. The water column then exhibits a narrow range down to 1500 m (SPMW and LSW) with values between  $-13.3\pm 0.2$  and  $-13.8\pm 0.2$ . Close to the bottom (below 1750 m) the relative percentage of ISOW increases (Dickenson 2003) and the water becomes more radiogenic ( $-12.7\pm 0.2$ ). Finally, the one sample clearly matching physical properties of ISOW is characterized by a strongly increased  $\epsilon\text{Nd}$  value of  $-11.3\pm 0.2$ .

#### 2.4.2. *Central-North Atlantic South-North transect at $25^{\circ}\text{W}$*

The four stations ICE-CTD 21 to 25 are located in the central North Atlantic, east of the Mid-Atlantic Ridge (Fig. 22). The upper  $\sim 500$  m of the water column for the southernmost stations (ICE-CTD 24 and 25) is occupied by warm (between  $7.5$  and  $12^{\circ}\text{C}$ ) and saline ( $35.1$  and  $35.5$ ) water masses corresponding to the NACW (Fig. 23d). Temperature and salinity progressively decreases towards northern location (ICE-CTD 22 and 23) as the sampling cuts through the North Atlantic current to reach subpolar gyre waters. The northernmost station (ICE-CTD 21) displays higher temperature ( $\sim 8^{\circ}\text{C}$ ) and salinity ( $\sim 35.2$ ) as it is influenced by a saltier and warmer subpolar mode water flowing into the Iceland basin (ICE-CTD 04). In the southern stations (stations ICE-CTD 24 and 25) a salinity minimum ( $35.1$  at station ICE-CTD24 and  $\sim 35.2$  at station ICE-CTD 25) is visible at 600 m and the subsequent salinity maximum ( $\sim 35.3$  at station ICE-CTD 25) at depth of  $\sim 700$  m is associated with constant temperatures or moderate warming (Fig. 23d) indicative of contributions of warm and saline mid-depth waters, i.e. MSW. Further to the North (ICE-CTD 22 and 23) the salinity minimum ( $34.8$ - $34.9$ ) occurs at shallower depth of  $\sim 400$  m and is associated with moderate cooling ( $6^{\circ}\text{C}$ ) (Fig. 23d), due to advection of a cold and fresh subsurface water mass, i.e. SPMW. The subsequent

salinity maximum (35.1) at ~600 m depth likely reflects a mixture of subtropical and subpolar mid-depth waters.

The surface and sub-surface (upper 500 m depth), exhibit highest values at the most southern location ( $-14.0 \pm 0.3$ , station ICE-CTD 25) (Fig. 23d), corresponding to the NACW, identical to the values obtained within Rockall Trough to the east (from  $-13.3 \pm 0.2$  to  $-14.0 \pm 0.2$  at station ICE-CTD 03), but rapidly decrease to  $-14.8 \pm 0.3$  (at station ICE-CTD 24) (Fig. 23d) above  $50^\circ\text{N}$ , yielding values identical to the once observed in the Iceland Basin ( $-14.1 \pm 0.2$  to  $-14.8 \pm 0.5$  at station ICE-CTD 04). Located further north, stations ICE-CTD 21, 22 and 23 are characterized by fresher (34.8-35.1) and colder ( $4.0$ - $8.0$  °C) SPMW down to about 1000 m water depth, with  $\epsilon\text{Nd}$  values ranging from  $-15.1 \pm 0.3$  to  $-13.8 \pm 0.2$  (Fig. 23d). Hence, it appears that most of the Northeast Atlantic apart from the eastern margin reveals unradiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  at the topmost 1000 m of the water column, including even layers that reveal residual influence of MSW and subtropical mid-depth waters.

Below the salinity maximum the LSW provides a layer of perfectly constant salinity (34.9) spanning a depth range from 1300 to 2200 m and covering the entire south-north transect (stations ICE-CTD 21 to 25) (Fig. 23d). Here, potential temperature moderately decreases between  $4^\circ\text{C}$  and  $3^\circ\text{C}$  from south to north. Within the LSW,  $\epsilon\text{Nd}$  values moderately decrease from south to north (from  $-13.9 \pm 0.2$  for station ICE-CTD 25 to  $-13.4 \pm 0.2$  for station ICE-CTD 23 (Fig. 23d) and thus point to a strong influence of water originating from the Labrador Sea. However the lower layer of LSW is influenced in the north (stations ICE-CTD 21 and 22) by the presence of the ISOW, leading to  $\epsilon\text{Nd}$  values between  $-12.9 \pm 0.2$  and  $-12.3 \pm 0.4$

Below the LSW, solely minor residual changes in physical properties occur. Water at a salinity of  $\sim 34.95$  and potential temperatures around  $2.5$ - $3^\circ\text{C}$  between approximately 2500 and 3500 m (ICE-CTD 23, 24, 25) corresponds to the NEADW (Read, 2001; Lacan and Jeandel, 2005b). At these depths, NEADW displays  $\epsilon\text{Nd}$  values between  $-13.1 \pm 0.3$  and -

12.1±0.2 (Fig. 23d). At the northernmost stations ICE-CTD 21 and 22, near the bottom, temperature drops to 2.8°C accompanied by a slight increase in salinity to ~35psu. This is clear evidence of the presence of ISOW, which yields  $\epsilon\text{Nd}$  values of -10.3±0.2 to -10.5±0.5 for both stations ICE-CTD 21 and 22 (Fig. 23d). Below 4000 m, the station ICE-CTD 24 is characterized by a slight decrease in salinity that corresponds to more radiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  value (-11.6±0.3) (Fig. 23d), suggesting the presence of the LDW (T~2.2°C, S~34.9,  $\sigma\sim 27.9$ ; Spivack and Wasserburg, 1988), derived from the AABW (McCartney, 1992).

## 2.5. Discussion

Figure 25 summarizes the west-east  $\epsilon\text{Nd}$  distribution from the Alboran Sea to the Gulf of Cádiz including previously published data from Tachikawa et al. (2004) and Piepgras & Wasserburg (1983); and the north-south  $\epsilon\text{Nd}$  distribution from the Gulf of Cádiz to the Iceland Basin, including data from Rickli et al. (2009) and Copard et al. (2011).

### 2.5.1. *Mediterranean Sea – Atlantic Gauge*

Stations OMS and BR-I, located in the Alboran Sea, complement and confirm previously published data (Spivack and Wasserburg, 1988; Tachikawa et al., 2004) (Fig. 26). The  $\epsilon\text{Nd}$  values of the upper 100m, which reflect MAW, is -9.3±0.2 (n=8) (Table 4). This is moderately more radiogenic than previously obtained  $\epsilon\text{Nd}$  values in the North-western Alboran Sea of average -10.3±0.6 (n=10) and -10.7±1.4 (n=1) (Fig. 26) (Tachikawa et al., 2004; Spivack and Wasserburg, 1988). Such differences in water mass  $\epsilon\text{Nd}$  values of the MAW may either reflect temporal changes of the surface water Nd-composition over the past three decades of punctuated measurements or points to spatial differences between Northern

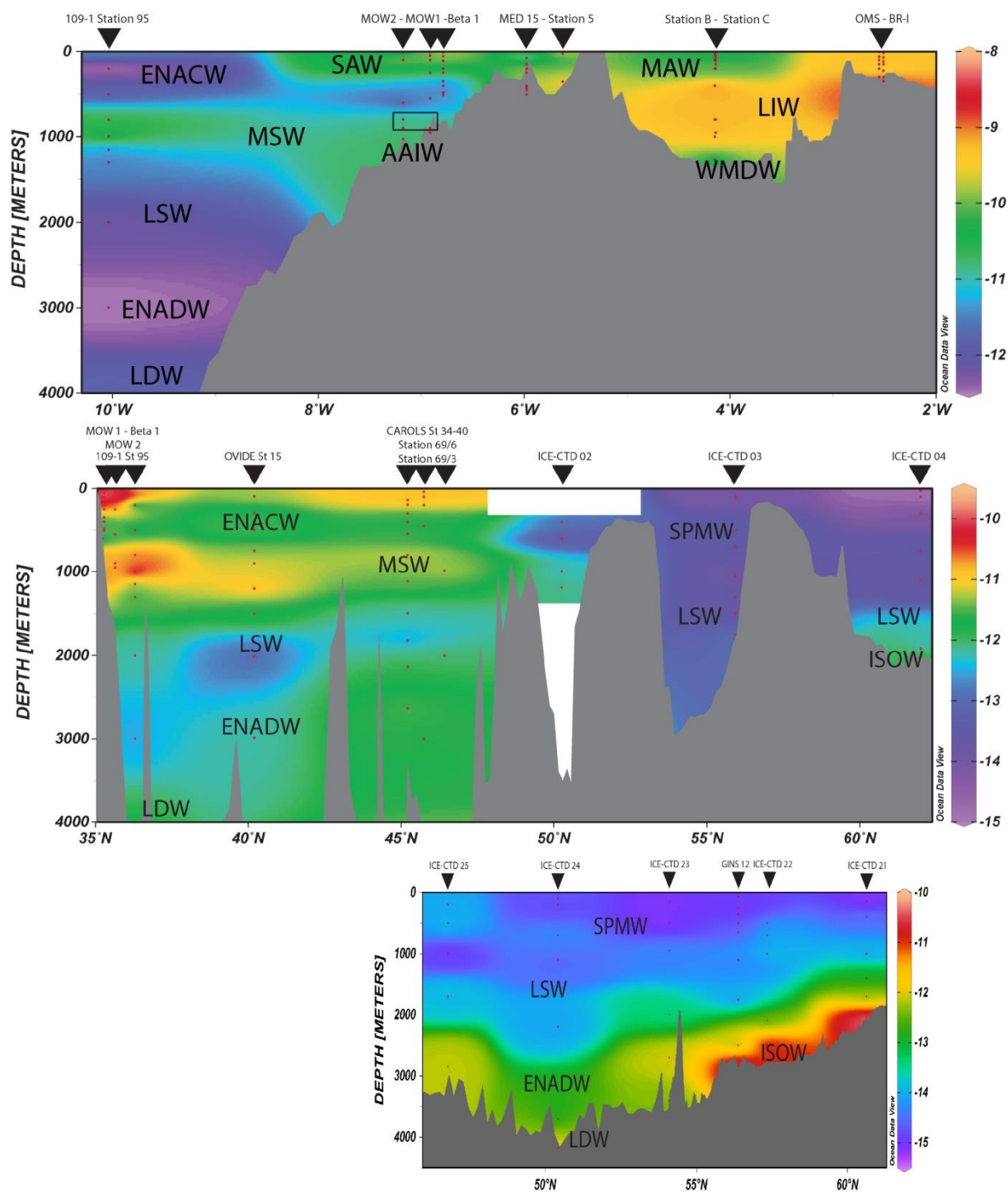


Figure 25: (a) Interpolated  $\epsilon\text{Nd}$  values along a longitudinal transect from the Alboran Sea to the Gulf of Cádiz. The black triangles and the red dots indicate the locations and the depths of the seawater samples, including data from Tachikawa et al. (2004) and Piepgras and Wasserburg (1983). The main water masses are reported. (b) Interpolated  $\epsilon\text{Nd}$  values along a latitudinal transect in the western European margin. The black triangles and the red dots indicate the locations and the depths of the seawater samples, including data from Rickli et al. (2009) and Copard et al. (2011). The main water masses are reported. (c) Interpolated  $\epsilon\text{Nd}$  values along a latitudinal transect in the central Atlantic. The black triangles and the red dots indicate the locations and the depths of the seawater samples, including data from Lacan and Jeandel (2005). The main water masses are reported

and Southern part of the western Alboran Sea (Farmer et al., 1988; Béranger et al., 2005; Millot, 2009). Along the eastward route of the Atlantic water into the Mediterranean Sea entrainment of Mediterranean water and contributions of shelf edge currents are known (van Geen, et al., 1988). Atlantic water entering the Strait of Gibraltar is composed of (i) SAW which carries a  $\epsilon\text{Nd}$  signature of  $-9.5 \pm 0.3$  to  $-10.1 \pm 0.3$  and (ii) ENACW which is significantly less radiogenic with a  $\epsilon\text{Nd}$  value of  $\sim -11.7 \pm 0.3$  (Bray et al., 1995; Millot, 2009). Both water masses are less radiogenic than  $\epsilon\text{Nd}$  signature of the MAW obtained on stations OMS and BR-I. Van Geen and Boyle (1987) also suggested the influence of a third water mass flowing along the Spanish coast, for which its  $\epsilon\text{Nd}$  value is not known. Variations in upwelling dynamics in the Gulf of Cádiz (Sanchez and Relvas, 2003) could also affect the  $\epsilon\text{Nd}$  contribution of ENACW to the inflow. Hence, the stations analyzed by Tachikawa et al (2004), which revealed less radiogenic MAW showed possibly a stronger influence of ENACW at time of the sampling.

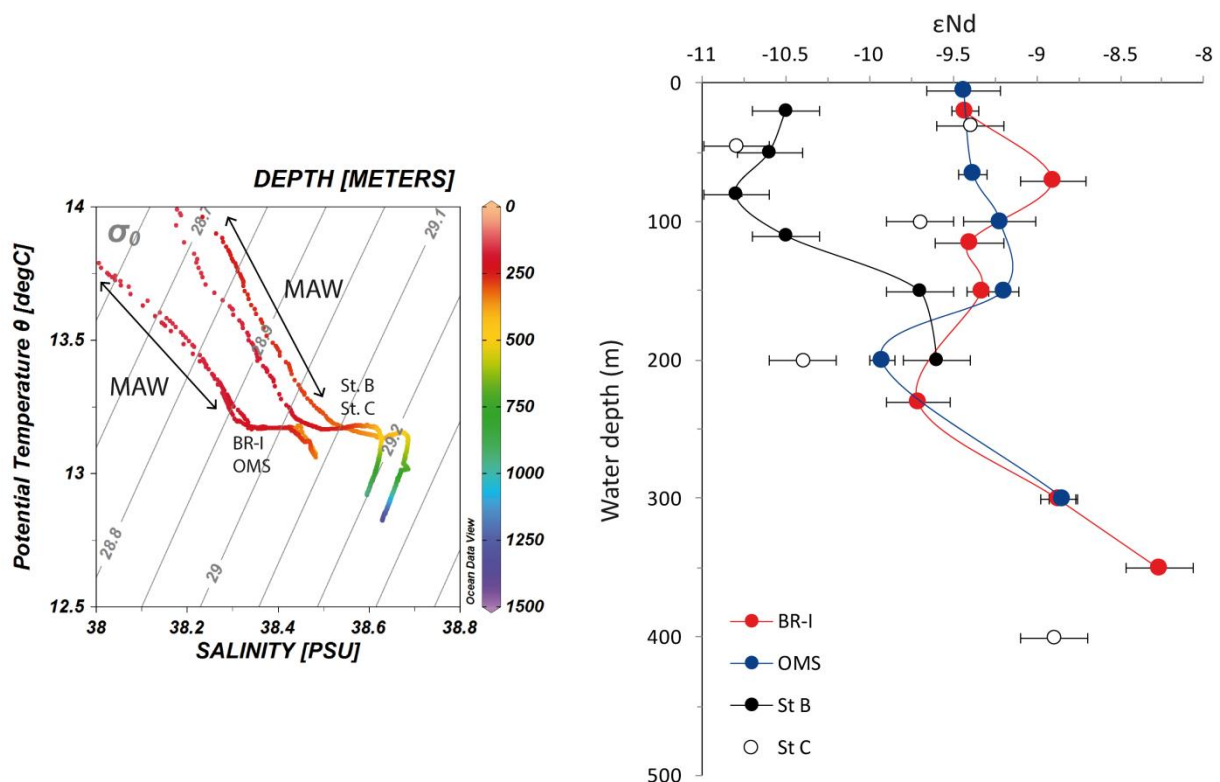


Figure 26: ENd profiles in the Alboran Sea for Station BR-1 and OMS (This study) and Stations B and C (Tachikawa et al., 2004)

The eastward circulation of the MAW in the Alboran Sea is characterized by the presence of two seasonal variable gyres (Vargas-Yanez et al., 2002). Thus, the surface layer is likely well homogenized in terms of north-south gradients; hence the observed differences are more likely to reflect temporal changes of the water mass  $\epsilon\text{Nd}$  values. The observed difference between samples taken in the early 90's (Tachikawa et al. 2004) and the ones collected in 2013 coincide with a major change of North-Atlantic oscillation (NAO) from maximum index values in the early 90's to minimum index values in between 2010 and 2013 (NOAA, 2016). Thus, one may speculate whether periods of NAO+ favor the inflow of ENACW into the Mediterranean Sea. In a modeling approach by Fenoglio-Marc et al. (2013) this phenomena was observed for the changes of the physical properties.

At depth of WIW (between 190 and 240 m), a shift towards less radiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  values is observed. WIW, although often overlooked, is an important intermediate water mass of the Mediterranean Sea that is involved in the composition of the MOW (Gascard and Richez, 1985; Millot, 2009, 2014). Given the seawater  $\epsilon\text{Nd}$  values reported in the Ligurian Sea for the upper 80 m ( $-10.0 \pm 0.2$  to  $-9.5 \pm 0.2$ ; Henry et al., 1994), our  $\epsilon\text{Nd}$  value of WIW of  $-9.8 \pm 0.2$ , here measured for the first time in the Alboran Sea, is compatible with the composition acquired from the sinking of MAW in the Liguro-Provençal sub-basin.

Below 250 m, LIW exhibits higher  $\epsilon\text{Nd}$  values ( $-8.7 \pm 0.4$ ;  $n=3$ ), identical to the value of  $-8.9 \pm 0.2$  obtained at 400 m at Station C in the northwest Alboran Sea (Tachikawa et al., 2004). In contrast to WIW, the isotopic composition of LIW was shown to evolve along its route from the formation region through mixing with water masses lying above and below (Henry et al., 1994). Underlying the LIW, Tachikawa et al. (2004) has measured the WMDW  $\epsilon\text{Nd}$  composition to  $-9.2 \pm 0.2$  ( $n=4$ ), hence identical within uncertainty to LIW in the Alboran Sea. The outflow volume at the Strait of Gibraltar is composed of LIW, with about 10 % of admixed WMDW (Bryden and Stommel, 1984; Kinder and Parilla, 1987; Baringer and Price,

1999). The  $\epsilon\text{Nd}$  value of MOW at the Strait of Gibraltar has been reported to be  $-9.4 \pm 0.2$  (Tachikawa et al., 2004).

In the Gulf of Cádiz,  $\epsilon\text{Nd}$  values of the core of MOW are modified through the mixing with Atlantic waters to become MSW. Here we obtain less radiogenic values ( $-10.7 \pm 0.2$   $n = 3$ ) compared to the values reported by Piepgras and Wasserburg (1983) of  $-9.9 \pm 0.4$ . This implies the influence of a third fresher water mass that is likely the AAIW, as suggested by Copard et al (2011) and well described by Louarn and Morin (2011) in the Gulf of Cadiz. The Nd isotopic composition of the AAIW is the result of the mixing between radiogenic Pacific water ( $\epsilon\text{Nd} = -4$ ) and unradiogenic Atlantic water ( $\epsilon\text{Nd} = -13.5$ ) in the Southern Ocean, which results in present-day  $\epsilon\text{Nd}$  values for EAAIW of between  $-7$  and  $-9$  (Jeandel, 1993; Stichel et al., 2012). EAAIW is modified during its northward penetration into the North Atlantic by boundary exchange and/or exchange with unradiogenic sediment from western North Africa (Rickli et al., 2009). Hence, at present, EAAIW displays  $\epsilon\text{Nd}$  values close to  $-11.5$  along the African margin (Tachikawa et al., 1999; Rickli et al., 2009; Stichel et al., 2015). On the western side of the Atlantic Ocean, WAAIW is characterized by  $\epsilon\text{Nd}$  values between  $-10.5 \pm 0.5$  to  $-10.7 \pm 0.7$  (Huang et al., 2014; Osborne et al., 2014) but the acquisition of its Nd isotopic composition is still poorly understood. The MSW in the Gulf of Cádiz (A-II 109–1, Station 101 in Piepgras and Wasserburg, 1983) results from the mixing of MOW with ENACW and a significant fraction of the modified AAIW. This is supported by the multiparameter analysis of Louarn and Morin (2011) who have precisely defined the AAIW in the Gulf of Cádiz based on oxygen and chlorofluorocarbon minima and a nutrient maximum located above the lower vein of Mediterranean water. In the southern Gulf of Cádiz, the two peaks of salinity maximum at stations MOW 2 corresponding to MSWu and MSWl display a similar  $\epsilon\text{Nd}$  value ( $-10.6 \pm 0.3$ ) and indicate a higher fraction of the modified AAIW in the MSW.



### 2.5.2. *Northward penetration of the MSW along the European margin*

The Nd isotopic composition of seawater was used to track the northward circulation of MSW along the European margin from the Gulf of Cádiz to the Bay of Biscay (Copard et al., 2011; Rickli et al., 2009). Along the eastern margin path the MSW evolves from  $\epsilon\text{Nd}$   $-9.9\pm 0.4$  in the northern Gulf of Cádiz to  $-11.2\pm 0.3$  at 799 m depth in the Bay of Biscay (Rickli et al., 2009; Copard et al., 2011). Here we demonstrate that the further decrease in salinity and of this water mass (i.e. mixing with northern sourced water masses) is accompanied by a further decrease of  $\epsilon\text{Nd}$  to values of  $-12.1\pm 0.3$  in the Porcupine Seabight (Fig. 27). This is due to the fact that water masses in the Porcupine Seabight are mixed by waters of subpolar origin, and LSW is also thought to interact with MSW as the salinity minimum tends to be dampened along the European margin (van Aken, 2000). This is consistent with  $\epsilon\text{Nd}$  values reported for LSW in the Bay of Biscay underneath MSW (between  $-12.7\pm 0.3$  and  $-13\pm 0.3$ ; Rickli et al., 2009; Copard et al., 2011), being more radiogenic than those encountered in the central North Atlantic ( $-14.1\pm 0.4$ ; Lacan and Jeandel, 2005) (Fig 28c).

On the contrary, we find no evidence of MSW penetration to the Rockall Trough, as the  $\epsilon\text{Nd}$  profile (ICE-CTD 03) is centered on an average value of  $-13.7\pm 0.4$  from the surface to 1500 m. This is in agreement with several studies indicating that MSW does not reach the Rockall Trough as an eastern boundary undercurrent today (McCartney and Mauritzen 2001; New et al. 2001; Lavender et al., 2005; Iorga and Lozier 1999). Nevertheless, Lozier and Stewart (2008) have proposed that the northward penetration of the MSW to the Rockall Trough can occur when the eastward extension of the SPG is reduced, in relation to a low NAO index (Bersch et al. 1999; Hakkinen and Rhines, 2004; Montero-Serrano et al., 2011; Morley et al., 2014). As the ICE-CTD cruise has been conducted in June 2012 during low NAO index (NOAA, 2016), our first  $\epsilon\text{Nd}$  values in the Rockall Trough do not support such northward

penetration of the MSW. However, further investigations are necessary to establish the distribution of  $\epsilon\text{Nd}$  of water masses in the Rockall Trough particularly along the eastern margin of the Trough which is on the path of the boundary current (New and Smythe-Wright, 2001).

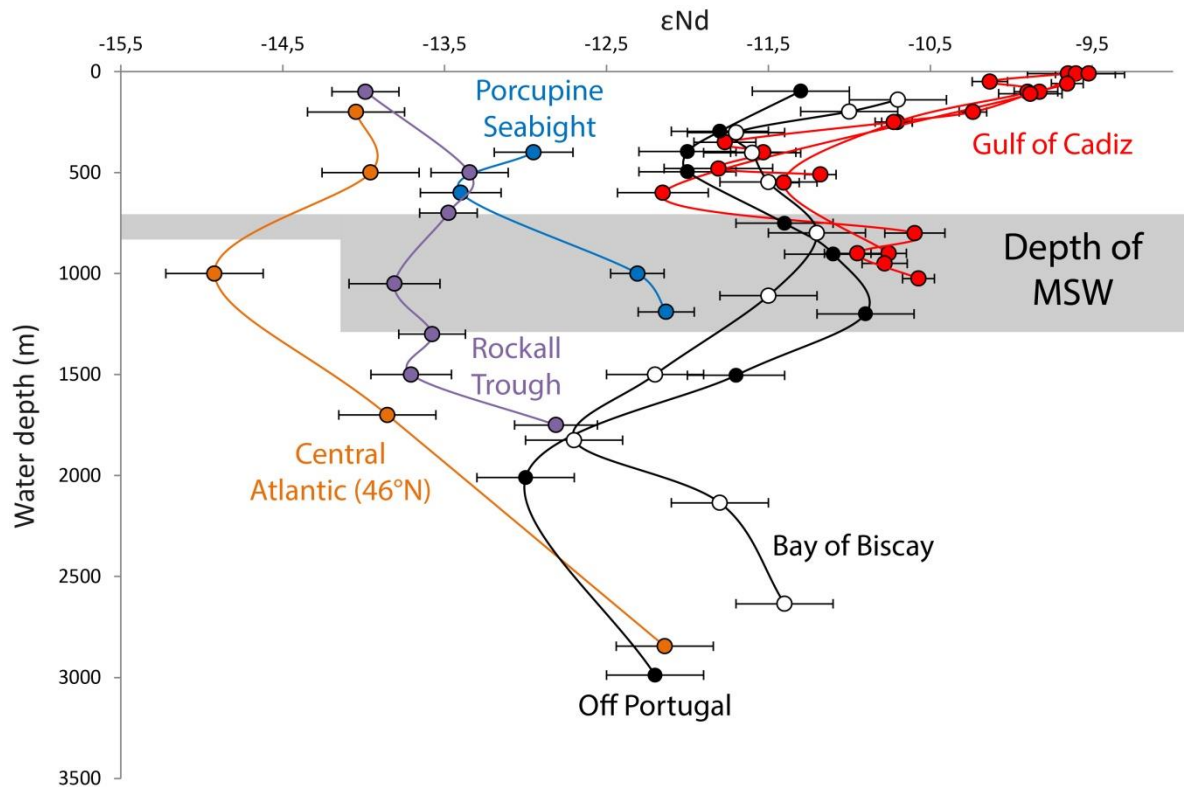


Figure 27: Seawater  $\epsilon\text{Nd}$  profiles obtained for the Gulf of Cadiz, the Porcupine Seabight and the Rockall Trough and the Central Atlantic (this study). White and black circles represent the values reported in Copard et al. (2011) for the Bay of Biscay and off Portugal.

### 2.5.3. Surface (0-500m) $\epsilon\text{Nd}$ distribution in the Northeast Atlantic

The potential temperature and salinity pattern of surface waters in the Northeastern Atlantic at  $25^\circ\text{W}$  and between  $42^\circ$  to  $61^\circ\text{N}$  (stations ICE-CTD 21, 22, 23, 24 and 25) indicate the north-south separation of subpolar gyre-waters ( $S=34.8-35.1$ ) and the subtropical gyre-waters ( $S=35-35.5$ ) at around  $\sim 50^\circ\text{N}$  (Fig. 23d). Further to the east, the NAC causes the front to propagate northward between  $20^\circ$  and  $15^\circ\text{W}$  along the eastern marginal seas (stations ICE-

CTD 02, 03, 04). The  $\epsilon\text{Nd}$  values of the surface layer at  $25^\circ\text{W}$ , however, depict a different pattern. All stations reveal unradiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  values ranging between  $-14.0\pm 0.2$  and  $-15.2\pm 0.3$  along the transect at  $25^\circ\text{W}$ , pointing towards a Labrador Sea provenance of the water (Lacan and Jeandel, 2004, 2005) during the year of water sampling (summer 2012) (Fig. 28a). In contrast to the subpolar gyre waters the subtropical gyre re-circulates water from the Equatorial Surface Current and western NAC with a more radiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  of  $-10.0\pm 0.3$  ( $n=12$ ) (Lambelet et al. 2016). Along the eastern basin margin the surface  $\epsilon\text{Nd}$  values evolve from  $\sim -10.3\pm 0.3$  ( $n=14$ ) in the Gulf of Cadiz to  $-13.7\pm 0.2$  ( $n=2$ ) within Rockall Trough. Thus, the more radiogenic values in the Gulf of Cadiz indicate a dominant subtropical source of water, while along the eastern basin boundary the increasing Nd contributions from subpolar waters are traced. The data presented here thus nicely complements the pattern recently shown by Lambelet et al. (2016), but highlights that the northern  $\epsilon\text{Nd}$  front of subpolar influence is situated at least  $8^\circ$  further to the South if compared to the physical properties. This is likely due to the fact that the Nd concentration increases along the path of the NAC, with higher Nd concentrations in the subpolar surface waters (Labrador Sea source) compared to the northern subtropical gyre waters (Lambelet et al. 2016).

Hence, along the front  $\epsilon\text{Nd}$  is moderately biased towards the influence from the Labrador Sea. From a first order mixing calculation implying end-member salinities for SPG and STG water masses of 34.8 and 36.7 respectively, one finds the front at 35.1 psu for a contribution of 85% of SPG. For equal concentration of Nd in both gyres and applying end-member  $\epsilon\text{Nd}$  values of -17 (SPG) and -10 (STG), an  $\epsilon\text{Nd}$  value of -14.5 would imply  $\sim 65\%$  of SPG water. Considering significant concentration differences for  $[\text{Nd}]_{\text{SPG}}$  and  $[\text{Nd}]_{\text{STG}}$  of 20 and 15  $\text{pmol l}^{-1}$  respectively as well as the above  $\epsilon\text{Nd}$  end-member values, an  $\epsilon\text{Nd}$  value of -14.5 is reached at  $\sim 55\%$  SPG water. Thus, considering a value of -14 to -15 as representative of Labrador Sea provenance implies solely the presence of 50 – 70 % of SPGW. The missing Nd

concentrations are unfortunate, however, their implication for mixing estimates are less than 10% uncertainty, which is in the range of  $\epsilon\text{Nd}$  variability along the NAC path. Our observations confirm previous results at station GINS 12 east of the mid-Atlantic ridge (Fig. 28a) (Lacan and Jeandel, 2005). These estimates represent the Nd isotopic composition of the surface water of the inter-gyre region in the north-east Atlantic, which indicate that the Nd isotopic composition of the NAC is unradiogenic (Fig. 29) even in areas that are still significantly influenced by waters of subtropical origin.

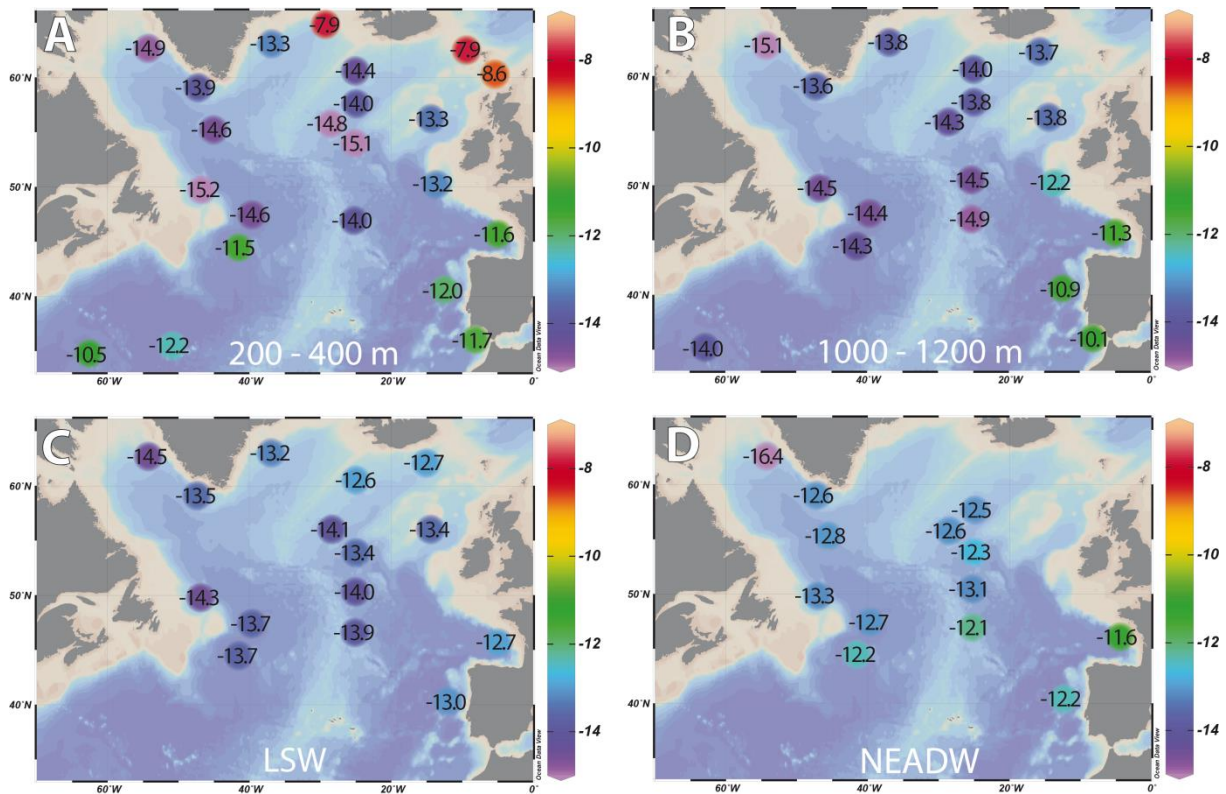


Figure 28 : Maps showing the distribution of  $\epsilon\text{Nd}$  in the North Atlantic (a) between 200 and 400 m water depth, (b) between 1000 and 1200 m water depth, (c) at depth of LSW, (d) at depth of NEADW. Our data are plotted together with data from Lacan and Jeandel (2004a, 2005), Rickli et al. (2009), Copard et al. (2011) and Lambelet et al (2016). Maps created with the Ocean Data View Software (Schlitzer, R., Ocean Data View, <http://odv.awi.de>, 2015).

#### 2.5.4. Thermocline (500-1200m) $\epsilon\text{Nd}$ distribution in the Northeast Atlantic

At depth of 500 to 1200 m the competition of water masses from three major sources occurs:

the mid-depth SPG water (SPMW), the mid-depth STG water (NACW) and the MSW (Bower et al., 2002) (Fig. 29). These water masses are of particular interest as they can store properties over longer time periods compared to the surface and thus may provide a delayed salt and heat reservoir to the AMOC (Bryden and Imawaki, 2001; Ganopolski and Rahmstorf, 2001). Nevertheless, the mid-depth eddy driven circulation and boundary currents are influenced by changes of atmospheric wind forcing, i.e. North Atlantic Oscillation (NAO). Studies on cold-water corals from Rockall Bank have revealed significant modulation of the  $\epsilon\text{Nd}$  values of such water masses through the past 10,000 years (Colin et al. 2010, Copard et al. 2013). Mid-depth water masses in the central and northeast Atlantic are characterized by a decline of temperature and salinity with depth and a characteristic salinity maximum associated to the residual contribution of warm and saline water of Mediterranean origin. As expected the presence of MSW is traced with temperature and salinity at stations ICE-CTD 24 and 25 at 25°W and at station ICE-CTD 02 at the entrance of Porcupine Seabight (Fig. 23c and 23d). Further north at 25°W and within Rockall Through and the Iceland Basin the MSW contribution is not visible. According to Lacan and Jeandel (2004a), the SPMW carries an  $\epsilon\text{Nd}$  value of  $-14.7 \pm 0.5$  (n=10), while the upper LSW has been characterized with an average value of  $-14.3 \pm 0.4$  (n=12) (Lambelet et al., 2016). The subtropical mid-depth waters between 500 and 1200 m appear in the study of Lambelet et al. (2016) quite variable in terms of  $\epsilon\text{Nd}$  (Fig. 29) yielding an average value of  $-11.7 \pm 0.5$  (n=10) again in agreement with previous studies (Piepgras & Wasserburg, 1987). The MSW  $\epsilon\text{Nd}$  composition in the Gulf of Cadiz can be assumed to be  $-9.9 \pm 0.4$  according to previously published data (Spivack and Wasserburg, 1988). The upper thermocline water in the northeast Atlantic at 25°W do not indicate any significant north–south evolution of  $\epsilon\text{Nd}$ . The measured composition is homogeneous with an average value of  $-14.2 \pm 0.6$  (n=7). This value perfectly matches those of the SPMW and upper LSW in the western basin (Lacan and Jeandel, 2004a, 2005; Lambelet et al., 2016) (Fig. 28b).

We can conclude from this observation, that the LSW and its modified components (SAIW, SPMW) carry their Nd-isotopic composition eastward (Fig. 29). Stations ICE-CTD 21 to 25 do not indicate any significant contribution of subtropical gyre water at 25°W and above 42°N (Fig. 28b). Further to the east, one can follow the northward propagation of mid-STGW and MSW, with  $\epsilon\text{Nd}$  values decreasing with decreasing salinity from south to north (Fig 28b). Hence, we confirm the conclusions previously made by Copard et al. 2012 on the northward propagation of MSW along the eastern basin boundary, but we add further evidence that  $\epsilon\text{Nd}$  traces the three end-member mixing of mSPG water, mSTG water and MSW along the eastern recirculation path of mid-depth water masses. Hence, our study confirms that the  $\epsilon\text{Nd}$  composition sensitively traces the competition of water masses at mid-depth as previously suggested from studies of climate archives such as corals (Colin et al., 2010; Montero-Serrano et al., 2011 Copard et al., 2012). The  $\epsilon\text{Nd}$  composition appears at mid-depth linked to salinity and seems to behave conservatively.

#### 2.5.5. *Deep-water $\epsilon\text{Nd}$ distribution in the NE Atlantic*

The Labrador Sea Water (LSW) is thought to display a spatially homogenous  $\epsilon\text{Nd}$  distribution ( $-13.5\pm 0.4$ ) in the subpolar Northwest Atlantic due to its rapid transport within the SPG (Lacan and Jeandel 2005). Here, we brought new constrains on the  $\epsilon\text{Nd}$  signature of LSW in the north-east Atlantic (Fig. 28c). Our new data for stations ICE-CTD 23, 24 and 25 (between  $-13.4\pm 0.3$  and  $-14.0\pm 0.3$ ) are in the range of previously published  $\epsilon\text{Nd}$  values for LSW in the North Atlantic. The LSW analyzed at station ICE-CTD 04, 21 and 22 displays  $\epsilon\text{Nd}$  values between  $-12.3\pm 0.4$  and  $-12.7\pm 0.2$ , likely resulting from the mixing of LSW with ISOW that is characterized by an  $\epsilon\text{Nd}$  of  $-8.2\pm 0.6$  in the Faroe-Shetland Channel (Lacan and Jeandel, 2004b). Along the western European margin, LSW displays also more radiogenic values ( $-13\pm 0.2$  to  $-12.7\pm 0.4$ , Rickli et al., 2009; Copard et al., 2011), indicative of the  $\epsilon\text{Nd}$

modification of LSW by mixing with overlying MSW (-10.9 to  $-11.2 \pm 0.3$ ; Copard et al., 2011).

The distribution of the NEADW  $\epsilon\text{Nd}$  is reported in figure 28d for stations ICE-CTD 21 to 25 together with data from previous studies (Lacan and Jeandel 2005; Rickli et al. 2009; Copard et al. 2011).  $\epsilon\text{Nd}$  distribution of the NEADW is quite homogeneous within the North Atlantic, with values ranging between  $-13.2 \pm 0.2$  and  $-12.1 \pm 0.2$ . The more radiogenic signature of NEADW relative to LSW results from the influence of the ISOW and the LDW. The unradiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  value ( $-16.4 \pm 0.3$ ) of NEADW obtained in the north of Labrador Sea (Lacan and Jeandel, 2005) probably results from exchange with the continental margin. Contrariwise, NEADW in the Bay of Biscay displays more radiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  values with a mean value of  $-11.6 \pm 0.4$  ( $n=5$ ) (Rickli et al., 2009; Copard et al., 2011) that indicates the large influence of southern sourced LDW (Durrieu de Madron et al., 1999).

Nd isotopic composition of ISOW has been characterized for the first time after overflowing the Iceland-Faroe ridge (station ICE-CTD-21, 2050 m and station ICE-CTD 22, 2500 m). The ISOW displays very similar  $\epsilon\text{Nd}$  values between  $-10.3 \pm 0.3$  and  $-10.5 \pm 0.4$  that are in the range of the value of  $-10.1 \pm 0.4$  measured east of the Reykyanes Ridge (station GINS 12; Lacan and Jeandel, 2005). When compared to pure ISOW  $\epsilon\text{Nd}$  value of  $-8.2 \pm 0.6$  (Lacan and Jeandel, 2004b), these values implies that surrounding waters i.e. Modified North Atlantic Water (MNAW;  $\epsilon\text{Nd}= -13.5 \pm 0.3$ ; Lacan and Jeandel, 2005) and LSW are rapidly entrained and mixed with the ISOW. Based on  $\epsilon\text{Nd}$  and salinity, we estimate that ISOW flowing in the Iceland Basin (ICE-CTD 21) is composed of  $\sim 60\%$  pure ISOW. Nevertheless, an inter-annual variability in the composition and the volume of the overflow could modify these values as the core of ISOW has been observed to expand and contract over the last 20 years (Sarafanov et al., 2010; Garcia-Ibanez et al., 2015). The  $\epsilon\text{Nd}$  value found at 2030 m for station ICE-CTD 04 (Iceland Basin) is less radiogenic ( $-11.3 \pm 0.2$ ) compared with stations 21 and 22. However,

the station is not located in the main path of the water mass as ISOW flows along the northern margin.

Several studies have reported the existence of southward flowing overflow water in the Rockall Trough coming from the Nordic Seas, named Wyville-Thomson Ridge Overflow Water (WTOW) (Sherwin et al., 2008; Johnson et al., 2010; McGrath et al., 2012).  $\epsilon\text{Nd}$  value for WTOW has been calculated to be -10.3 by using mixing proportions and the  $\epsilon\text{Nd}$  compositions of the two endmembers (NAC water and Norwegian Sea deep water) (Crocket et al., 2011). However, the  $\epsilon\text{Nd}$  profile of the station ICE-CTD 03 does not show the contribution of any more radiogenic water at depth of the WTOW (800-1100 m), suggesting that either this water mass is present occasionally in the Rockall Trough or its properties are strongly modified in the southern part of the Rockall Trough.

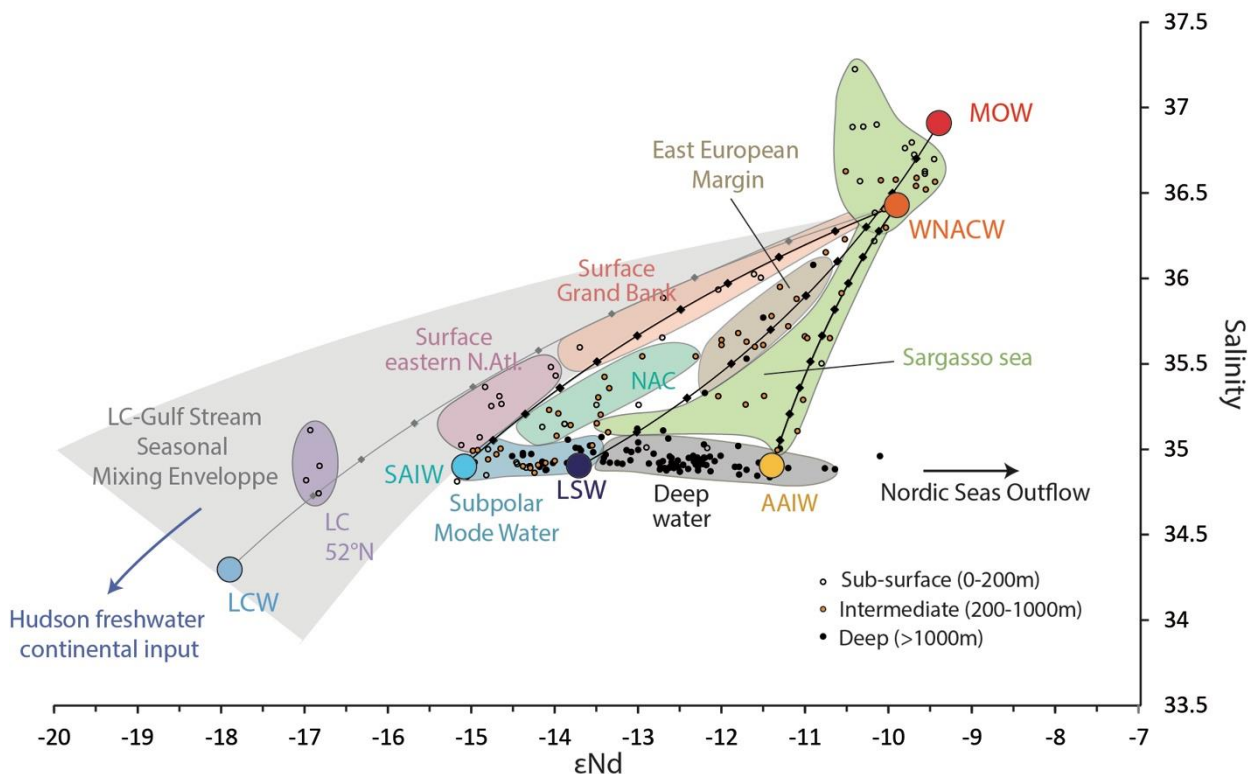


Figure 29: Salinity vs  $\epsilon\text{Nd}$  diagram with theoretical endmember and data from Copard et al. (2011); Lacan and Jeandel (2005); Lambelet et al., (2016).



## 2.6. Conclusions

The Nd isotopic composition of seawater collected from 13 depth profiles has been investigated in order to determine the  $\epsilon\text{Nd}$  distribution in the north-east Atlantic and the Alboran Sea being key areas for understanding the hydrology of the Atlantic gyres and Mediterranean Sea Water outflow. In the southern Gulf of Cádiz, subsurface water masses are influenced by the presence of northward propagating AAIW, which however are not significantly marked in the seawater  $\epsilon\text{Nd}$  at depth. This is likely because the MSW and modified AAIW are very similar in terms of  $\epsilon\text{Nd}$  with values of  $-10.6\pm 0.2$  and  $-10.9\pm 0.2$  respectively. In the Alboran Sea, MAW ( $-9.2\pm 0.2$  et  $-8.9\pm 0.2$ ) presents temporal changes of the inflow  $\epsilon\text{Nd}$  composition possibly related to atmospheric forcing. At intermediate depths, we were able to identify for the first time WIW with distinct  $\epsilon\text{Nd}$  values of  $-9.9\pm 0.3$  and  $-9.7\pm 0.3$ . Below, LIW displays a range of  $\epsilon\text{Nd}$  values between  $-8.9\pm 0.2$  and  $-8.3\pm 0.2$ .

Regarding the north-east Atlantic our results reveal that  $\epsilon\text{Nd}$  values of surface water along the European margin decrease toward the north ( $-9.5\pm 0.2$  in the Gulf of Cadiz and  $-14.0\pm 0.3$  in the Rockall Trough) due to the increased influence of subpolar water. On the contrary, surface water of the NAC (above  $45^\circ\text{N}$ ) display  $\epsilon\text{Nd}$  values between  $-14.0\pm 0.3$  and  $-15.1\pm 0.3$ , dominated by the subpolar gyre signature due to higher Nd concentrations in the subpolar surface waters compared to the northern subtropical gyre waters.

At thermocline depth, north east Atlantic waters are dominated by the SPMW that spreads its isotopic signature from the western basin. The  $\epsilon\text{Nd}$  values in the Rockall Trough do not support any intermediate water mass flowing from Mediterranean Sea. In contrast MSW is visible through the  $\epsilon\text{Nd}$  composition in the Porcupine Sea, at the salinity maximum with an  $\epsilon\text{Nd}$  value of  $-12.1\pm 0.2$ . Overall, along the eastern margin  $\epsilon\text{Nd}$  and salinity behave as conservative tracers of the northward advance of water at the salinity maximum.

In the deep North Atlantic, LSW reveals  $\epsilon\text{Nd}$  values between  $-13.2\pm 0.3$  and  $-14.5\pm 0.3$ . This

signature is further modified in the Iceland basin ( $-12.7 \pm 0.3$ ) where LSW is influenced by ISOW and along the European margin (between  $-12.7 \pm 0.2$  and  $-13 \pm 0.2$ ) where it mixes with the MSW. Deeper, NEADW presents higher values between  $-12.1 \pm 0.2$  and  $13.1 \pm 0.2$ , except in the Bay of Biscay ( $\epsilon\text{Nd} = -11.6 \pm 0.4$ ) where it is influenced by LDW. ISOW has been characterized in the Iceland Basin by an  $\epsilon\text{Nd}$  value as low as  $-10.5 \pm 0.3$ .

### **Acknowledgements**

We thank IPEV (Institut Polaire Emile Victor), the captains, crews and scientific parties of the ICE-CTD and EuroFLEETS GATEWAYS research cruises (Grant agreement 228344) for their excellent work during the seawater sampling. The research leading to this study has received funding from the French CNRS – Project LEFE – ICE-CTD and the National Research Agency L-IPSL project (Grant ANR-10-LABX-0018), the NEWTON project (Grant ANR06-BLAN-0146) and the HAMOC project (Grant ANR-13-BS06-0003). We gratefully acknowledge the support provided by Louise Bordier during Nd isotope analyses.

### 3. Restitution de la dynamique des masses d'eaux de sub-surface de l'Atlantique NE au cours de l'Holocène à partir de l'étude de la composition isotopique du Nd des coraux profonds du récif de Mingulay

Dans l'étude précédente, la composition isotopique des masses d'eau circulant en Atlantique Nord-est a été spécifiée et permet d'améliorer notre compréhension sur l'interprétation pouvant être faite de la composition isotopique du Nd analysée dans les archives climatiques de l'Atlantique NE.

Dans cette section, nous présentons des résultats de la composition isotopique du Nd obtenue sur des coraux profonds prélevés sur le récif corallien de Mingulay (Atlantique NE, Fig. 30). Les fragments coralliens analysés proviennent de deux carottes de type vibrocore (+56-08/929VE, 56°49'19"N - 7°23'27"O, 127 m de profondeur et +56-08/930VE, 56°49'20"N - 7°23'47"O, 134m de profondeur) prélevées dans le récif de Mingulay au cours de l'expédition 015 à bord du RSS James Cook (Stewart & Gatliff, 2008 ; Tableau 5). Trois échantillons supplémentaires (GRAB 15.5.5.10 ; GRAB 56.08.928 ; GRAB 1151) ont été prélevés sur le plancher océanique avec un ROV (*Remotely Operated Vehicle* ou véhicule téléguidé). Le récif de Mingulay est situé en Mer des Hébrides, sur la côte ouest écossaise, et forme une ride orientée est-ouest entre 100 et 260 m de profondeur. Il est strictement colonisé par des coraux profonds de l'espèce *Lophelia Pertusa*.

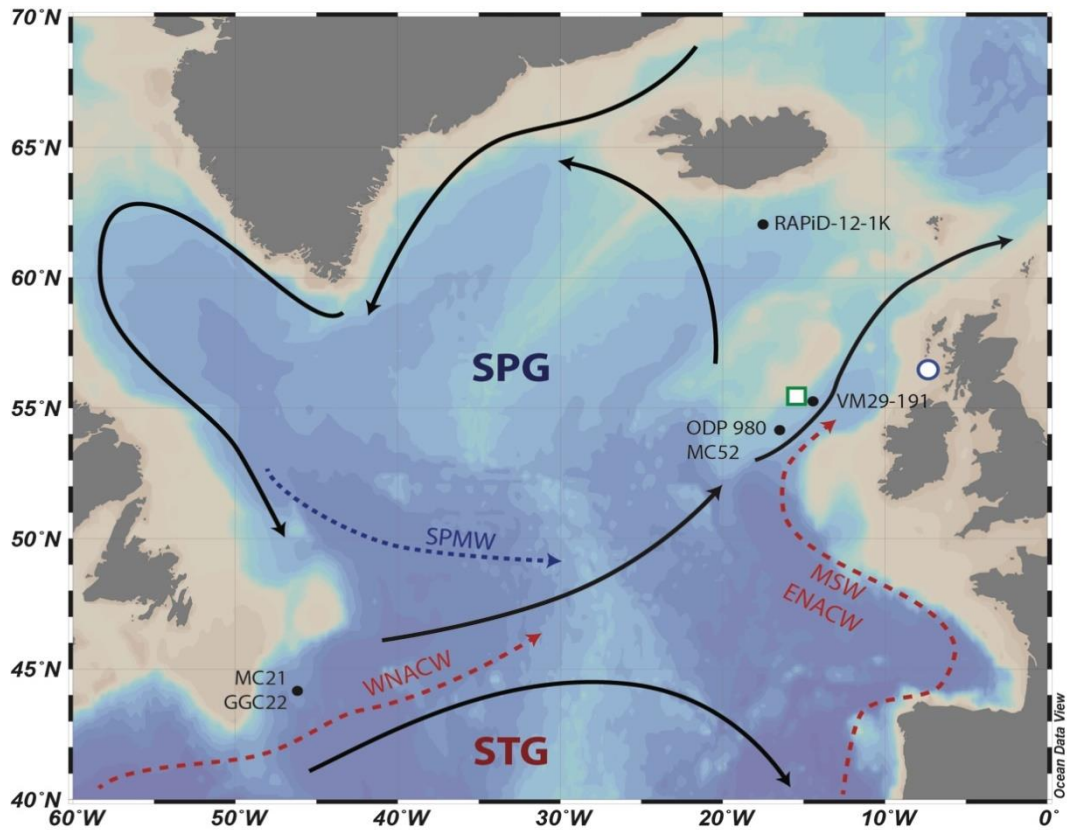


Figure 30 : Localisation du récif de Mingulay (rond bleu) et circulation simplifiée des courants de surface de l'Atlantique Nord (en noir). Les principales masses d'eau transportées par les gyres sont également reportées. SPMW : Subpolar Mode Water, WNACW : Western North Atlantic Central Water, ENACW : Eastern North Atlantic Central Water, MSW : Mediterranean Sea Water. La position des coraux profonds analysés par Colin et al. (2010) et Copard et al (2012) dans le Chenal de Rockall est indiqué par un carré vert. Les carottes marines discutées dans le texte sont également reportées (Bond et al., 2001 ; Oppo et al., 2003 ; Thornalley et al., 2009).

Les deux carottes ont été prélevées sur le plateau continental au large de l'Écosse à des profondeurs de sub-surface. Elles sont largement influencées par les eaux d'origine atlantique qui envahissent la partie extérieure du plateau continental (Craig, 1959; Hill et al., 1997; Inall et al., 2009). A des profondeurs inférieures à 100 m, des eaux froides et peu salées sont apportées par un courant côtier depuis la Mer d'Irlande et le Firth of Clyde (Ellett and Edwards, 1983).

Les échantillons ont été datés avec la méthode U-Th par Douarin et al. (2013). Les fragments de coraux *L. Pertusa* analysés ici présentent des âges compris entre 2,83 et 4,29 ka dans la carotte +56-08/929VE et entre 2,71 et 3,85 ka dans la carotte +56-08/930VE. Les trois échantillons GRAB 15.5.5.10, GRAB 56.08.928 et GRAB 1151 ont été datés entre 0,02 et

2,71 ka. La croissance corallienne est maximale dans cette région durant l'intervalle de temps compris entre 5 et 2 ka, tandis qu'une diminution importante du nombre de coraux est observée après 2 ka (Douarin et al., 2013). Cette déstabilisation de l'écosystème a été reliée à des épisodes d'intensification du SPG (Douarin et al., 2013), enregistrés au cours des deux derniers milliers d'années par la composition isotopique du Nd dans les coraux du Chenal de Rockall (Copard et al., 2012) et les paléotempératures de surface du bassin d'Islande (RAPiD12-1K, Thornalley et al., 2009). Le récif de Mingulay offre donc la possibilité d'obtenir un enregistrement à haute résolution temporelle des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  entre 4,5 et 2,5 ka.

Tableau 5 : Nom des échantillons, profondeur de prélèvement (m), âge et valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  des oraux profonds analysés sur le récif de coraux profonds de Mingulay. \* les âges reportés ici ont été publiés par Douarin et al., (2013).

Nom de l'échantillon	Profondeur de prélèvement (m)	Age (ans)* Datations U/Th	$\epsilon\text{Nd}$
GRAB 15.5.5.10	Seafloor	21 ±13	-13,24 ±0,45
GRAB 1151	121	1365 ±24	-12,04 ±0,40
930 A6 42-45	134	2134 ±18	-12,80 ±0,36
GRAB 56.08.928	Seafloor	2710 ±30	-12,15 ±0,15
930 B6 107-110	134	2754 ±22	-14,53 ±0,40
929 A4 100-101	127	2828 ±13	-12,98 ±0,15
930 B6 134-137	134	2871 ±20	-13,13 ±0,31
930 C6 214-217	134	3012 ±17	-12,39 ±0,36
930 C6 251-254	134	3080 ±13	-12,74 ±0,31
930 D6 388-392	134	3158 ±21	-13,11 ±0,15
930 D6 356-358	134	3259 ±20	-12,07 ±0,23
929 A4 3-9 cm	127	3405 ±19	-11,75 ±0,21
930 D6 377-379	134	3497 ±28	-13,03 ±0,22
929 A4 12-17	127	3567 ±18	-12,68 ±0,16
930 F6 505-510	134	3641 ±22	-12,54 ±0,15
929 A4 38-41	127	3734 ±104	-13,04 ±0,18
929 A4 64-67	127	3747 ±17	-13,07 ±0,29
929 A4 90-91	127	3800 ±15	-13,09 ±0,19
930 E6 459-461	134	3847 ±24	-12,49 ±0,37
929 B4 188-189	134	4019 ±20	-12,83 ±0,24
929 C4 213-216	127	4043 ±23	-12,79 ±0,18
929 C4 284-290	127	4248 ±18	-13,03 ±0,19
929 D4 349-353	127	4287 ±26	-12,66 ±0,22

Les résultats de la composition isotopique du Nd analysée sur les coraux profonds de Mingulay montrent une large gamme de valeurs comprises entre  $-14,5 \pm 0,4$  et  $-11,8 \pm 0,4$  (Fig. 31). L'échantillon de *L. Pertusa* le plus récent (0,02 ka) affiche une valeur d' $\epsilon_{Nd}$  de  $-13,2 \pm 0,5$  en accord avec la valeur d' $\epsilon_{Nd}$  de l'eau de mer circulant à 100 m dans le nord du Chenal de Rockall (station ICE-CTD 03) qui a été caractérisée par  $-13,7 \pm 0,3$  (Fig. 31). Les signatures isotopiques en Nd des courants côtiers circulant depuis la mer d'Irlande et le Firth of Clyde ne sont pas connues. Cependant, une vingtaine d'échantillons de roches et de sédiments de rivières, analysés par Davies et al (1985) dans la partie nord des îles britanniques, indiquent une valeur d' $\epsilon_{Nd}$  moyenne de  $-10,6 \pm 0,4$  ( $-12,1 \pm 0,4$  sur l'ensemble de la Grande-Bretagne) pouvant suggérer une signature isotopique relativement radiogénique pour les eaux circulant dans ces mers. De telles compositions isotopiques en Nd sont très différentes des valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  analysés dans les coraux profonds analysés sur récif de Mingulay. Ces résultats pourraient confirmer une forte l'influence des eaux du NAC sur le récif de Mingulay. Néanmoins, une contribution mineure des eaux des côtes britanniques et/ou des mers intérieures ne peut pas être totalement exclue. La mission Mingulay-Rockall (juin 2016) permettra de collecter des échantillons des ces masses d'eau et de vérifier cette hypothèse.

Les plus hautes valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  obtenues sur les coraux du récif de Mingulay sont comprises entre  $-12,1 \pm 0,2$  et  $-11,8 \pm 0,2$  autour de 3,4-3,3 ka BP (Fig. 31). Les valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  diminuent ensuite progressivement avant d'atteindre une valeur minimale ( $-14,5 \pm 0,4$ ) il y a 2,8 ka BP (Fig. 31). Les valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  augmentent à nouveau en seulement quelques décennies.

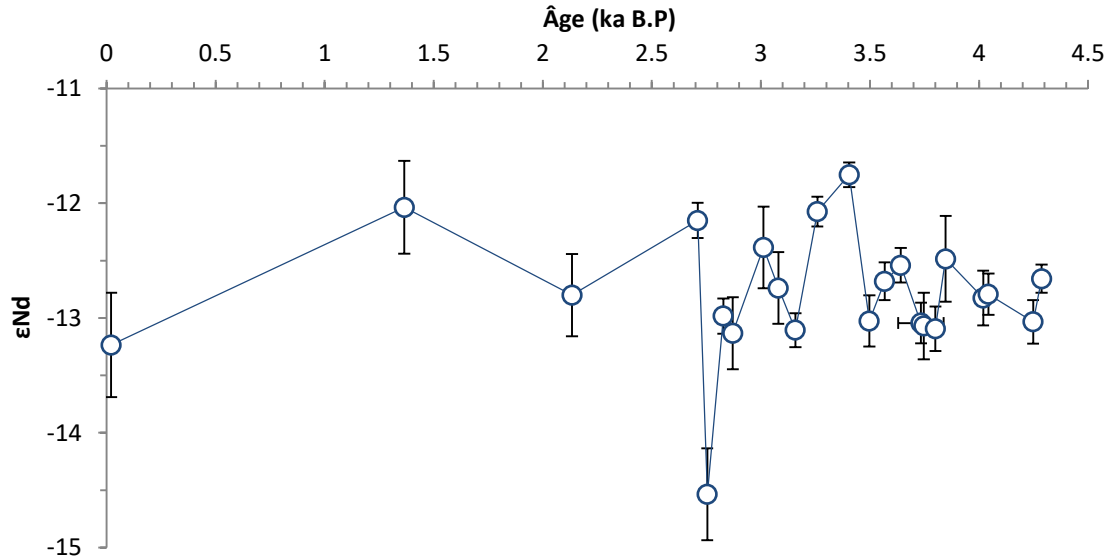


Figure 31 : Variations des valeurs d'εNd des coraux profonds du récif de Mingulay au cours des 4500 dernières années.

Les données de la composition isotopique du Nd obtenue sur le récif de Mingulay sont comparées avec celles obtenus par Colin et al. (2010) et Copard et al. (2012) sur les coraux profonds du Nord du Chenal de Rockall à 747 m de profondeur (Fig. 32). Sur les 4500 dernières années, les valeurs d'εNd dans le Chenal de Rockall se distribuent entre  $-11,9 \pm 0,3$  et  $-14,4 \pm 0,2$  (Colin et al., 2010 ; Copard et al., 2012). Cette gamme est très similaire à celle des coraux profonds de Mingulay et les coraux ayant des âges similaires sur les deux sites présentent un bon accord dans les valeurs d'εNd (Fig. 32). Ces deux enregistrements montrent l'existence d'excursion négative dans les valeurs d'εNd à la fois dans les coraux du chenal de Rockall et dans le récif de Mingulay. Dans le Chenal de Rockall, ces excursions ont été interprétées par le renforcement du SPG et l'apport plus important d'eau subpolaire vers les mers Nordiques.

Le profil d'eau de mer, mesuré dans le chenal de Rockall (ICE-CTD 03) indique de très faibles variations de la composition isotopique du Nd sur les 1000 premiers mètres de la colonne d'eau ( $-13,3 \pm 0,2$  à  $-14,0 \pm 0,2$ ) (Fig. 32), en accord avec les valeurs d'εNd observées dans le Chenal de Rockall et le récif de Mingulay, entre 120 et 750 m.

Tous ces résultats excluent la possibilité d'une contribution locale forte de Nd et suggèrent que les coraux profonds du récif de Mingulay enregistrent la variabilité de la composition isotopique du Nd du NAC au cours du temps en accord avec les résultats de Douarin et al. (2013).

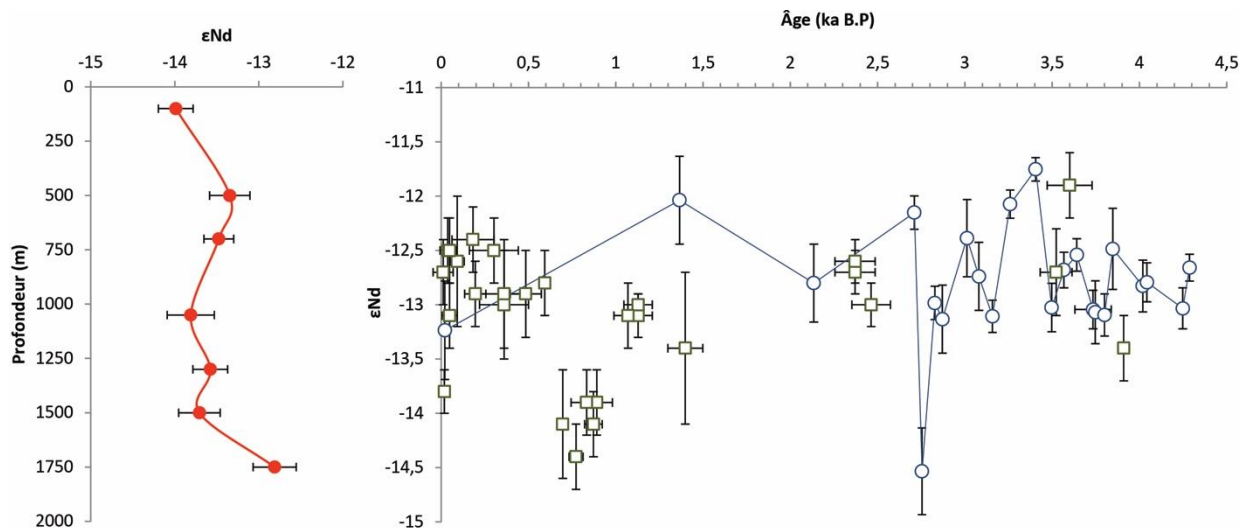


Figure 32 : (a) Profil vertical des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  de l'eau de mer obtenues sur la station ICE-CTD 03 située au nord du chenal de Rockall (cf. chapitre 2, Fig. 20) (b) Evolution de la composition isotopique du Nd ( $\epsilon\text{Nd}$ ) pour les coraux profonds de Mingulay (ronds bleus) et du Chenal de Rockall (carrés verts, Colin et al., 2010 ; Copard et al., 2012 ) au cours des 4500 dernière années.

Des âges radiocarbone ont été produits sur les mêmes échantillons de coraux du récif de Mingulay, permettant ainsi de calculer le  $\Delta^{14}\text{C}$  de l'eau au cours du temps à partir des âges U-Th et radiocarbones obtenus sur les mêmes échantillons. (Douarin et al., 2016). Les âges réservoir ont ensuite été déduits afin de reconstruire les changements de l'hydrologie des masses d'eau de sub-surface durant l'Holocène (Douarin et al., 2016). L'âge réservoir des eaux circulant dans les différentes branches du NAC est estimé à environ 400 ans (Stuiver et al., 1998). A l'inverse, les eaux moins salées circulant au sein du gyre subpolaire sont appauvris en radiocarbone et présentent des âges réservoirs compris entre 450 et 500 ans (Franke et al., 2008 ; Eiriksson et al., 2011). Par conséquent, une augmentation des âges réservoirs mesurée dans les coraux de Mingulay a été interprétée par l'influence plus importante d'eau d'origine subpolaire (Douarin et al., 2016), favorisée par une extension du



SPG vers l'est (Hatun et al., 2005). Dans la zone inter-gyre, le long des côtes européennes, l'âge réservoir moyen des eaux de subsurface a été estimé à  $380 \pm 60$  ans avec des variations autour de la moyenne de 90 à 170 ans (Tisnerat-Laborde et al., 2010).

La composition isotopique du Nd des coraux profonds du récif de Mingulay présentent des variations similaires à celles des âges réservoirs obtenues sur le même site par Douarin et al. (2016). D'une manière générale, un vieillissement des âges réservoirs se caractérisent par des valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  plus radiogénique et vice versa. Dans le détail, les valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  des coraux profonds varient rapidement vers des valeurs plus radiogéniques entre 3,5 et 3,2 ka, synchrones avec un vieillissement de l'âge réservoir des masses d'eau (atteignant  $592 \pm 41$  ans) mis en évidence par Douarin et al. (2016) (Fig. 33). A l'inverse, les âges réservoirs jeunes (atteignant  $207 \pm 38$  ans) sont observés autour de  $\sim 2,8$  ka et sont associés à des valeurs plus négatives d' $\epsilon_{Nd}$  ( $-14,5 \pm 0,4$ ) (Fig. 33).

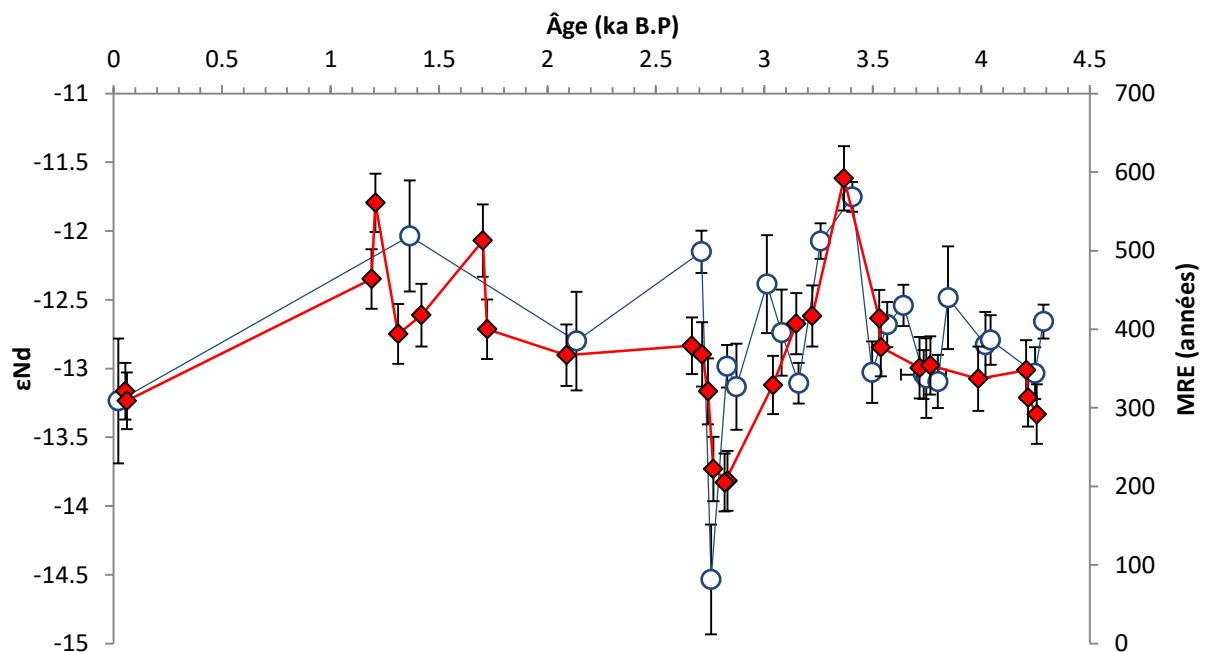


Figure 33 : Variations au cours du temps des valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  (ronds bleus) et des âges réservoirs (MRE) (losanges rouges) des coraux profonds de Mingulay au cours des 4500 dernières années.

Les variations de l'abondance d'hématite obtenues sur un stack de quatre carottes (MC21, GGC22, MC52, VM29-191) en Atlantique Nord (Bond et al., 2001) sont reportée en figure 34a. L'augmentation de l'abondance d'hématite est associée à la présence accrue d'*Ice Rarving Debris* (IRD) apportés depuis la Mer du Labrador ou les Mers Nordiques (Bond et al., 2001). Les IRD proviennent principalement des roches cratoniques groenlandaises mais également des formations volcaniques islandaises (Revel et al., 1996 ; Bond et al., 2001). Ces différentes origines sont reflétées par des valeurs d' $\epsilon$ Nd comprises entre -13,6 et +3,4, mesurées sur les particules lithogéniques de l'Atlantique Nord au cours des 5000 dernières années (Revel et al., 1996).

L'analyse de plusieurs carottes, localisées entre 1000 et 4000m dans la ceinture d'IRD au sud du plateau de Rockall a révélé une augmentation générale des valeurs d' $\epsilon$ Nd de près de 6 unités d' $\epsilon$ Nd durant la dernière période glaciaire par rapport à l'Holocène (Roberts & Piotrowski, 2015). Les auteurs ont suggéré qu'un échange avec le matériel volcanique aurait modifié la signature isotopique de l'eau de mer et que ce signal aurait pu se répandre à travers l'Atlantique Nord. Cependant, les valeurs d' $\epsilon$ Nd analysées dans le récif de Mingulay semblent exclure un tel mécanisme durant l'Holocène. Cela n'est pas non plus observé dans les coraux profonds du Chenal de Rockall (Colin et al., 2010 ; Bonneau et al., in prep). Par conséquent, les valeurs d' $\epsilon$ Nd analysées dans le récif de Mingulay ne sont probablement pas liées à des apports lithogéniques.

Comme montré précédemment (cf chapitre 1), les eaux douces de sub-surface circulant au sein du gyre subpolaire ont une signature isotopique très négative (-14 à -16) par rapport à celles formées dans le gyres subtropical (-10 à -12). Dans la partie précédente, nous avons également mis en évidence que la composition isotopique du Nd des eaux du SPG (SAIW, SPMW) marquait significativement le NAC, car la concentration en Nd des eaux subpolaires étaient bien supérieures à celle des eaux subtropicales (Lambelet et al., 2016). Par conséquent,

une diminution des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  à Mingulay indiquerait une contraction du SPG, favorisant l'advection de l'eau Atlantique subtropicale vers le nord-est dans le Chenal de Rockall et au niveau du site de Mingulay.

Les variations d' $\epsilon\text{Nd}$  obtenus sur les coraux profonds de Mingulay impliquent de re-interpréter les variations du  $\Delta^{14}\text{C}$  des coraux de Mingulay proposée par Douarin et al. (2016). En effet, le vieillissement de l'âge réservoir ( $591 \pm 41$  ans) entre 3,5 et 3,2 ka interprété par une forte influence d'eau subpolaire, est corrélé à la diminution brutale des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  indiquant la présence d'eau d'origine subtropicale. Néanmoins, l'enrichissement ou l'appauvrissement en  $\Delta^{14}\text{C}$  peut également être discuté en termes de taux d'échange avec l'atmosphère (Ascough et al., 2009 ; Tisnérat-Laborde et al., 2010 ; Wanamaker et al., 2012). Ainsi, lorsque le taux d'échange de gaz avec l'atmosphère augmente, induit par exemple par l'augmentation des vents, les masses d'eau s'enrichissent en  $\Delta^{14}\text{C}$  et l'âge réservoir diminue, comme cela a été mis en évidence dans les coraux profonds du Golfe de Gascogne (Montero-Serrano et al., 2013).

L'augmentation des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  entre 3,3 et 3,5 ka, associée au vieillissement des âges réservoirs, semble corrélée avec une période d'intensité maximale des tempêtes enregistrée dans les archives continentales du sud de l'Islande (Jackson et al., 2005) et sur les côtes écossaises (Gilbertson et al., 1999) (Fig. 34e). En s'appuyant sur une compilation des traceurs de paléo-tempêtes, Sorrel et al. (2012) ont mis en évidence cinq périodes d'intensification des tempêtes (5,800-5,500 ka BP ; 4,500-3,950 ka BP ; 3,300-2,400 ka BP ; 1,900-1,050 ka BP et 600-250 ka BP) sur les côtes de l'atlantique nord-est avec une cyclicité d'environ 1500 ans. Ces périodes coïncident généralement avec une stratification de la partie supérieure de la colonne d'eau (Thornalley et al., 2009) (Fig. 34d) et une augmentation des températures de surface (deMenocal et al., 2000). Cela suggère une contraction du SPG vers l'ouest accompagné de la pénétration des eaux chaudes et salées du gyre subtropical. Ainsi, la

diminution du gradient de température en Atlantique Nord est lié au déplacement des centres de basse pression et des vents vers le sud, menant à l'intensification des tempêtes sur la façade européenne (Sabatier et al., 2012 ; Sorrel et al., 2012).

Les valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  et les âges réservoirs analysés dans les coraux du récif de Mingulay semblent appuyer ces observations sur une échelle de temps plus rapide. Entre 3,3 et 3,5 ka, les valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  plus radiogéniques indiquent une origine subtropicale de l'eau de mer tandis que le vieillissement des âges réservoirs est en accord avec une stratification de la colonne d'eau.

A l'inverse, la diminution des valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  à 2,8 ka en phase avec un rajeunissement des âges réservoirs n'est pas associée à une activité importante des tempêtes (Fig. 34e). En revanche, ces périodes sont caractérisées par de forte concentration en sodium (Na) dans les glaces du Groenland (O'Brien et al., 1995) (Fig. 34f). La concentration en sodium (Na) dans les glaces du Groenland est un traceur utilisé pour reconstruire l'intensité des vents qui soufflent les sels de mer vers les terres (O'Brien et al., 1995). Par conséquent, l'augmentation de l'intensité des vents aux hautes latitudes entraîne une extension du SPG vers l'est, conduisant à la diminution des valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  dans le récif de Mingulay.

Cette variabilité des gyres atlantiques impacte également la dynamique de l'AMOC. D'après un enregistrement de  $\delta^{13}C$  aux grandes profondeurs de l'Atlantique Nord (ODP 980, Oppo et al., 2003), la contraction du SPG à 3,3-3,5 ka est associée à une production active d'eau profonde nord-atlantique tandis que son extension à 2,8 ka est associé au ralentissement de l'AMOC (Fig. 34g). En effet, l'arrivée massive d'eau subpolaire dans les Mers Nordiques, abaissant les niveaux de salinité, aurait pu induire un ralentissement de la formation d'eau profonde.

Nous suggérons donc un affaiblissement et/ou une contraction du gyre subpolaire entre 3,3 et 3,5 ka, lié au déplacement des vents vers le sud. Ceci a pour conséquence une advection plus

importante de l'eau d'origine subtropicale vers le nord-est associé à une stratification de la colonne d'eau, ainsi qu'une intensification des tempêtes sur les côtes atlantiques. Cette modification hydrologique en Atlantique nord est marquée par un vieillissement des âges réservoirs et par l'augmentation des valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  à Mingulay. Les masses d'eau atteignant le récif de Mingulay sont soit entraînées par le NAC depuis le bassin subtropical occidental, où les valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  de subsurface sont comprises entre -10 et -12 (Piepgras & Wasserburg, 1983 ; Osborne et al., 2010 ; Lambelet et al., 2016) ; soit entraînées par le courant de bord le long de la marge européenne depuis le Golfe de Cadix, où les valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  sont comprises entre -9 et -12 (cf. partie précédente ; Spivack & Wasserburg, 1988 ; Copard et al., 2011). En effet, le retrait du gyre subpolaire pourrait permettre aux masses d'eau de subsurface et intermédiaire de pénétrer dans les mers Nordiques (Lozier & Stewart, 2008). La pénétration des eaux chaudes et salées du gyre subtropical entretient une production active d'eau profonde.

Inversement, nous proposons une intensification et/ou une extension du gyre subpolaire vers l'est à 2,8 ka, lié au déplacement des vents vers le nord, conduisant à un rajeunissement des âges réservoirs et à une diminution des valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  à Mingulay. Les eaux subpolaires moins salées largement advectées vers les Mers Nordiques pourraient avoir conduit à un ralentissement de l'AMOC.

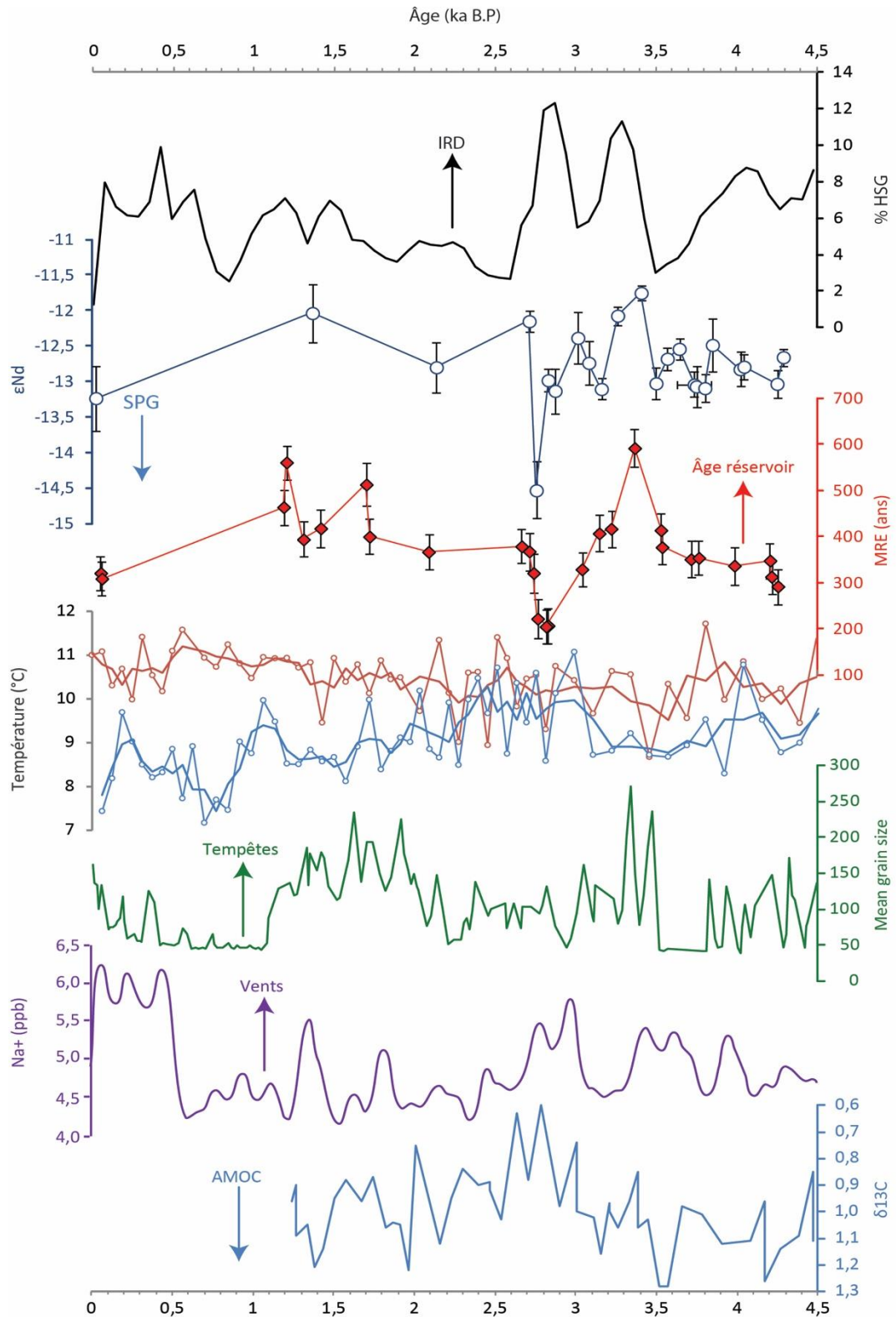


Figure 34 : (a) Abondance d'hématite (en %) obtenue sur un stack de quatre carottes en Atlantique Nord (voir la Fig. 30 pour la localisation) (Bond et al., 2001). (b) Enregistrement des valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  des coraux profonds du récif de Mingulay. (c) Âges réservoirs calculés à partir de l'analyse des isotopes du carbone dans les coraux du récif de Mingulay (Douarin et al., 2016). (d) Températures des eaux en surface (en rouge) et au niveau de la thermocline (en bleu) (RAPiD12-1K ; Thornalley et al., 2009). (e) Taille des grains (en  $\mu m$ ) mesurée dans les loess du sud de l'Islande (Jackson et al., 2005). (f) Concentration des sels de mer mesurée dans les glaces groenlandaises (Ice Sheet Project 2) (O'Brien et al., 1995). (g) Enregistrement benthique de  $\delta^{13}C$  dans le Chenal de Rockall (site ODP 980 ; Oppo et al., 2003).

## 4. Conclusion du chapitre 3

La composition isotopique du Nd de l'eau de mer a été analysée le long de 13 profils afin de caractériser la distribution des valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  en Atlantique Nord-est et en Mer d'Alboran, qui sont des régions clés pour l'étude de la circulation des gyres atlantiques et de la MOW.

Dans le Golfe de Cadix, l'AAIW et la MSW présentent des valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  très similaires comprises entre  $-10,6 \pm 0,2$  et  $-10,9 \pm 0,2$ . En Mer d'Alboran, la MAW ( $9,2 \pm 0,2$  à  $-8,9 \pm 0,2$ ) montre une variabilité temporelle de sa composition isotopique, potentiellement lié au forçage atmosphérique. En dessous, la WIW est caractérisée pour la première fois par une valeur moyenne de  $-9,8 \pm 0,2$  tandis que la LIW présente une gamme de valeurs plus radiogéniques entre  $-8,9 \pm 0,2$  et  $-8,3 \pm 0,2$ , en accord avec les valeurs précédemment obtenues.

En Atlantique Nord-est, nos résultats révèlent que les eaux du NAC (au dessus de  $45^\circ N$ ) présentent des valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  largement dominées par la signature du gyre subpolaire ( $-14 \pm 0,3$  à  $-15,1 \pm 0,3$ ) dues à leurs fortes concentrations de Nd par rapport aux eaux du gyre subtropical.

Le long de la marge européenne, les valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  de subsurface présentent un gradient nord-sud entre le Golfe de Cadix ( $-9,5 \pm 0,2$  à  $-11,8 \pm 0,2$ ) et le Chenal de Rockall ( $-13,4 \pm 0,3$  à  $-14 \pm 0,3$ ). Aux profondeurs intermédiaires, la MSW est tracée jusque dans le bassin de Porcupine avec une valeur d' $\epsilon_{Nd}$  de  $-12,1 \pm 0,3$ . En revanche, celle-ci n'est plus distinguée par sa signature isotopique de Nd dans le Chenal de Rockall.

Aux plus grandes profondeurs de l'Atlantique Nord-est, la LSW présente une distribution homogène valeurs moyennes entre  $-13,2 \pm 0,3$  and  $-14,5 \pm 0,3$ . Cette signature est toutefois modifiée dans le bassin d'Islande ( $-12,7 \pm 0,2$ ) où elle est influencée par l'ISOW, et le long de la marge européenne ( $-12,7 \pm 0,2$  à  $-13 \pm 0,2$ ) où elle se mélange avec la MSW. La NEADW affiche des valeurs moyennes comprises entre  $-12,1 \pm 0,2$  et  $13,1 \pm 0,2$ , excepté dans le Golfe de

Gascogne ( $\epsilon\text{Nd} = -11.6 \pm 0.4$ ) où elle est influencée par la LDW. Enfin, l'ISOW a été caractérisée dans le Bassin d'Islande par des valeurs plus radiogéniques comprises entre  $-10.5 \pm 0.3$  et  $-11.3 \pm 0.2$ .

L'étude du récif de Mingulay a mis en évidence une variabilité rapide de la composition isotopique du Nd mesurée dans les coraux profonds. Les résultats suggèrent une plus forte influence des eaux du gyre subtropical sur le récif de Mingulay il y a 3,3-3,4 ka BP, lié à la contraction du SPG. Cet événement est corrélé à une stratification des masses d'eau et à l'intensification des tempêtes sur la façade européenne, dues à la diminution du gradient de température et au déplacement des vents vers le sud. A l'inverse, le SPG s'est probablement renforcé il y a 2,8 ka BP, menant à la diminution des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  mesurées dans le récif de Mingulay.





# Chapitre 4

## Variabilité de la pénétration de l'AAIW en Atlantique Nord-est depuis la dernière période glaciaire

---

*Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus sur les coraux profonds du Golfe de Cadix et en Mer d'Alboran. L'objectif de cette étude est d'étudier la réponse des eaux intermédiaires aux changements de la circulation thermohaline à l'échelle glaciaire et interglaciaire mais également à l'échelle millénaire. Le Golfe de Cadix est donc une région de choix puisqu'elle dessine un front hydrologique entre les eaux de l'Atlantique Nord et les eaux d'origine australe (AAIW). Il est de plus soumis à l'écoulement de l'eau de la mer Méditerranée (MSW).*

---

## 1. Problématique scientifique et objectifs de l'étude

Au cours du dernier cycle glaciaire/interglaciaire, l'Atlantique Nord a connu d'importantes modifications dans la production des eaux profondes Nord Atlantique. D'une part, les enregistrements de  $\delta^{13}\text{C}$  démontrent qu'une convection océanique moins profonde (~ 2000 m) et moins efficace se produisait aux hautes latitudes de l'Hémisphère Nord (entre 45 et 56°N) durant la dernière période glaciaire (Boyle and Keigwin, 1987; Duplessy et al., 1988; Marchitto et al., 2002; Oppo and Lehman, 1993). D'autre part, des études documentent un ralentissement partiel ou complet de l'AMOC synchrone des stades froids de Dansgaard-Oeschger (D-O) et des événements de Heinrich (HS) (Curry et al., 1999; McManus et al., 2004; Böhm et al. 2015), accompagné de débâcles massives d'iceberg (Vidal et al., 1997; Labeyrie et al., 1999; Curry et al., 1999; Elliot et al., 2002). Dans ces conditions, l'eau profonde nord-atlantique (NADW) était moins bien exportée vers le sud et les eaux d'origine australe (AAIW et AABW) occupaient probablement une plus grande partie du bassin atlantique, bien que leur pénétration vers le nord reste incertaine (Oppo and Lehman, 1993; Sarnthein et al., 1994; Elliot et al., 2002; Lynch-Stieglitz et al., 2007; Roberts et al., 2010; Böhm et al., 2015). Un récent enregistrement de Pa/Th suggère cependant que seuls les événements les plus froids (HS1, HS2 et HS11) sont accompagnés d'un effondrement de la convection océanique (Böhm et al., 2015).

Plusieurs travaux menés dans le bassin occidental révèlent la présence d'un volume plus important d'AAIW (vers 1300 m) aux latitudes subtropicales de l'océan Atlantique durant les épisodes de ralentissement de l'AMOC (Zahn and Stüber, 2002; Pahnke et al., 2008). D'autres au contraire semblent montrer qu'un flot réduit s'écoulait vers le nord durant ces mêmes intervalles de temps entre 600 et 1100 mètres de profondeur (Xie et al., 2012; Huang et al., 2014). A l'est, seule une étude menée au large du Portugal semble indiquer une plus

grande influence de l'AAIW à 1100 mètres de profondeur, tandis qu'une carotte localisée à 1512 mètres de profondeur au large de l'Afrique ne montre pas d'apport plus important d'AAIW (Willamoski and Zahn, 2000). L'AAIW est pourtant l'une des principales routes de retour de la circulation thermohaline (Rintoul, 1991 ; Schmitz Jr. and McCartney 1993) et joue un rôle majeur dans la redistribution de la chaleur, de la salinité et des teneurs en nutriments et en carbone (Sabine et al., 2004 ; Palter and Lozier, 2008). Comprendre le lien entre la circulation de cette masse d'eau et les évènements climatiques rapides est donc crucial.

Le Golfe de Cadix, situé au sud de la péninsule ibérique, est une région clé pour restituer la dynamique des eaux intermédiaires puisqu'il délimitait un front hydrologique entre les eaux de l'atlantique nord (ENACW) et les eaux de l'atlantique sud (EAAIW) durant la dernière période glaciaire (Willamowski and Zahn, 2000 ; Montero-Serrano et al., 2011). De plus, il est également soumis à l'écoulement des eaux de débordement de la Mer Méditerranée (MOW) dont le rôle sur le budget de salinité de l'Atlantique Nord est toujours discuté (Johnson, 1997; Sierro et al., 2000 ; Voelker et al., 2006 ; Khélifi et al., 2009). En effet, il a été suggéré que l'injection de la MOW aux hautes latitudes de l'Atlantique Nord pourrait réenclencher l'AMOC à la suite des périodes de ralentissement de la convection d'eau profonde.

Afin de retracer les changements rapides de l'origine des masses d'eau intermédiaire dans le Golfe de Cadix durant la dernière période glaciaire, nous avons analysé la composition isotopique du Nd ( $\epsilon_{Nd}$ ) dans des coraux profonds prélevés sur l'escarpement du Pen Duick, ainsi que sur plusieurs monts carbonatés alentours. L'objectif de cette étude est d'examiner la réponse des masses d'eaux intermédiaires aux changements climatiques rapides, et de contraindre les possibles incursions de l'AAIW vers le nord pour ainsi établir les liens existants avec les variations de l'AMOC.

L'escarpement de Pen Duick est un ensemble de monts carbonatés (principalement construits par *Lophelia pertusa*, *Madrepora Occulata* et *Dendrophyllia sp.*), hauts de plus de 60 mètres, situés à des profondeurs comprises entre 500 et 650 mètres (Van Rensbergen et al., 2005; Foubert et al., 2008). Correspondant à la branche sud-est de la ride de Renard, cette falaise s'étend sur plus de 6 km sur une direction nord-ouest/sud-est (Van Rooij et al., 2011). Aucun spécimen de corail vivant n'a été observé jusqu'alors sur l'escarpement et la datation des coraux fossiles a révélé que leur distribution était strictement limitée aux périodes glaciaires (Foubert et al., 2008; Wienberg et al., 2009, De Mol et al., 2011). La dernière croissance corallienne enregistrée s'interrompt brusquement il y a 12 ka, à la fin du Younger Dryas, probablement dus à des changements environnementaux majeurs (Wienberg et al., 2009).

Les profondeurs intermédiaires du Golfe de Cadix sont aujourd'hui influencées par trois masses d'eau principales dont la composition isotopique a été précisément caractérisée dans les parties précédentes par les stations MOW1, MOW2 et Beta 1. L'ENACW, qui circule vers l'est entre 100 et 600 m de profondeur, est la composante la plus négative ( $\epsilon_{Nd} = -12 \pm 0,2$  à  $-11,5 \pm 0,2$ ). En dessous, l'AAIW circule depuis l'atlantique sud où elle se forme avec une composition isotopique radiogénique ( $\epsilon_{Nd} = -7/-9$ ). Elle arrive néanmoins dans le Golfe de Cadix avec une signature très modifiée ( $-10,8 \pm 0,2$ ). Enfin, la MSW se répand dans le Golfe de Cadix le long de la marge nord, centrée sur une veine inférieure (600-800m) et supérieure (800-1200m) (Hernández-Molina et al., 2006; Louarn and Morin). La MSW se forme à partir du mélange entre l'eau de débordement méditerranéenne et les eaux atlantiques, conservant une signature isotopique assez proche de la MOW dans le nord du Golfe ( $\epsilon_{Nd} = -9,9 \pm 0,4$ ). A l'inverse, sa signature est modifiée dans le sud ( $-10,6 \pm 0,2$ ).

A 550m, l'escarpement de Pen Duick est largement dominé par l'ENACW (90% ; Louarn & Morin, 2011) et caractérisé par une valeur d' $\epsilon_{Nd}$  de  $-11,7 \pm 0,3$ . En revanche, nos résultats

montrent qu'entre 15 et 40 ka, les profondeurs intermédiaires du Golfe de Cadix étaient caractérisées par une valeur moyenne de  $-8.9 \pm 0.4$ . De plus, les valeurs varient très rapidement autour de cette valeur moyenne et trois pics de valeurs radiogéniques ( $\sim -8$ ) sont observées à 19, 23-24 et 27 ka.

Dans ce chapitre, nous discuterons les variations des valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  observées dans le Golfe de Cadix, en examinant 1) l'influence potentielle des sources lithogéniques de Nd et le *boundary exchange*, 2) les variations de la contribution des masses d'eau au cours du temps et 3) les changements potentiels au cours du temps de la composition isotopique de Nd des trois masses d'eau influençant les profondeurs intermédiaires du Golfe de Cadix.

Ce chapitre est présenté sous la forme d'un d'article rédigé en anglais et intitulé **South Atlantic Intermediate Water advances into the North-east Atlantic during periods of reduced Atlantic Meridional Overturning Circulation**. Il a été soumis et accepté à la revue *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*.

## 2. South Atlantic Intermediate Water advances into the North-east Atlantic during periods of reduced Atlantic Meridional Overturning Circulation

**Quentin Dubois-Dauphin<sup>1</sup>, Lucile Bonneau<sup>1</sup>, Christophe Colin<sup>1</sup>, Jean-Carlos Montero-Serrano<sup>2</sup>, Paolo Montagna<sup>3</sup>, Dominique Blamart<sup>4</sup>, David Van Rooij<sup>5</sup>, Freya Hemsing<sup>6</sup>, Anne-Marie Wefing<sup>6</sup>, Norbert Frank<sup>6</sup>**

<sup>1</sup>Laboratoire GEOsciences Paris-Sud (GEOPS), Univ. Paris-Sud, CNRS, Université Paris-Saclay, Rue du Belvédère, Bât. 504, 91405 Orsay, France

<sup>2</sup>Institut des sciences de la mer de Rimouski, Canada Research Chair in Marine Geology, Université du Québec à Rimouski & GEOTOP, 310 allée des Ursulines, Rimouski, Québec, G5L 3A1, Canada

<sup>3</sup>ISMAR-CNR, via Gobetti 101, I-40129 Bologna, Italy

<sup>4</sup>Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), 4 Avenue de la Terrasse, Bâtiment 12, 91198 Gif-sur-Yvette Cedex, France.

<sup>5</sup>Renard Centre of Marine Geology (RCMG), Dpt. Geology and Soil Science, Ghent University, B-9000 Ghent, Belgium.

<sup>6</sup>Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 229, 69120 Heidelberg, Germany.

### Abstract

The Nd isotopic composition ( $\epsilon\text{Nd}$ ) of seawater and cold-water coral (CWC) samples from the Gulf of Cádiz and the Alboran Sea, at a depth of 280-827 m were investigated in order to constrain mid-depth water mass dynamics within the Gulf of Cádiz over the past 40 ka.  $\epsilon\text{Nd}$  of glacial and Holocene CWC from the Alboran Sea and the northern Gulf of Cádiz reveals relatively constant values (-8.6 to -9.0 and -9.5 to -10.4, respectively). Such values are similar to those of the surrounding present-day mid-depth waters from the Mediterranean Outflow Water (MOW;  $\epsilon\text{Nd} \sim -9.4$ ) and Mediterranean Sea Water (MSW;  $\epsilon\text{Nd} \sim -9.9$ ). In contrast, glacial  $\epsilon\text{Nd}$  values for CWC collected at thermocline depth (550-827 m) in the southern Gulf of Cádiz display a higher average value ( $-8.9 \pm 0.4$ ) compared to the present-day value ( $-11.7 \pm 0.3$ ). This implies a higher relative contribution of water masses of Mediterranean (MSW) or South Atlantic origin (East Antarctic Intermediate Water, EAAIW). Our study has

produced the first evidence of significant radiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  values ( $\sim -8$ ) at 19, 23-24 and 27 ka, which are coeval with increasing iceberg discharges and a weakening of Atlantic Meridional Overturning Circulation (AMOC). Since MOW  $\epsilon\text{Nd}$  values remained stable during the last glacial period, it is suggested that these radiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  values most likely reflect an enhanced northward propagation of glacial EAAIW into the eastern Atlantic Basin.

## 2.1. Introduction

The variability of the Atlantic Meridional Overturning Circulation (AMOC) affects the climate through the redistribution of heat and salinity from low to high latitudes by surface and intermediate currents, and the capacity of the ocean to store  $\text{CO}_2$  [Bryden and Imawaki, 2001; Ganapolski and Rahmstorf, 2001; Sabine *et al.*, 2004]. It has been shown that the overturning circulation has been slowdown during the glacial period and is associated with the formation of shallower northern-sourced water (Glacial North Atlantic Intermediate Water, GNAIW) [Boyle and Keigwin, 1987; Zahn *et al.*, 1987; Ganapolski and Rahmstorf, 2001; McManus *et al.*, 2004; Böhm *et al.*, 2015] and the filling of a large part of the deep North Atlantic with southern-sourced water [Lynch-Stieglitz *et al.*, 2007; Roberts *et al.*, 2010]. The AMOC is known to have been particularly sluggish around the catastrophic iceberg discharge of the coldest Heinrich stadials (HS) [Bond *et al.*, 1993] and the Dansgaard-Oeschger stadials (D-O stadials) [Dansgaard *et al.*, 1993]. These slowdowns in the AMOC are associated with a reduction in North Atlantic Deep Water (NADW) formation, which was most likely driven by enhanced freshwater discharge from collapsing northern hemisphere ice sheets [e.g. Vidal *et al.*, 1997; Labeyrie *et al.*, 1999; Curry *et al.*, 1999; Elliot *et al.*, 2002; McManus *et al.*, 2004; Böhm *et al.* 2015; Barker *et al.*, 2015] and which led to a northward penetration of deep- and intermediate water masses from the southern ocean [Oppo and Lehman, 1993; Sarnthein *et al.*, 1994; Elliot *et al.*, 2002; Lynch-Stieglitz *et al.*, 2007; Roberts *et al.*, 2010; Böhm *et al.*,



2015].

Today, mid-depth water masses play an important role as intermittent carbon and heat storage reservoirs [*Bower et al.*, 2002] that sequester significant quantities of anthropogenic CO<sub>2</sub> [*Sabine et al.*, 2004]. However, little is known about the glacial and deglacial intermediate depth circulation patterns. Despite receiving increased attention over recent decades [*Pahnke and Zahn*, 2005; *Pahnke et al.*, 2008; *Came et al.*, 2008; *Basak et al.*, 2010; *Xie et al.*, 2012; *Pena et al.*, 2013; *Huang et al.*, 2014], the penetration of the Antarctic Intermediate Waters (AAIW) into the North Atlantic Ocean, associated with elevated Heinrich stadial fresh-water inputs, is still poorly constrained. Conflicting results have been obtained for the northward penetration of the AAIW into the western subtropical North Atlantic during the last glacial period. Indeed, while several studies have documented a greater northward penetration of AAIW into the western subtropical North Atlantic at times of iceberg discharge and reduced AMOC [e.g., *Zahn and Stüber*, 2002; *Pahnke et al.*, 2008], other studies propose a reduced northward flow of AAIW during the same intervals [*Came et al.*, 2008; *Xie et al.*, 2012; *Huang et al.*, 2014]. Based on evidence for enhanced northward propagation of the AAIW in the Pacific Ocean during the same cold events [*Pahnke and Zahn*, 2005; *Basak et al.*, 2010], it has been suggested that the flow of AAIW could have been rerouted into the Pacific Ocean instead of the North Atlantic [*Huang et al.*, 2014]. Nevertheless, several studies investigating the northward penetration of East Antarctic Intermediate Water (EAAIW) have indicated that this water mass reached the mid-latitude northeast Atlantic (30°N) during glacial periods [*Willamowski and Zahn*, 2000; *Montero-Serrano et al.*, 2011]. The Gulf of Cádiz is a crucial area for studying mid-depth Atlantic hydrology as these studies have proposed that it delineates a hydrological front during glacial periods where mixing of northern (Eastern North Atlantic Central Water, ENACW) and southern-sourced (EAAIW) intermediate water masses occurs. In addition, the northern Gulf of Cádiz is also on the pathway of the

Mediterranean Outflow Water (MOW). It has been suggested that variability in MOW during the last glacial period may have played a significant role in triggering a switch from a stadial to an interstadial mode by injecting high-salinity waters into the Northern North Atlantic at a time of weak AMOC [*Johnson, 1997; Voelker et al., 2006*] and when MOW outflow was stronger [*Voelker et al., 2006; Toucanne et al., 2007; Bahr et al., 2015*].

Cold-water corals (CWCs) have been shown to act as useful archives for identifying rapid changes in the dynamics of intermediate water masses [*Lutringer, 2005; van de Flierdt et al., 2010; Copard et al., 2010, 2011; Montero-Serrano et al., 2013*]. Their aragonitic skeleton can be precisely dated thanks to U-series disequilibrium methods [*Adkins et al., 1998; Cheng et al., 2000; Douville et al., 2010*]. In addition, it has been shown that the Nd isotopic composition, expressed as  $\epsilon\text{Nd} = \left( \left( \frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{sample}} / \left( \frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{CHUR}} - 1 \right) \times 10000$  (CHUR: Chondritic Uniform Reservoir [*Jacobsen and Wasserburg, 1980*], of living CWC from the Strait of Gibraltar to the Norwegian Sea faithfully traces local seawater  $\epsilon\text{Nd}$  and mid-depth water mass provenance for the Northeast Atlantic [*Colin et al., 2010; Copard et al., 2010, 2012; Montero-Serrano et al., 2013*]. For the Northeast Atlantic Ocean, the northern-sourced waters, which correspond to a mixing between Labrador slope waters and the north eastward-spreading, mid-depth waters (forming the mid-depth Subpolar Gyre or mSPG), carry  $\epsilon\text{Nd}$  values between -13 and -15 [*Piepgras and Wasserburg, 1987; Lacan and Jeandel, 2004*]. Conversely, the  $\epsilon\text{Nd}$  values of southern-sourced waters (notably, Antarctic bottom water - AABW and AAIW) range between -7 and -9 in the Southern Ocean [*Jeandel, 1993; Stichel et al., 2012*]. Thus, northern- and southern-sourced waters can be distinguished by studying  $\epsilon\text{Nd}$  values along a north-south basin-scale transect [*Van Blakenburg, 1999*]. In the mid-depth ocean, the only way to alter the initial Nd isotopic composition of water masses is to add Nd with a different isotopic composition through riverine and eolian inputs, boundary exchange and reversible scavenging or by the mixing of isotopically different water

masses [e.g., *Lacan and Jeandel, 2005*]. Away from major lithogenic Nd sources,  $\epsilon\text{Nd}$  can be considered as a quasi-conservative water mass tracer in the ocean with a residence time of ~600-1000 yrs [*Tachikawa et al., 2003*].

In the Northeast Atlantic, framework-forming CWCs are fairly abundant although their spatial distribution varies over time [e.g. *Schröder-Ritzrau et al., 2005; Wienberg et al. 2010; Frank et al., 2011, Eisele et al., 2011*]. Here, we present the first sub-millennial  $\epsilon\text{Nd}$  record for the last glacial period (MIS 2 from 40 to 15 ka) derived from CWC from the southern Gulf of Cádiz. This record was compared to ambient seawater  $\epsilon\text{Nd}$  in order to assess the glacial to present day variability of mid-depth water  $\epsilon\text{Nd}$ . CWC from the Alboran Sea have been also investigated for the first time in order to establish the Nd isotopic composition of the MOW during glacial and interglacial periods. Our objective is to track rapid (centennial-scale) changes in water mass provenance and to evaluate whether the circulation of water masses at mid-depths in the eastern North Atlantic has changed significantly during abrupt climate variations over the last glacial period. Our results also provide the opportunity to constrain the variability of the northward penetration of EAAIW, which was associated with abrupt variations in the AMOC.

## 2.2. Hydrological setting

In the Gulf of Cádiz, the surface water, termed Surface Atlantic Water (SAW;  $T > 16^\circ\text{C}$ ,  $S \sim 36.4$ ) [*Criado-Aldeanueva et al., 2006*], corresponds to the upper 100 m water depth and has an  $\epsilon\text{Nd}$  value of  $\sim -11.4 \pm 0.7$  [*Piepgas and Wasserburg, 1983*]. Below the SAW, the Eastern North Atlantic Central Water (ENACW) flows from west to east between depths of 100 and 600 m (Fig. 35 and 36). It is characterized by salinity values of between 35.3 and 36.6, temperatures ranging from 11 to  $16^\circ\text{C}$ , and  $\epsilon\text{Nd}$  of  $-11.9 \pm 0.3$  [*Piepgas and Wasserburg,*

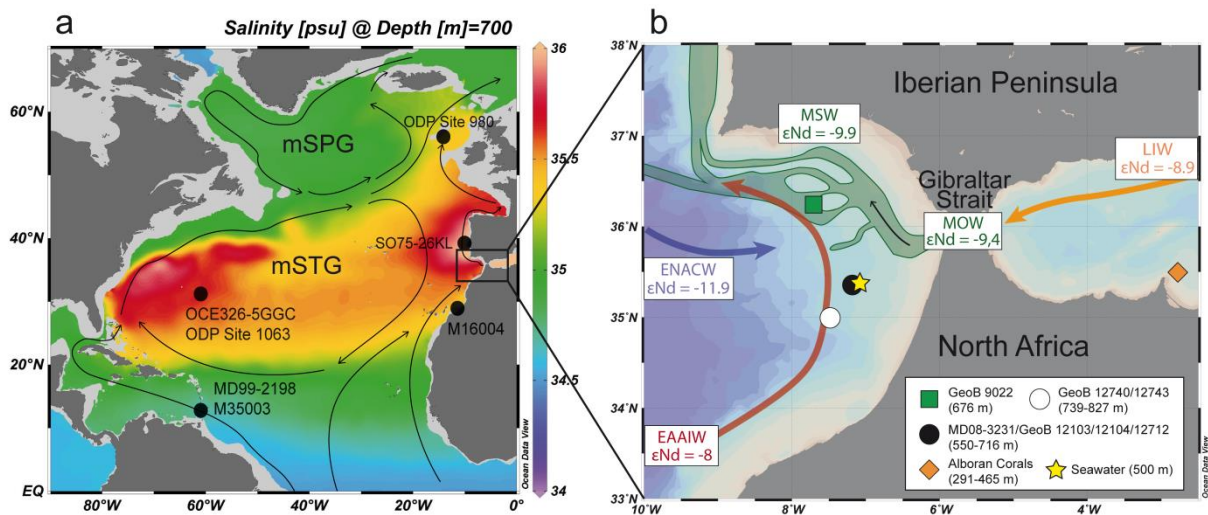


Figure 35: (a) Salinity (psu) contour map of the Atlantic Ocean at 700 m water depth (Ocean Data View; WOA 2013 dataset). Black dots indicate the locations of cores discussed in this paper. Arrows show the general surface and intermediate-water mass circulation of the Atlantic Ocean. mSPG: mid-depth Subpolar Gyre; mSTG: mid-depth Subtropical Gyre. (b) Locations of cold-water corals and seawater station studied here. Simplified distribution of intermediate water mass circulations and their Nd isotopic composition within the Gulf of Cádiz are also reported.

1983; Criado-Aldeanueva *et al.*, 2006; Louarn and Morin, 2011; Copard *et al.*, 2011]. At the Strait of Gibraltar, two layers of water can be distinguished by a sharp density gradient: an eastward flow of low-density Atlantic inflow overlies the more saline westward outflow of Mediterranean water corresponding to the MOW. At the outflow, the MOW is characterized by high salinities ( $S > 36.9$ ), temperatures ranging from 13.22 to 13.76 °C, a density  $> 28.8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  and  $\epsilon\text{Nd}$  of  $-9.4 \pm 0.2$  [Tachikawa *et al.*, 2004; Spivack and Wasserburg, 1988]. The MOW is greatly modified by vertical mixing with the overlying ENACW during its overflow and is thus called MSW in the Gulf of Cádiz. To the north of the Gulf of Cádiz, MSW is generally characterized by a salinity value of more than 36.2 and an  $\epsilon\text{Nd}$  of  $-9.9 \pm 0.4$  [Piepgras and Wasserburg, 1983]. Two layers of MSW can be distinguished, an upper layer flowing between 500 and 800 m, and a lower layer occurring at depths from 800 to 1200 m [Hernández-Molina *et al.*, 2006; Louarn and Morin, 2011]. The MSW mainly flows north-westwards along the topographic boundary (Fig. 35) [Hernández-Molina *et al.*, 2014].

The presence of EAAIW corresponds to a local salinity minimum at a depth of roughly  $900 \pm$

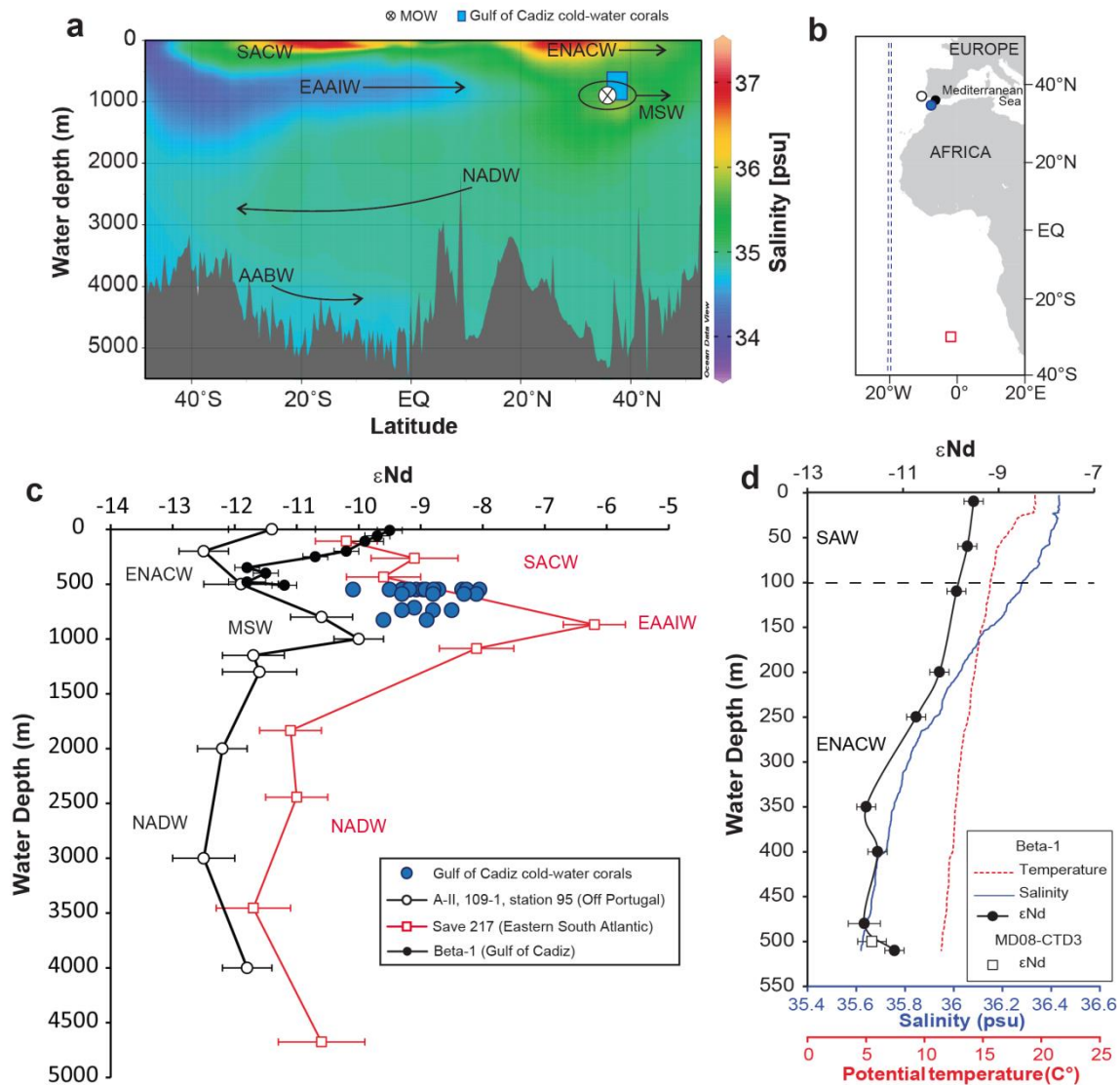


Figure 36: (a) Section of salinity (psu) along the eastern Atlantic Ocean (see the dashed lines in b) with labelled water masses. (b) Map with locations of cold-water corals and seawater stations reported in c. (c) Blue dots represent the  $\epsilon\text{Nd}$  values for the CWC from the Gulf of Cádiz.  $\epsilon\text{Nd}$  profiles from three seawater stations are also represented for comparison. A-II 109-1, station 95 [Piegras and Wasserburg, 1983]; Save 217 [Jeandel, 1993]; Beta-1 [This Study]. EAAIW: East Antarctic Intermediate Water; AABW: Antarctic Bottom Water; NADW: North Atlantic Deep Water; ENACW: East North Atlantic Central Water; MOW: Mediterranean Outflow Water; MSW: Mediterranean Sea Water; GNAIW: Glacial North Atlantic Intermediate Water; SACW: Southern Atlantic Central Water. (d) Vertical profiles of potential temperature (red), salinity (blue) and  $\epsilon\text{Nd}$  (black dots) at Station Beta-1. The  $\epsilon\text{Nd}$  values of one seawater sample located at the bottom of station M08-CTD3 and at the same location as core MD08-3231 are reported for comparison (open square).

100 m in the southern Gulf of Cádiz (Fig. 36) [Cabeçadas *et al.*, 2002; Louarn and Morin, 2011]. Although it is present in significant proportions (about 75%), EAAIW cannot be traced on the basis of physical properties further north along the European margin [Louarn and Morin, 2011]. The EAAIW enters the Gulf of Cádiz in the south-western part of the basin and

spreads cyclonically (Fig. 35) [Louarn and Morin, 2011]. The EAAIW is formed at the polar front in the south-east Pacific and is characterized by  $\epsilon\text{Nd}$  values of between -7 and -9 [Jeandel, 1993; Stichel et al., 2012].

### 2.3. Material and methods

This study has investigated thirty-five, well-preserved (fossil) CWC, of the species *Lophelia pertusa*, *Madrepora oculata*, *Desmophyllum dianthus* and *Desmophyllum alternata*, collected in several cores from the Gulf of Cádiz and the Alboran Sea, (Fig. 35 and Table 6). Gravity core MD08-3231 (35°18.87'N, 06°48.05'W; 550 m water depth; Fig. 35) was retrieved on the Gamma mound from the Pen Duick Escarpment during the R/V Marion Dufresne “MD 169 MiCROSYSTEMS” expedition in July 2008 [van Rooij et al., 2011]. Further CWCs were selected in the vicinity of core MD08-3231 in the southern Gulf of Cádiz, where corals span a depth range of 590-827 m (Fig. 35). The northern part of the Gulf of Cádiz has been also investigated using core GeoB 9022, collected at a water depth of 676 m (Fig. 35). Finally, eight CWC (*L. pertusa* and *M. oculata*) were retrieved from the Melilla Coral Province (Brittlestar Ridges I and III, New mound) in the southern Alboran Sea, at depths of between 280 and 465 m (Fig. 35).

In addition, nine seawater samples were collected using 12-litre Niskin bottles fitted on a CTD-Rosette sampler system at station Beta-1 during the EuroFLEETS cruise (June 2013) and at station MD08-CTD3 (35°18.87'N; 6°48.05'W) during the “MD 169 MiCROSYSTEMS” cruise (July 2008) (Table 7, Fig. 35). These samples were collected in order to assess seawater  $\epsilon\text{Nd}$  around the CWC reef investigated in the southern Gulf of Cádiz. Seawater samples were filtered on-board using a 0.45 $\mu\text{m}$  membrane (MilliPore Corp.) and were acidified to a pH of less than 2 with suprapur 2N HCl immediately after collection, following GEOTRACES recommendations [van de Flierdt et al., 2012].

Table 6: Core locations, coral species, sample depths, U-series and radiocarbon dates of cold-water samples, and  $\epsilon\text{Nd}$ . Calibrated AMS  $^{14}\text{C}$  dates are indicated by an asterisk. Previously published dates are identified by the numbers 1 [Frank et al., 2011], 2 [Wienberg et al., 2010] and 3 [Fink et al., 2013]. Previously published  $\epsilon\text{Nd}$  values are indicated by the number 4 [Montero-Serrano et al., 2011].

Depth in core (cm)	Species	Age B.P cal. (ka)	$\epsilon\text{Nd}$
<b>Southern Gulf of Cadiz</b>			
<b>MD08-3231 (35°18.87'N 6°48.05'W, water depth 550 m)</b>			
2.5	<i>L. pertusa</i>	14.44 ± 0.40 <sup>(1)</sup>	-10.1 ± 0.3
15	<i>L. pertusa</i>	20.72 ± 0.79	-9.5 ± 0.4
17.5	<i>L. pertusa</i>	21.65 ± 0.74 <sup>(1)</sup>	-9.1 ± 0.5
22.5	<i>L. pertusa</i>	19.53 ± 0.99	-8.3 ± 0.5
32.5	<i>L. pertusa</i>	25.08 ± 0.41 <sup>(1)</sup>	-9.2 ± 0.4
32.5	<i>L. pertusa</i>	25.08 ± 0.41 <sup>(1)</sup>	-8.8 ± 0.6
47.5	<i>L. pertusa</i>	24.18 ± 0.28 <sup>(1)</sup>	-8.1 ± 0.5
65	<i>L. pertusa</i>	27.05 ± 0.85 <sup>(1)</sup>	-8.3 ± 0.3
65	<i>L. pertusa</i>	27.05 ± 0.85 <sup>(1)</sup>	-8.7 ± 0.6
155	<i>L. pertusa</i>	26.97 ± 0.57	-9.3 ± 0.5
125	<i>L. pertusa</i>	28.31 ± 0.33 <sup>(1)</sup>	-9.0 ± 0.5
165	<i>L. pertusa</i>	28.33 ± 1.11	-8.8 ± 0.4
215	<i>L. pertusa</i>	35.02 ± 0.57 <sup>(1)</sup>	-8.9 ± 0.3
245	<i>L. pertusa</i>	36.70 ± 0.70 <sup>(1)</sup>	-9.2 ± 0.3
265	<i>L. pertusa</i>	34.17 ± 1.10	-9.2 ± 0.3
<b>GeoB 12104 (35°21.99'N 06°51.90'W, water depth 590 m)</b>			
8	<i>L. pertusa</i>	23.02 ± 0.40 <sup>(2)</sup>	-8.1 ± 0.5
<b>GeoB 12103 (35°21.18'N 06°50.90'W, water depth 591 m)</b>			
88	<i>L. pertusa</i>	25.45 ± 0.49 <sup>(2)</sup>	-9.3 ± 0.6
101	<i>D. dianthus</i>	24.80 ± 0.31 <sup>(2)</sup>	-8.8 ± 0.8
101	<i>D. dianthus</i>	24.80 ± 0.31 <sup>(2)</sup>	-8.3 ± 0.5
<b>GeoB 12712 (35°22.27'N 06°54.19'W, water depth 716 m)</b>			
8	<i>M. oculata</i>	34.57 ± 0.87	-9.1 ± 0.3
<b>GeoB 12740 (35°00.02'N 07°04.47'W, water depth 739 m)</b>			
2	<i>M. oculata</i>	14.34 ± 0.32 <sup>(1)</sup>	-9.3 ± 0.1 <sup>(4)</sup>
133	<i>M. oculata</i>	25.02 ± 0.44 <sup>(1)</sup>	-8.5 ± 0.3 <sup>(4)</sup>
209	<i>M. oculata</i>	32.73 ± 0.73 <sup>(1)</sup>	-8.8 ± 0.4 <sup>(4)</sup>
<b>GeoB 12743 (35°03.47'N 07°08.78'W, water depth 827 m)</b>			
5	<i>M. oculata</i>	27.52 ± 0.61 <sup>(1)</sup>	-9.6 ± 0.6
39	<i>M. oculata</i>	30.67 ± 0.41 <sup>(1)</sup>	-8.9 ± 0.2
<b>Northern Gulf of Cadiz</b>			
<b>GeoB 9022 (36°10.98'N 07°18.36'W, water depth 676 m)</b>			
surface	<i>D. alternata</i>	0.582 ± 0.04	-10.4 ± 0.3
surface	<i>L. pertusa</i>	31.19 ± 0.23 <sup>(2)</sup>	-9.9 ± 0.2 <sup>(4)</sup>

surface	<i>M. oculata</i>	35.37 ± 0.28 <sup>(2)</sup>	-9.5 ± 0.1 <sup>(4)</sup>
<b>Alboran Sea</b>			
<b>GeoB 13727 (35°26.16'N 02°30.84'W, water depth 363 m)</b>			
surface	<i>L. pertusa</i>	0.34 <sup>*(3)</sup>	-8.6 ± 0.3
<b>GeoB 13728 (35°26.28'N 02°30.89'W, water depth 343 m)</b>			
2	<i>L. pertusa</i>	2.90 <sup>*(3)</sup>	-9.0 ± 0.3
<b>GeoB 13723 (35°21.05'N 02°34.82'W, water depth 291 m)</b>			
14	<i>M. oculata</i>	5.40 <sup>*(3)</sup>	-8.8 ± 0.3
<b>GeoB 13730 (35°26.20'N 02°30.87'W, water depth 338 m)</b>			
102	<i>L. pertusa</i>	10.56 <sup>*(3)</sup>	-9.0 ± 0.3
<b>GeoB 13737 (35°28.06'N 02°33.56'W, water depth 297 m)</b>			
Surface	<i>L. pertusa</i>	13.01 <sup>*(3)</sup>	-8.9 ± 0.3
<b>GP21 (35°26.498'N 2°31.004'W, water depth 465 m)</b>			
15	<i>L. pertusa</i>	13.90 ± 0.06	-9.0 ± 0.3
211.5	<i>L. pertusa</i>	28.56 ± 0.09	-9.0 ± 0.3
278	<i>L. pertusa</i>	43.04 ± 0.12	-8.7 ± 0.3

Table 7: Locations of seawater stations investigated in this study, with water depth of the sample. Potential temperature ( $\theta$ ), salinity (S), and potential density ( $\sigma$ ) and  $\epsilon\text{Nd}$  data results are reported.

Station	Latitude	Longitude	Depth	$\theta$ (°C)	S (psu)	$\sigma$ (kg.m <sup>-3</sup> )	$\epsilon\text{Nd}$
<b>Beta-1</b>	35°17.46' N	6°47.16' W	10	19.48	36.43	25.99	-9.5 ± 0.2
<b>Beta-1</b>	35°17.46' N	6°47.16' W	60	16.29	36.38	26.74	-9.7 ± 0.2
<b>Beta-1</b>	35°17.46' N	6°47.16' W	110	15.57	36.27	26.83	-9.9 ± 0.2
<b>Beta-1</b>	35°17.46' N	6°47.16' W	200	14.29	36.02	26.92	-10.2 ± 0.2
<b>Beta-1</b>	35°17.46' N	6°47.16' W	250	13.73	35.92	26.97	-10.7 ± 0.2
<b>Beta-1</b>	35°17.46' N	6°47.16' W	350	12.67	35.76	27.05	-11.8 ± 0.2
<b>Beta-1</b>	35°17.46' N	6°47.16' W	400	12.41	35.72	27.08	-11.5 ± 0.2
<b>Beta-1</b>	35°17.46' N	6°47.16' W	480	11.70	35.64	27.16	-11.9 ± 0.3
<b>Beta-1</b>	35°17.46' N	6°47.16' W	510	11.44	35.62	27.19	-11.2 ± 0.2
<b>MD08-CTD3</b>	35°18.87' N	6°48.05' W	500	11.38	35.60	27.19	-11.7 ± 0.3

The cleaning procedure and chemical purification of Nd (using TRU-Spec and Ln-Spec resins) used here for CWC samples are described in detail in *Copard et al. [2010]* and *Montero-Serrano et al. [2011]*. The Nd isotopic composition of seawater was analyzed following the analytical procedures outlined in *Copard et al. [2011]* and *Wu et al. [2015]*.



Briefly, REEs were pre-concentrated from seawater samples of 10 to 15 l by using a SEP-PAK Classic C18 cartridge loaded with a HDEHP/H<sub>2</sub>MEHP. REEs were then extracted using a cationic resin (AG50W-X8) and Nd was purified by using Eichrom Ln-spec<sup>®</sup> resin chemistry.

An Nd-oxide (NdO<sup>+</sup>) technique for thermal ionization mass spectrometry (TIMS) was used to analyse the <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd ratios of CWC from the Gulf of Cádiz [*Copard et al., 2010; Montero-Serrano et al., 2011*]. Purified Nd was loaded onto a single degassed Re filament and run using the H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/silica gel method. Samples were analyzed on a six-Faraday collector Finnigan MAT 262 TIMS (LSCE, Gif-sur-Yvette), at a <sup>144</sup>Nd<sup>16</sup>O<sup>+</sup> signal intensity of greater than 500 mV, which was maintained for the duration of the 200 scans. Monitoring for Ce and Sm was conducted continuously during all of the NdO<sup>+</sup> analyses but they were not found to be present. PrO<sup>+</sup> isobaric interferences were measured and corrected, line by line, during offline analysis. The Nd isotopic ratios were corrected for mass fractionation relative to <sup>146</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd = 0.7219 using a power law. Oxygen isotope ratios used for the corrections are <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O = 0.002085 and <sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O = 0.000391. Replicate analyses of the La Jolla standard gave a mean <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd of 0.511858±0.000010 (2σ). This mean value is close to the certified value of 0.511850±0.000013, suggesting a negligible (0.00001) machine bias that was, however, taken into consideration by removing the blank value.

The <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd ratios of the CWC from the Alboran Sea, and of seawater samples from the Gulf of Cádiz, were analyzed using a ThermoScientific Neptune<sup>Plus</sup> MC-ICPMS installed at the Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE, Gif-sur-Yvette, France). The mass-fractionation correction was made by normalizing <sup>146</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd to 0.7219 and applying an exponential-fractionation correction. During the analytical sessions, every two samples were bracketed with analyses of appropriate Nd standard solutions JNdi-1 and La Jolla, which are characterized by certified values of 0.512115±0.000006 [*Tanaka et al., 2000*]

and  $0.511858 \pm 0.000007$  [Lugmair *et al.*, 1983], respectively. Standard JNdi-1 and La Jolla solutions were analyzed at concentrations similar to those of the samples (5-10 ppb) and all of the measurements affected by a machine bias were corrected, when necessary, by using the La Jolla standard. The external reproducibility ( $2\sigma$ ) for time resolved measurement, deduced from repeated measurements of the La Jolla standard and JNdi-1, ranged from 0.2 to 0.4 Epsilon units for the different analytical sessions. The analytical error associated with each sample analysis is taken as the external reproducibility of the La Jolla standard for each session.

U-series dates were obtained for the CWC fragments from the Gulf of Cádiz (cores MD08-3231, GeoB 9022 and GeoB 12712) and the Alboran Sea ('Brittlestar Big One Ridge') using ICP-QMS and ThermoScientific Neptune<sup>Plus</sup> MC-ICPMS following the methods described in Douville *et al.* [2010] and Pons-Branchu *et al.* [2014]. Moreover, we made use of previously published U-series and radiocarbon dates.

## 2.4. Results

### 2.4.1. Chronological framework

Most of the  $^{230}\text{Th}/\text{U}$  and radiocarbon dates for the CWCs investigated in the Gulf of Cádiz and the Alboran Sea (Table 1) have been reported in previous studies [Wienberg *et al.*, 2009; 2010; Frank *et al.* 2011; Fink *et al.*, 2013]. Here, we provide nine additional  $^{230}\text{Th}/\text{U}$  dates from fossil corals *L. pertusa*, *M. oculata* and *D. alternata* of cores MD08-3231, GeoB9022, GeoB 12712 and GP21 (Table 8).

All of the corals analyzed have initial  $\delta^{234}\text{U}$  values within 7 ‰ of the modern day ocean (146.8 ‰) [Andersen *et al.*, 2010], suggesting a closed system for the U series [Robinson *et al.*, 2006]. The  $^{232}\text{Th}$  concentrations of the samples range from 0.3 to 2 ppb, indicating that the

cleaning protocol was largely successful in removing potential coatings of ferromanganese (Fe-Mn) oxides and hydroxides. The U/Th dates reported in Table 8 are corrected dates that were calculated using a simple correction model that considers the precipitation of initial  $^{230}\text{Th}$  from seawater, taking into account a seawater  $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$  activity ratio ranging from 6 to 14 [Frank *et al.*, 2004].

Four of the previously investigated CWCs from core MD08-3231 have  $^{232}\text{Th}$  concentrations of between 5 and 15 ppb, which required a significant correction for non-radiogenic  $^{230}\text{Th}$  [see supplementary data, Frank *et al.*, 2011]. We have considered that small amounts of  $^{232}\text{Th}$  must be due to contamination with  $^{232}\text{Th}$  from seawater, as the corals have been carefully cleaned so as to be free of visible remaining non-carbonate material. Thus, we used a seawater  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  activity ratio of  $10\pm 4$  [Frank *et al.*, 2011] to account for non-carbonate initial  $^{230}\text{Th}$ , which led to an age correction of  $\sim 500$  years and an increase of relative age uncertainty due to error propagation of the correction model.

The  $^{230}\text{Th}/\text{U}$  ages of the MD08-3231 and GeoB-12712 fossil corals obtained in this study range from  $19.53\pm 0.99$  ka to  $34.55\pm 0.87$  ka (Table 8). Table 6 illustrates this U/Th dating combined with available dates for CWC from the southern Gulf of Cádiz published by Frank *et al.* [2011] and Wienberg *et al.* [2010]. The lack of coral growth during the Holocene is in agreement with the observations of Wienberg *et al.* [2009, 2010] that scarcely any framework-forming cold-water coral existed in this region during interglacial periods, due to reduced upwelling and thus reduced productivity [Rogerson *et al.*, 2004].

In the Alboran Sea, five  $^{14}\text{C}$  dates have been published by Fink *et al.* [2013] and are augmented by three additional  $^{230}\text{Th}/\text{U}$  dates (Tables 6 and 8). The radiometric ages range from 0.34 to  $43.04\pm 0.12$  ka (Table 6).

Table 8: U series measurements and ages of fossil corals dated in this study.

Sample ID	Depth in core (cm)	Species	Age (ka)	<sup>238</sup> U (ppm)	<sup>232</sup> Th (ppb)	$\delta^{234}\text{U}_{\text{measured}}$ (‰)	$\delta^{234}\text{U}_{\text{initial}}$ (‰)
<b>MD08-3231</b>	15	<i>L. pertusa</i>	20.72 ± 0.79	7.090 ± 0.015	0.594 ± 0.005	133.8 ± 4.3	141.8 ± 4.4
<b>MD08-3231</b>	22.5	<i>L. pertusa</i>	19.53 ± 0.99	5.494 ± 0.005	2.055 ± 0.023	139.7 ± 4.8	147.6 ± 4.8
<b>MD08-3231</b>	165	<i>L. pertusa</i>	28.33 ± 1.11	6.670 ± 0.025	0.384 ± 0.005	128.3 ± 3.9	139.0 ± 3.9
<b>MD08-3231</b>	265	<i>L. pertusa</i>	34.17 ± 1.10	5.779 ± 0.018	0.341 ± 0.004	127.8 ± 3.8	140.7 ± 3.8
<b>GeoB 9022</b>	0	<i>D. alternata</i>	0.582 ± 0.04	4.642 ± 0.004	0.396 ± 0.001	141.9 ± 1.1	142.1 ± 1.1
<b>GeoB 12712</b>	8	<i>M. oculata</i>	34.55 ± 0.87	3.926 ± 0.005	2.025 ± 0.010	134.0 ± 2.9	147.8 ± 2.9
<b>GP21 CF15</b>	15	<i>L. pertusa</i>	13.90 ± 0.06	3.310 ± 0.002	0.527 ± 0.004	145.5 ± 1.9	151.4 ± 1.9
<b>GP21 CF11</b>	211.5	<i>L. pertusa</i>	28.56 ± 0.09	3.823 ± 0.003	1.373 ± 0.006	135.2 ± 1.2	146.6 ± 1.4
<b>GP21 CF10</b>	278	<i>L. pertusa</i>	43.04 ± 0.12	3.047 ± 0.003	0.474 ± 0.004	131.3 ± 1.0	148.3 ± 1.1

#### 2.4.2. $\epsilon\text{Nd}$ of seawater samples and cold-water corals

The Nd isotopic compositions of the seawater samples from stations Beta-1 and MD08-CTD 3 are reported in Table 7 and Figures 36 and 37. At station Beta-1,  $\epsilon\text{Nd}$  values range from  $-9.5 \pm 0.2$  at the surface to  $-11.9 \pm 0.3$  at a water depth of 480 m (fig. 36d). Salinity and temperature decrease gradually from 36.4 to 35.6 and from 19 to 11°C, respectively (fig. 36d). The sea surface water is characterized by an  $\epsilon\text{Nd}$  value of  $-9.5 \pm 0.2$  that decreases significantly with depth to reach  $-10.7 \pm 0.2$  at a depth of 250 m. Below 250 m,  $\epsilon\text{Nd}$  values exhibit a narrow range from  $-11.2 \pm 0.3$  and  $-11.9 \pm 0.3$ . The  $\epsilon\text{Nd}$  value obtained at 500 m for station MD08-CTD 3 ( $-11.7 \pm 0.3$ ) is similar to that of the nearby station, Beta-1, and allows the present day seawater  $\epsilon\text{Nd}$  signature to be constrained just above core MD08-3231.

CWC  $\epsilon\text{Nd}$  values from core MD08-3231 range from  $-8.1 \pm 0.5$  to  $-9.5 \pm 0.4$  between  $19.53 \pm 0.99$  and  $34.55 \pm 0.87$  ka, which differs strongly from the present-day seawater value on top of the Gamma mound ( $-11.7 \pm 0.3$ ) (Fig.36 and 37), located 2.5 km from the Beta mound. Note that replicate  $\epsilon\text{Nd}$  analysis of different coral portions collected on two single specimens (CWCs collected at 32.5 and 65 cm in core MD08-3231 and at 101 cm in core GeoB12103) yielded identical  $\epsilon\text{Nd}$  values, within analytical uncertainty (Table 6). Such a good reproducibility on

$\epsilon$ Nd analyses has also been obtained in previous studies for more than 12 CWC of the NE Atlantic by using the same analytical procedure [Colin *et al.*, 2010; Copard *et al.*, 2012]. This indicates an excellent level of reproducibility for the entire analytical procedure as well as homogeneous Nd isotopic composition within the coral skeleton of *L. pertusa* (Table 6). Such a good reproducibility of  $\epsilon$ Nd analyses in CWC indicates that variations of around 1 Epsilon unit could be considered as significant. In the southern Gulf of Cádiz, CWCs collected close to MD08-3231 display similar  $\epsilon$ Nd values for synchronous coral ages, suggesting the imprint of similar water masses. Therefore, it seems reasonable to compile all CWC  $\epsilon$ Nd values ranging from  $-8.1 \pm 0.5$  to  $-9.6 \pm 0.6$  into one single record of temporal variability of seawater  $\epsilon$ Nd representative of intermediate water masses (between 550 and 830 m) circulating in the southern Gulf of Cádiz from 15 to 40 ka (Fig. 37).

Only CWC  $\epsilon$ Nd values from core GeoB 9022, located in the northern Gulf of Cádiz on the current MSW pathway [World Ocean Atlas, 2013], are shown separately because it is potentially bathed by different water masses (Fig. 37). These CWCs, dated at 31 and 35 ka, display  $\epsilon$ Nd values of  $-9.9 \pm 0.2$  and  $-9.5 \pm 0.1$ , respectively. In addition, one *D. alternata* specimen, dated to around 0.6 ka, shows an  $\epsilon$ Nd value of  $-10.4 \pm 0.2$ . Note that the *D. alternata* species has not been the subject of any calibration for Nd isotopes. However, the  $\epsilon$ Nd value seems consistent with the rest of the record.

The lowest  $\epsilon$ Nd values obtained from CWC in the southern Gulf of Cádiz range between  $\sim -9.5$  and  $-10$  during the glacial period ( $\sim 25$ - $27$  and  $21$  ka), whereas the highest values of  $\sim -8.0$  are observed at 19, 23-24 and 27 ka (Fig. 37). On the other hand, the eight CWC samples collected in the Alboran Sea and dated to between 0.3 and 43 ka display a narrow range of  $\epsilon$ Nd values between  $-8.6 \pm 0.3$  and  $-9.0 \pm 0.3$  (Table 6; Fig. 37).

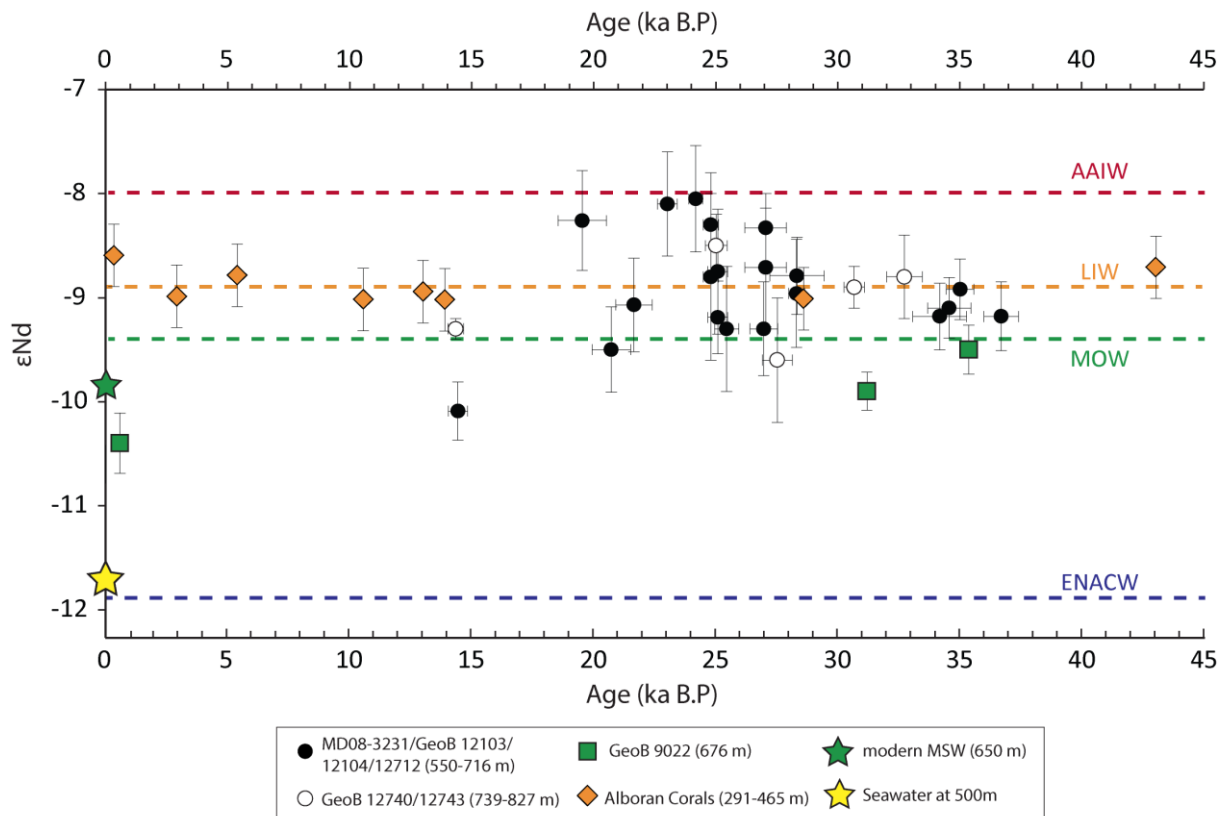


Figure 37:  $\epsilon\text{Nd}$  values of CWC from the southern (black and open dots) and northern (green squares) Gulf of Cádiz and Alboran Sea (orange diamonds). The yellow star indicates the present-day  $\epsilon\text{Nd}$  value at depth of the CWC investigated in the southern Gulf of Cádiz. Present day  $\epsilon\text{Nd}$  values of the intermediate water masses ENACW, MOW, LIW and AAIW are also reported for comparison (dashed lines). CWC from the Gulf of Cádiz have been analyzed using TIMS with an Nd-oxide ( $\text{NdO}^+$ ) technique while CWC from the Alboran Sea have been analyzed using MC-ICPMS.

## 2.5. Discussion

Based on CWC from the Gulf of Cádiz and the Porcupine Seabight, the long-term evolution of the eastern North Atlantic seawater  $\epsilon\text{Nd}$  for the last 250 ka is characterized by a significant decrease in  $\epsilon\text{Nd}$  values along the north-eastern margin since the last interglacial period [Montero-Serrano *et al.*, 2011]. In this current study, we have significantly improved the resolution of the last glacial  $\epsilon\text{Nd}$  record in the Gulf of Cádiz, by including new data that constrain the temporal evolution of the Nd isotopic composition of the Mediterranean end-member. Our data indicate that the seawater  $\epsilon\text{Nd}$  values in the southern Gulf of Cádiz, at depths of between 550 and 827 m, decreased from a mean glacial value of  $-8.9 \pm 0.5$  to about -

11.7±0.3, measured in modern seawater above the Gamma mound. The highest glacial  $\epsilon\text{Nd}$  values (around -8) observed at 19, 23-24 and 27 ka, occurred synchronously with abrupt changes in the deep limb of the AMOC as indicated by  $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$  ratios from the Bermuda Rise (Fig. 38b) [Gutjahr and Lippold, 2011; Böhm et al., 2015]. In order to understand the variability in seawater  $\epsilon\text{Nd}$  in the Gulf of Cádiz, it is necessary to (i) assess the potential influences of lithogenic Nd inputs and regional “boundary exchange” on the  $\epsilon\text{Nd}$  of mid-depth water masses; (ii) determine the potential changes in the contribution of water masses and/or (iii) assess the potential change in Nd isotopic composition of the intermediate water masses entering in the Gulf of Cádiz since the last glacial period.

#### 2.5.1. Modern seawater $\epsilon\text{Nd}$ in the southern Gulf of Cádiz

Core MD08-3231 is located in the Pen Duick Escarpment at a water depth of 550 m, with a present-day temperature and salinity of around 11.4°C and 35.6, respectively (Fig. 36d), which corresponds to ENACW [Criado-Aldeanueva et al., 2006]. Below 600 m water depth, a decrease in salinity and temperature has been shown to reflect the presence of a small contribution of EAAIW [Van Rooij et al., 2011]. Seawater  $\epsilon\text{Nd}$  values at the depth of core MD08-3231 ( $\epsilon\text{Nd}$  of -11.2±0.2 for station Beta-1 and -11.7±0.3 for station MD08-CTD 3) are identical, within analytical uncertainty, to the  $\epsilon\text{Nd}$  of the ENACW (-11.9±0.6) measured west of the Gulf of Cádiz [Piepgras and Wasserburg, 1983]. Based on multi-parameter analysis of the distribution of water masses in the Gulf of Cádiz, Louarn and Morin [2011] have estimated a composition of around 90% ENACW and 10% EAAIW in the southern Gulf of Cádiz at the depth of the Pen Duick Escarpment (550 m). It is worth noting that the presence of MSW, generally characterized by salinity values higher than 36.2, is not detected at the Gamma Mound [Louarn and Morin, 2011; Van Rooij et al., 2011; Mienis et al., 2012]. Indeed, most of the MSW turns north-westward along the continental margin shortly after

flowing out from the Strait of Gibraltar [Louarn and Morin, 2011]. An  $\epsilon\text{Nd}$  of  $-9.9\pm 0.4$  has been obtained for MSW in the northern Gulf of Cádiz [Piegras and Wassurburg, 1983]. Only a small fraction is deviated into the southern part of the Gulf of Cádiz through regional eddies which detach from the main flow [Fusco et al., 2008].

### 2.5.2. *Potential influences of lithogenic Nd inputs on the $\epsilon\text{Nd}$ of mid-depth water masses of the Gulf of Cádiz since the last late glacial period*

The Nd isotopic signature of intermediate water masses in the Gulf of Cádiz could potentially be modified over time along continental margins through the mechanism of regional “boundary exchange” [Lacan and Jeandel, 2001, 2004, 2005; Wilson et al., 2012] and/or through the input of Saharan dust [Tachikawa et al., 2004] and enhanced volcanic IRD-water exchange during glacial periods [Roberts and Piotrowski, 2015].

However, a previous study has stated that present-day seawater  $\epsilon\text{Nd}$ , measured in the core-top leachate sediments of the Gulf of Cádiz, is inconsistent with a contribution of unradiogenic eolian dust or margin sediments [Stumpf et al., 2010]. On the other hand, during the cold intervals, the velocity of MOW is thought to have been higher [Voelker et al., 2006; Toucanne et al., 2007; Bahr et al., 2015] which could have favored Nd exchanges with margin sediments of the Gulf of Cádiz characterized by unradiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  values (around a value of -12) [Grousset et al., 1988; 1998]. In addition, the last glacial period is associated with higher inputs of Saharan dust ( $\epsilon\text{Nd}$   $-11\pm 0.4$  to  $-14.4\pm 0.1$ ) [Grousset et al., 1988; 1998; Skonieczny et al., 2011], associated with an aridification of North Africa, to the Tropical Northeast Atlantic and, to a lesser extent, to the Gulf of Cádiz [Sarnthein et al., 1981; Hooghiemstra et al., 1987; Moreno et al., 2002; Wienberg et al., 2010]. The increase in Saharan dust inputs is particularly evident during Heinrich Stadial events [Itambi et al., 2009]. As  $\epsilon\text{Nd}$  values from CWC in the southern Gulf of Cádiz are more radiogenic during the last glacial than the



modern seawater value, and even more during HS2, lithogenic Nd inputs to mid-depth water masses of the Gulf of Cádiz from boundary exchange or exchange with Saharan dust are, thus, likely to have been negligible, at least for the last 40 ka.

Furthermore, based on the analysis of five cores in the North Atlantic IRD belt, *Roberts and Piotrowski [2015]* have shown a general increase in  $\epsilon\text{Nd}$  from deep- (4000 m) to intermediate water (1000 m) by 6  $\epsilon\text{Nd}$ -units during the last glacial period compared to the Holocene. The authors suggested an enhanced volcanic IRD-water exchange and the potential southward transport of this signal. Nevertheless, samples from the western mid-latitude Atlantic [*Böhm et al., 2015*], as well as our own samples, display glacial  $\epsilon\text{Nd}$  that is over 2  $\epsilon\text{Nd}$ -units less radiogenic, indicating that the southward propagation of this radiogenic Nd isotope labelling water is unlikely, or at least limited. We also draw attention to the discrepancy of about 5  $\epsilon\text{Nd}$ -units between the  $\epsilon\text{Nd}$  record produced by *Roberts and Piotrowski [2015]* and that of *Crocket et al. [2011]*, for the same geographical area and water depth, during the Last Glacial Maximum (LGM).

### 2.5.3. *Mid-depth hydrological re-organization during glacial conditions*

CWC in the southern Gulf of Cádiz, at intermediate depth, display a mean glacial value of  $-8.9 \pm 0.5$  that is significantly higher than  $-11.7 \pm 0.3$ , measured in modern seawater. This last glacial radiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  mean value seems to result from a major reorganization of the hydrography of the North Atlantic, involving more radiogenic water masses invading the Gulf of Cádiz during the glacial period or, alternatively, a change in the  $\epsilon\text{Nd}$  signature of the water masses entering in the Gulf of Cádiz over time.

At present time, MSW is the most radiogenic ( $\epsilon\text{Nd} = -9.9 \pm 0.4$ ) water mass in the Gulf of Cádiz but it does not contribute significantly to the water mass balance at intermediate water

depth in the southern Gulf of Cádiz. A variable spatial influence of the MSW during glacial and interglacial marine isotopic stages (MIS) [Llave *et al.*; 2006] may have changed the Nd isotopic signature in this area. Under glacial conditions, when the MSW was denser, deeper and flowed faster [Zahn *et al.*, 1987; Thunell and Williams, 1989; Zahn, 1997; Schönfeld, 1997; Cacho *et al.*, 2000, Voelkner *et al.*, 2006; Toucanne *et al.*, 2007] the lower MSW core was enhanced and flowed more widely across the southern Gulf of Cádiz through increased meddy activity [Richardson *et al.*, 2000; Ambar *et al.*, 2008]. Conversely, during interglacial periods, the upper layer was the principal core and was largely confined to the Iberian margin. Therefore, because of the proximity of the studied site to the MSW pathways, we cannot exclude the possibility that, during glacial periods, variations in the hydrological conditions forced MSW to reach CWC mounds in the southern Gulf of Cádiz.

Accordingly, we decided to investigate the  $\epsilon\text{Nd}$  composition of CWC from the Alboran Sea (280-465 m water depth) and the northern Gulf of Cádiz (core GeoB 9022, 676 m depth) in order to constrain the glacial  $\epsilon\text{Nd}$  values of the Mediterranean water end-member (Table 1). Modern  $\epsilon\text{Nd}$  values for MSW were reported in Piepgras and Wasserburg [1983] for hydrocast stations A-II 109 St. 95 ( $-9.8\pm 0.6$  at 1000m) and A-II 109 St. 101 ( $-9.9\pm 0.5$  at 650m): these values are more-or-less identical, considering the precision of the measurements. The two glacial CWC samples from core GeoB 9022 present similar  $\epsilon\text{Nd}$  values (around  $-9.7\pm 0.2$ ) to present day seawater, suggesting stability in the Nd isotopic composition of the MSW since the last late glacial period. Such results are in agreement with data reported in Stumpf *et al.* [2010] that indicate constant Nd isotopic composition values for the MSW in the northern Gulf of Cádiz over the last 25 ka (around  $-9.3$ ).  $\epsilon\text{Nd}$  variations were less than 0.5  $\epsilon$ -unit, even during HS1 and YD [Stumpf *et al.* 2010].

The depth range where CWC were collected (between 280 and 465 m water depth) in the Alboran Sea is occupied by modified Levantine Intermediate Water (LIW), which flows

westward towards the Strait of Gibraltar and constitutes ~80% of the MOW [Parrilla *et al.*, 1986; Kinder *et Parrilla*, 1987; Pinardi and Masetti, 2000].  $\epsilon\text{Nd}$  values of the Alboran CWC show a narrow range between  $-8.6\pm 0.3$  and  $-9.0\pm 0.3$ , suggesting that the Nd isotopic signature of the LIW has not changed significantly since the last glacial period (Fig. 37). This is also in agreement with a recent study that has documented at low time resolution the past seawater  $\epsilon\text{Nd}$  values of deeper water mass (WMDW), which also contributes to the MOW, from planktonic foraminifera in a core located in the Alboran Sea at 1989 m water depth [Jiménez-Espejo *et al.*, 2015]. This study indicates also for the WMDW a narrow range of  $\epsilon\text{Nd}$  values ( $-9.0 \pm 0.3$  to  $-9.7 \pm 0.3$ ) for the last 20 ka.

Consequently,  $\epsilon\text{Nd}$  of MSW must be considered constant, at around  $-9.7$ , but we cannot exclude the possibility that a larger fraction of MSW could have mixed into the southern Gulf of Cádiz during the last glacial period. However, glacial radiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  values, reaching up to  $-8$  in the southern Gulf of Cádiz (Fig. 37), cannot result from an enhanced contribution of MSW.

Currently, the North Atlantic water is the most unradiogenic end-member flowing into the Gulf of Cádiz. If we exclude a strong influence of an increase in water-sediment exchange for the studied sites as a result of enhanced IRD flux in the North Atlantic during glacial time [Roberts and Piotrowski 2015], a more radiogenic signature for the northern-sourced water could be attributed to a change in the mid-depth subpolar gyre (mSPG) circulation. Montero-Serrano *et al.* [2011] have proposed that the weakening of mSPG during glacial periods limited the export of unradiogenic Nd isotopic composition of the subpolar mid-depth water to the temperate Atlantic and thus impacted upon the  $\epsilon\text{Nd}$  value of the ENACW. This mechanism could have limited the dilution of Mediterranean and southern-sourced water with unradiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  by changing the signature of the northern-sourced water.

A possible source of radiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  is the glacial EAAIW. Indeed, Nd isotopic composition

of the AAIW stems from the mixing between radiogenic Pacific water ( $\epsilon\text{Nd} = -4$ ) and unradiogenic Atlantic source water ( $\epsilon\text{Nd} = -13.5$ ) in the Southern Ocean, which results in present-day  $\epsilon\text{Nd}$  values for EAAIW of between  $-7$  and  $-9$  [Jeandel, 1993; Stichel *et al.*, 2012]. EAAIW is modified during its northward penetration into the North Atlantic by boundary exchange and/or exchange with unradiogenic sediment from western North Africa [Rickli *et al.*, 2009]. Hence, at present, EAAIW displays  $\epsilon\text{Nd}$  values of around  $-11.5$  along the African margin [Tachikawa *et al.*, 1999; Rickli *et al.*, 2009; Stichel *et al.*, 2015].

A shift towards more radiogenic values was identified during the HS1 for the AAIW in CWC ( $\sim -6.5$ ) from the Drake Passage [Robinson and van de Flierdt, 2009]. Consequently, glacial  $\epsilon\text{Nd}$  values of the AAIW in the southern hemisphere are possibly more radiogenic, by more than  $0.5$  to  $1.5$   $\epsilon\text{Nd}$ -units, when compared to the present day values. This is probably a consequence of reduced export of NADW due to re-organization of AMOC [Piotrowski *et al.*, 2005, 2012]. Further north, the  $\epsilon\text{Nd}$  signature of the glacial EAAIW, as well as its past modification during its northward penetration, remain unknown. Boundary exchange with volcanic sediments of the Canaries islands ( $\epsilon\text{Nd}$  of about  $+5.3$ ; cf. GEOROC), which are in the flow direction of southern component waters moving northward, is observed in the surface water in the environs of the Canary Islands ( $\epsilon\text{Nd}$  around  $-8$ ) [Rickli *et al.*, 2010]. At the present time, this effect is probably spatially restricted (as observed in other volcanic areas) but we have to consider the possibility that an increase in volcanic sediment input from the Canaries, or simply a strengthening of northward currents, could have modified the southern water component by adding radiogenic  $\epsilon\text{Nd}$ , which may have propagated northwards into the Gulf of Cádiz. However, the ability of such labelling to spread beyond a regional scale remains uncertain [Roberts and Piotrowski, 2015]. Nevertheless, assuming that the glacial EAAIW was not fully modified during its route from the Southern Ocean to the North Atlantic, as suggested for the glacial western branch of AAIW [Pahnke *et al.*, 2008; Huang *et*

*al.*, 2014], our  $\epsilon\text{Nd}$  record could reflect a modification of the relative fractions of EAAIW and ENACW in the southern Gulf of Cádiz.

In the eastern North Atlantic, cadmium/calcium (Cd/Ca) and carbon isotope ( $\delta^{13}\text{C}$ ) records established for benthic foraminifera along sediment cores from the Moroccan (core M16004; 29.59°N, 10.39°W; 1512m) and Portuguese (core SO75-26KL; 37.49°N, 09.30°W; 1099m) margins [Zahn *et al.*, 1987; Zahn, 1997; Willamoski and Zahn, 2000] indicate a greater influence of a southern-sourced nutrient-enriched water mass at intermediate-depth in the eastern Atlantic during the last glacial as far north as 30°N. Using micro-paleontological data, Penaud *et al.* [2011] have documented a hydrologic front separating the Gulf of Cádiz from the south-western Iberian margin. The invasion of southern water in the temperate mid-depth Atlantic could result from a strengthening of AAIW and a reduction in the contribution of mid-depth sub-polar waters, as suggested previously on longer time scales [Montero-Serrano *et al.*, 2011], and thus could have led to the increased  $\epsilon\text{Nd}$  values in our record spanning the last glacial period. In addition, northward penetration of the deep southern water component (AABW) below 2000 m water depth during last glacial is widely accepted [Yu *et al.*, 2008] and has been evidenced by an  $\epsilon\text{Nd}$  record in the subtropical Northwest Atlantic (ODP Site 1063, 33°41'N, 57°37'W, 4584 m). This record exhibits a similar glacial/interglacial pattern to that observed in the Gulf of Cádiz, with high  $\epsilon\text{Nd}$  values during the last glacial period [Böhm *et al.*, 2015; Fig 38d]. All of these results point to an enhanced contribution of EAAIW to the thermohaline circulation between 20 and 40 ka.

Therefore, the radiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  mean values ( $-8.9\pm 0.5$ ) recorded in the Gulf of Cádiz during the last glacial period could be explained by (i) a stronger influence of glacial MSW, (ii) a weakening of mSPG limiting the export of unradiogenic subpolar water, (iii) an increase in the glacial EAAIW flowing northward, or a combination of the three. In addition, we cannot completely exclude the possibility that radiogenic labelling of a southern water component

through an increase of local exchange with volcanic sediments from Canary islands could have propagated to the Gulf of Cádiz.

#### 2.5.4. *Millennial-scale rapid variability of mid-depth Nd isotopic composition*

The radiogenic peaks of  $\epsilon\text{Nd}$  at 23-24 and 27 ka, and to a lesser extent at 19 ka, coincide with a reduction of the AMOC as observed in the  $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$  activity ratios in sediments from the subtropical western Atlantic (ODP Site 1063, 33°41'N, 57°37'W, 4584 m) (fig. 38b) [Böhm *et al.*, 2015]. Therefore, a northern source for radiogenic Nd is unlikely. As glacial MSW is characterized by nearly constant  $\epsilon\text{Nd}$  values (around -9.8), the highest  $\epsilon\text{Nd}$  values (around -8) observed in CWC, dated to around 19, 23-24 and 27 ka, most likely reflect stronger EAAIW export northwards at these times. This would have been associated with a relatively reduced contribution of North Atlantic mid-depth sub-polar waters [e.g., Montero-Serrano *et al.*, 2011].

At these times, the  $\delta^{13}\text{C}$  values in core SO75-26KL (Portuguese margin) (fig. 38d) and in core M35003 (12°5.4'N, 61°14.6'W, 1299 m) [Zahn and Stüber, 2002], located in the Tobago basin (western Atlantic) (Fig. 38e), are depleted below mean glacial levels and Cd/Ca maxima observed are similar to values typically found in the Southern Ocean [Nolting *et al.*, 1991; Boyle, 1992; Frew and Hunter, 1992]. In the western tropical Atlantic,  $\epsilon\text{Nd}$  recorded by Fe-Mn oxides (core MD99-2198; 12.09°N, 61.23°W; 1330 m) has revealed higher radiogenic values coeval with cold glacial stages (HS1 and YD) which were interpreted as reflecting increased northward advection of AAIW during periods of reduced AMOC [e.g., Pahnke *et al.*, 2008]. Taken together, these results, and those obtained in this study, point to a basin-wide AAIW invasion of the North Atlantic at times of reduced AMOC.

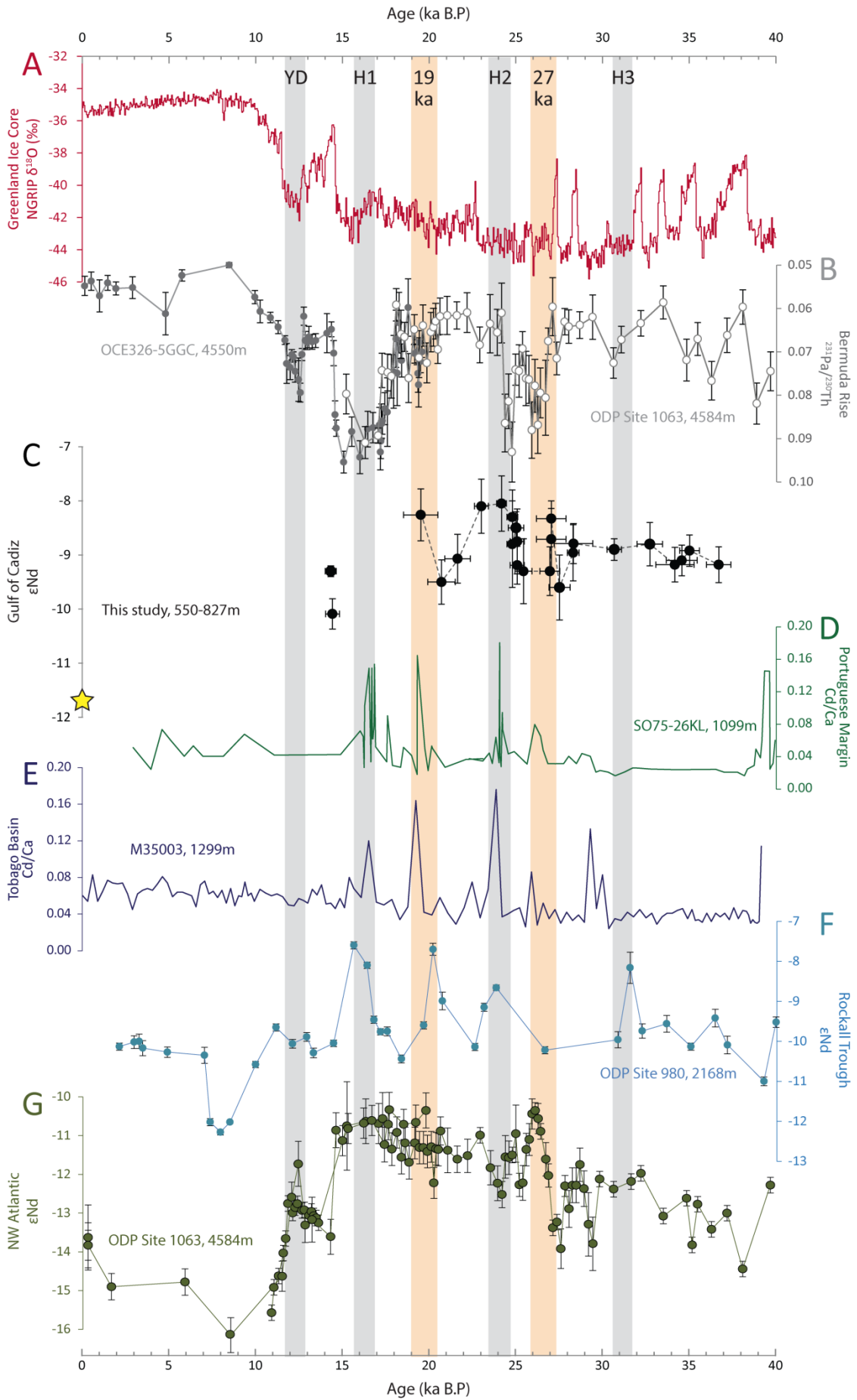


Figure 38: Comparison of CWC  $\epsilon\text{Nd}$  from the southern Gulf of Cádiz with published climatic and paleo-hydrological records. (a) North Greenland Ice Core Project (NGRIP)  $\delta^{18}\text{O}$  record [NGRIP Project Members, 2004]. (b) Sedimentary  $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$  activity ratios in sediments of core OCE326-5GGC (grey circles) [McManus et al., 2004] and ODP Site 1063 (white circles) [Böhm et al., 2015]. (c)  $\epsilon\text{Nd}$  obtained from CWC from the southern Gulf of Cádiz (black dots). The yellow star indicates the present-day  $\epsilon\text{Nd}$  value at 500 m. (d) Benthic foraminiferal Cd/Ca ratio record of core SO75-26KL [Willamowski and Zahn, 2000]. (e) Benthic foraminiferal Cd/Ca ratio record of core M35003 [Zahn and Stüber, 2002]. (f)  $\epsilon\text{Nd}$  values extracted from the Fe-Mn oxyhydroxide fraction of bulk sediments of ODP Site 980 (55°29'N, 14°42'W, 2168 m) [Crocket et al., 2011]. (g)  $\epsilon\text{Nd}$  values extracted from the Fe-Mn oxyhydroxide fraction of bulk sediments of ODP Site 1063 [Böhm et al., 2015]. Younger Dryas (YD) and Heinrich events (H1–H3) are indicated by gray bars.

---

The excursions of radiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  values at 23-24 and 27 ka are coeval with increased iceberg discharge during the HS2 and the GS-3 (D-O stadial 3) [Elliott et al., 2002]. These cold events occurred close to the last glacial maximum and are associated with massive expansions of marine- and land-based ice sheets that caused the collapse of the AMOC, at least for the HS2 as observed in the  $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$  reported in figure 38b [Böhm et al., 2015].

At greater water depths, ODP Site 1063 (4584 m water depth) also reveals slightly higher  $\epsilon\text{Nd}$  values between 27 and 15 ka, with radiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  values peaking around 24-25 and 26-27 ka, suggesting a possible northward incursion of the deep southern-sourced water (AABW) as far as 33.7°N (Fig 38g) [Böhm et al., 2015]. Indeed, AABW invasion during reduced AMOC is observed further north in the Rockall Trough: ODP Site 980 (55°29'N, 14°42'W, 2168 m) has revealed shifts towards more radiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  values ( $\sim -8$ ) during the North Atlantic HS1 to HS3 cold events pointing to the same conclusion (Fig 38f) [Crocket et al., 2011]. If so, this suggests that southern-sourced waters invaded the North Atlantic basin at bottom and mid-depth levels, during times of reduced AMOC, resulting in a very small Nd isotopic composition gradient between water masses of the Southern Ocean and the North Atlantic ( $<2$   $\epsilon\text{Nd}$  units) compared to the present day configuration (3-6  $\epsilon\text{Nd}$  units).

Such results contradict previous studies that point to a smaller fraction of AAIW in the North Atlantic during cold events [Came et al., 2008; Xie et al., 2012; Huang et al., 2014] but are in agreement with other studies that indicate an enhanced northward export of AAIW in the Pacific Ocean during cold periods in the northern hemisphere (HS events and the Younger



Dryas) [Basak *et al.*, 2010; Pena *et al.*, 2013]. These colds events are also associated with warming in the Southern Hemisphere [Blunier and Brook, 2001; Pahnke *et al.*, 2003] and an increase in AAIW formation [Pahnke and Zahn, 2005; Bostock *et al.*, 2004; Saenko *et al.*, 2003; Weaver *et al.*, 2003].

In the eastern basin, CWC from the Gulf of Cádiz as well as core SO75-26KL [Willamoski and Zahn, 2000] reveal a stronger influence of EAAIW between 550 and 1099 m water depth during HS events. However, core M16004 located at 1512 m off the Moroccan margin [Willamoski and Zahn, 2000] does not show more EAAIW influence at these times. In the western basin, several studies investigating cores between 600 and 1100 m water depth have demonstrated a reduction of the western AAIW (WAAIW) influence during YD and HS1 [Came *et al.*, 2008; Xie *et al.*, 2012; Huang *et al.*, 2014], while at deeper depth, between 1299 and 1330 m, two other studies point to an increased WAAIW during North Atlantic cold events [Zahn and Stüber, 2002; Pahnke *et al.*, 2008]. Therefore, we suggest that a deepening of WAAIW (around 1300 m) occurred during the North Atlantic Cold events, while in the eastern basin, EAAIW has influenced the 550-1100 m interval of the water column. Further investigations need to be done to understand this complex and fragmentary observation of the geographical distribution of the EAAIW and WAAIW during glacial times.

According to the benthic  $\delta^{13}\text{C}$  record in the southwest Pacific [Pahnke and Zahn, 2005], the most recent excursion of EAAIW observed in the Gulf of Cádiz at ~19 ka does not seem to be linked to any increase in the production of AAIW. At the same time, a high-amplitude anomaly occurred in the Cd/Ca record in core SO75-26KL along the Portuguese margin (Fig. 38d) as well as in core M35003 in the middle depths of the tropical Atlantic Ocean (Fig. 38e). A similar radiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  excursion was also observed both in core MD99-2198 in the Tobago Basin and at ODP Site 980 in the Rockall Trough (Fig. 38f). Pahnke *et al.* [2008] have correlated the northward penetration of AAIW at this time to a diminished competition

at intermediate water depth resulting from reduced GNAIW formation [Zahn *et al.*, 1997; Hüls and Zahn, 2000; Hall *et al.*, 2006]. Indeed, this time interval is associated with a meltwater pulse from the Northern Hemisphere ice sheets and an abrupt rise in global sea level [Scourse *et al.*, 2000; Yokoyama *et al.*, 2000; Clark *et al.*, 2004]. Hanebuth *et al.* [2009] have documented a rapid rise in global sea level starting around 19.6 ka with a duration of ~ 800 years and a magnitude of ~ 10 m. Toucanne *et al.* [2010] have demonstrated that the southward flow of meltwater derived from the Fennoscandian ice sheet, and freshwater discharge from the Manche River, peaked around 18-20 ka, which coincides with increased iceberg discharge shown in previous studies [Knutz *et al.*, 2006, 2007; Peck *et al.*, 2007]. The ice sheet retreat at 20-18 ka may have contributed to a destabilization of the AMOC, as suggested by a sharp increase in the  $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$  ratio in the North Atlantic region [McManus *et al.* 2004], thereby allowing an increased northward penetration of AAIW at the expense of northern Atlantic water. Such results are in line with a reversed phasing at millennial timescales between northward export of Southern Ocean water and southward export of North Atlantic water, a pattern which is supported by modelling studies [Keeling and Stephens, 2001; Saenko *et al.*, 2003, Weaver *et al.*, 2003; Stouffer *et al.*, 2007].

## 2.6. Conclusion

$\epsilon\text{Nd}$  of seawater and CWC samples, collected at depths of 280-827 m in the Gulf of Cádiz and the Alboran Sea, have been investigated in order to constrain hydrological variations in the intermediate water of the southern Gulf of Cádiz over the past 40 ka.

The Nd isotopic signatures of the modified LIW in the Alboran Sea and the MSW in the Gulf of Cádiz display a narrow range from  $-8.6\pm 0.3$  to  $-9.0\pm 0.3$  and  $-10.4\pm 0.2$  to  $-9.5\pm 0.1$  over the last 45 ka, respectively. In contrast, the  $\epsilon\text{Nd}$  record obtained from seawater and CWC in the southern Gulf of Cádiz presents a strong contrast between present day values ( $-11.6\pm 0.3$  to -

10.4±0.3) and those of the last glacial period (-9.6±0.6 to -8.1±0.5). The more radiogenic glacial values might be the result of a higher relative proportion of MSW, an enhanced northward inflow of glacial EAAIW and/or an accompanied retraction of mSPG. The retraction of mSPG may have limited the export of less radiogenic subpolar mid-depth water. Moreover, we cannot exclude the possibility that enhanced boundary exchange along the Canary Islands may have contributed radiogenic Nd to the glacial Gulf of Cádiz via the EAAIW.

Higher radiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  values ( $\sim -8$ ) have been observed at 23-24 and 27 ka, coeval with increased iceberg discharge during the HS2 and the GS-3 (stadial DO3) and a significant reduction in the AMOC. Since the  $\epsilon\text{Nd}$  values of the MSW have remained constant over the last 35 ka (-10.4±0.2 to -9.5±0.1), such radiogenic values could reflect a major northward spread of EAAIW into the southern part of the Gulf of Cádiz, which is in agreement with previous nutrient-proxies and  $\epsilon\text{Nd}$  records from the North Atlantic basin [*Willamowski and Zahn, 2000; Zahn and Stüber, 2002; Pahnke et al., 2008*]. Such results are consistent with reduced GNAIW formation and a larger export of AAIW towards the North Atlantic [*Mangini et al., 2010*]. Furthermore, an EAAIW excursion around 19 ka has been revealed by CWC of the southern Gulf of Cádiz: this excursion was coeval with a meltwater pulse from Northern Hemisphere ice sheets [*Hanebuth et al. 2009*]. The meltwater pulse could have resulted in a destabilization of the AMOC, as evidenced by  $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$  activity ratios in sediments, [*McManus et al., 2004; Böhm et al., 2015*] leading to a substantial volume of the Atlantic Ocean being filled by southern-sourced water.

The CWC  $\epsilon\text{Nd}$  from the southern Gulf of Cádiz suggests a basin-wide invasion of AAIW at times of reduced AMOC, which is in agreement with previous studies. This supports modelling studies pointing to an inter-hemispheric seesaw [*Keeling and Stephens, 2001; Saenko et al., 2003, Weaver et al., 2003; Stouffer et al., 2007*].

## **Acknowledgments and Data**

Special thanks are addressed to Louise Bordier and François Thil for their kind assistance in Nd isotopic composition measurement. We also thank Nathalie Fagel and an anonymous reviewer for their constructive reviews, which helped to improve this work. This work was supported by the Labex L-IPSL (Grant ANR-10-LABX-0018) and the HAMOC ANR project (Grant ANR-13-BS06-0003). We acknowledge the shiptime provided by IPEV on R/V Marion Dufresne, within the framework of the EuroFLEETS GATEWAYS (2013) (grant agreement 228344) and MiCROSYSTEMS (2008) projects, as well as the GASALB cruise in 2011 on R/V Pelagia. We thank Francisca Martinez-Ruiz and Dierk Hebbeln for providing the CWC samples from the Alboran Sea. All data of this study are reported in Tables 1, 2 and 3 of the manuscript.

### 3. Conclusion du chapitre 4

Les coraux profonds analysés au sein de la LIW en Mer d'Alboran au cours des 45 000 dernières années varient entre  $-8,6 \pm 0,3$  to  $-9,0 \pm 0,3$ . Les spécimens prélevés sur la chemin de la MSW dans le nord du Golfe de Cadix varient  $-10,4 \pm 0,2$  to  $-9,5 \pm 0,1$ . Ces résultats démontrent la relative stabilité de la composante méditerranéenne depuis la dernière période glaciaire. Ces résultats sont en accords avec une récente étude menée dans les eaux profondes de la Mer d'Alboran (WMDW) montrant des variations minimales des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  de l'eau de mer ( $-9,0 \pm 0,3$  à  $-9,7 \pm 0,3$ ) au cours des 20 000 dernières années (Jiménez-Espejo et al., 2015).

A l'inverse, les valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  enregistrées dans les coraux glaciaires du Golfe de Cadix révèlent des valeurs comprises entre ( $-9,6 \pm 0,6$  to  $-8,1 \pm 0,5$ ) bien différentes de la valeur d'eau de mer actuelle ( $-11,7 \pm 0,3$ ). L'augmentation des valeurs en période glaciaire témoignent (1) soit d'une influence accrue de la MSW au site étudiée, (2) soit d'une contraction du SPG limitant l'apport d'eau subpolaire non radiogénique ( $\sim -14$ ), (3) soit d'une avancée vers le nord plus importante de l'EAAIW, (4) soit d'une combinaison de ces hypothèses. L'impact de matériel lithogénique, tels que les sédiments radiogéniques des îles Canaries ( $\sim -8$ ) ne peut toutefois être complètement exclu.

Les valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  les plus élevées ( $\sim -8$ ) sont datés à 19, 24 et 27 ka et correspondent à des périodes de ralentissement de l'AMOC et de débâcles d'iceberg (Elliott et al., 2002 ; Peck et al., 2007 ; Böhm et al., 2015). Ces périodes de temps se caractérisant par des fortes valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  ne peuvent être liées qu'à l'invasion des profondeurs intermédiaires par l'EAAIW, en accord avec de précédent travaux le long de la marge africaine (Willamowski and Zahn, 2000) et dans la partie occidentale de l'Atlantique (Zahn and Stüber, 2002; Pahnke et al., 2008). Ceci suggère que l'affaiblissement de la convection océanique en Atlantique nord et la réduction de l'export d'eau vers le sud qui en résulte mènent à une progression accrue de

l'EAAIW vers le nord à l'échelle du bassin atlantique. Néanmoins, ces résultats sont en contradiction avec de précédents travaux étudiant la composition isotopique du Nd aux latitudes subtropicales de l'Atlantique ouest (Xie et al., 2012 ; Huang et al., 2014). Ceci pourrait être lié à une distribution spatiale différente de l'AAIW lors de la dernière période glaciaire entre les bassins atlantiques oriental (550-1100 m) et occidental (> 1300 m).



# Chapitre 5

## Restitution de la circulation intermédiaire en Mer Méditerranée occidentale depuis des 20 000 dernières années

---

*En mer Méditerranée, les valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  affichent un gradient est-ouest très marqué. Par conséquent, l'étude de la composition isotopique du Nd en Mer Méditerranée paraît idéale pour retracer les échanges de masses d'eau entre les deux bassins. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus sur des coraux profonds et des foraminifères planctoniques prélevés dans des carottes sédimentaires de part et d'autre du bassin occidental. L'objectif est d'étudier les variations du gradient est-ouest des valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  de la Méditerranée occidentale au cours du temps et d'en discuter les implications sur la circulation intermédiaire en Méditerranée occidentale.*

---



## 1. Problématique scientifique et objectifs de l'étude

La Mer Méditerranée est un bassin semi-fermé dont la sensibilité aux variations climatiques rapides de l'Atlantique Nord (événements de Dansgaard-Oeschger et d'Heinrich) a été démontrée dans de nombreuses études (Rohling et al., 1998; Allen et al., 1999; Cacho et al., 1999, 2000, 2001; Combourieu Nebout et al., 2002; Moreno et al., 2002, 2004; Bartov et al., 2003; Martrat et al., 2004; Sierro et al., 2005; Frigola et al., 2007, 2008). Plus particulièrement, des travaux sur les masses d'eau profonde dans le bassin occidental ont révélé une intensification de la circulation méditerranéenne durant les périodes de ralentissement de l'AMOC (Cacho et al., 2000; Moreno et al., 2002; Sierro et al., 2005). Néanmoins, l'arrivée d'eau douce durant les débâcles d'iceberg aurait pu stopper temporairement la formation de *Western Mediterranean Deep Water* (WMDW) (Sierro et al., 2005). Dans le bassin oriental, les périodes de dépôt de sapropel sont également le siège d'importantes perturbations hydrologiques. Le plus récent d'entre eux (S1 ; 10.2 – 6.4 ka; Mercone et al., 2000; Schmiedl et al., 2010) est caractérisé par un arrêt de la convection profonde et une stratification des masses d'eau (Rohling, 1994 ; de Lange et al., 2008).

Tous ces changements hydrologiques ont pu largement influencer la composition de la *Mediterranean Outflow Water* (MOW) qui déborde par le détroit de Gibraltar et opérer à un changement de mode convectif en Atlantique Nord (Bigg and Wadley, 2001; Voelker et al., 2006). Cependant, les eaux profondes ne constituent que 10% à 20% de la composition de la MOW dont la majeure partie provient des eaux intermédiaires (Bryden and Stommel, 1984; Kinder and Parilla, 1987; Baringer and Price, 1999). Or, très peu d'étude se sont attachées à évaluer les réponses de la circulation intermédiaire de la Méditerranée aux changements climatiques rapides. La *Levantine Intermediate Water* (LIW) semble bien ventilée durant la déglaciation (Kuhnt et al., 2008; Schmiedl et al., 2010) et une intensité maximale est

enregistrée durant le HS1 et le YD (Toucanne et al., 2012). En revanche, l'Holocène inférieur est marqué par une chute de la ventilation des masses d'eau intermédiaire durant le dépôt du sapropel S1 (Kuhnt et al., 2008; Schmiedl et al., 2010; Toucanne et al., 2012; Grimm et al., 2015).

En Mer d'Alboran, des valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  obtenues sur des foraminifères de carottes profondes montrent une influence plus importante de la LIW autour de 15,8 ka BP, ainsi que pendant le *Younger Dryas* (YD) et l'Holocène supérieur (Jiménez-Espejo et al., 2015). Ces périodes sont concomitantes avec une intensification de la branche supérieure de la MOW dans le Golfe de Cadix (Bahr et al., 2014) suggérant un lien entre la circulation méditerranéenne et la circulation de la MOW.

En Mer Méditerranée, la LIW se forme dans le bassin Levantin avec une composition isotopique moyenne de -6,6, et se modifie au fur et à mesure de son trajet vers l'ouest pour atteindre une valeur moyenne de -8,7 dans le bassin occidental, dessinant un fort gradient longitudinal (Spivack and Wasserburg 1988; Henry et al., 1994; Tachikawa et al., 2004; Vance et al., 2004). En Mer d'Alboran, les stations d'eau de mer analysées dans le chapitre 3 indique une valeur d' $\epsilon_{Nd}$  de  $-8,3 \pm 0,2$  à 350 m. L'étude de la composition isotopique du Nd en Mer Méditerranée paraît donc idéale pour retracer les échanges de masses d'eau entre les deux bassins.

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence la stabilité de la Levantine Intermediate Water (LIW) depuis la dernière période glaciaire. Cependant, dans ce chapitre nous explorons la variabilité de la LIW à haute résolution temporelle dans le bassin occidental par l'étude des isotopes stables ( $\delta^{13}C$  et  $\delta^{18}O$ ), analysés sur des foraminifères planctoniques (*G. bulloides*) et benthique (*C. pachyderma*), ainsi que par l'étude de la composition isotopique du Nd de coraux profonds et de foraminifères planctoniques (pluri-espèces), afin

de tracer les changements rapides depuis les 18 000 dernières années. L'objectif est d'étudier si le gradient des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  existant actuellement entre l'est et l'ouest du bassin occidental a varié au cours du temps et d'en discuter les implications sur la circulation intermédiaire en Méditerranée. Pour cela, nous avons analysé des fragments de coraux profonds prélevés en Mer d'Alboran entre 280 et 465m et dans le chenal de Sardaigne à 414 m. Pour compléter l'enregistrement discontinu dans le temps des coraux profonds, nous avons également utilisé des foraminifères planctoniques d'une carotte du bassin des Baléares à 622 m. Il s'agit du premier enregistrement des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  produit en Mer Méditerranée.

Les résultats indiquent que malgré les événements climatiques enregistrés par les isotopes stables dans le bassin des Baléares, la composition isotopique du Nd de la LIW reste stable au cours des 18 000 dernières années en Mer d'Alboran ( $-8,5\pm 0,3$  à  $-9,2\pm 0,3$ ) et dans le bassin des Baléares ( $-8,6\pm 0,3$  à  $-9,5\pm 0,3$ ). A l'inverse, les coraux analysés au sud de la Sardaigne révèlent une large gamme de valeur comprises entre  $-6,0\pm 0,3$  et  $-7,8\pm 0,2$  durant l'Holocène inférieur et supérieur, atteignant une valeur de  $-8,7\pm 0,3$  durant le sapropel S1.

Ce chapitre est présenté sous la forme d'un d'article rédigé en anglais et intitulé **Past hydrological variations of the intermediate water masses of the Western Mediterranean Sea over the past 20 kyr inferred from neodymium isotopic composition in foraminifera and cold-water corals**. Il sera soumis à la revue *Climate of the Past*.

## 2. Past hydrological variations of the intermediate water masses of the Western Mediterranean Sea over the past 20 kyr inferred from neodymium isotopic composition in foraminifera and cold-water corals

Quentin Dubois-Dauphin<sup>1\*</sup>, Paolo Montagna<sup>2</sup>, Giuseppe Siani<sup>1</sup>, Eric Douville<sup>3</sup>, Dierk Hebbeln<sup>4</sup>, Liu Zhifei<sup>5</sup>, Nejjib Kallel<sup>5</sup>, Edwige Pons-Branchu<sup>3</sup>, Christophe Colin<sup>1</sup>

- 2 Laboratoire Geosciences Paris-Sud (GEOPS), Université de Paris Sud, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay, France
- 3 ISMAR-CNR, via Gobetti 101, 40129 Bologna, Italy
- 4 Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE/IPSL), UMR 8212 CNRS-CEA-UVSQ, Avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette Cedex, France
- 5 MARUM-Center for Marine Environmental Sciences, University of Bremen, Leobener Strasse, 28359 Bremen, Germany
- 6 State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China
- 7 Laboratoire Georessources, Matériaux, Environnements et Changements Globaux, LR13ES23, Faculté des Sciences de Sfax, Université de Sfax, BP1171, 3000 Sfax, Tunisia

### Abstract

The neodymium isotopic composition ( $\epsilon\text{Nd}$ ) of planktonic foraminifera (*Globigerina bulloides*) and cold-water corals (*Madrepora oculata*, *Lophelia pertusa*) collected in the Balearic Sea, Alboran Sea and offshore the southern coast of Sardinia was investigated to constrain past hydrological variations at intermediate depths in the western Mediterranean Sea (WMS) during the past 20 ka. Planktonic and benthic foraminifera were also analyzed for oxygen and carbon isotopes. The foraminiferal and coral  $\epsilon\text{Nd}$  values from the Balearic Sea (622 m) and the Alboran Sea (water depth between 280 and 442 m) are comparable over the past ~ 13 ka, with mean values of  $-8.94 \pm 0.26$  ( $1\sigma$  SD;  $n=24$ ) and  $-8.91 \pm 0.18$  ( $1\sigma$  SD;  $n=25$ ), respectively. Before 13 ka BP, the foraminiferal  $\epsilon\text{Nd}$  values are slightly lower ( $-9.28 \pm 0.15$ ) and seem to reflect a higher mixing between intermediate and deep-waters, characterized by more unradiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  values. The slight  $\epsilon\text{Nd}$  increase after 13 ka BP is associated to a marked difference in the benthic foraminiferal  $\delta^{13}\text{C}$  composition of intermediate and deeper

depths, which started at ~ 16 ka ago. This suggests an earlier stratification of the water masses and a subsequent reduced contribution of unradiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  from deep-waters. The cold-water corals (CWC) from the Sardinia Channel show a much larger scattering of  $\epsilon\text{Nd}$  values, from  $-8.66 \pm 0.30$  to  $-5.99 \pm 0.50$ , and a lower average ( $-7.31 \pm 0.73$ ;  $n=19$ ) compared to the CWC and foraminifera from the westernmost part of the Mediterranean Sea, indicative of intermediate waters sourced from the Levantine basin. At time of sapropel S1 deposition, the  $\epsilon\text{Nd}$  values of the Sardinian CWC become more unradiogenic ( $-8.38 \pm 0.47$ ;  $n=3$  at ~8.7 ka), suggesting a significant contribution of intermediate waters originated from the western basin. Accordingly, we propose that western Mediterranean intermediate waters replaced the Levantine Intermediate Water (LIW) that was strongly reduced during the mid-sapropel. This potentially supports a change of Mediterranean circulation pattern that need further investigation to be confirmed.

## 2.1. Introduction

The Mediterranean Sea is a mid-latitude semi-enclosed basin, characterized by evaporation exceeding precipitation and river runoff, where the inflow of fresh and relatively warm surface Atlantic water is transformed into saltier and cooler (i.e. denser) intermediate and deep-waters. Several studies have demonstrated that the Mediterranean thermohaline circulation was highly sensitive to both the rapid climatic changes propagated into the basin from high latitudes of the Northern Hemisphere (Cacho et al., 1999, 2000, 2002; Moreno et al., 2002, 2005; Paterne et al., 1999; Martrat et al., 2004; Sierro et al., 2005; Frigola et al., 2007, 2008) and orbitally-forced modifications of the eastern Mediterranean freshwater budget mainly driven by monsoonal river runoff from the south (Rohling et al., 2002; 2004; Bahr et al., 2015). A link between the intensification of the Mediterranean Outflow Water

(MOW) and the intensity of the Atlantic Meridional Overturning Circulation (AMOC) was proposed (Cacho et al., 1999, 2000, 2001; Bigg and Wadley, 2001; Sierro et al., 2005; Voelker et al., 2006) and recently supported by new geochemical data (Bahr et al., 2015). In particular, it has been suggested that the intensity of the MOW and, more generally, the variations of the thermohaline circulation of the Mediterranean Sea could play a significant role in triggering a switch from a weakened to an enhanced state of the AMOC through the injection of saline Mediterranean waters in the intermediate North Atlantic at times of weak AMOC (Rogerson et al., 2006; Voelker et al., 2006; Khélifi et al., 2009). Since the Mediterranean intermediate waters, notably the LIW, represent up to 80% in volume of the MOW and are therefore a key driver of MOW-derived salt into the North Atlantic, it is crucial to gain a more complete understanding of the variability of the Mediterranean intermediate circulation in the past and its impact on the outflow.

Most of the studies conducted so far have focused on the glacial variability of the deep-water circulation in the western Mediterranean basin (Cacho et al., 2000, 2006; Sierro et al., 2005; Frigola et al., 2007, 2008). During the LGM, strong deep-water convection took place in the Gulf of Lions, producing cold, well ventilated Western Mediterranean Deep Water (WMDW) (Cacho et al., 2000, 2006; Sierro et al., 2005), while the MOW flowed at greater depth in the Gulf of Cadiz (Rogerson et al., 2005; Schönfeld and Zahn, 2000). With the onset of the Termination 1 (T1), the WMDW production declined until the transition to the Holocene due to the increasing sea level, with a relatively weak mode during the Heinrich Stadial 1 (HS1) and the Younger Dryas (YD) (Sierro et al., 2005; Frigola et al., 2008), that led to the deposition of the Organic Rich Layer 1 (ORL1; 14.5 – 8.2 ka; Cacho et al., 2002).

Because of the disappearance during the early Holocene of specific epibenthic foraminiferal species, such as *Cibicidoides* spp, which is commonly used for paleoceanographic reconstructions, information about the Holocene variability of the deep-water circulation in

the western Mediterranean are relatively scarce and are mainly based on grain size analysis and sediment geochemistry. Frigola et al. (2007) have identified four distinct phases representing different deep-water overturning conditions in the Western Mediterranean Basin during the Holocene, as well as centennial- to millennial-scale abrupt events of overturning reinforcement.

Faunal records from benthic foraminifera located at intermediate depths in the eastern basin reveal uninterrupted well ventilated Levantine Intermediate Water (LIW) during the late glacial period and deglaciation (Kuhnt et al., 2007; Schmiedl et al., 2010). A grain-size record obtained from a sediment core collected within the LIW depth range (~ 500 m water depth) in the east Corsica margin also reveals enhanced bottom-currents during HS1 and the YD (Toucanne et al., 2012). The early Holocene is characterized by a collapse of the LIW (Kuhnt et al., 2008; Schmiedl et al., 2010; Toucanne et al., 2012) synchronous with the so-called sapropel S1 deposition (10.2 – 6.4 ka; Mercone et al., 2000; Schmiedl et al., 2010). Proxies for deep-water conditions reveal the occurrence of episodes of deep-water overturning reinforcement in the eastern Mediterranean basin at 8.2 ka BP (Rohling et al., 1997; Kuhnt et al., 2007; Abu-Zied et al., 2008; Siani et al., 2013), responsible for the interruption of the sapropel S1 in the eastern Mediterranean basin (Mercone et al., 2001; Rohling et al., 1997).

It has been recently shown that the neodymium (Nd) isotopic composition, expressed as  $\epsilon\text{Nd} = \left( \left[ \frac{{}^{143}\text{Nd}}{{}^{144}\text{Nd}} \right]_{\text{sample}} / \left[ \frac{{}^{143}\text{Nd}}{{}^{144}\text{Nd}} \right]_{\text{CHUR}} - 1 \right) \times 10000$  (CHUR: Chondritic Uniform Reservoir [Jacobsen and Wasserburg, 1980]) of living and fossil CWC faithfully trace intermediate and deep-water mass provenance and mixing of the ocean (e.g. van de Flierdt et al., 2010; Colin et al., 2010; López Correa et al., 2012; Monterro-Serrano et al., 2011, 2013; Copard et al., 2012). Differently from the corals, the  $\epsilon\text{Nd}$  composition of sedimentary planktonic foraminifera is not related to the ambient seawater at calcification depths but reflects the bottom and/or pore water  $\epsilon\text{Nd}$ , due to the presence of authigenic Fe-Mn coatings

precipitated on their carbonate shell (Roberts et al., 2010; Elmore et al., 2011; Piotrowski et al., 2012; Tachikawa et al., 2014; Wu et al., 2015). Therefore, the  $\epsilon\text{Nd}$  composition of planktonic foraminiferal tests can be used as a useful tracer of deep-water circulation changes in the past, although the effect of pore water on foraminiferal  $\epsilon\text{Nd}$  values could potentially complicate the interpretation (Tachikawa et al., 2014).

In the Mediterranean Sea, seawater  $\epsilon\text{Nd}$  values display a large range from  $\sim -11$  to  $\sim -5$ , and a clear vertical and longitudinal gradient, with more radiogenic values encountered in the eastern basin and typically at intermediate and deeper depths (Spivack and Wasserburg 1988; Henry et al., 1994; Tachikawa et al., 2004; Vance et al., 2004). Considering this large  $\epsilon\text{Nd}$  difference, fossil CWC and sedimentary planktonic foraminifera from the Mediterranean hold great potential to track intermediate and deep-water mass exchange between the two basins, especially during periods devoid of key benthic foraminifera, such as the S1 and ORL1 events.

Here, the Nd isotopic composition of planktonic foraminifera from a sediment core collected in the Balearic Sea and CWC samples from the Alboran Sea and the Sardinia Channel has been investigated to establish past changes of the  $\epsilon\text{Nd}$  values at intermediate depths and constrain hydrological variations of the LIW during the past 18 ka. The  $\epsilon\text{Nd}$  values have been combined with oxygen and carbon isotope measurements of benthic (*Cibicidoides pachyderma*) and planktonic (*G. bulloides*) foraminifera and sea-surface temperature estimations by MAT. Results reveal significant changes of the E-W gradient of  $\epsilon\text{Nd}$  values for the LIW of the western basin interpreted by a drastic reduction of the hydrological exchanges between the western and eastern Mediterranean Sea and the subsequent higher proportion of intermediate water produced in the Gulf of Lions during the time interval corresponding to the sapropel S1 deposition.



## 2.2. Seawater $\epsilon\text{Nd}$ distribution in the Mediterranean Sea

The Atlantic Water (AW) enters the Mediterranean Sea as surface inflow through the Strait of Gibraltar with an unradiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  signature of  $\sim -9.7$  in the strait (Tachikawa et al., 2004) and  $\sim -10.4$  in the Alboran Sea (Tachikawa et al., 2004, Spivack and Wasserburg, 1988) for depths shallower than 50 m. During its eastward flowing, AW mixes with upwelled Mediterranean Intermediate Water forming the Modified Atlantic Water (MAW) that spreads within the basin (Millot and Taupier-Letage, 2005) (Fig. 39). The surface water values (shallower than 50 m) range from  $-9.8$  to  $-8.8$  in the western basin (Henry et al., 1994; Montagna et al., unpublished values) and  $-9.3$  to  $-4.2$  in the eastern Mediterranean, with the seawater samples collected off the Nile delta showing the most radiogenic values (Tachikawa et al., 2004; Vance et al., 2004; Montagna et al., unpublished values). The surface waters in the eastern Mediterranean basin become denser due to strong mixing and evaporation caused by cold and dry air masses flowing over the Cyprus-Rhodes area in winter, and eventually sink leading to the formation of LIW (Ovchinnikov, 1984; Lascaratos et al., 1993, 1998; Malanotte-Rizzoli et al., 1999). The LIW spreads throughout the entire Mediterranean basin at depths between  $\sim 150$ - $200$  m and  $\sim 600$ - $700$  m, and is characterized by more radiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  values ranging from  $-7.9$  to  $-4.8$  (average value  $\pm 1\text{SD}$ :  $-6.6 \pm 1$ ) in the eastern basin and from  $-10.4$  to  $-7.58$  ( $-8.7 \pm 0.9$ ) in the western basin (Henry et al., 1994; Tachikawa et al., 2004; Vance et al., 2004; Montagna et al., unpublished data). The LIW acquires its  $\epsilon\text{Nd}$  signature mainly from the partial dissolution of Nile River particles (Tachikawa et al., 2004), which have an average isotopic composition of  $-3.25$  (Weldeab et al., 2002), and the mixing along its path with overlying and underlying water masses with different  $\epsilon\text{Nd}$  signatures. The LIW finally exits into the Atlantic Ocean at intermediate depths through the Strait of Gibraltar with

an average  $\epsilon\text{Nd}$  value of  $-9.2 \pm 0.2$  (Tachikawa et al., 2004; Montagna et al., unpublished data).

The WMDW is formed in the Gulf of Lions due to winter cooling and evaporation followed by mixing between the relatively fresh surface water and the saline LIW and spreads into the Balearic basin and Tyrrhenian Sea between  $\sim 2000$  and  $\sim 3000$  m (Millot, 1999; Schroeder et al., 2013) (Fig. 39). The WMDW is characterized by an average  $\epsilon\text{Nd}$  value of  $-9.4 \pm 0.9$  (Henry et al., 1994; Tachikawa et al., 2004; Montagna et al., unpublished data). Between the WMDW and the LIW (from  $\sim 700$  to  $\sim 2000$  m), the Tyrrhenian Deep Water (TDW) has been found (Millot et al., 2006), which is produced by the mixing between WMDW and Eastern Mediterranean Deep Water (EMDW) that cascades in the Tyrrhenian Sea after entering from the Strait of Sicily (Millot, 1999, 2009; Astraldi et al., 2001). The TDW has an average  $\epsilon\text{Nd}$  value of  $-8.1 \pm 0.5$  (Montagna et al., unpublished data).

Part of the WMDW and TDW is upwelled and contributes to the Mediterranean Outflow Water through the strait of Gibraltar (Bryden and Stommel, 1984; Kinder and Parrilla, 1987).

## 2.3. Material and methods

### 2.3.1. *Cold-water coral and foraminifera samples*

Forty-four CWC samples belonging to the species *Lophelia pertusa* and *Madrepora oculata* were collected from the Alboran Sea and the Sardinia Channel and analysed for Nd isotopes, U/Th and  $^{14}\text{C}$  (Fig. 39 and Table 9 and 10). In particular, nineteen fragments were retrieved at 414 m water depth from a sediment core collected in the “Sardinian Cold-Water Coral Province” (Taviani et al., 2015) during the RECORD cruise in 2013 on board R/V Urania (Station RECORD 23;  $38^{\circ}42.18'$  N -  $08^{\circ}54.75'$  E; Fig. 39). The remaining twenty-five samples were collected at depths between 280 and 442 m at the Melilla Coral Province in the

southern Alboran Sea during the cruise POS-385 in 2009 (R/V Poseidon). Most of the samples were collected at the surface of two coral mounds (New Mound and Horse Mound) and three coral ridges (Brittlestar I, II and III), using a box corer and a remotely operated vehicle (ROV). Three coral-bearing sediment cores were also retrieved from the Brittlestar ridge I. Full details on coral sampling in the Alboran Sea are reported in Fink et al. (2013).

In addition, a sediment core was recovered in the Balearic Sea at 622 m water depth during the PALEOCINAT II cruise in 1992 on board the R/V Le Suroît (Station SU92-33; 35°25.38' N - 0°33.86' E; Fig. 39 and Table 11). Sediments of core SU92-33 consist of pale cream to yellowish brown foraminiferal and nannofossil marl ooze. The core was sub-sampled continuously at 5-10 cm intervals for the upper 2.1 m for a total number of 24 samples.

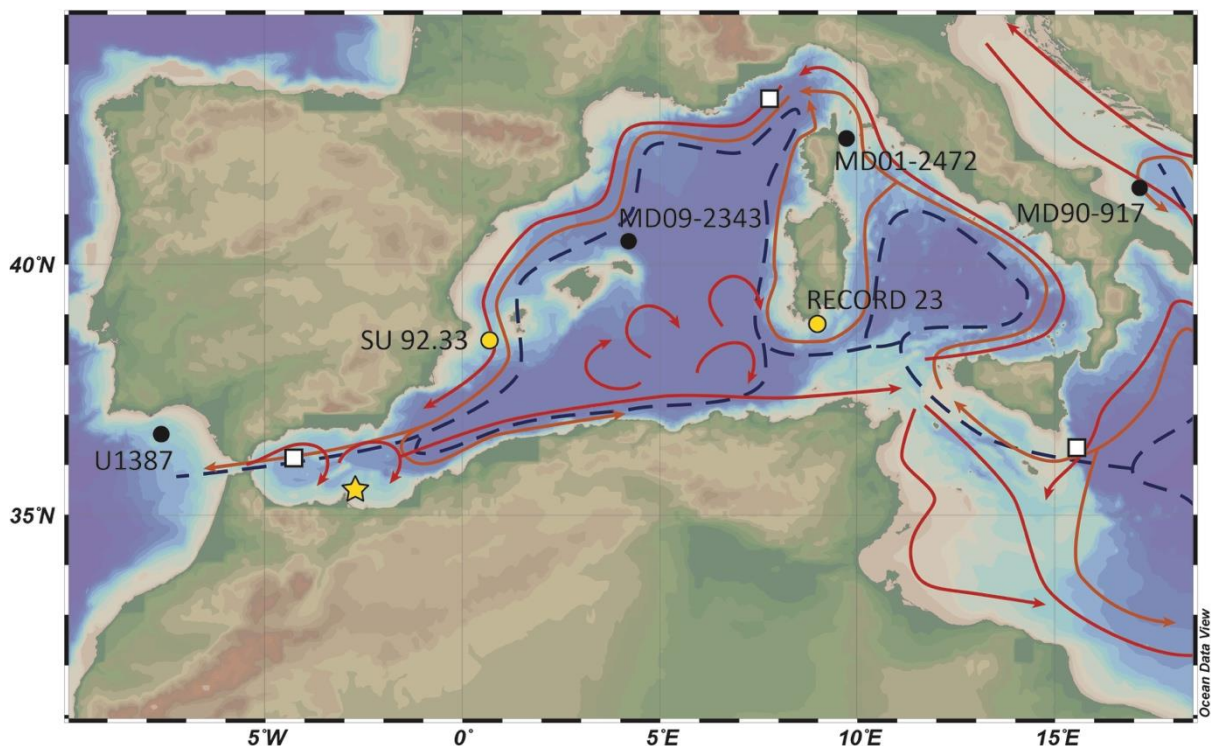


Figure 39 Map of the western Mediterranean with the location of cores SU 92.33 and RECORD 23 (yellow dots) investigated in this study. Several corals fragments have also been sampled in Alboran Sea (yellow star). The location of cores discussed in this paper is also shown (black dots) as well as seawater stations (open square). Arrows represent the main oceanographic currents. The red line represents Modified Atlantic Waters (MAW) flowing from the Atlantic toward the western Mediterranean. The orange line represents Levantine Intermediate Water (LIW) originating from the eastern basin. The blue dashed line shows the western Mediterranean Deep Water (WMDW) flowing from the Gulf of Lions toward the Strait of Gibraltar.

Table 9: U-Th series for corals and neodymium isotopic composition from core RECORD 23

Sample Name	Species	238U (µg/g)		232Th (ng/g)		δ234Um	(230Th/238U)		(230Th/232Th)		Age (ka BP)		δ234U(0)		εNd		
RECORD_23_V_0-3.5	Madrepora oculata	3.31	0.005	0.68	0.014	151.85	1.7	0.00163	0.00011	25	1.7	0.091	±0.011	151.92	1.7	-7.70	0.10
RECORD_23_V_3-7	Madrepora oculata	3.23	0.002	0.52	0.001	147.11	0.6	0.00199	0.00006	38	1.1	0.127	±0.006	147.19	0.6	-7.59	0.20
RECORD_23_V_7-10	Madrepora oculata	3.99	0.007	0.25	0.002	147.52	1.7	0.01227	0.00022	640	11.6	1.110	±0.023	148.01	1.7	-7.68	0.30
RECORD_23_V_8-10	Madrepora oculata	3.79	0.005	0.41	0.001	147.77	0.7	0.01253	0.00007	350	2.0	1.135	±0.008	148.27	0.7	-7.16	0.20
RECORD_23_IV_6-9	Madrepora oculata	4.06	0.006	0.35	0.001	148.47	1.2	0.01366	0.00011	480	3.8	1.243	±0.012	149.02	1.2	-7.75	0.10
RECORD_23_IV_27-30	Madrepora oculata	4.06	0.003	1.09	0.001	146.91	1.3	0.01405	0.00013	159	1.4	1.283	±0.014	147.47	1.3	-7.14	0.50
RECORD_23_IV_37-40	Madrepora oculata	3.52	0.005	0.08	0.000	148.25	1.1	0.01663	0.00012	2308	16.4	1.529	±0.013	148.92	1.1	-5.99	0.50
RECORD_23_III_55-57	Madrepora oculata	3.63	0.002	0.27	0.000	145.30	0.7	0.08832	0.00020	3530	8.1	8.685	±0.027	148.93	0.8	-8.64	0.50
RECORD_23_III_58-61	Madrepora oculata	4.24	0.004	0.36	0.001	146.71	1.2	0.08859	0.00037	3336	14.0	8.702	±0.048	150.39	1.2	-7.83	0.10
RECORD_23_III_63-66	Lophelia pertusa	4.15	0.005	0.42	0.002	147.19	0.8	0.08863	0.00054	2783	17.1	8.703	±0.063	150.89	0.9	-8.66	0.30
RECORD_23_I_0-2	Lophelia pertusa	3.35	0.002	0.37	0.000	147.02	0.7	0.10283	0.00018	2788	4.8	10.173	±0.025	151.34	0.7	-7.55	0.20
RECORD_23_II_62-65	Lophelia pertusa	3.27	0.003	0.39	0.002	144.75	1.2	0.10289	0.00061	2721	16.1	10.201	±0.075	149.01	1.2	-7.54	0.10
RECORD_23_II_50-52	Lophelia pertusa	2.92	0.003	0.92	0.003	145.39	1.6	0.10351	0.00061	1046	6.2	10.260	±0.079	149.69	1.6	-7.12	0.40
RECORD_23_I_12-14	Lophelia pertusa	3.07	0.002	0.49	0.000	145.22	0.7	0.10609	0.00023	1971	4.3	10.531	±0.031	149.64	0.7	-6.06	0.30
RECORD_23_I_5-7	Lophelia pertusa	3.50	0.002	0.42	0.000	146.35	0.9	0.10677	0.00016	2654	4.0	10.591	±0.025	150.82	0.9	-7.55	0.40
RECORD_23_II_94-98	Lophelia pertusa	3.14	0.003	0.62	0.002	146.42	1.0	0.10755	0.00047	1737	7.6	10.672	±0.059	150.94	1.0	-6.26	0.30
RECORD_23_I_15-17	Lophelia pertusa	3.40	0.003	0.46	0.000	146.01	0.9	0.10790	0.00021	2409	4.6	10.713	±0.031	150.53	0.9	-6.73	0.30
RECORD_23_II_96-100	Lophelia pertusa	3.61	0.004	0.35	0.001	145.50	0.8	0.10821	0.00044	3579	14.7	10.750	±0.055	150.02	0.8	-6.89	0.50
RECORD_23_II_93-95	Lophelia pertusa	3.19	0.003	0.24	0.000	143.33	0.8	0.10947	0.00032	4381	12.7	10.904	±0.042	147.85	0.9	-7.01	0.50

Table 10:  $\epsilon\text{Nd}$  values for corals from Alboran Sea. \* $^{14}\text{C}$  ages have been published by Fink et al (2013)

Sample ID	Water Depth (m)	*Age (ka B.P)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\epsilon\text{Nd}$	$2\sigma$
GeoB 13727-1_A Surface	363	0.339	0.512198	-8.59	0.30
GeoB 13727-2_A Surface	353	2.351	0.512198	-8.59	0.30
GeoB 13730-1 6,0 cm	338	2.563	0.512175	-9.03	0.30
GeoB 13728-1 Bulk	343	2.698	0.512185	-8.83	0.30
GeoB 13728-2 2,0 cm	343	2.913	0.512177	-8.99	0.30
GeoB 13722-3_A Bulk (0-15 cm)	280	3.018	0.512170	-9.13	0.30
GeoB 13722-3_C Bulk (15-30 cm)	280	3.463	0.512186	-8.81	0.30
GeoB 13735-1_A Bulk	280	3.77	0.512179	-8.96	0.30
GeoB 13723-1_A Bulk (0-8 cm)	291	4.79	0.512178	-8.98	0.30
GeoB 13725-2_A Surface	355	5.201	0.512169	-9.14	0.30
GeoB 13723-1_B Bulk (8-20 cm)	291	5.39	0.512187	-8.79	0.30
GeoB 13729-1 2,5 cm	442	9.81	0.512172	-9.09	0.30
GeoB 13729-1 2,5 cm	442	9.81	0.512193	-8.69	0.30
GeoB 13729-1 49 cm	442	10.181	0.512194	-8.66	0.30
GeoB 13730-1 102 cm	338	10.556	0.512176	-9.02	0.30
GeoB 13730-1 194 cm	338	10.652	0.512165	-9.22	0.30
GeoB 13729-1 315 cm	442	10.889	0.512176	-9.02	0.30
GeoB 13729-1 375 cm	442	11.206	0.512189	-8.75	0.30
GeoB 13730-1 298 cm	338	11.208	0.512193	-8.69	0.30
GeoB 13728-2 191 cm	343	12.874	0.512185	-8.83	0.30
GeoB 13737-2_A Surface	297	13.005	0.512180	-8.94	0.30
GeoB 13728-2 295 cm	364	13.194	0.512176	-9.02	0.30
GeoB 13728-2 295 cm	364	13.194	0.512171	-9.10	0.30
GeoB 13730-1 427 cm	338	13.291	0.512185	-8.83	0.30
GeoB 13737-1_A Surface	299	13.452	0.512174	-9.06	0.30

Table 11: Calibrated age, oxygen and carbon isotopes measured on benthic (*C. Pachyderma*) and planktonic (*G. Bulloides*) foraminifera data and  $\epsilon\text{Nd}$  values for core SU 92.33.

Depth (cm)	Age cal. B.P	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\epsilon\text{Nd}$	$2\sigma$
		<i>C. Pachyderma</i>	<i>C. Pachyderma</i>	<i>G. Bulloides</i>	<i>G. Bulloides</i>			
1.0	2.53	1.08	1.71	-0.60	1.16	0.512195	-8.64	0.30
10.0	3.35	1.00	1.67	-0.82	0.90	0.512186	-8.82	0.30
19.5	4.26	1.06	1.47	-0.55	1.08	0.512191	-8.72	0.30
29.5	5.18	1.05	1.78	-0.55	1.02	0.512167	-9.19	0.30
42.5	6.36	0.90	1.81	-0.91	0.84	0.512179	-8.95	0.30
52.5	7.28	0.97	1.55	-0.80	0.80	0.512194	-8.66	0.30
61.5	8.10	0.67	1.58	-0.95	1.01	0.512197	-8.61	0.30
67.5	9.11	1.13	1.65	-1.07	0.80	0.512169	-9.15	0.30
72.5	10.10	0.78	2.65	-1.27	0.91	0.512184	-8.86	0.30
77.5	10.33	0.85	2.75	-1.10	0.83	-	-	-

81.5	10.37	0.96	2.41	-1.21	0.96	0.512158	-9.36	0.30
87.5	10.92	0.70	2.71	-0.11	1.43	0.512184	-8.85	0.30
92.5	11.39	0.77	3.15	-1.00	0.89	0.512151	-9.50	0.30
95.5	11.59	0.90	2.69	-1.14	1.21	0.512178	-8.98	0.30
100.5	11.92	0.67	2.78	-0.44	2.11	0.512171	-9.11	0.30
110.5	12.58	0.96	2.78	-0.86	2.29	0.512189	-8.76	0.30
115.5	12.91	0.71	2.96	-0.54	2.01	0.512180	-8.94	0.30
119.5	13.17	0.96	3.09	-	-	0.512161	-9.31	0.30
129.5	13.83	0.81	2.99	-	-	0.512156	-9.41	0.30
135.5	14.23	1.05	3.25	-1.16	1.98	0.512167	-9.19	0.30
135.5	14.23	-	-	-0.94	2.29	-	-	-
139.5	14.49	-	-	-0.96	2.51	0.512170	-9.12	0.30
159.5	15.88	0.91	3.45	-0.81	2.45	0.512153	-9.47	0.30
169.5	16.54	1.39	4.09	-0.76	3.47	-	-	-
179.5	17.20	1.53	4.30	-0.98	3.45	0.512170	-9.12	0.30
190.0	17.86	1.46	4.24	-1.10	3.70	0.512168	-9.16	0.30
198.0	18.39	1.65	4.39	-1.24	3.24	0.512153	-9.46	0.30
206.0	18.78	1.53	4.28	-0.90	3.53	-	-	-

### 2.3.2. *Analytical procedures*

#### 2.3.2.1. Modern analogue technique

The sea surface temperatures (SST) were estimated using the modern analogue technique (Hutson, 1980; Prell, 1985), implemented by Kallel et al. (1997) for the Mediterranean Sea. This method directly measures the difference between the faunal composition of a fossil sample with a modern database, and it identifies the best modern analogues for each fossil assemblage (Prell, 1985). Reliability of SST reconstructions is estimated using a square chord distance test (dissimilarity coefficient), which represents the mean degree of similarity between the sample and the best 10 modern analogues. When the dissimilarity coefficient is lower than 0.25, the reconstruction is considered to be of good quality (Overpeck et al., 1985; Kallel et al., 1997). For core SU92-33, good dissimilarity coefficients are mostly <0.25, with an average value of 0.15.

#### 2.3.2.2. Stables isotopes

Stable isotope measurements were conducted on well-preserved (clean and intact) samples of the planktonic foraminifera *G. bulloides* (250-315  $\mu\text{m}$  size fractions) and the epibenthic foraminifera *C. pachyderma* (250-315  $\mu\text{m}$  size fractions) of core SU92-33 on a Finnigan MAT-253 mass spectrometer at the State Key Laboratory of Marine Geology (Tongji University). Both oxygen and carbon isotope values are presented relative to the Pee Dee Belemnite (PDB) scale by comparison with the National Bureau of Standards (NBS) 18 and 19. The mean external reproducibility was checked by replicate analyses of laboratory standards and is better than  $\pm 0.07\text{‰}$  ( $\pm 1\sigma$ ) for  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\pm 0.04\text{‰}$  for  $\delta^{13}\text{C}$ . All data are reported in the common delta-notation.

#### 2.3.2.3. Nd isotopic composition

All the CWC fragments (350 to 600 mg) were subjected to a mechanical and chemical cleaning procedure. The visible contaminations, such as Fe-Mn coatings and detrital particles, were carefully removed from the inner and outermost surfaces of the coral skeletons using a small diamond blade. The physically cleaned fragments were ultrasonicated for 10 min with  $\sim 0.1$  N ultra-clean HCl, followed by several MilliQ water rinses and finally dissolved in 2.5 N ultraclean  $\text{HNO}_3$ . Nd was separated from the carbonate matrix using Eichrom TRU and LN resins, following the analytical procedure described in detail in Copard et al. (2010).

Approximately 25 mg of mixed planktonic foraminifera species were picked from the  $> 63$   $\mu\text{m}$  size fraction of each sample, gently crushed between glass slides under the microscope to ensure that all chambers were open, and ultrasonicated with MilliQ water. Samples were allowed to settle between ultrasonication steps before removing the supernatant. Each sample was rinsed thoroughly with MilliQ water until the solution was clear and free of clay. The

cleaned samples were dissolved in 1N acetic acid and finally centrifuged to ensure that all residual particles were removed, following the procedure described in Roberts et al. (2010). Nd was separated following the analytical procedure reported in Wu et al. (2015).

Neodymium isotopes of the CWC and foraminifera samples were measured on a Thermo Scientific<sup>TM</sup> Neptune<sup>Plus</sup> MC-ICPMS installed at the Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE, Gif-sur-Yvette, France). The mass-fractionation correction was made by normalizing  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  to 0.7219 and applying an exponential law. During each analytical session, samples were systematically bracketed with analyses of JNdi-1 and La Jolla standard solutions, which are characterised by accepted values of  $0.512115 \pm 0.000006$  (Tanaka et al., 2000) and  $0.511858 \pm 0.000007$  (Lugmair et al., 1983), respectively. Standard JNdi-1 and La Jolla solutions were analysed at concentrations similar to those of the samples (5-10 ppb) and all the measurements affected by instrumental bias were corrected, when necessary, using the La Jolla standard. The external reproducibility ( $2\sigma$ ) for time resolved measurement, deduced from repeated analyses of La Jolla and JNdi-1 standards, ranged from 0.1 to 0.5  $\epsilon\text{Nd}$  units for the different analytical sessions. The analytical error for each sample analysis was taken as the external reproducibility of the La Jolla standard for each session. Concentrations of Nd blanks were negligible compared to the concentrations of CWC investigated in this study.

#### 2.3.2.4. U/Th dating

The CWC samples embedded in the RECORD 23 sediment core were analysed for uranium and thorium isotopes using the Thermo Scientific<sup>TM</sup> Neptune<sup>Plus</sup> MC-ICPMS at LSCE. Prior to analysis, the samples were carefully cleaned using a small diamond blade to remove any visible contamination and sediment-filled cavities. The fragments were examined under a binocular microscope to ensure against the presence of bioeroded zones and finally crushed



into a coarse-grained powder with an agate mortar and pestle. The powders (~ 60-100 mg) were transferred to acid cleaned Teflon beakers, ultrasonicated in MilliQ water, leached with 0.1N HCl for few minutes and finally rinsed twice with MilliQ water. The physically and chemically clean samples were dissolved in 3-4 ml dilute HCl (~ 10%) and mixed with an internal triple spike with known concentrations of  $^{229}\text{Th}$ ,  $^{233}\text{U}$  and  $^{236}\text{U}$ , calibrated against a Harwell Uraninite solution (HU-1) assumed to be at secular equilibrium. The solutions were evaporated to dryness at 70°C, redissolved in 0.6 ml 3N  $\text{HNO}_3$  and then loaded into 500 $\mu\text{l}$  columns packed with Eichrom UTEVA resin to isolate uranium and thorium from the other major and trace elements of the carbonate matrix. The U and Th separation and purification followed a procedure slightly modified from Douville et al. (2010). The U and Th isotopes were determined following the protocol developed at LSCE (Pons-Branchu et al., 2014). The  $^{230}\text{Th}/\text{U}$  ages were calculated from measured atomic ratios through iterative age estimation (Ludwig and Titterton, 1994), using the  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{234}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  decay constants of Cheng et al. (2013) and Jaffey et al. (1971).

Due to the low  $^{232}\text{Th}$  concentration (< 1 ng/g), no correction was applied for the non-radiogenic  $^{230}\text{Th}$  fraction.

#### 2.3.2.5. Radiocarbon dating

Radiocarbon dates were performed on well-preserved calcareous tests of planktonic foraminifera (*G. bulloides*) in the size fraction > 150  $\mu\text{m}$  (Table 12). After subtracting 400 yr to account for the average surface ocean reservoir effect (Siani et al., 2000, 2001), the conventional radiocarbon ages were converted into calendar ages using the Calib 7 program (Stuiver et al., 2005).

Tableau 12 : Radiocarbon convention ages obtained by the Accelerator Mass Spectrometric technique

Core	Depth in core (cm)	<sup>14</sup> C-age	±1σ (years)	Cal. Age (ka B.P)
SU 92.33	0	2770	70	2437
SU 92.33	64	7870	90	8280
SU 92.33	70	8670	80	9528
SU 92.33	74	9510	100	10295
SU 92.33	84	9610	90	10389
SU 92.33	90	10180	100	11192
SU 92.33	120	11710	110	13172

## 2.4. Results

### 2.4.1. Chronological framework

The excellent state of preservation for the RECORD CWC samples is attested by their initial  $\delta^{234}\text{U}$ , which is in the range of the modern seawater value ( $146.8 \pm 0.1$ ; Andersen et al., 2010) (Table 9). If the uncertainty of the  $\delta^{234}\text{U}_i$  is taken into account, all the values fulfil the so-called “strict”  $\pm 4$  ‰ reliability criterion and the U/Th ages can be considered strictly reliable. The coral ages range from  $0.091 \pm 0.011$  to  $10.904 \pm 0.042$  ka BP, and reveal distinct clusters of coral age distribution during the Holocene representing periods of sustained coral growth. Three coral growth periods are identified during the time intervals from  $\sim 11$  to  $\sim 10.2$  ka BP, 8.7 ka BP and from  $\sim 1.5$  to  $\sim 0.1$  ka BP.

In the Alboran Sea, coral <sup>14</sup>C ages have been obtained by Fink et al. (2013) and span the last 13.5 ka (Table 10). They document three coral growth periods covering the Bølling–Allerød interstadial (13.5–12.8 cal ka BP), the Early Holocene (11.2–9.8 cal ka BP) and the Mid- to Late Holocene (5.4–0.3 cal ka BP). These periods have been linked to phases of high marine productivity related to deglacial deposition of the most recent Organic Rich Layer (ORL1; from  $\sim 14.5$  to  $\sim 8.2$  cal ka BP) in the deep WMS and to the re-establishment of the modern Mediterranean circulation at the end of the sapropel S1 (Fink et al., 2013).

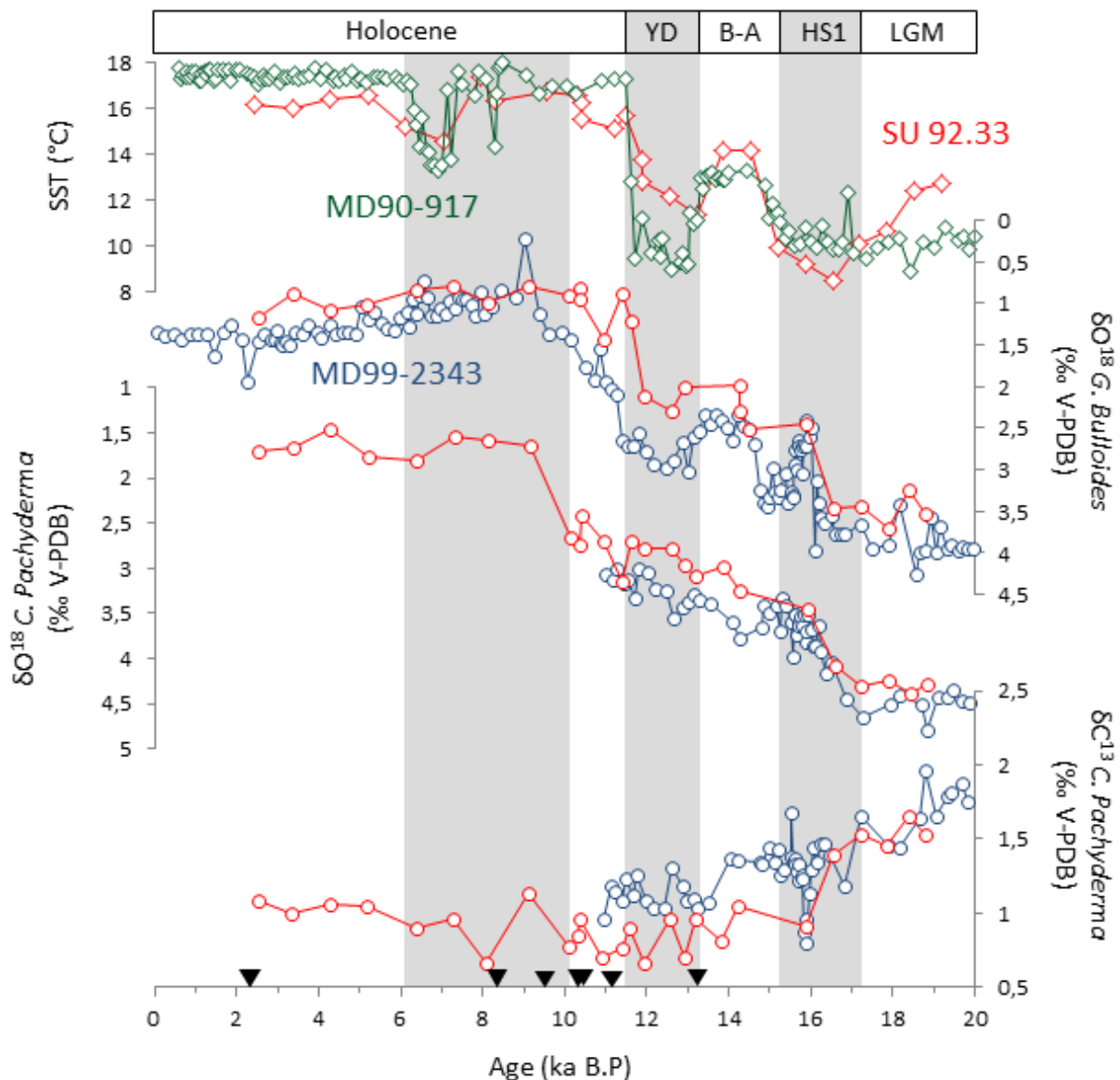


Figure 40: Oxygen and carbon isotope records of *Globigerina bulloides* and *Cibicoides pachydermus* versus age from core SU92.33 (red line) compared with core MD99-2343 (blue line; Sierra et al., 2005). Also shown are Sea Surface Temperatures (SST) from cores SU 92.33 and MD90-917. LGM: Last Glacial Maximum; HS1: Heinrich Stadial 1; B-A: Bolling-Allerød; YD: Younger Dryas. The gray bar during the Holocene represents the sapropel S1 deposition. Black triangles indicate  $^{14}C$  age control points

The age model of core SU92-33 was established by linear interpolation between 7 calibrated AMS- $^{14}C$  dating for the upper 2.1 m of the core (Table 12, Fig. 40). The upper 2.1 m of core SU92-33 spans continuously the last 19 ka, covering part of the Last Glacial Maximum (19-18 ka BP), the Heinrich event 1 (HS1) (17.9-14.9 ka BP), the Bølling-Allerød (B-A) (from ~14.7 to ~12.8 ka BP), the Younger Dryas (YD) (from ~12.9 to ~11.6 ka BP) and the

Holocene (between 11.6 and 2.5 ka BP) (Fig. 40). The sedimentation rate varies over a range from 9 to 15 cm/ka, with the lowest values observed during the Holocene (Fig. 40).

#### 2.4.2. SST record of core SU92.33

We derive April-May SST reconstructions from MAT to define the main climatic events recorded in core SU92-33 during the last 19 ka. SSTs vary from 8.5°C to 17.5°C with high amplitude variability over the last 19 ka BP (Fig. 40). The Late Glacial period (19 ka to 18 ka) is characterized by SSTs values centered at around 12°C. Then, a progressive decrease of ~ 4°C between 17.8 ka to 16 ka marks the onset of the Heinrich stadial 1 (Fig. 40). A warming phase (~ 14°C) between 14.5 ka BP and 13.8 ka BP, is ascribed to the Bølling-Allerød, interstadial and is followed by a cooling (~ 11°C) between 13.1 ka BP and 11.8 ka BP corresponding to the Younger Dryas (Fig. 40). During the Holocene, SSTs are centered at ~ 16°C, at the exception of an abrupt cooling (~ 3°C) centered between 7 ka to 6 ka BP (Fig. 40).

#### 2.4.3. Oxygen and carbon stable isotope records of core SU92-33

The  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  records obtained from the planktonic foraminifera *G. bulloides* and the benthic foraminifera *C. pachyderma* display significant variations at millennial time scales (Fig. 40). The  $\delta^{18}\text{O}$  record of *G. bulloides* shows higher values (~3.5 ‰) during the last glacial maximum compared to the Holocene (from ~ 1.5 to 0.8 ‰) in agreement with previous results obtained for the core MD99-2343 (40°29.84'N, 4°1.69'E; 2391 m water depth) (Sierra et al., 2005) (Fig. 39 and 40). During the Termination I, the SU92-33 record displays  $\delta^{18}\text{O}$  oscillations on the order of ~1 ‰, notably within HS1 event and the YD (Fig. 40). The  $\delta^{18}\text{O}$  values obtained from the benthic foraminifera *C. pachyderma* decrease steadily from ~ 4.5 ‰ in the LGM to ~ 1.5 ‰ in the Holocene, without showing any significant

excursion during HS1 and the YD events, in agreement with results obtained for the core MD99-2343 for the Termination 1 (Fig. 40).

The  $\delta^{13}\text{C}$  record obtained from *C. pachyderma* shows a decreasing trend since the Last Glacial period with a low variability from  $\sim 1.6$  ‰ to  $\sim 0.6$  ‰ (Fig. 40). The highest  $\delta^{13}\text{C}$  values are related to the late glacial ( $\sim 1.6$  ‰) while the lightest ones ( $\sim 0.6$  ‰) characterize the Early Holocene and in particular the period corresponding to the sapropel S1 event in the eastern Mediterranean basin (Fig.40).

#### 2.4.4. *Nd isotopic composition of foraminifera and CWC*

Tables 9 and 10 and figures 41 and 42 report the  $\epsilon\text{Nd}$  values of both the planktonic foraminifera *G. bulloides* from core SU92-33 (Balearic Sea) and the CWC from the Alboran Sea and the Sardinia Channel.

The *G. bulloides*  $\epsilon\text{Nd}$  values vary within a relatively narrow range between  $-9.50 \pm 0.30$  and  $-8.61 \pm 0.30$ , with an average value of  $-9.06 \pm 0.28$  (Fig. 41b). The record shows an increasing trend since the LGM, with the more unradiogenic values (average  $-9.28 \pm 0.15$ ;  $n=7$ ) observed in the oldest part of the record (between 18 and 13.5 ka BP), whereas Holocene values are generally more radiogenic (average  $-8.84 \pm 0.22$ ;  $n=17$ ) (Fig. 41b).

The full  $\epsilon\text{Nd}$  record for the CWC from the Alboran Sea displays a narrow range from  $-9.22 \pm 0.30$  to  $-8.59 \pm 0.30$ , comparable to that obtained on *G. bulloides* from core SU92-33 for the same time interval (Fig. 41b). Most of the CWC  $\epsilon\text{Nd}$  values are similar within error and the record does not reveal any clear difference over the last  $\sim 13.5$  ka.

Finally, the CWC from the Sardinia Channel present  $\epsilon\text{Nd}$  values ranging from  $-5.99 \pm 0.50$  to  $-7.75 \pm 0.10$  during the early and late Holocene, and values as low as  $-8.66 \pm 0.30$  during the first step of the sapropel S1a ( $\sim 8.7$  ka) (Fig. 42c).

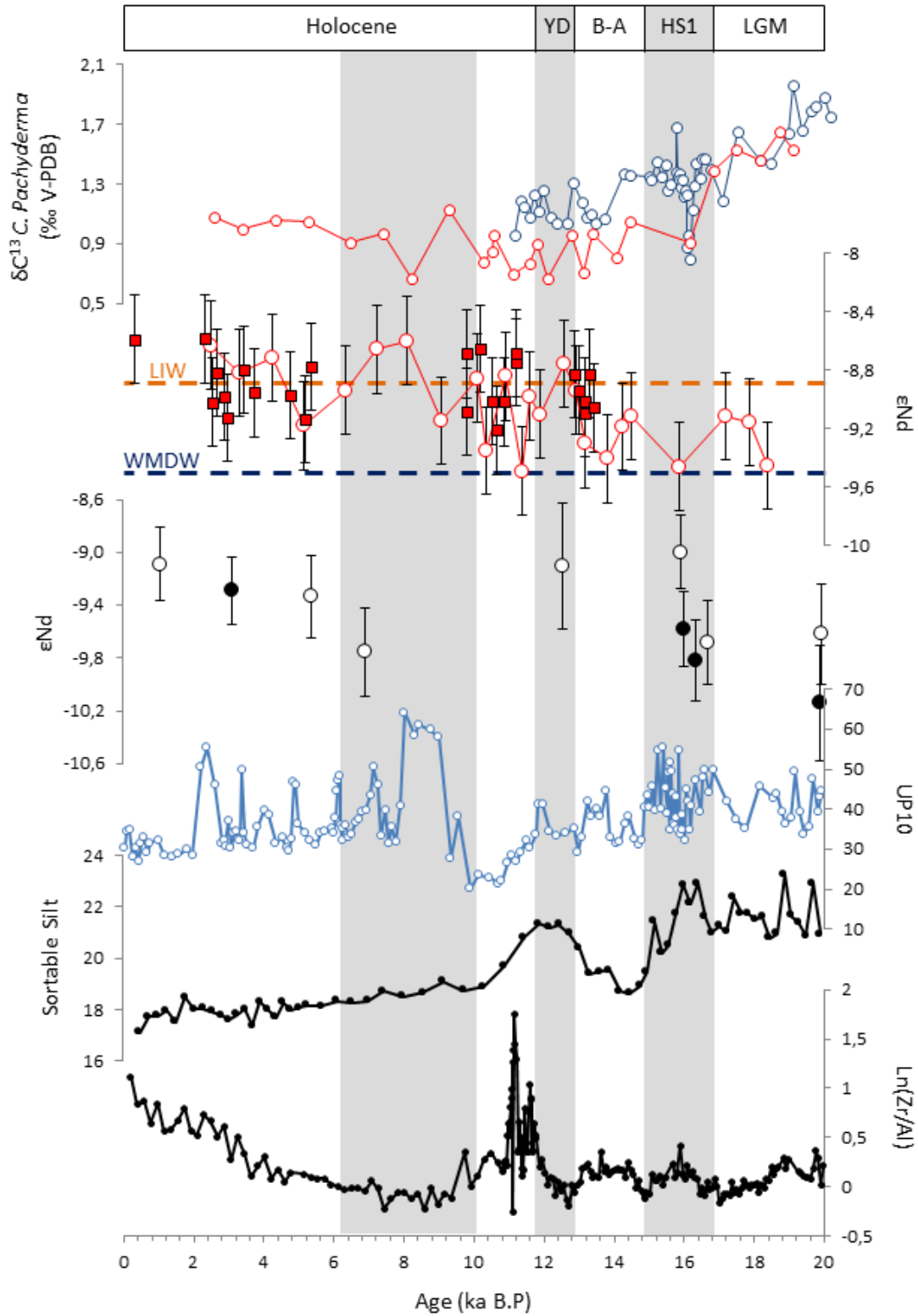


Figure 41: (a) Benthic  $\delta^{13}\text{C}$  from cores SU92.33 (red line) and MD99-2343 (blue line; Sierro et al., 2005). (b)  $\epsilon_{\text{Nd}}$  records from core SU 92.33 (open circles) and corals fragment in Alboran Sea (red squares). Modern  $\epsilon_{\text{Nd}}$  values for LIW and WMDW are also reported. (c) Neodymium isotope composition of planktonic foraminifera ferromanganese coatings at sites 300G (36°21.532 N, 1°47.507 W ; 1860 m ; open dots) and 304G (36°19.873 N, 1°31.631 W ; 2382 m ; black dots) in Alboran Sea (Jimenez-Espejo et al., 2015). (d) UP10 fraction (>10 mm) from core MD99-2343 (Frigola et al., 2008). (e) Sortable silt mean grain-size (SS) of core MD01-2472 (Toucanne et al., 2012). (f)  $\ln(\text{Zr}/\text{Al})$  ratio at IODP site U1387 (36°48.3'N 7°43.1'W ; 559 m) (Bahr et al., 2015). LGM: Last Glacial Maximum; HS1: Heinrich Stadial 1; B-A: Bolling-Allerod; YD: Younger Dryas. The gray bar during the Holocene represents the sapropel S1 deposition

## 2.5. Discussion

Overall, our CWC and foraminiferal  $\epsilon\text{Nd}$  results indicate a strong difference in term of absolute values and variability in Nd isotopes during the Holocene between the westernmost Mediterranean basin and the Sardinia Channel at intermediate depths. In addition, the foraminiferal  $\epsilon\text{Nd}$  record reveals an evolution towards more radiogenic values at 622 m water depth in the Balearic Sea over the last  $\sim 19$  ka (Fig. 42).

A prerequisite to correctly interpret such seawater  $\epsilon\text{Nd}$  differences and variations through time consists in characterizing the present-day Nd isotopic composition of the main water-mass end-members circulating in the western Mediterranean basin. This is possible by evaluating the potential temporal changes in  $\epsilon\text{Nd}$  of the end-members since the LGM, and assessing the potential influences of lithogenic Nd input and regional “boundary exchange” on the  $\epsilon\text{Nd}$  values of mid-depth water masses.

During its westward flow, the LIW continuously mixes with surrounding water with different  $\epsilon\text{Nd}$  signature lying above and below, in particular in the western basin with MAW/WIW and TDW/WMDW, respectively. Accordingly, a well-defined and gradual  $\epsilon\text{Nd}$  gradient exists at intermediate depth between the eastern and western Mediterranean basin, with LIW values becoming progressively more unradiogenic towards the Strait of Gibraltar, from  $-4.8\pm 0.2$  at 227 m in the eastern Levantine basin to  $-10.4\pm 0.2$  at 200 m in the Alboran Sea (Tachikawa et al., 2004; Montagna et al., unpublished data). This implies an effective vertical mixing with more unradiogenetic water masses along the E-W LIW trajectory and seems to rule out severe isotopic modifications of the LIW due to the local exchange between the continental margins and seawater (“boundary exchange”) (Lacan and Jeandel, 2001, 2005). Unfortunately, no information exists on the potential temporal variability in  $\epsilon\text{Nd}$  of the Mediterranean water mass end-members since the LGM

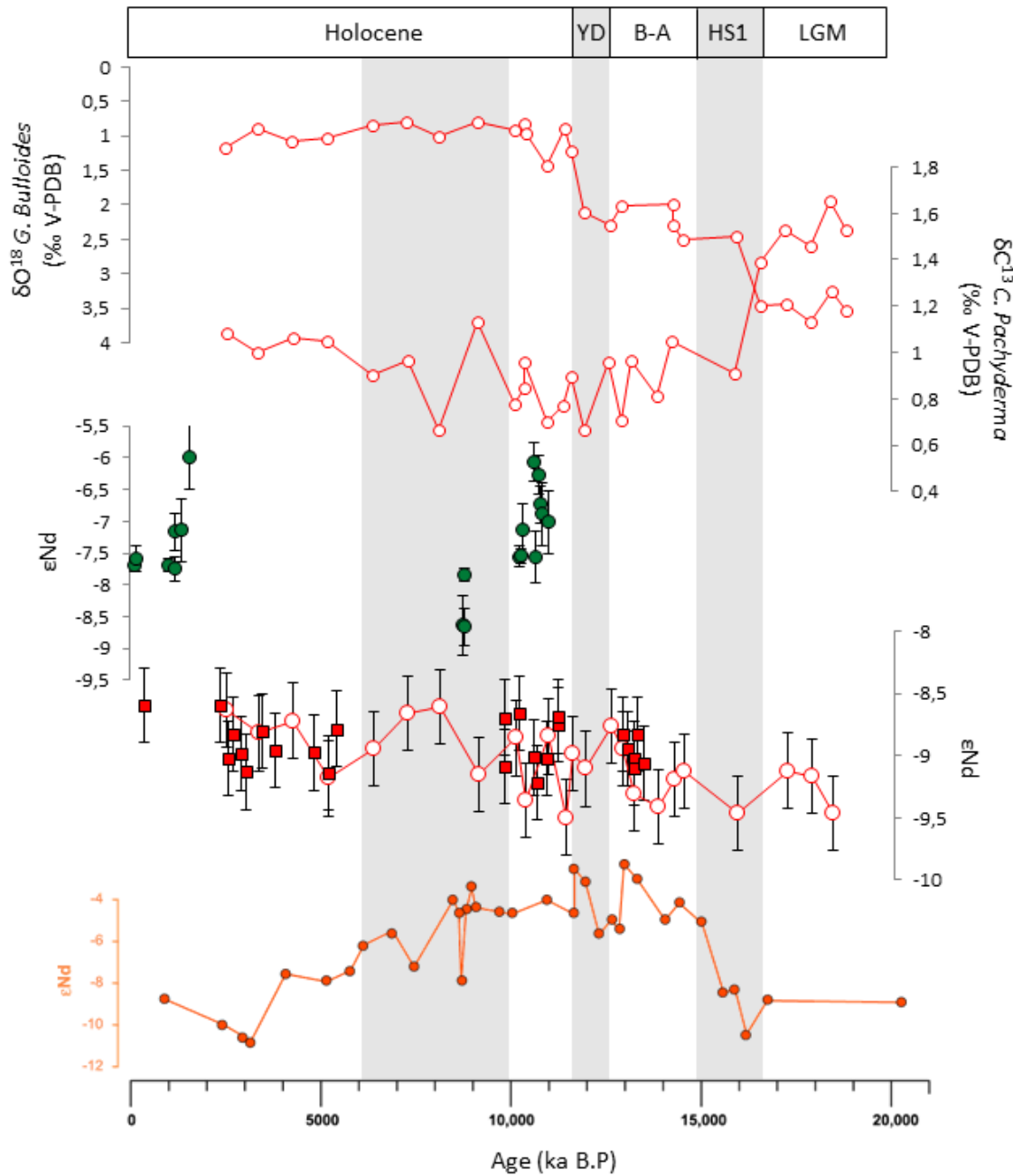


Figure 42: (a) Planctonic  $\delta^{18}\text{O}$  and (b) benthic  $\delta^{13}\text{C}$  from core SU92.33. (c) Neodymium isotope composition of cold water corals from core RECORD 23 south of Sardinia. (d)  $\epsilon\text{Nd}$  records from core SU 92.33 (open circles) and corals fragment in Alboran Sea (red squares). (e) Neodymium isotopic composition of the core MS27PT (Revel et al., 2014). LGM: Last Glacial Maximum; HS1: Heinrich Stadial 1; B-A: Bolling-Allerod; YD: Younger Dryas. The gray bar during the Holocene represents the sapropel S1 deposition.

It has been demonstrated that eolian dust inputs can modify the surface and sub-surface  $\epsilon\text{Nd}$  distribution of the ocean in some area (Arsouze et al., 2009). The last glacial period was associated with an aridification of North Africa (Sarnthein et al., 1981; Hooghiemstra et al., 1987; Moreno et al., 2002; Wienberg et al., 2010) and higher fluxes of Saharan dust to the NE



tropical Atlantic (Itambi et al., 2009) and the western Mediterranean Sea characterized by unradiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  values (between  $-10\pm 0.4$  and  $-17\pm 0.4$ ; Grousset et al., 1992, 1998; Grousset and Biscaye, 2005). Bout-Roumazeilles et al. (2013) documented a dominant role of eolian supply in the Siculo-Tunisian Strait since the last 20 ka, with the exception of a significant riverine contribution (from the Nile River) and a strong reduction of eolian input during sapropel S1. Such variations in the eolian input to the Mediterranean Sea are not associated to a significant change in the seawater  $\epsilon\text{Nd}$  record obtained for the Balearic Sea (core SU92-33) during the sapropel S1 (Fig. 42). Furthermore, the  $\epsilon\text{Nd}$  signature of the CWC from the RECORD 23 core shifts to more unradiogenic values ( $-8.66\pm 0.30$ ) during S1, which is opposite to what expected if related to a strong reduction of eolian input. Overall, such results suggest that changes of eolian dust input since the LGM were not responsible for the observed  $\epsilon\text{Nd}$  variability at mid-depth.

Consequently, assuming that the Nd isotopic budget of the western Mediterranean Sea has not been strongly modified since the LGM, the reconstructed variations of the E-W gradient of  $\epsilon\text{Nd}$  values in the western Mediterranean Sea during S1 (Fig. 42) are indicative of a major reorganization of intermediate water circulation.

### 2.5.1. *Alboran Sea and Balearic Sea*

The range in  $\epsilon\text{Nd}$  for the CWC from the Alboran Sea (from  $-9.22\pm 0.30$  to  $-8.8.59\pm 0.30$ ) is very similar to the one obtained for the planktonic foraminifera from the Balearic Sea (from  $-9.50\pm 0.3$  to  $-8.61\pm 0.3$ ), suggesting that both sites are influenced by the same intermediate water masses. In the present-day oceanographic pattern, LIW occupies a depth range between  $\sim 200$  and  $\sim 700$  m in the western Mediterranean basin (Millot, 1999; Sparnocchia et al., 1999). More specifically, the salinity maximum corresponding to the core of LIW is found at around

400 m in the Alboran Sea (Millot, 2009) and up to 550 m in the Catalan Sea (López-Jurado et al., 2008). The more recent CWC sample (0.34 cal ka BP) collected in the Alboran Sea displays an  $\epsilon\text{Nd}$  value of  $-8.59\pm 0.30$  that is similar to the present-day value of the LIW at the same site ( $-8.3\pm 0.2$ ) (Dubois-Dauphin et al., submitted) and is significantly different from the WMDW  $\epsilon\text{Nd}$  signature in the Alboran Sea ( $\epsilon\text{Nd} = -10.7\pm 0.2$  for Station C, 1270 m water depth, Tachikawa et al., 2004). Considering the depth range of the studied CWC and foraminifera samples, we can reasonably assume that samples from both sites off Balearic Islands (622 m water depth) and in the Alboran Sea (280 to 350 m water depth) record  $\epsilon\text{Nd}$  variations of the LIW. The  $\epsilon\text{Nd}$  record obtained on *G. bulloides* generally displays more unradiogenic values before  $\sim 13$  cal ka BP (from  $-9.46$  to  $-9.12$ ) compared to the most recent part of the record (from  $-9.50$  to  $-8.61$ ), with values reaching  $-8.61\pm 0.3$  in the early and late Holocene.

The  $\delta^{18}\text{O}$  record obtained on *G. bulloides* indicates an abrupt excursion towards lighter values from 3.5‰ to 2.5‰ centered at about 16 cal ka BP, synchronous with the middle part of the HS1 (Fig. 40), which is similar to the  $\delta^{18}\text{O}$  shift reported by Sierro et al. (2005) for core MD99-2343 located north of Menorca. As Heinrich events of the last glacial periods are characterized by colder and fresher surface water in the Alboran Sea (Cacho et al., 1999; Pérez-Folgado et al., 2003; Martrat et al., 2004) and dry climate on land over the western Mediterranean Sea (Allen et al., 1999; Combourieu-Nebout et al., 2002; Sanchez Goni et al., 2002; Bartov et al., 2003), lighter  $\delta^{18}\text{O}$  values of planktonic *G. bulloides* are thought to be the result of the inflow of freshwater derived from the melting of icebergs in the Atlantic Ocean into the Mediterranean Sea (Sierro et al., 2005; Rogerson et al., 2008). A shift to lighter  $\delta^{18}\text{O}$  values is also observed at the same time for the benthic foraminifera *C. pachyderma* (Fig. 40), suggesting that freshwater inflow has also impacted intermediate depths in the western Mediterranean basin.

Synchronously to this freshening of the intermediate water masses, the  $\delta^{13}\text{C}$  record of *C. pachyderma* from core SU92-33 displays a decreasing  $\delta^{13}\text{C}$  trend after  $\sim 16$  cal ka BP (from 1.4‰ to 0.9‰) already documented in the deep western Mediterranean Sea (Sierro et al., 2005). The  $\delta^{13}\text{C}$  record obtained on benthic foraminifera *C. pachyderma* from core MD99-2343 located in the Balearic Sea at greater water depth (2391 m) (Sierro et al., 2005) has been reported for comparison (Fig. 40). Both records present similar  $\delta^{13}\text{C}$  values before  $\sim 16$  cal ka BP suggesting well-mixed and ventilated water masses during the late glacial and the first step of the deglaciation.

The slightly lower foraminiferal  $\epsilon\text{Nd}$  values before  $\sim 13$  cal ka BP could reflect a stronger influence of water masses deriving from the Gulf of Lions as WMDW ( $\epsilon\text{Nd}$ :  $-9.4 \pm 0.9$ ; Henry et al., 1994; Tachikawa et al., 2004; Montagna et al., unpublished data). This is in agreement with recent results obtained by Jiménez-Espejo et al. (2015) through the analysis of  $\epsilon\text{Nd}$  in planktonic foraminifera from cores 302G (1989 m) and 304G (2382 m) located in the Alboran Sea (Fig. 41). Jiménez-Espejo and co-authors have documented lower  $\epsilon\text{Nd}$  values (from  $-10.14 \pm 0.27$  to  $-9.58 \pm 0.22$ ) during the LGM, suggesting an intense deep-water formation. This is also associated to an enhanced activity of the deeper branch of the MOW in the Gulf of Cadiz (Rogerson et al., 2005; Voelker et al., 2006) linked to the active production of the WMDW in the Gulf of Lions during the LGM (Jiménez-Espejo et al., 2015).

The end of the HS1 (14.8 cal ka BP) is concurrent with the onset of the Bølling-Allerød warm interval characterized by increased SST in several cores of the Mediterranean Sea (Cacho et al., 1999; Martrat et al., 2004; Essallami et al., 2007), in agreement with the SST record obtained from core SU92-33 (Fig. 40). The Bølling-Allerød interval is associated to the so-called melt-water pulse 1A (e.g. Weaver et al., 2003) occurring at around 14.5 cal ka BP. This led to a rapid sea-level rise of about 20 m in less than 500 years and large freshwater discharges in the Atlantic Ocean due to the melting of continental ice sheets (Clark et al.,

2004), resulting in an enhanced Atlantic inflow across the Strait of Gibraltar. Synchronously, cosmogenic dating of Alpine glacier retreat throughout the western Mediterranean hinterland suggests maximum retreat rates (Ivy-Ochs et al., 2007; Kelly et al., 2006). Taken together, these events are responsible for freshening Mediterranean waters and reduced surface water density and hence weakened ventilation of intermediate (Toucanne et al., 2012) and deep-water masses (Cacho et al., 2000; Sierro et al., 2005). Similarly, core SU92-33 records low benthic  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  values, pointing to less ventilated intermediate water relative to the last glacial. In addition, a decoupling in the benthic  $\delta^{13}\text{C}$  values is observed between cores MD99-2343 and SU92-33 after ~16 cal ka BP, suggesting an enhanced stratification of the waters masses. At this time, the shallowest  $\epsilon\text{Nd}$  record in the Alboran Sea shifted towards more radiogenic values, while the deepest one remained close to the LGM values (Jimenez-Espejo et al., 2015; see figure 41). Furthermore, the UP10 record of MD99-2343 (Fig. 41) indicates a declining bottom velocity at 15 ka (Frigola et al., 2008). Rogerson et al. (2008) have hypothesized that during deglacial periods the sinking depth of dense waters produced in the Gulf of Lions was shallower resulting in new intermediate water (WIW) rather than new deep-water (WMDW) as observed today during mild winters (Millot, 1999; Schott et al., 1996). Therefore, bottom depths of the Balearic Sea could have been isolated from the intermediate layer with the onset of the Termination 1a (15 ka). The reduced convection in the deep western Mediterranean Sea together with the shoaling of the nutricline (Rogerson et al., 2008) led to the deposition of the ORL 1 (14.5 to 8.2 ka B.P; Cacho et al., 2002) and dysoxic conditions under 2000 m in agreement with the absence of epibenthic foraminifera such as *C. Pachyderma* in core MD99-2343 after 11 cal ka BP (Fig. 40).

After 13.5 ka BP,  $\epsilon\text{Nd}$  values from core SU92-33 become more radiogenic, in the range of CWC from the Alboran Sea. First, the record peaks in synchrony with minima in SST related to the Younger Dryas. These values may reveal a stronger influence of the LIW in the

Balearic Sea during the Younger Dryas supported by the sortable silt record east of Corsica (Toucanne et al., 2012). Deeper depths of the Alboran Sea also record a stronger influence of the LIW with  $\epsilon\text{Nd}$  value of  $-9.1 \pm 0.4$  (Jimenez-Espejo et al., 2015). A concomitant activation of the upper branch of MOW as reconstructed from Zr/Al ratio in the Gulf of Cadiz can be also noted (Bahr et al., 2015; see Fig. 41).

Time of Sapropel deposition (10.2 – 6.4 ka; Mercone et al., 2000; Schmiedl et al., 2010) is characterized by a weakening or a shutdown of intermediate- and deep-water formations in the eastern basin (Rossignol-Strick et al., 1982; Cramp & O’Sullivan, 1999; Emeis et al., 2000; Rohling et al., 2015). At this time,  $\epsilon\text{Nd}$  values from core SU92-33 remain high (between  $-9.15 \pm 0.3$  and  $-8.61 \pm 0.3$ ). On the other hand, the deeper Alboran Sea provides a value of  $-9.8 \pm 0.3$  pointing to a stronger contribution of WMDW (Jimenez-Espejo et al., 2015), coeval with the recovery of deep-water activity from core MD99-2343 (Frigola et al., 2008).

### 2.5.2. *South of Sardinia*

The present-day hydrographic structure of the Sardinia Channel is characterized by four water masses, with the surface, intermediate and deep layers being occupied by MAW, LIW and TDW/WMDW, respectively (Astraldi et al., 2002a; Millot and Taupier-Lepage, 2005). In addition, the WIW, flowing between the MAW and the LIW, has been also observed along the Channel (Sammari et al., 1999). The core of the LIW sits at 400-450 m in the Tyrrhenian Sea (Hopkins, 1988; Astraldi et al., 2002b), which is the depth range of the RECORD 23 coral samples (414 m) (Taviani et al., 2016). The youngest CWC sample dated at  $\sim 0.1$  ka BP has an  $\epsilon\text{Nd}$  value of  $-7.70 \pm 0.1$  (Table 9), which is similar within error to the value obtained from a seawater sample collected at 451 m at the coral sampling location during the RECORD cruise ( $-8.0 \pm 0.4$ ; Montagna et al., unpublished data).

The CWC of the RECORD 23 core show three distinct growth periods (from ~11 to ~10.2 ka BP, 8.7 ka BP and from ~1.5 to ~0.1 ka BP), displaying a large variability in  $\epsilon\text{Nd}$  values. CWC from the oldest and youngest time intervals exhibit similar range of  $\epsilon\text{Nd}$  values (from  $-5.99\pm 0.50$  to  $-7.3\pm 0.10$ ). Such range of variation is within the present-day  $\epsilon\text{Nd}$  range characteristic of the intermediate waters in the eastern Mediterranean Sea ( $-6.6\pm 1.0$ ; Tachikawa et al., 2004; Vance et al., 2004; Montagna et al., unpublished data). However, the coral  $\epsilon\text{Nd}$  values are more radiogenic than those observed at mid-depth in the present-day western basin (from  $-10.4$  to  $-7.58$ ; Henry et al., 1994; Tachikawa et al., 2004; Montagna et al., unpublished data), suggesting a stronger levantine component during the early and late Holocene and reflecting the extreme sensitivity of the LIW to changes in the eastern basin such as rapid variability of the Nil River inputs (Revel et al., 2010, 2014) or a modification through time in the proportion between the LIW and the Cretan Intermediate Water (CIW). In the present-day situation the intermediate water outflowing from the Strait of Sicily is composed by around 66 to 75% of LIW and 33 to 25 % of CIW (Manca et al., 2006 ; Millot, 2014). As the CIW is formed in the Aegean Sea, this intermediate water masses should be more radiogenic than LIW. Taking into consideration such hypothesis, a modification of the mixing proportion between the CIW and the LIW may potentially explained values as radiogenic as  $-6$  in the Sardinia Channel but not values reaching  $-8.66\pm 0.30$  during the mid-sapropel S1a at 8.7 ka BP. Considering that such unradiogenic value is not observed at intermediate depth in the present-day eastern Mediterranean, the most plausible hypothesis is that the 8.7 ka corals were bathed in waters sourced from the western basin.

### 2.5.3. *Hydrological implications for the intermediate water masses of the Mediterranean Sea*

The  $\epsilon\text{Nd}$  records of the Balearic Sea, Alboran Sea and South Sardinia document a temporal variability of the east-west gradient in the western Mediterranean basin over the last 11 ka. The magnitude of the gradient ranges from  $\sim 1.5$  to  $\sim 3$   $\epsilon$  units during the early and late Holocene and it is strongly reduced at 8.7 ka BP, during the sapropel S1 event (Fig. 42). Such variations could be the result of a modification of the Nd isotopic composition of the LIW through time, especially during the early and late Holocene, and a higher contribution of the western-sourced intermediate water towards the Sardinia Channel during the sapropel S1a.

The LIW acquires its radiogenic Nd isotopic composition in the Levantine basin, mainly from the partial dissolution of Nile River particles (Tachikawa et al., 2004). A higher sediment input from the Nile starting at  $\sim 15$  ka was documented by a shift to more radiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  values of the terrigenous fraction from a sediment core located under the influence of the Nile discharge (Revel et al., 2014) (Fig. 42). However, others studies pointed to an enhanced Nile runoff not before than 12 ka (Revel et al., 2010; Weldeab et al., 2014). This has been related to the African Humid Period (15 – 5 ka) linked to the precessional increase in Northern Hemisphere insolation during low eccentricity (deMenocal et al., 2000; Barker et al., 2004; Garcin et al., 2009). An increasing amount of radiogenic sediments dominated by the Blue/Atbara Nile River contribution (Revel et al., 2014) could have modified the isotopic composition of surface water towards radiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  values (Revel et al., in prep). This signature was likely transferred to intermediate depth through the LIW formation in the Rhodes Gyre, and eventually propagated westwards towards the Balearic Sea.

Nile river runoff is strongly enhanced during S1 (Revel et al., 2010; Weldeab et al., 2014; Revel et al., 2014). Scrivner et al (2004) have reported very high  $\epsilon\text{Nd}$  values (-3 to -3.5) in foraminifera from the S1 layer of core ODP site 967 (34°04.27'N, 32°43.53'E; 2550 m water

depth), pointing to a maximum Nile discharge at this time. Hence, considering the more unradiogenic value of the RECORD 23 coral samples during the mid-sapropel S1, it is very unlikely that eastern-sourced water flowed at intermediate depth towards the Sardinia Channel. A possible explanation could be the replacement of the radiogenic LIW that was no longer produced in the eastern basin (Rohling, 1994) by less radiogenic western intermediate water (possibly WIW). Such a scenario could even support models that invoke circulation reversal in the eastern Mediterranean from anti-estuarine to estuarine during sapropel formation (Huang & Stanley, 1972; Calvert, 1983; Buckley and Johnson, 1988; Thunell and Williams, 1989).

## 2.6. Conclusions

The foraminiferal  $\epsilon\text{Nd}$  record from the Balearic Sea reveals a relatively narrow range of  $\epsilon\text{Nd}$  values varying between  $-9.50\pm 0.30$  and  $-8.61\pm 0.30$  over the last 19 kyr. Between 19 and 13.5 cal ka BP, the more unradiogenic  $\epsilon\text{Nd}$  values support a vigorous deep overturning in the Gulf of Lions while oxygen and carbon isotopes indicate a stratification of the water masses after 16 cal ka BP. The stratification together with a decrease of the deep-water intensity led to more radiogenic values after  $\sim 13$  cal ka BP. The  $\epsilon\text{Nd}$  record from planktonic foraminifera, supplemented by CWC from the intermediate depths of the Alboran Sea, show only minor changes in  $\epsilon\text{Nd}$  values from 13.5 to 0.34 cal ka BP, suggesting that the western part of the western basin is not very sensitive to hydrological variations of the LIW.

On the contrary, CWC located at depth of LIW south of Sardinia indicate high amplitude variations of the  $\epsilon\text{Nd}$  values (between  $-7.75\pm 0.10$  and  $-5.99\pm 0.50$ ), that could highlight the role of the Nile in changing the  $\epsilon\text{Nd}$  of the LIW in the eastern basin. At time of sapropel S1 deposition, CWC display a shift toward lower values ( $-8.66\pm 0.30$ ), similar to those obtained at



intermediate depths in the westernmost part of the western basin. This suggests western-sourced intermediate water that filled mid-depth of the southern Sardinia, replacing LIW that was no longer produced (or heavily reduced) in the eastern basin. However, these results could potentially support a reversal of the Mediterranean circulation and need further investigation to be confirmed.

### **Acknowledgements**

The research leading to this study has received funding from the French National Research Agency “Investissement d’Avenir” (n°ANR-10-LABX-0018) and the HAMOC project ANR-13-BS06-0003. We further thank François Thil and Louise Bordier for their support with Nd isotopic composition analyses.

### 3. Conclusion du chapitre 5

Les valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  mesurées dans les coraux profonds et les foraminifères planctoniques des carottes sédimentaires en Mer d'Alboran et en Mer des Baléares varient entre  $-9,5\pm 0,3$  and  $-8,6\pm 0,3$  au cours des 18 000 dernières années.

Nos résultats mettent en évidence une légère diminution des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  après 13,5 ka accompagnée d'une stratification des masses d'eau et d'un ralentissement de la convection profonde dans le Golfe du Lion. Néanmoins, les faibles variations d' $\epsilon\text{Nd}$  enregistrées suggèrent que la partie occidentale du bassin ouest reste peu sensible aux changements hydrologiques de la LIW.

Les coraux analysés dans le Chenal de Sardaigne affichent des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  comprises entre  $-7,8\pm 0,2$  and  $-6,0\pm 0,5$ , soulignant l'extrême sensibilité de la LIW aux changements hydrologique du bassin oriental tels que la variabilité des apports du Nil (Revel et al., 2010, 2014).

Durant le dépôt du Sapropel S1, la LIW au sud de la Sardaigne porte une signature isotopique moins radiogénique de deux unités d' $\epsilon\text{Nd}$  ( $-8,7\pm 0,3$ ) par rapport à l'actuel. Durant cette période, les apports du Nil sont fortement amplifiés (Revel et al., 2010; Weldeab et al., 2014; Revel et al., 2014) et impactent fortement la composition isotopique de l'eau de mer ( $-3$  à  $-3,5$ ; Scrivner et al., 2004). Nous suggérons donc qu'une telle signature provient de la recirculation d'eau intermédiaire du bassin occidental venant remplacer l'eau qui n'est pas renouvelée depuis le bassin oriental.



# Conclusion générale

---

*Dans cette partie, une synthèse générale des principaux résultats de cette étude est présentée et illustrée par des cartes de la circulation intermédiaire en Atlantique Nord et en Mer Méditerranée. Les perspectives ouvertes par cette étude sont détaillées à la fin de cette conclusion générale.*

---

Le rôle des masses d'eaux intermédiaires dans les bilans de sel de l'Atlantique Nord est actuellement largement sous-estimé dans les modèles de circulation océaniques global bien que plusieurs études ont démontré qu'elles pouvaient avoir un rôle important sur l'AMOC (Sabine et al., 2004 ; Palter and Lozier, 2008). Ceci résulte principalement du fait que très peu d'études ont utilisé des archives sédimentaires situées aux profondeurs des masses d'eaux intermédiaires dans l'Atlantique Nord-Est et en Méditerranée occidentale dans le but d'en tracer la dynamique des masses d'eau. L'hydrologie des masses d'eau intermédiaires de l'Atlantique Nord sont contrôlées d'une part par la dynamique des gyres subtropical et subpolaire mais également par l'intrusion vers le nord de la MSW et de l'AAIW (Bower et al., 2002). La variabilité de l'hydrologie de ces deux dernières masses d'eau est actuellement mal établie à la fois lors de la dernière transition glaciaire et de l'Holocène (e.g. Panhke et al., 2008 ; Huang et al., 2014 ; Lozier & Stewart, 2008). Par ailleurs, la variabilité de l'hydrologie de la MSW est à relier d'une part avec la dynamique de LIW et de la WMDW (Jiménez-Espejo et al., 2015) et d'autre part au mélange pouvant s'effectuer avec l'AAIW lors des périodes de plus fortes pénétrations de cette masse d'eau vers le nord (Willamowski and Zahn, 2000).

L'objectif de cette thèse était donc de restituer l'évolution de la dynamique des masses d'eau intermédiaires depuis la dernière période glaciaire en Atlantique nord-est et en Méditerranée occidentale afin d'apporter des contraintes sur le rôle potentiel de l'AAIW et de la MSW sur l'hydrologie des masses d'eau intermédiaire de l'Atlantique Nord-est, notamment lors des périodes d'effondrement de l'AMOC durant la dernière période glaciaire ou bien lors de la période du dépôt du sapropel S1, caractérisé par une modification très importante de la circulation méditerranéenne.

Nous avons alors caractérisé dans un premier temps la composition isotopique du Nd des masses d'eau de l'Atlantique Nord-Est afin de pallier à un manque crucial de données proches

des régions faisant l'objet d'étude paléocéanographiques utilisant la composition isotopique du Nd, telles que le Chenal de Rockall et le Golfe de Cadix. Il s'agissait également de mieux contraindre la signature isotopique en Nd des masses d'eau intermédiaires telles que l'*Antarctic Intermediate Water* (AAIW) et la *Mediterranean Sea Water* (MSW), et d'évaluer l'impact des eaux de débordements des Mers Nordiques sur la signature isotopique des eaux du bassin d'Islande.

Fort de ces nouvelles données, le second objectif de cette thèse était d'utiliser les archives sédimentaires (coraux profonds) disponibles en Atlantique Nord-Est afin de reconstruire l'hydrologie des masses d'eaux intermédiaires durant l'Holocène (gyre subtropical et subpolaire) et la dernière période glaciaire. Cette dernière période de temps plus ancienne a été investiguée afin de restituer les changements rapides de la circulation de l'AAIW au cours des périodes de ralentissement de l'AMOC.

Dans une dernière étape de ce travail, la Mer Méditerranée a été étudiée afin d'explorer la variabilité mal contrainte de la circulation intermédiaire (LIW), notamment durant les évènements tels que le dépôt du sapropel S1 ou de l'ORL 1.

Pour ce faire, nous avons sélectionné trois régions clés pour cette étude:

1/ L'Atlantique Nord-Est qui se situe au carrefour entre les eaux circulant au sein du gyre subtropical et celles circulant au sein du gyre subpolaire. L'étude de cette région permet donc de renseigner la dynamique des gyres atlantiques et par conséquent, d'avoir des informations sur l'origine des masses d'eau qui viennent alimenter les mers Nordiques qui sont le centre de production d'eau profonde en Atlantique Nord.

2/ Le Golfe de Cadix qui constitue d'une part un front hydrologique avec les eaux venant de l'Atlantique-Sud, et qui d'autre part se trouve sous l'influence des eaux méditerranéennes. Son étude permet d'évaluer la balance nord/sud des apports de masses d'eau intermédiaire ainsi que la variabilité de la composition isotopique en Nd de l'eau débordant par le détroit de

Gibraltar.

3/ La Méditerranée Occidentale dont les gradient Est-Ouest de la composition isotopique des masses d'eaux intermédiaires actuelle, nous a permis de restituer, pour la première fois, les changements de l'origine des masses d'eau à partir de la composition isotopique du Nd analysée dans des coraux profonds et les foraminifères planctoniques d'une carotte sédimentaire. Cette dernière étude nous a permis de contraindre les échanges de la Méditerranée occidentale avec le Golfe de Cadix d'une part et avec le bassin oriental d'autre part, ainsi que leur variabilité au cours de la dernière transition climatique et de l'événement anoxique correspondant au dépôt du Sapropel S1.

L'analyse de la composition isotopique de l'eau de mer au sud de la Mer d'Alboran révèlent des valeurs comprises entre  $-9,2 \pm 0,2$  et  $-8,9 \pm 0,2$  pour la *Modified Atlantic Water* (MAW). Ces valeurs plus radiogéniques que celles précédemment mesurées (Spivack and Wasserburg, 1988 ; Tachikawa et al., 2004) reflètent possiblement une variabilité temporelle de la composition des eaux de surface entrant en Mer d'Alboran par le détroit de Gibraltar. En dessous, la *Winter Intermediate Water* (WIW) est caractérisée par une valeur moyenne de  $-9,8 \pm 0,2$  et la *Levantine Intermediate Water* (LIW) présente une gamme de valeurs plus radiogéniques entre  $-8,9 \pm 0,2$  et  $-8,3 \pm 0,2$ , en accord avec les valeurs précédemment obtenues. Le long de la marge européenne, les valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  de subsurface (0-500 m) présentent un gradient nord-sud entre le Golfe de Cadix ( $-9,5 \pm 0,2$  à  $-11,8 \pm 0,2$ ) et le Chenal de Rockall ( $-13,4 \pm 0,3$  à  $-14 \pm 0,3$ ). Ces résultats indiquent une source subtropicale dominante dans le Golfe de Cadix, tandis que la contribution des eaux subpolaires augmente le long de la bordure orientale. A l'inverse, les stations situées en Atlantique central révèlent des valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  très négatives le long du NAC ( $-14 \pm 0,3$  à  $-15,1 \pm 0,3$ ) entre  $60^\circ N$  et  $45^\circ N$ , suggérant l'influence du gyre subpolaire au moins  $8^\circ$  plus au sud par rapport au front indiqué par les paramètres

physico-chimiques. Cette signature isotopique en Nd est à relier aux fortes concentrations de Nd dans les eaux d'origine subpolaire (Mer du Labrador) par rapport aux eaux du gyre subtropical.

Aux profondeurs de la thermocline (500-1200m), la *Subpolar Mode Water* (SPMW) propage sa signature négative mesurée à l'ouest ( $-14,3 \pm 0,4$ ) aux stations de l'Atlantique central qui présentent une valeur moyenne de  $-14,1 \pm 0,6$  (Fig. 43). Dans le sud du Golfe de Cadix, la MSW affiche une valeur  $-10,6 \pm 0,2$  et diffère légèrement de sa valeur au nord du Golfe ( $-9,9 \pm 0,4$ ). Il n'est cependant pas possible de la distinguer de l'AAIW qui présente une signature autour de  $-10,9 \pm 0,2$  (Fig. 43). L'influence de la MSW est tracée par les valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  jusque dans le bassin de Porcupine avec une signature de  $-12,1 \pm 0,2$  (Fig. 43).

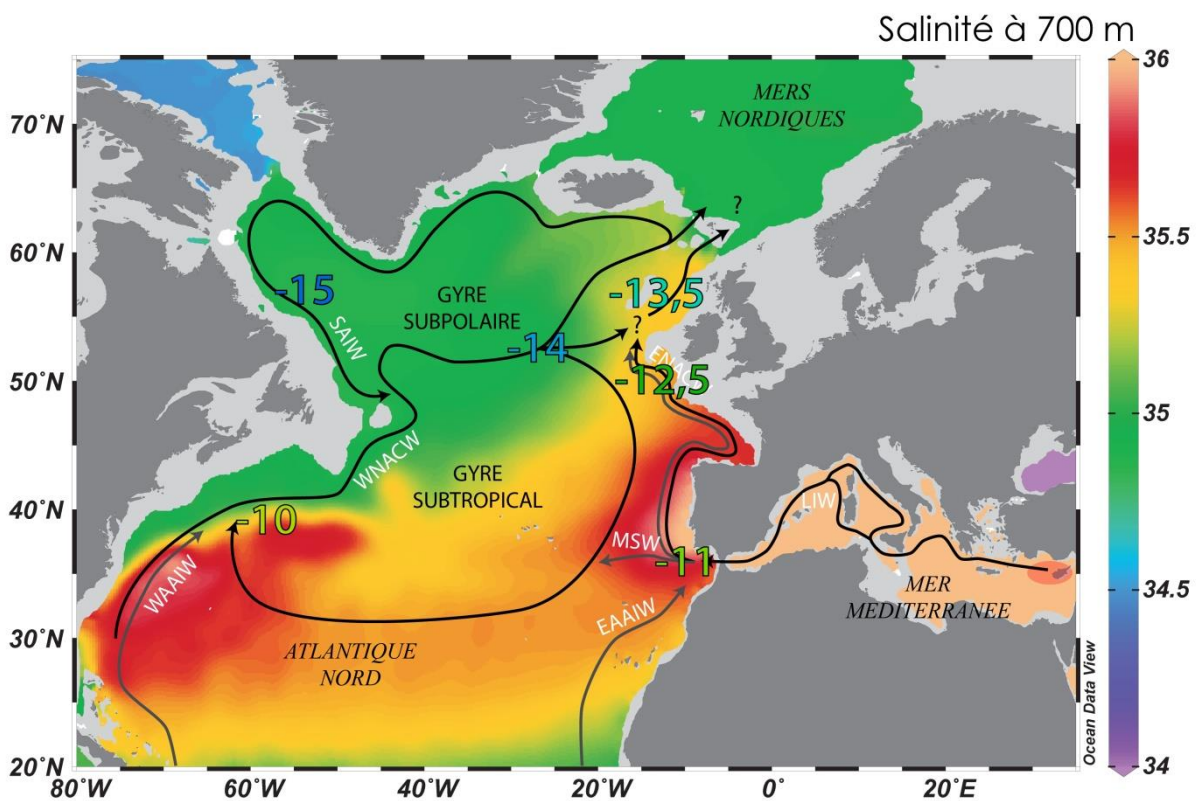


Figure 43 : Carte schématique de la circulation actuelle des masses d'eau intermédiaire en Atlantique Nord et en Mer Méditerranée. Les valeurs moyennes d' $\epsilon_{Nd}$  aux profondeurs intermédiaires (500-1200 m) sont également reportées.



Aux plus grandes profondeurs, la *Labrador Sea Water* (LSW) présente une distribution homogène à l'échelle du bassin est-atlantique avec des valeurs moyennes entre  $-13,2 \pm 0,3$  and  $-14,5 \pm 0,3$ , excepté au nord du bassin d'Islande où elle est influencée par l'ISOW ( $-12,7 \pm 0,2$ ) et le long de la marge européenne où elle se mélange avec la MSW ( $-12,7 \pm 0,2$  à  $-13 \pm 0,2$ ). De même, la *North East Atlantic Deep Water* (NEADW) affiche des valeurs moyennes homogènes comprises entre  $-12,1 \pm 0,2$  et  $13,1 \pm 0,2$ . L'influence de l'*Iceland Scotland Overflow Water* (ISOW) est marquée dans le bassin d'Islande et en Atlantique central par des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  plus radiogéniques ( $-10,5 \pm 0,3$  à  $-11,3 \pm 0,2$ ) entre 2000 et 2500 mètres.

Des coraux profonds fossiles prélevés en subsurface sur le récif de Mingulay (nord de l'Ecosse) et couvrant les derniers 4,3 ka varient entre  $-11,8 \pm 0,4$  et  $14,5 \pm 0,4$ , comparable à la gamme des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  le long de la marge européenne. Par conséquent la contribution respective de chacun des deux gyres a dû varier au cours du temps. Les résultats suggèrent un affaiblissement et/ou une contraction du gyre subpolaire entre 3,3 et 3,5 ka (Fig. 44a), menant à l'advection plus importante de l'eau d'origine subtropicale vers le nord-est et une stratification de la colonne d'eau (diminution des âges réservoirs). Cet événement est corrélé à une intensification des tempêtes sur les côtes de l'Atlantique Nord-Est due à la diminution des gradients de température et au décalage des zones de basse pression. A l'inverse, une intensification et/ou une extension du gyre subpolaire vers l'est s'est opérée à 2,8 ka (Fig. 44b), conduisant à un rajeunissement des âges réservoirs et à une diminution des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  à Mingulay. Cette augmentation de la contribution d'eau subpolaire dans le NAC, synchrone avec la diminution des valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  dans les profondeurs du Chenal de Rockall, pourrait avoir ainsi conduit au ralentissement de l'AMOC. En effet, l'arrivée massive d'eau moins salée dans les Mers Nordiques aurait pu induire un ralentissement de la formation d'eau profonde.

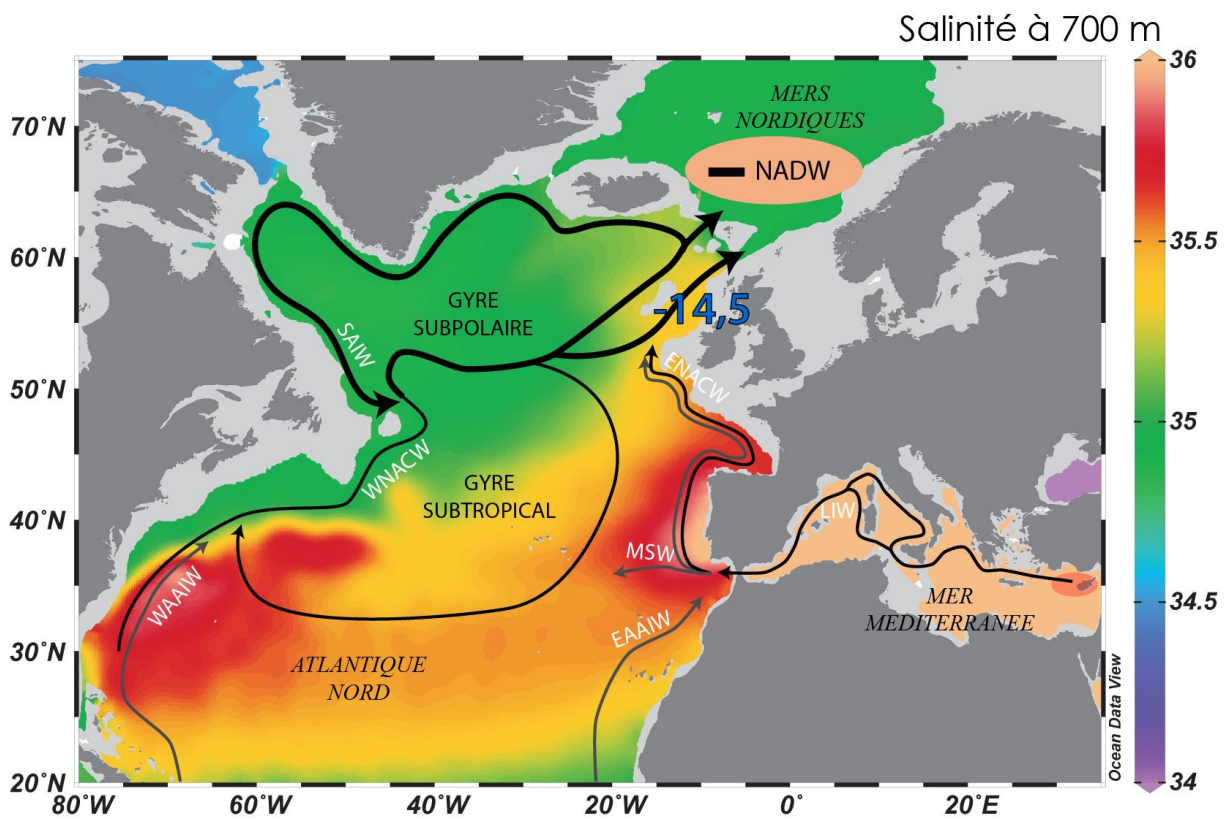
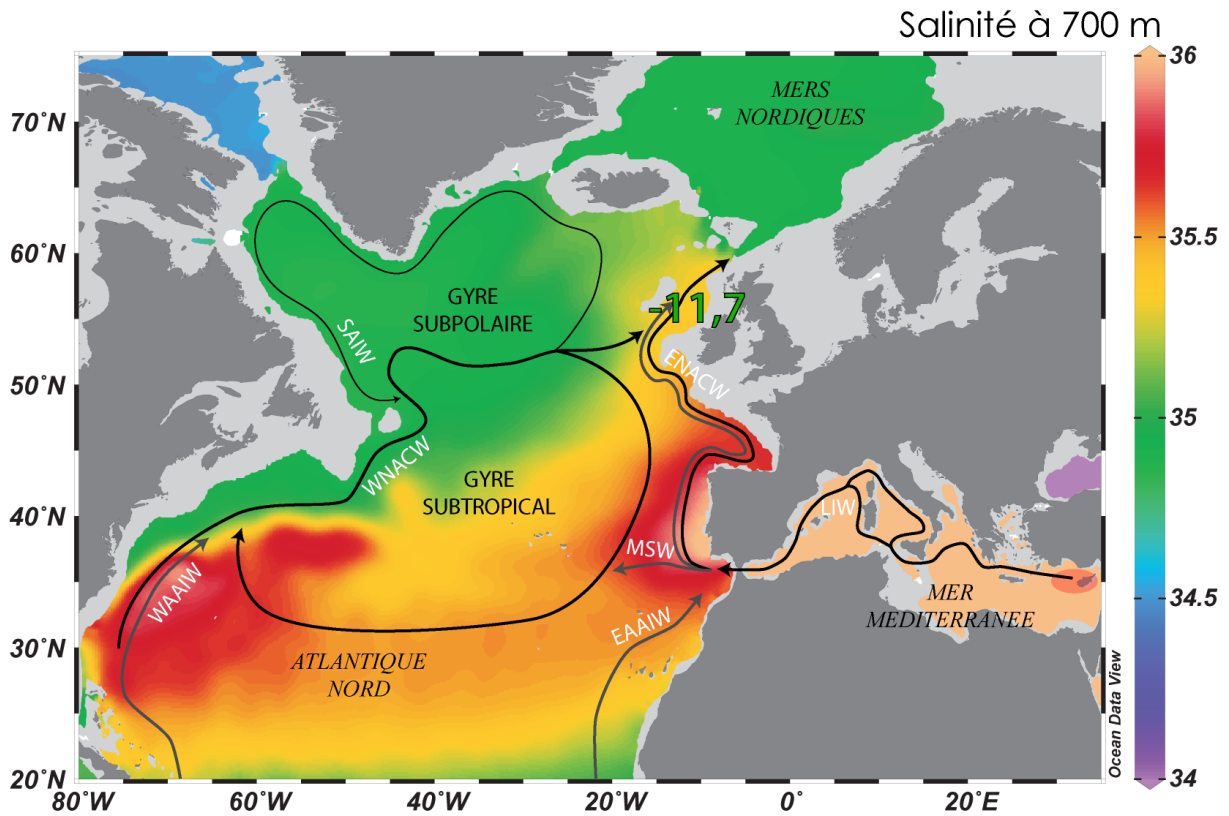


Figure 44 : Carte schématique de la circulation intermédiaire il y a 3,3-3,5 ka (a) et il y a 2,8 ka (b). Les valeurs d' $\epsilon_{Nd}$  mesurées dans les coraux de subsurface du récif de Mingulay sont également reportées.

Les enregistrements des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  produits dans le bassin des Baléares et en Mer d'Alboran aux profondeurs de la LIW depuis 18 ka ne présentent que de faibles variations ( $-8,6\pm 0,4$  à  $-9,5\pm 0,3$ ), suggérant que la partie occidentale de la Méditerranée demeure peu sensible aux changements hydrologiques de la LIW. A l'inverse, les valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  obtenues à partir de coraux profonds situés dans le chenal de Sardaigne révèlent des variations de grande amplitude ( $6,0\pm 0,5$  à  $-7,8\pm 0,2$ ) au cours des derniers 11 ka, soulignant la potentielle influence du Nil sur la signature isotopique de la LIW. Durant le dépôt du sapropel S1, les valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  atteignent  $-8,7\pm 0,3$  similaire aux valeurs retrouvées dans le bassin des Baléares et en Mer d'Alboran. Ceci suggère la recirculation d'eau intermédiaire du bassin occidental vers l'est, remplaçant la LIW qui n'est pas renouvelée depuis le bassin Levantin, notamment par le fait de la remontée du front inter-tropical et de l'augmentation associée des apports d'eau douce du Nil (Fig. 45a). Par conséquent, le volume d'eau de débordement se jetant en Atlantique Nord pourrait être largement réduit (Fig. 45a). L'étude menée par Colin et al. (2010) dans le Chenal de Rockall montre qu'à cette période, l'intensité du gyre subpolaire est forte. L'intensification du SPG combiné à la diminution de la MSW conduisit à des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  autour de -14 dans les coraux du Chenal de Rockall (Fig. 45a). Après la fin du dépôt du sapropel S1 (après 6000 ans), un retour à des conditions modernes en Mer Méditerranée, ainsi qu'un affaiblissement du SPG en Atlantique Nord conduisit à des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  centrées autour de -12.5 dans les coraux du Chenal de Rockall (Fig. 45b).

Les coraux fossiles d'âge glaciaire collectés entre 280 et 830 m dans le Golfe de Cadix montrent des valeurs comprises entre  $-8,1\pm 0,5$  et  $-9,6\pm 0,6$ , qui contrastent fortement avec les valeurs de l'eau de mer actuelle ( $-10,7\pm 0,3$  à  $-11,7\pm 0,3$ ). Puisque les compositions isotopiques du Nd de la LIW et de la MSW varient très peu depuis 45 ka, les valeurs glaciaires sont probablement le résultat (1) d'une influence accrue de la MSW au site étudié, (2) d'une

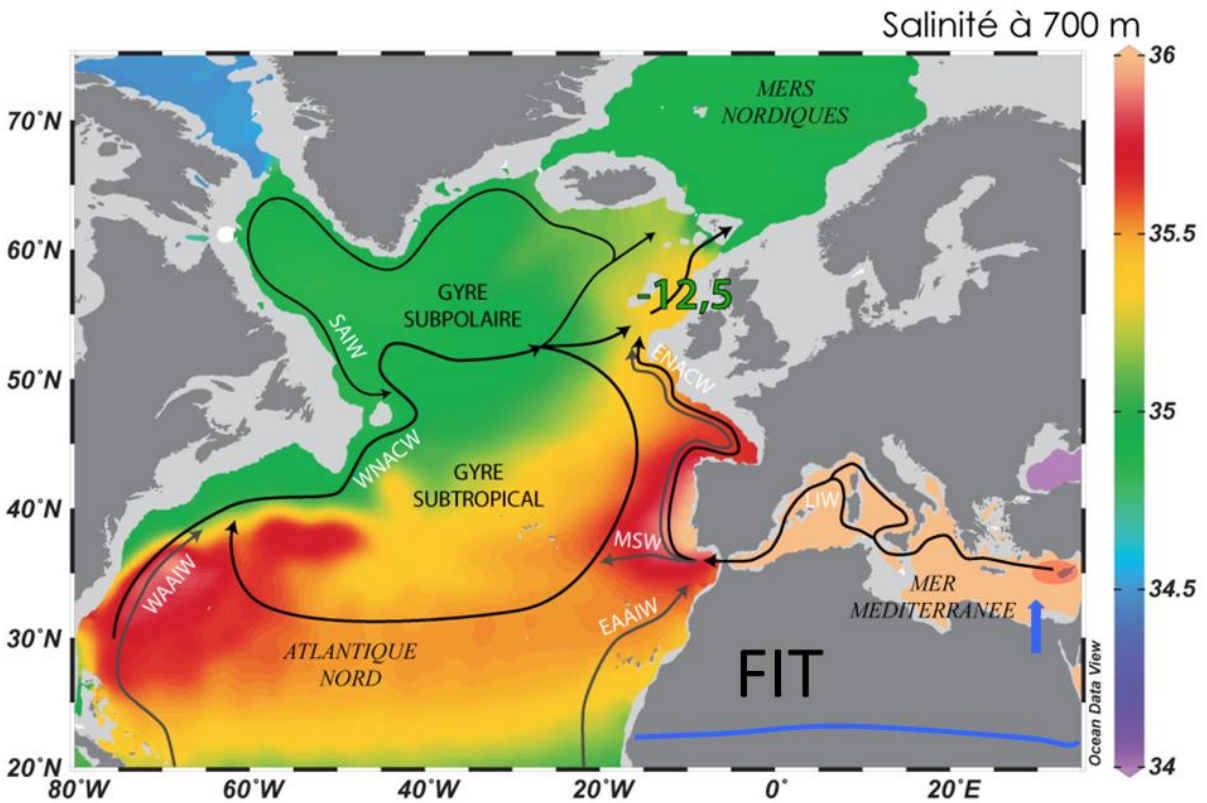
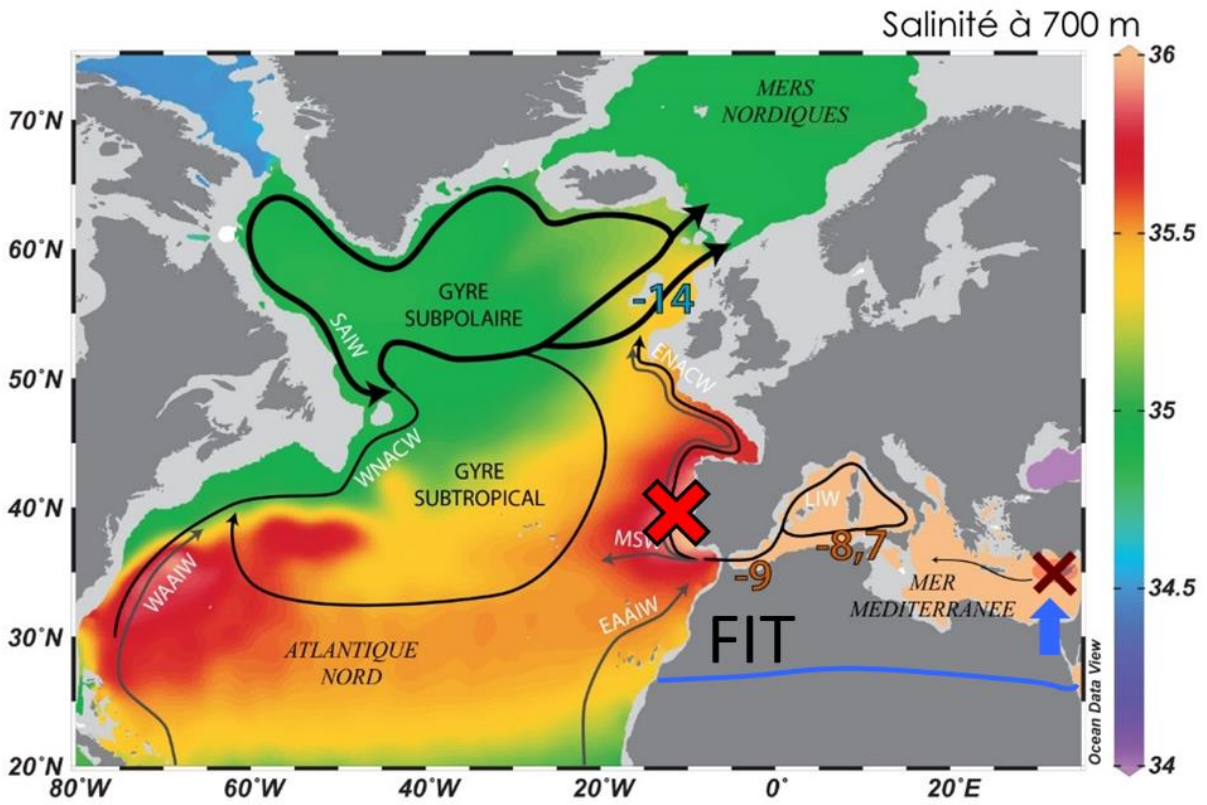


Figure 45 : Carte schématique de la circulation intermédiaire en Atlantique Nord et en Mer Méditerranée et durant l'évènement du sapropel S1 il y a 8,6 ka (a) et après l'évènement du sapropel S1 (b). Les flèches bleues indiquent l'intensité des apports du Nil. Les traits bleus représentent la position du front inter-tropical (FIT). Les valeurs d' $\delta^{18}O$  mesurées dans les coraux de la Méditerranée et dans le récif de Mingulay sont également reportées.

contraction du SPG limitant l'apport d'eau subpolaire moins radiogénique, (3) d'une avancée vers le nord plus importante de l'EAAIW, (4) d'une combinaison de ces hypothèses. L'impact de matériel radiogénique, tels que les sédiments des îles Canaries, ne peut toutefois être complètement exclu.

Les valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  les plus radiogéniques ( $\sim -8$ ) observées à 19, 23-24 et 27 ka sont associées à un ralentissement de l'AMOC, suggérant l'apport d'un volume plus important d'AAIW vers le nord lorsque la formation de *Glacial North Atlantic Intermediate Water* (GNAIW) est fortement diminuée en Atlantique Nord.

La synthèse de toutes les données acquises durant cette étude montre tout d'abord que la composition isotopique du Nd de la LIW à l'extrémité occidentale de la Mer Méditerranée n'a quasiment pas varié au cours des 45 000 dernières années. Le bassin occidental semble tamponner les valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  de la LIW autour de  $-9$ , malgré les fortes variations de circulation observées dans le bassin orientale. La LIW étant le contributeur le plus important de la MOW, il est raisonnable de penser que la composition isotopique du Nd de la MOW, et par extension la MSW, n'a que très peu varié au cours du temps. Cette hypothèse est soutenue par deux valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  de la MSW ( $-9,9 \pm 0,2$  et  $-9,9 \pm 0,1$ ), obtenues à 31 et 35 ka, similaires à la valeur d'eau de mer actuelle ( $-9,9 \pm 0,4$ ). Néanmoins, les enregistrements de la LIW ne sont pas continus dans le temps et aucune donnée n'existe notamment durant les événements froids affectant les hautes latitudes de l'hémisphère Nord.

De plus la variabilité de la dynamique des gyres atlantiques a été mis en évidence sur de longue échelle de temps (glaciaire/interglaciaire) et sur des événements rapides (séculaires). Lors de la dernière période glaciaire, les valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  enregistrées dans le Golfe de Cadix suggèrent que le SPG présentait un régime général réduit par rapport à l'actuel, permettant

aux eaux subtropicales (WNACW et AAIW) de transmettre leur signature plus radiogénique aux profondeurs intermédiaires du Golfe de Cadix.

Par ailleurs, durant l'Holocène, les coraux du récif de Mingulay ont enregistré un événement rapide (3,3-3,5 ka) durant lequel les eaux du gyre subtropical ont pénétré de manière plus importante en Atlantique Nord-Est. A l'inverse, un événement à 2,8 ka révèle un renforcement rapide et intense de la circulation du SPG.

Les coraux glaciaires du Golfe de Cadix ont également démontré un envahissement de l'AAIW aux profondeurs intermédiaires lors des périodes de ralentissement de l'AMOC. Cependant, l'impact de ces événements sur la signature isotopique en Nd de l'Atlantique Nord-Est n'est pas connu. Un enregistrement profond dans le Chenal de Rockall indique des valeurs atteignant -8 à plus de 2000 mètre de profondeur.

### **Perspectives de recherche :**

Si les résultats produits dans ce travail de recherche apportent de nouvelles informations sur les changements hydrologiques de part et d'autre du détroit de Gibraltar, ils ne permettent pas de conclure sur la variabilité de la MOW au cours du temps. Une étude multi-proxy, comprenant la composition isotopique du Nd, sur des échantillons localisés sur le chemin de la MOW permettrait d'apporter de nouveaux résultats robustes. En outre, connaître l'évolution de la signature isotopique des eaux méditerranéennes en Atlantique permettrait de mieux appréhender les enregistrements d' $\epsilon\text{Nd}$  obtenues plus au nord, le long de la marge européenne.

En Mer Méditerranée, le bassin oriental n'a fait l'objet d'aucun enregistrement de la composition isotopique du Nd au cours du temps jusqu'à aujourd'hui. De ce fait, l'estimation de l'endmember qui se déverse dans le bassin occidental est difficile alors que celui-ci a dû

subir d'importante modification de sa composition isotopique à la suite des variations d'apports du Nil et/ou des changements dans la circulation thermohaline. L'étude des eaux intermédiaires dans le détroit de Sicile ou à son embouchure permettrait de mieux comprendre les enregistrements disponibles et futurs dans le bassin occidental.

Dans cette thèse, nous avons étudié des échelles de temps millénaire à pluriséculaires en Atlantique nord-est et en Méditerranée. Plusieurs études ont montré que la composition isotopique du Nd pouvait être utilisée avec succès pour mettre en évidence des variations à l'échelle du siècle voire de la décennie (Copard et al., 2012 ; Montero-Serrano et al., 2013). Ces enregistrements d' $\epsilon\text{Nd}$ , ainsi que l'étude du  $\Delta^{14}\text{C}$  (Tisnerat-Labord et al., 2010 ; Montero-Serrano et al., 2013), démontrent tous un lien entre les changements de circulation en atlantique nord et la North Atlantic Oscillation (NAO). Des études à haute résolutions apparaissent nécessaires pour mieux comprendre les mécanismes de la variabilité des gyres de l'Atlantique Nord. Ceci constitue d'ailleurs l'un des objectifs de l'ANR HAMOC, en utilisant des coraux localisés dans le Chenal de Rockall et dans le Golfe de Gascogne.





# Références bibliographiques

- Abu-Zied, R.H., Rohling, E.J., Jorissen, F.J., Fontanier, C., Casford, J.S.L., Cooke, S., 2008. Benthic foraminiferal response to changes in bottom-water oxygenation and organic carbon flux in the eastern Mediterranean during LGM to Recent times. *Mar. Micropaleontol.* 67, 46–68. doi:10.1016/j.marmicro.2007.08.006
- Adkins, J.A., Griffin, S., Kashgarian, M., Cheng, H., Druffel, E.R.M., Boyle, E.A., Edwards, R.L., Shen, C., 2002. Radiocarbon dating of deep-sea corals. *Radiocarbon* 44.
- Adkins, J.F., Boyle, E.A., Curry, W.B., Lutringer, A., 2003. Stable isotopes in deep-sea corals and a new mechanism for “vital effects.” *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 1129–1143. doi:10.1016/S0016-7037(02)01203-6
- Adkins, J.F., Cheng, H., Boyle, E.A., Druffel, E.R.M., Edwards, R.L., 1998. Deep-Sea Coral Evidence for Rapid Change in Ventilation of the Deep North Atlantic 15,400 Years Ago. *Science* (80-. ). 280, 725–728. doi:10.1126/science.280.5364.725
- Adkins, J.F., Henderson, G.M., Wang, S.-L., O’Shea, S., Mokadem, F., 2004. Growth rates of the deep-sea scleractinia *Desmophyllum cristagalli* and *Enallopsammia rostrata*. *Earth Planet. Sci. Lett.* 227, 481–490. doi:10.1016/j.epsl.2004.08.022
- Allen, J.R.M., Huntley, B., Brandt, U., Brauer, A., Hubberten, H., Keller, J., Kraml, M., Mackensen, A., Mingram, J., Negendank, J.F.W., Nowaczyk, N.R., Oberhänsli, H., Watts, W.A., Wulf, S., Zolitschka, B., 1999. Rapid environmental changes in southern Europe during the last glacial period. *Nature* 400, 740–743. doi:10.1038/23432
- Alley, R.B., Anandakrishnan, S., Jung, P., 2001. Stochastic resonance in the North Atlantic. *Paleoceanography* 16, 190–198. doi:10.1029/2000PA000518
- Alley, R.B., Clark, P.U., 1999. The deglaciation of the northern hemisphere : A Global Perspective. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 27, 149–182. doi:10.1146/annurev.earth.27.1.149
- Álvarez, M., 2005. Unaccounted role of Mediterranean Water in the drawdown of anthropogenic carbon. *J. Geophys. Res.* 110, C09S03. doi:10.1029/2004JC002633
- Ambar, I., Howe, M.R., 1979. Observations of the Mediterranean outflow—I mixing in the Mediterranean outflow. *Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.* 26, 535–554.
- Ambar, I., Serra, N., Brogueira, M.J., Cabeçadas, G., Abrantes, F., Freitas, P., Gonçalves, C., Gonzalez, N., 2002. Physical, chemical and sedimentological aspects of the Mediterranean outflow off Iberia. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 49, 4163–4177. doi:10.1016/S0967-0645(02)00148-0
- Ambar, I., Serra, N., Neves, F., Ferreira, T., 2008. Observations of the Mediterranean Undercurrent and eddies in the Gulf of Cadiz during 2001. *J. Mar. Syst.* 71, 195–220. doi:10.1016/j.jmarsys.2007.07.003
- Andersen, M.B., Stirling, C.H., Zimmermann, B., Halliday, A.N., 2010. Precise determination of the open ocean  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  composition. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 11, Q12003. doi:10.1029/2010GC003318
- Aplin, A., Michard, A., Albarède, F., 1986.  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  in Pacific ferromanganese encrustations and

- nodules. *Earth Planet. Sci. Lett.* 81, 7–14. doi:10.1016/0012-821X(86)90096-8
- Archer, D.E., Eshel, G., Winguth, A., Broecker, W., Pierrehumbert, R., Tobis, M., Jacob, R., 2000. Atmospheric p CO<sub>2</sub> sensitivity to the biological pump in the ocean. *Global Biogeochem. Cycles* 14, 1219–1230. doi:10.1029/1999GB001216
- Arhan, M., 1990. The North Atlantic Current and Subarctic Intermediate Water. *J. Mar. Res.* 48, 109–144. doi:10.1357/002224090784984605
- Arsouze, T., Dutay, J., Lacan, F., Jeandel, C., 2007. Modeling the neodymium isotopic composition with a global ocean circulation model. *Chem. Geol.* 239, 165–177. doi:10.1016/j.chemgeo.2006.12.006
- Arsouze, T., Dutay, J., Lacan, F., Jeandel, C., 2007. Modeling the neodymium isotopic composition with a global ocean circulation model. *Chem. Geol.* 239, 165–177. doi:10.1016/j.chemgeo.2006.12.006
- Arsouze, T., Dutay, J.-C., Lacan, F., Jeandel, C., 2009. Reconstructing the Nd oceanic cycle using a coupled dynamical – biogeochemical model. *Biogeosciences* 6, 2829–2846. doi:10.5194/bg-6-2829-2009
- Ascough, P.L., Cook, G.T., Dugmore, A.J., 2009. North Atlantic marine 14 C reservoir effects: Implications for late-Holocene chronological studies. *Quat. Geochronol.* 4, 171–180.
- Astraldi, M., Conversano, F., Civitarese, G., Gasparini, G.P., Ribera d'Alcalà, M., Vetrano, a., 2002a. Water mass properties and chemical signatures in the central Mediterranean region. *J. Mar. Syst.* 33-34, 155–177. doi:10.1016/S0924-7963(02)00057-X
- Astraldi, M., Gasparini, G.P., Gervasio, L., Salusti, E., 2001. Dense Water Dynamics along the Strait of Sicily (Mediterranean Sea). *J. Phys. Oceanogr.* 31, 3457–3475. doi:10.1175/1520-0485(2001)031<3457:DWDATS>2.0.CO;2
- Astraldi, M., Gasparini, G.P., Vetrano, A., Vignudelli, S., 2002b. Hydrographic characteristics and interannual variability of water masses in the central Mediterranean: A sensitivity test for long-term changes in the Mediterranean Sea. *Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 49, 661–680. doi:10.1016/S0967-0637(01)00059-0
- Ayache, M., Dutay, J.-C., Arsouze, T., Révillon, S., Beuvier, J., Jeandel, C., 2016. High resolution neodymium characterization along the Mediterranean margins and modeling of εNd distribution in the Mediterranean basins. *Biogeosciences Discuss.* 1–31. doi:10.5194/bg-2016-109
- Bahr, A., Kaboth, S., Jiménez-Espejo, F.J., Sierro, F.J., Voelker, A.H.L., Lourens, L., Röhl, U., Reichart, G.J., Escutia, C., Hernández-Molina, F.J., Pross, J., Friedrich, O., 2015. Persistent monsoonal forcing of Mediterranean Outflow Water dynamics during the late Pleistocene. *Geology* 43, 951–954. doi:10.1130/G37013.1
- Bahr, A., Kaboth, S., Jiménez-Espejo, F.J., Sierro, F.J., Voelker, A.H.L., Lourens, L., Röhl, U., Reichart, G.J., Escutia, C., Hernández-Molina, F.J., Pross, J., Friedrich, O., 2015. Persistent monsoonal forcing of Mediterranean Outflow Water dynamics during the late Pleistocene. *Geology* 43, 951–954. doi:10.1130/G37013.1
- Bakke, J., Lie, Ø., Dahl, S.O., Nesje, A., Bjune, A.E., 2008. Strength and spatial patterns of the Holocene wintertime westerlies in the NE Atlantic region. *Glob. Planet. Change* 60, 28–41. doi:10.1016/j.gloplacha.2006.07.030
- Baringer, M.O., Price, J.F., 1999. A review of the physical oceanography of the Mediterranean outflow. *Mar. Geol.* 155, 63–82. doi:10.1016/S0025-3227(98)00141-8

- Barker, P.A., Talbot, M.R., Street-Perrott, F.A., Marret, F., Scourse, J., Odada, E.O., 2004. Late Quaternary climatic variability in intertropical Africa, in: *Past Climate Variability through Europe and Africa*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 117–138. doi:10.1007/978-1-4020-2121-3\_7
- Barker, S., Chen, J., Gong, X., Jonkers, L., Knorr, G., Thornalley, D.J.R., 2015. Icebergs not the trigger for North Atlantic cold events. *Nature* 520, 333–336. doi:10.1038/nature14330
- Bartov, Y., Goldstein, S.L., Stein, M., Enzel, Y., 2003. Catastrophic arid episodes in the Eastern Mediterranean linked with the North Atlantic Heinrich events. *Geology* 31, 439. doi:10.1130/0091-7613(2003)031<0439:CAEITE>2.0.CO;2
- Basak, C., Martin, E.E., Horikawa, K., Marchitto, T.M., 2010. Southern Ocean source of <sup>14</sup>C-depleted carbon in the North Pacific Ocean during the last deglaciation. *Nat. Geosci.* 3, 770–773. doi:10.1038/ngeo987
- Bayon, G., German, C.R., Burton, K.W., Nesbitt, R.W., Rogers, N., 2004. Sedimentary Fe–Mn oxyhydroxides as paleoceanographic archives and the role of aeolian flux in regulating oceanic dissolved REE. *Earth Planet. Sci. Lett.* 224, 477–492. doi:10.1016/j.epsl.2004.05.033
- Belkin, I.M., Levitus, S., 1996. Temporal variability of the Subarctic Front near the Charlie-Gibbs Fracture Zone. *J. Geophys. Res. Ocean.* 101, 28317–28324.
- Benzohra, M., Millot, C., 1995. Characteristics and circulation of the surface and intermediate water masses off Algeria. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 42, 1803–1830. doi:10.1016/0967-0637(95)00043-6
- Béranger, K., Mortier, L., Crépon, M., 2005. Seasonal variability of water transport through the Straits of Gibraltar, Sicily and Corsica, derived from a high-resolution model of the Mediterranean circulation. *Prog. Oceanogr.* 66, 341–364. doi:10.1016/j.pocean.2004.07.013
- Bernstein, S., Kelemen, P.B., Brooks, C.K., 1998. Depleted spinel harzburgite xenoliths in Tertiary dykes from East Greenland: Restites from high degree melting. *Earth Planet. Sci. Lett.* 154, 221–235. doi:10.1016/S0012-821X(97)00175-1
- Bersch, M., 2002. North Atlantic Oscillation–induced changes of the upper layer circulation in the northern North Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.* 107, 3156. doi:10.1029/2001JC000901
- Bersch, M., 1995. On the circulation of the northeastern North Atlantic. *Deep. Res. part I* 42, 1583–1607. doi:10.1016/0967-0637(95)00071-D
- Bertram, C.J., Elderfield, H., 1993. The geochemical balance of the rare earth elements and neodymium isotopes in the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 1957–1986. doi:10.1016/0016-7037(93)90087-D
- Béthoux, J., Gentili, B., Raunet, J., Tailliez, D., 1990. Warming trend in the Western Mediterranean Deep Water. *Nature* 347, 660–662.
- Bigg, G.R., Wadley, M.R., 2001. Millennial-scale variability in the oceans: an ocean modelling view. *J. Quat. Sci.* 16, 309–319. doi:10.1002/jqs.599
- Blamart, D., Rollion-Bard, C., Meibom, A., Cuif, J.-P., Juillet-Leclerc, A., Dauphin, Y., 2007. Correlation of boron isotopic composition with ultrastructure in the deep-sea coral *Lophelia pertusa*: Implications for biomineralization and paleo-pH. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 8, n/a–n/a. doi:10.1029/2007GC001686
- Blunier, T., Brook, E.J., 2001. Timing of Millennial-Scale Climate Change in Antarctica and Greenland During the Last Glacial Period. *Science* (80-. ). 291, 109–112.

doi:10.1126/science.291.5501.109

- Blunier, T., Chappellaz, J., Schwander, J., Dällenbach, A., Stauffer, B., Stocker, T.F., Raynaud, D., Jouzel, J., Clausen, H.B., Hammer, C.U., Johnsen, S.J., 1998. No Title. *Nature* 394, 739–743. doi:10.1038/29447
- Böhm, E., Lippold, J., Gutjahr, M., Frank, M., Blaser, P., Antz, B., Fohlmeister, J., Frank, N., Andersen, M.B., Deininger, M., 2015. Strong and deep Atlantic meridional overturning circulation during the last glacial cycle. *Nature* 517, 73–76. doi:10.1038/nature14059
- Bond, G., Broecker, W., Johnsen, S., McManus, J., Labeyrie, L., Jouzel, J., Bonani, G., 1993. Correlations between climate records from North Atlantic sediments and Greenland ice. *Nature* 365, 143–147. doi:10.1038/365143a0
- Bostock, H.C., Opdyke, B.N., Gagan, M.K., Fifield, L.K., 2004. Carbon isotope evidence for changes in Antarctic Intermediate Water circulation and ocean ventilation in the southwest Pacific during the last deglaciation. *Paleoceanography* 19, 1–15. doi:10.1029/2004PA001047
- Bout-Roumazielles, V., Combourieu-Nebout, N., Desprat, S., Siani, G., Turon, J.L., Essallami, L., 2013. Tracking atmospheric and riverine terrigenous supplies variability during the last glacial and the Holocene in central Mediterranean. *Clim. Past* 9, 1065–1087. doi:10.5194/cp-9-1065-2013
- Bower, A.S., Le Cann, B., Rossby, T., Zenk, W., Gould, J., Speer, K., Richardson, P.L., Prater, M.D., Zhang, H.-M., 2002. Directly measured mid-depth circulation in the northeastern North Atlantic Ocean. *Nature* 419, 603–607. doi:10.1038/nature01078
- Boyle, E.A., 1992. Cadmium and delta13C Paleochemical Ocean Distributions During the Stage 2 Glacial Maximum. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 20, 245–287. doi:10.1146/annurev.ea.20.050192.001333
- Boyle, E.A., Keigwin, L., 1987. North Atlantic thermohaline circulation during the past 20,000 years linked to high-latitude surface temperature. *Nature* 330, 35–40. doi:10.1038/330035a0
- Brambilla, E., Talley, L.D., 2008. Subpolar mode water in the northeastern Atlantic: 1. Averaged properties and mean circulation. *J. Geophys. Res.* 113, 1–18. doi:10.1029/2006JC004062
- Brambilla, E., Talley, L.D., Robbins, P.E., 2008. Subpolar Mode Water in the northeastern Atlantic: 2. Origin and transformation. *J. Geophys. Res.* 113, 1–16. doi:10.1029/2006JC004063
- Bray, N.A., Ochoa, J., Kinder, T.H., 1995. The role of the interface in exchange through the Strait of Gibraltar. *J. Geophys. Res.* 100, 10755. doi:10.1029/95JC00381
- Broecker, W.S., Peng, T.-H., 1992. Interhemispheric transport of carbon dioxide by ocean circulation. *Nature* 356, 587–589. doi:10.1038/356587a0
- Broecker, W.S., Peng, T.-H., Beng, Z., 1982. *Tracers in the Sea*. Lamont-Doherty Geological Observatory, Columbia University.
- Bryden, H., Imawaki, S., 2001. Ocean heat transport, in: Siedler, G., Church, J., Gould, J. (Eds.), *Ocean Circulation and Climate*. pp. 455–474.
- Bryden, H., Stommel, H., 1984. Limiting processes that determine basic features of the circulation in the Mediterranean Sea. *Oceanol. Acta* 7, 289–296.
- Bryden, H.L., Stommel, H.M., 1982. Origin of the Mediterranean outflow. *J. Mar. Res.* 40, 55–71.
- Bubnov, V.A., 1968. Intermediate subarctic waters in the northern part of the Atlantic Ocean.

- Buckley, H.A., Johnson, L.R., 1988. Late pleistocene to recent sediment deposition in the central and western Mediterranean. *Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.* 35, 749–766. doi:10.1016/0198-0149(88)90028-3
- Burton, K.W., Ling, H.-F., O’Nions, R.K., 1997. Closure of the Central American Isthmus and its effect on deep-water formation in the North Atlantic. *Nature* 386, 382–385. doi:10.1038/386382a0
- Burton, K.W., Vance, D., 2000. Glacial–interglacial variations in the neodymium isotope composition of seawater in the Bay of Bengal recorded by planktonic foraminifera. *Earth Planet. Sci. Lett.* 176, 425–441. doi:10.1016/S0012-821X(00)00011-X
- Cabeçadas, G., José Brogueira, M., Gonçalves, C., 2002. The chemistry of Mediterranean outflow and its interactions with surrounding waters. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 49, 4263–4270. doi:10.1016/S0967-0645(02)00154-6
- Cacho, I., Grimalt, J.O., Canals, M., 2002. Response of the Western Mediterranean Sea to rapid climatic variability during the last 50,000 years: a molecular biomarker approach. *J. Mar. Syst.* 33-34, 253–272. doi:10.1016/S0924-7963(02)00061-1
- Cacho, I., Grimalt, J.O., Canals, M., Sbaiffi, L., Shackleton, N.J., Schönfeld, J., Zahn, R., 2001. Variability of the western Mediterranean Sea surface temperature during the last 25,000 years and its connection with the Northern Hemisphere climatic changes. *Paleoceanography* 16, 40–52. doi:10.1029/2000PA000502
- Cacho, I., Grimalt, J.O., Sierro, F.J., Shackleton, N., Canals, M., 2000. Evidence for enhanced Mediterranean thermohaline circulation during rapid climatic coolings. *Earth Planet. Sci. Lett.* 183, 417–429. doi:10.1016/S0012-821X(00)00296-X
- Cacho, I., Pelejero, C., Grimalt, J.O., Calafat, A., Canals, M., 1999. C37 alkenone measurements of sea surface temperature in the Gulf of Lions (NW Mediterranean). *Org. Geochem.* 30, 557–566. doi:10.1016/S0146-6380(99)00038-8
- Cacho, I., Shackleton, N., Elderfield, H., Sierro, F.J., Grimalt, J.O., 2006. Glacial rapid variability in deep-water temperature and  $\delta^{18}\text{O}$  from the Western Mediterranean Sea. *Quat. Sci. Rev.* 25, 3294–3311. doi:10.1016/j.quascirev.2006.10.004
- Cairns, S.D., 2007. Deep-water corals: an overview with special reference to diversity and distribution of deep-water scleractinian corals. *Bull. Mar. Sci.* 81, 311–322.
- Calvert, S.E., 1983. Geochemistry of Pleistocene sapropels and associated sediments from the Eastern Mediterranean. *Oceanol. Acta* 6, 255–267.
- Calvo, E., Villanueva, J., Grimalt, J.O., Boelaert, A., Labeyrie, L., 2001. New insights into the glacial latitudinal temperature gradients in the North Atlantic. Results from UK’37 sea surface temperatures and terrigenous inputs. *Earth Planet. Sci. Lett.* 188, 509–519. doi:10.1016/S0012-821X(01)00316-8
- Came, R.E., Oppo, D.W., Curry, W.B., Lynch-Stieglitz, J., 2008. Deglacial variability in the surface return flow of the Atlantic meridional overturning circulation. *Paleoceanography* 23, n/a–n/a. doi:10.1029/2007PA001450
- Canals, M., Puig, P., de Madron, X.D., Heussner, S., Palanques, A., Fabres, J., 2006. Flushing submarine canyons. *Nature* 444, 354–357. doi:10.1038/nature05271
- Castro, C.G., Pérez, F.F., Holley, S.E., Ríos, A.F., 1998. Chemical characterisation and modelling of

- water masses in the Northeast Atlantic. *Prog. Oceanogr.* 41, 249–279. doi:10.1016/S0079-6611(98)00021-4
- Cheng, H., Adkins, J.F., Edwards, R.L., Boyle, E.A., 2000. U-Th dating of deep-sea corals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 2401–2416. doi:10.1016/S0016-7037(99)00422-6
- Cheng, H., Lawrence Edwards, R., Shen, C.-C., Polyak, V.J., Asmerom, Y., Woodhead, J.D., Hellstrom, J., Wang, Y., Kong, X., Spötl, C., Wang, X., Calvin Alexander, E., 2013. Improvements in  $^{230}\text{Th}$  dating,  $^{230}\text{Th}$  and  $^{234}\text{U}$  half-life values, and U–Th isotopic measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Earth Planet. Sci. Lett.* 371–372, 82–91. doi:10.1016/j.epsl.2013.04.006
- Clark, P.U., McCabe, M.A., Mix, A.C., Weaver, A.J., 2004. Rapid Rise of Sea Level 19,000 Years Ago and Its Global Implications. *Science* (80- ). 304, 1141–1144. doi:10.1126/science.1094449
- Cohen, A.L., Gaetani, G.A., Lundälv, T., Corliss, B.H., George, R.Y., 2006. Compositional variability in a cold-water scleractinian, *Lophelia pertusa* : New insights into “vital effects.” *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 7, n/a–n/a. doi:10.1029/2006GC001354
- Colin, C., Frank, N., Copard, K., Douville, E., 2010. Neodymium isotopic composition of deep-sea corals from the NE Atlantic: implications for past hydrological changes during the Holocene. *Quat. Sci. Rev.* 29, 2509–2517. doi:10.1016/j.quascirev.2010.05.012
- Combourieu-Nebout, N., Turon, J.L., Zahn, R., Capotondi, L., Londeix, L., Pahnke, K., 2002. Enhanced aridity and atmospheric high-pressure stability over the western Mediterranean during the North Atlantic cold events of the past 50 k.y. *Geology* 30, 863–866. doi:10.1130/0091-7613(2002)030<0863:EAAAHP>2.0.CO;2
- Copard, K., Colin, C., Douville, E., Freiwald, A., Gudmundsson, G., De Mol, B., Frank, N., 2010. Nd isotopes in deep-sea corals in the North-eastern Atlantic. *Quat. Sci. Rev.* 29, 2499–2508. doi:10.1016/j.quascirev.2010.05.025
- Copard, K., Colin, C., Frank, N., Jeandel, C., Montero-Serrano, J.-C., Reverdin, G., Ferron, B., 2011. Nd isotopic composition of water masses and dilution of the Mediterranean outflow along the southwest European margin. *Geochemistry Geophys. Geosystems* 12, Q06020. doi:10.1029/2011GC003529
- Copard, K., Colin, C., Henderson, G.M., Scholten, J., Douville, E., Sicre, M.-A., Frank, N., 2012. Late Holocene intermediate water variability in the northeastern Atlantic as recorded by deep-sea corals. *Earth Planet. Sci. Lett.* 313–314, 34–44. doi:10.1016/j.epsl.2011.09.047
- Coste, B., Corre, P. Le, Minas, H.J., 1988. Re-evaluation of the nutrient exchanges in the strait of gibraltar. *Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.* 35, 767–775. doi:10.1016/0198-0149(88)90029-5
- Craig, R.E., 1959. Hydrography of Scottish coastal waters. HM Stationery Office.
- Cramp, A., O’Sullivan, G., 1999. Neogene sapropels in the Mediterranean: a review. *Mar. Geol.* 153, 11–28. doi:10.1016/S0025-3227(98)00092-9
- Criado-Aldeanueva, F., García-Lafuente, J., Vargas, J.M., Del Río, J., Vázquez, A., Reul, A., Sánchez-Almazo, I., 2006. Distribution and circulation of water masses in the Gulf of Cadiz from in situ observations. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 53, 1144–1160. doi:10.1016/j.dsr2.2006.04.012
- Crocket, K., Vance, D., Gutjahr, M., Foster, G.L., Richards, D. a., 2011. Persistent Nordic deep-water overflow to the glacial North Atlantic. *Geology* 39, 515–518. doi:10.1130/G31677.1

- Cuny, J., Rhines, P.B., Niiler, P.P., Bacon, S., 2002. Labrador Sea boundary currents and the fate of the Irminger Sea Water. *J. Phys. Oceanogr.* 32, 627–647.
- Curry, W.B., Marchitto, T.M., McManus, J.F., Oppo, D.W., Laarkamp, K.L., 1999. Millennial-scale changes in ventilation of the thermocline, intermediate, and deep waters of the glacial North Atlantic, in: *Mechanisms of Global Climate Change at Millennial Time Scales*. pp. 59–76. doi:10.1029/GM112p0059
- Dansgaard, W., Johnsen, S.J., Clausen, H.B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N.S., Hammer, C.U., Hvidberg, C.S., Steffensen, J.P., Sveinbjörnsdóttir, a. E., Jouzel, J., Bond, G., 1993. Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature* 364, 218–220. doi:10.1038/364218a0
- Davies, G., Gledhill, A., Hawkesworth, C., 1985. Upper crustal recycling in southern Britain: evidence from Nd and Sr isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 75, 1–12. doi:10.1016/0012-821X(85)90045-7
- de Boisséson, E., Thierry, V., Mercier, H., Caniaux, G., Desbruyères, D., 2012. Origin, formation and variability of the Subpolar Mode Water located over the Reykjanes Ridge. *J. Geophys. Res.* 117, C12005. doi:10.1029/2011JC007519
- de Haas, H., Mienis, F., Frank, N., Richter, T.O., Steinacher, R., de Stigter, H., van der Land, C., van Weering, T.C.E., 2009. Morphology and sedimentology of (clustered) cold-water coral mounds at the south Rockall Trough margins, NE Atlantic Ocean. *Facies* 55, 1–26. doi:10.1007/s10347-008-0157-1
- Delworth, T.L., Zeng, F., 2012. Multicentennial variability of the Atlantic meridional overturning circulation and its climatic influence in a 4000 year simulation of the GFDL CM2.1 climate model. *Geophys. Res. Lett.* 39. doi:10.1029/2012GL052107
- DeMenocal, P., Ortiz, J., Guilderson, T., Sarnthein, M., 2000. Coherent High- and Low-Latitude Climate Variability During the Holocene Warm Period. *Science* (80-. ). 288, 2198–2202. doi:10.1126/science.288.5474.2198
- DePaolo, D.J., Wasserburg, G.J., 1976. Nd isotopic variations and petrogenetic models. *Geophys. Res. Lett.* 3, 249–252. doi:10.1029/GL003i005p00249
- Dickson, B., Yashayaev, I., Meincke, J., Turrell, B., Dye, S., Holfort, J., 2002. Rapid freshening of the deep North Atlantic Ocean over the past four decades. *Nature* 416, 832–837. doi:10.1038/416832a
- Dickson, R.R., Brown, J., 1994. The production of North Atlantic Deep Water: Sources, rates, and pathways. *J. Geophys. Res.* 99, 12319. doi:10.1029/94JC00530
- Dietrich, G., Kalle, K., Krauss, W., Siedler, G., 1975. *Allgemeine Meereskunde: Eine Einführung in die Ozeanographie*.
- Douarin, M., Elliot, M., Noble, S.R., Moreton, S.G., Long, D., Sinclair, D., Henry, L.-A., Roberts, J.M., 2016. North Atlantic ecosystem sensitivity to Holocene shifts in Meridional Overturning Circulation. *Geophys. Res. Lett.* 43, 291–298. doi:10.1002/2015GL065999
- Douarin, M., Elliot, M., Noble, S.R., Sinclair, D.J., Henry, L.-A., Long, D., Moreton, S.G., Murray Roberts, J., 2013. Growth of north-east Atlantic cold-water coral reefs and mounds during the Holocene: A high resolution U-series and 14C chronology. *Earth Planet. Sci. Lett.* 375, 176–187. doi:10.1016/j.epsl.2013.05.023
- Douville, E., Sallé, E., Frank, N., Eisele, M., Pons-Branchu, E., Ayrault, S., 2010. Rapid and accurate U–Th dating of ancient carbonates using inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry. *Chem. Geol.* 272, 1–11. doi:10.1016/j.chemgeo.2010.01.007

- Duineveld, G.C.A., Lavaleye, M.S.S., Berghuis, E.M., 2004. Particle flux and food supply to a seamount cold-water coral community (Galicia Bank, NW Spain). *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 277, 13–23.
- Dullo, W.-C., Flögel, S., Rüggeberg, A., 2008. Cold-water coral growth in relation to the hydrography of the Celtic and Nordic European continental margin.
- Durrieu de Madron, X., Castaing, P., Nyffeler, F., Courp, T., 1999. Slope transport of suspended particulate matter on the Aquitanian margin of the Bay of Biscay. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 46, 2003–2027. doi:10.1016/S0967-0645(99)00053-3
- Eiríksson, J., Knudsen, K.L., Larsen, G., Olsen, J., Heinemeier, J., Bartels-Jónsdóttir, H.B., Jiang, H., Ran, L., Símonarson, L.A., 2011. Coupling of palaeoceanographic shifts and changes in marine reservoir ages off North Iceland through the last millennium. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 302, 95–108.
- Eisele, M., Frank, N., Wienberg, C., Hebbeln, D., López Correa, M., Douville, E., Freiwald, A., 2011. Productivity controlled cold-water coral growth periods during the last glacial off Mauritania. *Mar. Geol.* 280, 143–149. doi:10.1016/j.margeo.2010.12.007
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R., Sholkovitz, E.R., 1990. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 971–991. doi:10.1016/0016-7037(90)90432-K
- Ellett, D.J., Edwards, A., 1983. Oceanography and inshore hydrography of the Inner Hebrides. *Proc. R. Soc. Edinburgh. Sect. B. Biol. Sci.* 83, 144–160.
- Ellett, D.J., Martin, J.H.A., 1973. The physical and chemical oceanography of the Rockall channel. *Deep. Res. Oceanogr. Abstr.* 20. doi:10.1016/0011-7471(73)90030-2
- Elliot, M., Labeyrie, L., Duplessy, J.-C., 2002. Changes in North Atlantic deep-water formation associated with the Dansgaard–Oeschger temperature oscillations (60–10ka). *Quat. Sci. Rev.* 21, 1153–1165. doi:10.1016/S0277-3791(01)00137-8
- Elmore, A.C., Piotrowski, A.M., Wright, J.D., Scrivner, A.E., 2011. Testing the extraction of past seawater Nd isotopic composition from North Atlantic deep sea sediments and foraminifera. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 12. doi:10.1029/2011GC003741
- Emeis, K.-C., Sakamoto, T., Wehausen, R., Brumsack, H.-J., 2000. The sapropel record of the eastern Mediterranean Sea — results of Ocean Drilling Program Leg 160. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 158, 371–395. doi:10.1016/S0031-0182(00)00059-6
- Emery, W. J., Meincke, J., 1986. Global water masses: summary and review. *Oceanol. Acta* 9, 383–391.
- Essallami, L., Sicre, M.A., Kallel, N., Labeyrie, L., Siani, G., 2007. Hydrological changes in the Mediterranean Sea over the last 30,000 years. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 8, n/a–n/a. doi:10.1029/2007GC001587
- Eynaud, F., de Abreu, L., Voelker, A., Schönfeld, J., Salgueiro, E., Turon, J.-L., Penaud, A., Toucanne, S., Naughton, F., Sánchez Goñi, M.F., Malaizé, B., Cacho, I., 2009. Position of the Polar Front along the western Iberian margin during key cold episodes of the last 45 ka. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 10, n/a–n/a. doi:10.1029/2009GC002398
- Farmer, D.M., Armi, L., Armi, L., Farmer, D.M., 1988. The flow of Atlantic water through the Strait of Gibraltar. *Prog. Oceanogr.* 21, 1–103. doi:10.1016/0079-6611(88)90055-9
- Fenoglio-Marc, L., Mariotti, A., Sannino, G., Meyssignac, B., Carillo, A., Struglia, M.V., Rixen, M.,



2013. Decadal variability of net water flux at the Mediterranean Sea Gibraltar Strait. *Glob. Planet. Change* 100, 1–10. doi:10.1016/j.gloplacha.2012.08.007
- Fink, H.G., Wienberg, C., De Pol-Holz, R., Hebbeln, D., 2015. Spatio-temporal distribution patterns of Mediterranean cold-water corals (*Lophelia pertusa* and *Madrepora oculata*) during the past 14,000 years. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 103, 37–48. doi:10.1016/j.dsr.2015.05.006
- Fink, H.G., Wienberg, C., De Pol-Holz, R., Wintersteller, P., Hebbeln, D., 2013. Cold-water coral growth in the Alboran Sea related to high productivity during the Late Pleistocene and Holocene. *Mar. Geol.* 339, 71–82. doi:10.1016/j.margeo.2013.04.009
- Fiúza, A.F.G., 1984. Hidrologia e dinâmica das águas costeiras de Portugal. Universidade de Lisboa.
- Fogelqvist, E., Blindheim, J., Tanhua, T., Østerhus, S., Buch, E., Rey, F., 2003. Greenland–Scotland overflow studied by hydro-chemical multivariate analysis. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 50, 73–102. doi:10.1016/S0967-0637(02)00131-0
- Font, J., Puig, P., Salat, J., Palanques, A., Emelianov, M., 2007. Secuencia de cambios hidrográficos en el agua profunda del Mediterráneo noroccidental durante el excepcional invierno de 2005. *Sci. Mar.* 71. doi:10.3989/scimar.2007.71n2339
- Fraga, F., Mouriño, C., Manríquez, M., 1982. Las masas de agua en la costa de Galicia: junio-octubre.
- Frank, M., 2002. Radiogenic isotopes: Tracers of past ocean circulation and erosional input. *Rev. Geophys.* 40, 1001. doi:10.1029/2000RG000094
- Frank, M., Marbler, H., Koschinsky, A., van de Flierdt, T., Klemm, V., Gutjahr, M., Halliday, A.N., Kubik, P.W., Halbach, P., 2006. Submarine hydrothermal venting related to volcanism in the Lesser Antilles: Evidence from ferromanganese precipitates. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 7, n/a–n/a. doi:10.1029/2005GC001140
- Frank, M., O’Nions, R., Hein, J., Banakar, V., 1999. 60 Myr records of major elements and Pb–Nd isotopes from hydrogenous ferromanganese crusts: reconstruction of seawater paleochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 1689–1708. doi:10.1016/S0016-7037(99)00079-4
- Frank, N., Freiwald, A., López Correa, M., Wienberg, C., Eisele, M., Hebbeln, D., Van Rooij, D., Henriot, J.P., Colin, C., van Weering, T., de Haas, H., Buhl-Mortensen, P., Roberts, J.M., De Mol, B., Douville, E., Blamart, D., Hatté, C., 2011. Northeastern Atlantic cold-water coral reefs and climate. *Geology* 39, 743–746. doi:10.1130/G31825.1
- Frank, N., Paterne, M., Ayliffe, L., van Weering, T., Henriot, J.-P., Blamart, D., 2004. Eastern North Atlantic deep-sea corals: tracing upper intermediate water  $\Delta^{14}\text{C}$  during the Holocene. *Earth Planet. Sci. Lett.* 219, 297–309. doi:10.1016/S0012-821X(03)00721-0
- Franke, J., Paul, A., Schulz, M., 2008. Modeling variations of marine reservoir ages during the last 45 000 years. *Clim. Past Discuss.* 4, 81–110.
- Fratantoni, P.S., Pickart, R.S., 2007. The western North Atlantic shelfbreak current system in summer. *J. Phys. Oceanogr.* 37, 2509–2533.
- Freiwald, A., Beuck, L., Rüggerberg, A., Taviani, M., Hebbeln, D., 2009. The white coral community in the Central Mediterranean Sea revealed by ROV surveys. *Oceanography* 22, 58–74.
- Freiwald, A., Fosså, J.H., Grehan, A., Koslow, T., Roberts, J.M., 2004. Cold-water coral reefs. UNEP-WCMC, Cambridge, UK 84.
- Frew, R.D., Hunter, K.A., 1992. Influence of Southern Ocean waters on the cadmium–phosphate

- properties of the global ocean. *Nature* 360, 144–146. doi:10.1038/360144a0
- Freydier, R., Michard, A., De Lange, G., Thomson, J., 2001. Nd isotopic compositions of Eastern Mediterranean sediments: tracers of the Nile influence during sapropel S1 formation? *Mar. Geol.* 177, 45–62. doi:10.1016/S0025-3227(01)00123-2
- Frigola, J., Moreno, A., Cacho, I., Canals, M., Sierro, F.J., Flores, J. a., Grimalt, J.O., Hodell, D. a., Curtis, J.H., 2007. Holocene climate variability in the western Mediterranean region from a deepwater sediment record. *Paleoceanography* 22, n/a–n/a. doi:10.1029/2006PA001307
- Frigola, J., Moreno, A., Cacho, I., Canals, M., Sierro, F.J., Flores, J.A., Grimalt, J.O., 2008. Evidence of abrupt changes in Western Mediterranean Deep Water circulation during the last 50kyr: A high-resolution marine record from the Balearic Sea. *Quat. Int.* 181, 88–104. doi:10.1016/j.quaint.2007.06.016
- Frost, C.D., O’Nions, R.K., Goldstein, S.L., 1986. Mass balance for Nd in the Mediterranean Sea. *Chem. Geol.* 55, 45–50. doi:10.1016/0009-2541(86)90126-9
- Frouin, R., Fiúza, A.F.G., Ambar, I., Boyd, T.J., 1990. Observations of a poleward surface current off the coasts of Portugal and Spain during winter. *J. Geophys. Res. Ocean.* 95, 679–691.
- Fusco, G., Artale, V., Cotroneo, Y., Sannino, G., 2008. Thermohaline variability of Mediterranean Water in the Gulf of Cadiz, 1948-1999. *Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 55, 1624–1638. doi:10.1016/j.dsr.2008.07.009
- Gagnon, A.C., Adkins, J.F., Fernandez, D.P., Robinson, L.F., 2007. Sr/Ca and Mg/Ca vital effects correlated with skeletal architecture in a scleractinian deep-sea coral and the role of Rayleigh fractionation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 261, 280–295. doi:10.1016/j.epsl.2007.07.013
- Ganopolski, A., Rahmstorf, S., 2001. Rapid changes of glacial climate simulated in a coupled climate model. *Nature* 409, 153–158. doi:10.1038/35051500
- García, M.J.L., Millot, C., Font, J., García-Ladona, E., 1994. Surface circulation variability in the Balearic Basin. *J. Geophys. Res.* 99, 3285. doi:10.1029/93JC02114
- García-ibáñez, M.I., Pardo, P.C., Carracedo, L.I., Mercier, H., Lherminier, P., Ríos, A.F., Pérez, F.F., 2015. The water mass structure and transports in the Atlantic Subpolar Gyre. *Prog. Oceanogr.* 135, 18–36. doi:10.1016/j.pocean.2015.03.009
- Garcin, Y., Junginger, A., Melnick, D., Olago, D.O., Strecker, M.R., Trauth, M.H., 2009. Late Pleistocene–Holocene rise and collapse of Lake Suguta, northern Kenya Rift. *Quat. Sci. Rev.* 28, 911–925. doi:10.1016/j.quascirev.2008.12.006
- Gascard, J.C., Richez, C., 1985. Water masses and circulation in the Western Alboran sea and in the Straits of Gibraltar. *Prog. Oceanogr.* 15, 157–216. doi:10.1016/0079-6611(85)90031-X
- Genin, A., Dayton, P.K., Lonsdale, P.F., Spiess, F.N., 1986. Corals on seamount peaks provide evidence of current acceleration over deep-sea topography. *Nature* 322, 59–61.
- German, C.R., Klinkhammer, G.P., Edmond, J.M., Mura, A., Elderfield, H., 1990. Hydrothermal scavenging of rare-earth elements in the ocean. *Nature* 345, 516–518. doi:10.1038/345516a0
- Gertmann, I.F., Ovchinnikov, I.M., Popv, Y.I., 1994. Deep convection in the eastern basin of the Mediterranean Sea. *Oceanology* 34, 19–25.
- Gilbertson, D.D., Schwenninger, J.-L., Kemp, R.A., Rhodes, E.J., 1999. Sand-drift and soil formation along an exposed North Atlantic coastline: 14,000 years of diverse geomorphological, climatic and human impacts. *J. Archaeol. Sci.* 26, 439–469.

- Goldstein, S.J., Jacobsen, S.B., 1987. The Nd and Sr isotopic systematics of river-water dissolved material: Implications for the sources of Nd and Sr in seawater. *Chem. Geol. Isot. Geosci. Sect.* 66, 245–272. doi:10.1016/0168-9622(87)90045-5
- Goldstein, S.L., Hemming, S.R., 2003. Long-lived Isotopic Tracers in Oceanography, Paleoceanography, and Ice-sheet Dynamics, in: *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, Oxford, pp. 453–489. doi:10.1016/B0-08-043751-6/06179-X
- Goldstein, S.L., O’Nions, R.K., 1981. Nd and Sr isotopic relationships in pelagic clays and ferromanganese deposits. *Nature* 292, 324–327. doi:10.1038/292324a0
- Goldstein, S.L., O’Nions, R.K., Hamilton, P.J., 1984. A Sm-Nd isotopic study of atmospheric dusts and particulates from major river systems. *Earth Planet. Sci. Lett.* 70, 221–236. doi:10.1016/0012-821X(84)90007-4
- Greaves, M., Elderfield, H., Sholkovitz, E., 1999. Aeolian sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean. *Mar. Chem.* 68, 31–38. doi:10.1016/S0304-4203(99)00063-8
- Greaves, M.J., Statham, P.J., Elderfield, H., 1994. Rare earth element mobilization from marine atmospheric dust into seawater. *Mar. Chem.* 46, 255–260. doi:10.1016/0304-4203(94)90081-7
- Grimm, R., Maier-Reimer, E., Mikolajewicz, U., Schmiedl, G., Müller-Navarra, K., Adloff, F., Grant, K.M., Ziegler, M., Lourens, L.J., Emeis, K.C., 2015. Late glacial initiation of Holocene eastern Mediterranean sapropel formation. *Nat. Commun.* 6, 7099. doi:10.1038/ncomms8099
- Grousset, F.E., Biscaye, P.E., 2005. Tracing dust sources and transport patterns using Sr, Nd and Pb isotopes. *Chem. Geol.* 222, 149–167. doi:10.1016/j.chemgeo.2005.05.006
- Grousset, F.E., Joron, J.L., Biscaye, P.E., Latouche, C., Treuil, M., Maillet, N., Faugères, J.C., Gonthier, E., 1988. Mediterranean outflow through the Strait of Gibraltar since 18,000 Years B.P.: Mineralogical and geochemical arguments. *Geo-Marine Lett.* 8, 25–34. doi:10.1007/BF02238003
- Grousset, F.E., Parra, M., Bory, A., Martinez, P., Bertrand, P., Shimmiel, G., Ellam, R.M., 1998. Saharan wind regimes traced by the Sr-Nd isotopic composition of subtropical Atlantic sediments: Last Glacial Maximum vs today. *Quat. Sci. Rev.* 17, 395–409. doi:10.1016/S0277-3791(97)00048-6
- Grousset, F.E., Rognon, P., Coudé-Gaussen, G., Pédemay, P., 1992. Origins of peri-Saharan dust deposits traced by their Nd and Sr isotopic composition. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 93, 203–212. doi:10.1016/0031-0182(92)90097-O
- Gutjahr, M., Lippold, J., 2011. Early arrival of Southern Source Water in the deep North Atlantic prior to Heinrich event 2. *Paleoceanography* 26, 1–9. doi:10.1029/2011PA002114
- Hakkinen, S., Rhines, P.B., 2004. Decline of Subpolar North Atlantic Circulation During the 1990s. *Science* (80-. ). 304, 555–559. doi:10.1126/science.1094917
- Hall, I.R., Moran, S.B., Zahn, R., Knutz, P.C., Shen, C.-C., Edwards, R.L., 2006. Accelerated drawdown of meridional overturning in the late-glacial Atlantic triggered by transient pre-H event freshwater perturbation. *Geophys. Res. Lett.* 33, L16616. doi:10.1029/2006GL026239
- Halliday, A.N., Davidson, J.P., Holden, P., Owen, R.M., Olivarez, A.M., 1992. Metalliferous sediments and the scavenging residence time of Nd near hydrothermal vents. *Geophys. Res. Lett.* 19, 761–764. doi:10.1029/92GL00393
- Han, G., Lu, Z., Wang, Z., Helbig, J., Chen, N., de Young, B., 2008. Seasonal variability of the Labrador Current and shelf circulation off Newfoundland. *J. Geophys. Res.* 113.

doi:10.1029/2007JC004376

- Hanebuth, T.J.J., Statterger, K., Bojanowski, A., 2009. Termination of the Last Glacial Maximum sea-level lowstand: The Sunda-Shelf data revisited. *Glob. Planet. Change* 66, 76–84. doi:10.1016/j.gloplacha.2008.03.011
- Hansen, B., Østerhus, S., 2000. North Atlantic–Nordic Seas exchanges. *Prog. Oceanogr.* 45, 109–208. doi:10.1016/S0079-6611(99)00052-X
- Hansen, H., 1999. Crustal contamination in Palaeogene East Greenland flood basalts: plumbing system evolution during continental rifting. *Chem. Geol.* 157, 89–118. doi:10.1016/S0009-2541(98)00196-X
- Harvey, J., 1982.  $\theta$ -S relationships and water masses in the eastern North Atlantic. *Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.* 29, 1021–1033.
- Harvey, J., Arhan, M., 1988. The Water Masses of the Central North Atlantic in 1983–84. *J. Phys. Oceanogr.* 18, 1855–1875. doi:10.1175/1520-0485(1988)018<1855:TWMOTC>2.0.CO;2
- Harvey, J.G., Theodorou, A., 1986. The circulation of Norwegian sea overflow water in the eastern North Atlantic. *Oceanol. acta* 9, 393–402.
- Hátún, H., Sandø, A.B., Drange, H., Hansen, B., Valdimarsson, H., 2005. Influence of the Atlantic subpolar gyre on the thermohaline circulation. *Science* (80-. ). 309, 1841–1844. doi:10.1126/science.1114777
- Haynes, R., Barton, E.D., 1990. A poleward flow along the Atlantic coast of the Iberian peninsula. *J. Geophys. Res.* 95, 11425. doi:10.1029/JC095iC07p11425
- Heburn, G.W., La Violette, P.E., 1990. Variations in the structure of the anticyclonic gyres found in the Alboran Sea. *J. Geophys. Res.* 95, 1599. doi:10.1029/JC095iC02p01599
- Hecht, A., 1986. The hydrology and the water masses of the Eastern Mediterranean Sea, in: *Proceedings of a UNESCO/IOC First POEM Workshop, Erdemli-Ice.*
- Hecht, A., Pinardi, N., Robinson, A.R., 1988. Currents, Water Masses, Eddies and Jets in the Mediterranean Levantine Basin. *J. Phys. Oceanogr.* 18, 1320–1353. doi:10.1175/1520-0485(1988)018<1320:CWMEAJ>2.0.CO;2
- Heinrich, H., 1988. Origin and consequences of cyclic ice rafting in the Northeast Atlantic Ocean during the past 130,000 years. *Quat. Res.* 29, 142–152. doi:10.1016/0033-5894(88)90057-9
- Helland-Hansen, B., Nansen, F., 1926. *The eastern north Atlantic.* AW Brøgger's Boktrykkeri.
- Helmke, J.P., Bauch, H.A., 2003. Comparison of glacial and interglacial conditions between the polar and subpolar North Atlantic region over the last five climatic cycles. *Paleoceanography* 18, n/a–n/a. doi:10.1029/2002PA000794
- Hemming, S.R., 2004. Heinrich events: Massive late Pleistocene detritus layers of the North Atlantic and their global climate imprint. *Rev. Geophys.* doi:10.1029/2003RG000128
- Hemond, C., Arndt, N.T., Lichtenstein, U., Hofmann, A.W., Oskarsson, N., Steinthorsson, S., 1993. The heterogeneous Iceland plume: Nd-Sr-O isotopes and trace element constraints. *J. Geophys. Res.* 98, 15833. doi:10.1029/93JB01093
- Henry, F., Jeandel, C., Dupré, B., Minster, J.-F., 1994. Particulate and dissolved Nd in the western Mediterranean Sea: Sources, fate and budget. *Mar. Chem.* 45, 283–305. doi:10.1016/0304-4203(94)90075-2

- Hernández-Molina, F.J., Llave, E., Stow, D.A. V, García, M., Somoza, L., Vázquez, J.T., Lobo, F.J., Maestro, A., Díaz del Río, V., León, R., Medialdea, T., Gardner, J., 2006. The contourite depositional system of the Gulf of Cádiz: A sedimentary model related to the bottom current activity of the Mediterranean outflow water and its interaction with the continental margin. *Deep Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 53, 1420–1463. doi:10.1016/j.dsr2.2006.04.016
- Hernandez-Molina, F.J., Stow, D.A. V., Alvarez-Zarikian, C.A., Acton, G., Bahr, A., Balestra, B., Ducassou, E., Flood, R., Flores, J.-A., Furota, S., Grunert, P., Hodell, D., Jimenez-Espejo, F., Kim, J.K., Krissek, L., Kuroda, J., Li, B., Llave, E., Lofi, J., Lourens, L., Miller, M., Nanayama, F., Nishida, N., Richter, C., Roque, C., Pereira, H., Sanchez Goni, M.F., Sierro, F.J., Singh, A.D., Sloss, C., Takashimizu, Y., Tzanova, A., Voelker, A., Williams, T., Xuan, C., 2014. Onset of Mediterranean outflow into the North Atlantic. *Science* (80-. ). 344, 1244–1250. doi:10.1126/science.1251306
- Heywood, K.J., McDonagh, E.L., White, M.A., 1994. Eddy kinetic energy of the North Atlantic subpolar gyre from satellite altimetry. *J. Geophys. Res. Ocean.* 99, 22525–22539.
- Hill, A.E., Horsburgh, K.J., Garvine, R.W., Gillibrand, P.A., Slessor, G., Turrell, W.R., Adams, R.D., 1997. Observations of a density-driven recirculation of the Scottish coastal current in the Minch. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 45, 473–484.
- Hill, A.E., Mitchelson-Jacob, E.G., 1993. Observations of a poleward-flowing saline core on the continental slope west of Scotland. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 40, 1521–1527.
- Hinrichsen, H.-H., Tomczak, M., 1993. Optimum multiparameter analysis of the water mass structure in the western North Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.* 98, 10155–10169. doi:10.1029/93JC00180
- Holliday, N., Pollard, R.T., Read, J.F., Leach, H., 2000. Water mass properties and fluxes in the Rockall Trough, 1975–1998. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 47, 1303–1332. doi:10.1016/S0967-0637(99)00109-0
- Holm, P.M., Hald, N., Waagstein, R., 2001. Geochemical and Pb–Sr–Nd isotopic evidence for separate hot depleted and Iceland plume mantle sources for the Paleogene basalts of the Faroe Islands. *Chem. Geol.* 178, 95–125. doi:10.1016/S0009-2541(01)00260-1
- Hooghiemstra, H., Bechler, A., Beug, H.-J., 1987. Isopollen maps for 18,000 years B.P. of the Atlantic offshore of northwest Africa: Evidence for paleowind circulation. *Paleoceanography*. doi:10.1029/PA002i006p00561
- Hopkins, T.S., 1988. Recent observations on the intermediate and deep water circulation in the Southern Tyrrhenian Sea. *Oceanol. Acta* 41–50.
- Hopkins, T.S., 1978. Physical processes in the Mediterranean basins. *Estuar. Transp. Process.* 269–310.
- Howe, M.R., 1982. The Mediterranean water outflow in the Gulf of Cadiz. *Ocean. Mar. Biol* 20, 37–64.
- Huang, K.-F., Oppo, D.W., Curry, W.B., 2014. Decreased influence of Antarctic intermediate water in the tropical Atlantic during North Atlantic cold events. *Earth Planet. Sci. Lett.* 389, 200–208. doi:10.1016/j.epsl.2013.12.037
- Huang, T.C., Stanley, D.J., 1972. Western Alboran sea: sediment dispersal, pouncing and reversal of currents, in: *The Mediterranean Sea: A Natural Sedimentation Laboratory*. Dowden, Hutchinson & Ross, Stroudsburg, PA, pp. 521–559.
- Hüls, M., Zahn, R., 2000. Millennial-scale sea surface temperature variability in the western tropical North Atlantic from planktonic foraminiferal census counts. *Paleoceanography* 15, 659–678.

doi:10.1029/1999PA000462

- Huthnance, J.M., 1986. The Rockall slope current and shelf-edge processes. *Proc. R. Soc. Edinburgh. Sect. B. Biol. Sci.* 88, 83–101. doi:10.1017/S0269727000004486
- Hutson, W.H., 1980. The Agulhas Current During the Late Pleistocene: Analysis of Modern Faunal Analogs. *Science* (80- ). 207, 64–66. doi:10.1126/science.207.4426.64
- Inall, M., Gillibrand, P., Griffiths, C., MacDougal, N., Blackwell, K., 2009. On the oceanographic variability of the North-West European Shelf to the West of Scotland. *J. Mar. Syst.* 77, 210–226.
- Ingri, J., Widerlund, A., Land, M., Gustafsson, Ö., Andersson, P., Öhlander, B., 2000. Temporal variations in the fractionation of the rare earth elements in a boreal river; the role of colloidal particles. *Chem. Geol.* 166, 23–45. doi:10.1016/S0009-2541(99)00178-3
- Innocent, C., Fagel, N., Stevenson, R.K., Hillaire-Marcel, C., 1997. Sm–Nd signature of modern and late Quaternary sediments from the northwest North Atlantic: Implications for deep current changes since the Last Glacial Maximum. *Earth Planet. Sci. Lett.* 146, 607–625. doi:10.1016/S0012-821X(96)00251-8
- Iorga, M.C., Lozier, M.S., 1999a. Signatures of the Mediterranean outflow from a North Atlantic climatology: 2. Diagnostic velocity fields. *J. Geophys. Res. Ocean.* 104, 26011–26029. doi:10.1029/1999JC900204
- Iorga, M.C., Lozier, M.S., 1999b. Signatures of the Mediterranean outflow from a North Atlantic climatology: 1. Salinity and density fields. *J. Geophys. Res.* 104, 25985–26009. doi:10.1029/1999JC900115
- Iselin, C.O., 1936a. A study of the circulation of the western North Atlantic. Massachusetts Institute of Technology and Woods Hole Oceanographic Institution, Cambridge, MA. doi:10.1575/1912/1087
- Iselin, C.O., 1936b. A study of the circulation of the western North Atlantic. *Pap. Phys. Oceanogr. Meteorology* 4, 101. doi:10.1575/1912/1087
- Itambi, a. C., von Dobeneck, T., Mulitza, S., Bickert, T., Heslop, D., 2009. Millennial-scale northwest African droughts related to Heinrich events and Dansgaard-Oeschger cycles: Evidence in marine sediments from offshore Senegal. *Paleoceanography* 24, PA1205. doi:10.1029/2007PA001570
- Ivy-Ochs, S., Kerschner, H., Schlüchter, C., 2007. Cosmogenic nuclides and the dating of Lateglacial and Early Holocene glacier variations: The Alpine perspective. *Quat. Int.* 164-165, 53–63. doi:10.1016/j.quaint.2006.12.008
- Jackson, M.G., Oskarsson, N., Trønnnes, R.G., McManus, J.F., Oppo, D.W., Grönvold, K., Hart, S.R., Sachs, J.P., 2005. Holocene loess deposition in Iceland: Evidence for millennial-scale atmosphere-ocean coupling in the North Atlantic. *Geology* 33, 509–512.
- Jacobsen, S.B., Wasserburg, G.J., 1980. Sm-Nd isotopic evolution of chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 50, 139–155. doi:10.1016/0012-821X(80)90125-9
- Jaffey, A.H., Flynn, K.F., Glendenin, L.E., Bentley, W.C., Essling, A.M., 1971. Precision measurements of half-lives and specific activities of <sup>235</sup>U and <sup>238</sup>U. *Phys. Rev. C* 4, 1889–1906. doi:10.1103/PhysRevC.4.1889
- Jeandel, C., 1993a. Concentration and isotopic composition of Nd in the South Atlantic Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 117, 581–591. doi:10.1016/0012-821X(93)90104-H
- Jeandel, C., 1993b. Concentration and isotopic composition of Nd in the South Atlantic Ocean. *Earth*

Planet. Sci. Lett. 117, 581–591. doi:10.1016/0012-821X(93)90104-H

- Jeandel, C., Arsouze, T., Lacan, F., Techine, P., Dutay, J., 2007. Isotopic Nd compositions and concentrations of the lithogenic inputs into the ocean: A compilation, with an emphasis on the margins. *Chem. Geol.* 239, 156–164. doi:10.1016/j.chemgeo.2006.11.013
- Jeandel, C., Thouron, D., Fioux, M., 1998. Concentrations and isotopic compositions of neodymium in the eastern Indian Ocean and Indonesian straits. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 2597–2607. doi:10.1016/S0016-7037(98)00169-0
- Jenkins, W.J., Smethie, W.M., Boyle, E.A., Cutter, G.A., 2015. Water mass analysis for the U.S. GEOTRACES (GA03) North Atlantic sections. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 116, 6–20. doi:10.1016/j.dsr2.2014.11.018
- Jiménez-Espejo, F.J., Pardos-Gené, M., Martínez-Ruiz, F., García-Alix, A., van de Flierdt, T., Toyofuku, T., Bahr, A., Kreissig, K., 2015. Geochemical evidence for intermediate water circulation in the westernmost Mediterranean over the last 20kyrBP and its impact on the Mediterranean Outflow. *Glob. Planet. Change* 135, 38–46. doi:10.1016/j.gloplacha.2015.10.001
- Johnson, C., Sherwin, T., Smythe-Wright, D., Shimmield, T., Turrell, W., 2010. Wyville Thomson Ridge Overflow Water: Spatial and temporal distribution in the Rockall Trough. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 57, 1153–1162. doi:10.1016/j.dsr.2010.07.006
- Johnson, R.G., 1997. Climate control required a dam at the Strait of Gibraltar. *Eos, Trans. Am. Geophys. Union* 78, 277. doi:10.1029/97EO00180
- Jr., G.D.S., Cairns, S.D., 1988. Constructional Azooxanthellate Coral Communities: An Overview with Implications for the Fossil Record. *Palaios* 3, 233. doi:10.2307/3514534
- Kallel, N., Paterné, M., Labeyrie, L., Duplessy, J.-C., Arnold, M., 1997b. Temperature and salinity records of the Tyrrhenian Sea during the last 18,000 years. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 135, 97–108. doi:10.1016/S0031-0182(97)00021-7
- Keeling, R.F., Stephens, B.B., 2001. Antarctic sea ice and the control of Pleistocene climate instability. *Paleoceanography* 16, 112–131. doi:10.1029/2000PA000529
- Keller, N.B., 1976. The deep-sea madreporarian corals of the genus *Fungiacyathus* from the Kurile-Kamchatka, Aleutian Trenches and other regions of the world oceans. *Tr. Instituta Okeanol.* 99, 31–44.
- Kelly, M.A., Ivy-Ochs, S., Kubik, P.W., Von Blanckenburg, F., Schlüchter, C., 2006. Chronology of deglaciation based on 10 Be dates of glacial erosional features in the Grimsel Pass region, central Swiss Alps. *Boreas* 35, 634–643. doi:10.1111/j.1502-3885.2006.tb01169.x
- Khelifi, N., Sarnthein, M., Andersen, N., Blanz, T., Frank, M., Garbe-Schonberg, D., Haley, B. a., Stumpf, R., Weinelt, M., 2009. A major and long-term Pliocene intensification of the Mediterranean outflow, 3.5–3.3 Ma ago. *Geology* 37, 811–814. doi:10.1130/G30058A.1
- Kinder, T.H., Parrilla, G., 1987. Yes, some of the Mediterranean water does come from great depth. *J. Geophys. Res.* 92, 2901–2906. doi:10.1029/JC092iC03p02901
- Knoll, M., Hernández-Guerra, A., Lenz, B., López Laatzén, F., Machín, F., Müller, T., Siedler, G., 2002. The Eastern Boundary Current system between the Canary Islands and the African Coast. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 49, 3427–3440. doi:10.1016/S0967-0645(02)00105-4
- Knutz, P.C., Zahn, R., Hall, I.R., 2007. Centennial-scale variability of the British Ice Sheet: Implications for climate forcing and Atlantic meridional overturning circulation during the last

- deglaciation. *Paleoceanography* 22, PA1207. doi:10.1029/2006PA001298
- Kraft, S., Frank, M., Hathorne, E.C., Weldeab, S., 2013. Assessment of seawater Nd isotope signatures extracted from foraminiferal shells and authigenic phases of Gulf of Guinea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 121, 414–435. doi:10.1016/j.gca.2013.07.029
- Krahmann, G., Schott, F., 1998. Longterm increases in western Mediterranean salinities and temperatures: Anthropogenic and climatic sources. *Geophys. Res. Lett.* 25, 4209–4212. doi:10.1029/1998GL900143
- Krauss, W., 1995. Currents and mixing in the Irminger Sea and in the Iceland Basin. *J. Geophys. Res. Ocean.* 100, 10851–10871.
- Krauss, W., 1986. The North Atlantic Current. *J. Geophys. Res.* 91, 5061. doi:10.1029/JC091iC04p05061
- Kuhnt, T., Schmiedl, G., Ehrmann, W., Hamann, Y., Andersen, N., 2008. Stable isotopic composition of Holocene benthic foraminifers from the Eastern Mediterranean Sea: Past changes in productivity and deep water oxygenation. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 268, 106–115. doi:10.1016/j.palaeo.2008.07.010
- Kuhnt, T., Schmiedl, G., Ehrmann, W., Hamann, Y., Hemleben, C., 2007. Deep-sea ecosystem variability of the Aegean Sea during the past 22 kyr as revealed by Benthic Foraminifera. *Mar. Micropaleontol.* 64, 141–162. doi:10.1016/j.marmicro.2007.04.003
- Kulan, N., Myers, P.G., 2009. Comparing two climatologies of the Labrador Sea: Geopotential and isopycnal. *Atmosphere-ocean* 47, 19–39.
- Labeyrie, L., Leclaire, H., Waelbroeck, C., Cortijo, E., Duplessy, J.-C., Vidal, L., Elliot, M., Le Coat, B., Auffret, G., 1999. Temporal variability of the surface and deep waters of the North West Atlantic Ocean at orbital and millennial scales, in: *Mechanisms of Global Climate Change at Millennial Time Scales*. pp. 77–98. doi:10.1029/GM112p0077
- Labeyrie, L.D., Duplessy, J.C., 1985. Changes in the oceanic ratio during the last 140 000 years: High-latitude surface water records. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 50, 217–240. doi:10.1016/0031-0182(85)90069-0
- Labeyrie, L.D., Duplessy, J.-C., Duprat, J., Juillet-Leclerc, A., Moyes, J., Michel, E., Kallel, N., Shackleton, N.J., 1992. Changes in the vertical structure of the North Atlantic Ocean between glacial and modern times. *Quat. Sci. Rev.* 11, 401–413. doi:10.1016/0277-3791(92)90022-Z
- Lacan, F., Jeandel, C., 2005a. Neodymium isotopes as a new tool for quantifying exchange fluxes at the continent–ocean interface. *Earth Planet. Sci. Lett.* 232, 245–257. doi:10.1016/j.epsl.2005.01.004
- Lacan, F., Jeandel, C., 2005b. Acquisition of the neodymium isotopic composition of the North Atlantic Deep Water. *Geochemistry Geophys. Geosystems* 6, Q12008. doi:10.1029/2005GC000956
- Lacan, F., Jeandel, C., 2004a. Denmark Strait water circulation traced by heterogeneity in neodymium isotopic compositions. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 51, 71–82. doi:10.1016/j.dsr.2003.09.006
- Lacan, F., Jeandel, C., 2004b. Subpolar Mode Water formation traced by neodymium isotopic composition. *Geophys. Res. Lett.* 31, L14306. doi:10.1029/2004GL019747
- Lacan, F., Jeandel, C., 2004c. Neodymium isotopic composition and rare earth element concentrations in the deep and intermediate Nordic Seas: Constraints on the Iceland Scotland Overflow Water



- signature. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 5. doi:10.1029/2004GC000742
- Lacan, F., Jeandel, C., 2001. Tracing Papua New Guinea imprint on the central Equatorial Pacific Ocean using neodymium isotopic compositions and Rare Earth Element patterns. *Earth Planet. Sci. Lett.* 186, 497–512. doi:10.1016/S0012-821X(01)00263-1
- Lacan, F., Tachikawa, K., Jeandel, C., 2012. Neodymium isotopic composition of the oceans: A compilation of seawater data. *Chem. Geol.* 300-301, 177–184. doi:10.1016/j.chemgeo.2012.01.019
- Lacombe, H., Tchernia, P., 1972. Caractères hydrologiques et circulation des eaux en Méditerranée, in: Stanley, D.J. (Ed.), *The Mediterranean Sea: A Natural Sedimentation Laboratory*. Stroudsburg, PA.
- Lambelet, M., van de Flierdt, T., Crocket, K., Rehkämper, M., Kreissig, K., Coles, B., Rijkenberg, M.J.A., Gerringa, L.J.A., de Baar, H.J.W., Steinfeldt, R., 2016. Neodymium isotopic composition and concentration in the western North Atlantic Ocean: Results from the GEOTRACES GA02 section. *Geochim. Cosmochim. Acta* 177, 1–29. doi:10.1016/j.gca.2015.12.019
- Lascaratos, A., Nittis, K., 1998. A high-resolution three-dimensional numerical study of intermediate water formation in the Levantine Sea. *J. Geophys. Res.* 103, 18497. doi:10.1029/98JC01196
- Lascaratos, A., Williams, R.G., Tragou, E., 1993. A mixed-layer study of the formation of Levantine intermediate water. *J. Geophys. Res.* 98, 14739. doi:10.1029/93JC00912
- Lavender, K.L., Brechner Owens, W., Davis, R.E., 2005. The mid-depth circulation of the subpolar North Atlantic Ocean as measured by subsurface floats. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 52, 767–785. doi:10.1016/j.dsr.2004.12.007
- Lazier, J., Hendry, R., Clarke, A., Yashayaev, I., Rhines, P., 2002. Convection and restratification in the Labrador Sea, 1990–2000. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 49, 1819–1835. doi:10.1016/S0967-0637(02)00064-X
- Lazier, J.R.N., Wright, D.G., 1993. Annual Velocity Variations in the Labrador Current. *J. Phys. Oceanogr.* 23, 659–678. doi:10.1175/1520-0485(1993)023<0659:AVVITL>2.0.CO;2
- Lee, A., Ellett, D., 1967. On the water masses of the Northwest Atlantic Ocean. *Deep Sea Res. Oceanogr. Abstr.* 14, 183–190. doi:10.1016/0011-7471(67)90004-6
- Llave, E., Schönfeld, J., Hernández-Molina, F.J., Mulder, T., Somoza, L., Díaz Del Río, V., Sánchez-Almazo, I., 2006. High-resolution stratigraphy of the Mediterranean outflow contourite system in the Gulf of Cadiz during the late Pleistocene: The impact of Heinrich events. *Mar. Geol.* 227, 241–262. doi:10.1016/j.margeo.2005.11.015
- Llinás, O., Rueda, M., Pérez Marrero, J., Pérez-Martell, E., Santana, R., Villagarcía, M., Cianca, A., Godoy, J., Maroto, L., 2002. Variability of the Antarctic intermediate waters in the Northern Canary Box. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 49, 3441–3453. doi:10.1016/S0967-0645(02)00090-5
- López Correa, M., Montagna, P., Joseph, N., Rüggeberg, A., Fietzke, J., Flögel, S., Dorschel, B., Goldstein, S.L., Wheeler, A., Freiwald, A., 2012. Preboreal onset of cold-water coral growth beyond the Arctic Circle revealed by coupled radiocarbon and U-series dating and neodymium isotopes. *Quat. Sci. Rev.* 34, 24–43. doi:10.1016/j.quascirev.2011.12.005
- López-Guijarro, R., Armendáriz, M., Quesada, C., Fernández-Suárez, J., Murphy, J.B., Pin, C., Bellido, F., 2008. Ediacaran–Palaeozoic tectonic evolution of the Ossa Morena and Central Iberian zones (SW Iberia) as revealed by Sm–Nd isotope systematics. *Tectonophysics* 461, 202–

214. doi:10.1016/j.tecto.2008.06.006

- López-Jurado, J.-L., González-Pola, C., Vélez-Belchí, P., 2005. Observation of an abrupt disruption of the long-term warming trend at the Balearic Sea, western Mediterranean Sea, in summer 2005. *Geophys. Res. Lett.* 32, L24606. doi:10.1029/2005GL024430
- López-Jurado, J.L., Marcos, M., Monserrat, S., 2008. Hydrographic conditions affecting two fishing grounds of Mallorca island (Western Mediterranean): during the IDEA Project (2003-2004). *J. Mar. Syst.* 71, 303–315. doi:10.1016/j.jmarsys.2007.03.007
- Louarn, E., Morin, P., 2011. Antarctic Intermediate Water influence on Mediterranean Sea Water outflow. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 58, 932–942. doi:10.1016/j.dsr.2011.05.009
- Lozier, M.S., Stewart, N.M., 2008. On the Temporally Varying Northward Penetration of Mediterranean Overflow Water and Eastward Penetration of Labrador Sea Water. *J. Phys. Oceanogr.* 38, 2097–2103. doi:10.1175/2008JPO3908.1
- Ludwig, K.R., Titterton, D.M., 1994. Calculation of <sup>230</sup>Th/U isochrons, ages, and errors. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 5031–5042. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(94)90229-1
- Lugmair, G.W., Shimamura, T., Lewis, R.S., Anders, E., 1983. Samarium-146 in the Early Solar System: Evidence from Neodymium in the Allende Meteorite. *Science* (80- ). 222, 1015–1018. doi:10.1126/science.222.4627.1015
- Lutringer, A., Blamart, D., Frank, N., Labeyrie, L., 2005. Paleotemperatures from deep-sea corals: scale effects, in: *Cold-Water Corals and Ecosystems*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, pp. 1081–1096. doi:10.1007/3-540-27673-4\_54
- Lynch-Stieglitz, J., Adkins, J.F., Curry, W.B., Dokken, T., Hall, I.R., Herguera, J.C., Hirschi, J.J.-M., Ivanova, E. V, Kissel, C., Marchal, O., Marchitto, T.M., McCave, I.N., McManus, J.F., Mulitza, S., Ninnemann, U., Peeters, F., Yu, E.-F., Zahn, R., 2007. Atlantic meridional overturning circulation during the Last Glacial Maximum. *Science* 316, 66–69. doi:10.1126/science.1137127
- Machín, F., Hernández-Guerra, A., Pelegrí, J.L., 2006. Mass fluxes in the Canary Basin. *Prog. Oceanogr.* 70, 416–447. doi:10.1016/j.pocean.2006.03.019
- Malanotte-Rizzoli, P., Manca, B.B., D'Alcala, M.R., Theocharis, A., Brenner, S., Budillon, G., Ozsoy, E., 1999. The Eastern Mediterranean in the 80s and in the 90s: the big transition in the intermediate and deep circulations. *Dyn. Atmos. Ocean.* 29, 365–395. doi:10.1016/S0377-0265(99)00011-1
- Manca, B.B., Kovačević, V., Gačić, M., Viezzoli, D., 2002. Dense water formation in the Southern Adriatic Sea and spreading into the Ionian Sea in the period 1997–1999. *J. Mar. Syst.* 33-34, 133–154. doi:10.1016/S0924-7963(02)00056-8
- Manca, B., Ibello, V., Pacciaroni, M., Scarazzato, P., Giorgetti, A., 2006. Ventilation of deep waters in the Adriatic and Ionian Seas following changes in thermohaline circulation of the Eastern Mediterranean. *Clim. Res.* 31, 239–256. doi:10.3354/cr031239
- Mangini, A., Godoy, J.M., Godoy, M.L., Kowsmann, R., Santos, G.M., Ruckelshausen, M., Schröder-Ritzrau, A., Wacker, L., 2010. Deep sea corals off Brazil verify a poorly ventilated Southern Pacific Ocean during H2, H1 and the Younger Dryas. *Earth Planet. Sci. Lett.* 293, 269–276. doi:10.1016/j.epsl.2010.02.041
- Mantyla, A.W., Reid, J.L., 1983. Abyssal characteristics of the World Ocean waters. *Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.* 30, 805–833. doi:10.1016/0198-0149(83)90002-X

- Martin, E.E., Macdougall, J.D., Herbert, T.D., Paytan, A., Kastner, M., 1995. Strontium and neodymium isotopic analyses of marine barite separates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1353–1361. doi:10.1016/0016-7037(95)00049-6
- Martrat, B., Grimalt, J.O., Lopez-Martinez, C., Cacho, I., Sierro, F.J., Flores, J.A., Zahn, R., Canals, M., Curtis, J.H., Hodell, D. a, 2004. Abrupt temperature changes in the Western Mediterranean over the past 250,000 years. *Science* (80-. ). 306, 1762–1765. doi:10.1126/science.1101706
- Mauritzen, C., Morel, Y., Paillet, J., 2001. On the influence of Mediterranean Water on the Central Waters of the North Atlantic Ocean. *Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 48, 347–381. doi:10.1016/S0967-0637(00)00043-1
- Mazé, J.P., Arhan, M., Mercier, H., 1997. Volume budget of the eastern boundary layer off the Iberian Peninsula. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 44, 1543–1574.
- McCartney, M.S., 1992. Recirculating components to the deep boundary current of the northern North Atlantic. *Prog. Oceanogr.* 29, 283–383. doi:10.1016/0079-6611(92)90006-L
- McCartney, M.S., Bennett, S.L., Woodgate-Jones, M.E., 1991. Eastward Flow through the Mid-Atlantic Ridge at 11°N and Its Influence on the Abyss of the Eastern Basin. *J. Phys. Oceanogr.* 21, 1089–1121. doi:10.1175/1520-0485(1991)021<1089:EFTTMA>2.0.CO;2
- McCartney, M.S., Mauritzen, C., 2001. On the origin of the warm inflow to the Nordic Seas. *Prog. Oceanogr.* 51, 125–214. doi:10.1016/S0079-6611(01)00084-2
- McCartney, M.S., Talley, L.D., 1982. The Subpolar Mode Water of the North Atlantic Ocean. *J. Phys. Oceanogr.* 12, 1169–1188. doi:10.1175/1520-0485(1982)012<1169:TSMWOT>2.0.CO;2
- McGrath, T., Nolan, G., McGovern, E., 2012. Chemical characteristics of water masses in the Rockall Trough. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 61, 57–73. doi:10.1016/j.dsr.2011.11.007
- McManus, J.F., Francois, R., Gherardi, J.-M., Keigwin, L.D., Brown-Leger, S., 2004. Collapse and rapid resumption of Atlantic meridional circulation linked to deglacial climate changes. *Nature* 428, 834–7. doi:10.1038/nature02494
- Mearns, A.J., 1988. The “Odd Fish”: Unusual Occurrences of Marine Life as Indicators of Changing Ocean Conditions, in: *Marine Organisms as Indicators*. Springer New York, New York, NY, pp. 137–176. doi:10.1007/978-1-4612-3752-5\_7
- Mercone, D., Thomson, J., Abu-Zied, R.H., Croudace, I.W., Rohling, E.J., 2001. High-resolution geochemical and micropalaeontological profiling of the most recent eastern Mediterranean sapropel. *Mar. Geol.* 177, 25–44. doi:10.1016/S0025-3227(01)00122-0
- Mercone, D., Thomson, J., Croudace, I.W., Siani, G., Paterne, M., Troelstra, S., 2000. Duration of S1, the most recent sapropel in the eastern Mediterranean Sea, as indicated by accelerator mass spectrometry radiocarbon and geochemical evidence. *Paleoceanography* 15, 336–347. doi:10.1029/1999PA000397
- Mertz, D.F., Devey, C.W., Todt, W., Stoffers, P., Hofmann, A.W., 1991. Sr-Nd-Pb isotope evidence against plume-asthenosphere mixing north of Iceland. *Earth Planet. Sci. Lett.* 107, 243–255. doi:10.1016/0012-821X(91)90074-R
- Mienis, F., De Stigter, H.C., De Haas, H., Van der Land, C., van Weering, T., 2012. Hydrodynamic conditions in a cold-water coral mound area on the Renard Ridge, southern Gulf of Cadiz. *J. Mar. Syst.* 96-97, 61–71. doi:10.1016/j.jmarsys.2012.02.002
- Mienis, F., de Stigter, H.C., White, M., Duineveld, G., de Haas, H., van Weering, T.C.E., 2007. Hydrodynamic controls on cold-water coral growth and carbonate-mound development at the

- SW and SE Rockall Trough Margin, NE Atlantic Ocean. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 54, 1655–1674. doi:10.1016/j.dsr.2007.05.013
- Millot, C., 2014. Heterogeneities of in- and out-flows in the Mediterranean Sea. *Prog. Oceanogr.* 120, 254–278. doi:10.1016/j.pocean.2013.09.007
- Millot, C., 2009. Another description of the Mediterranean Sea outflow. *Prog. Oceanogr.* 82, 101–124. doi:10.1016/j.pocean.2009.04.016
- Millot, C., 1999. Circulation in the Western Mediterranean Sea. *J. Mar. Syst.* 20, 423–442. doi:10.1016/S0924-7963(98)00078-5
- Millot, C., Benzohra, M., Taupier-Letage, I., 1997. Circulation off Algeria inferred from the Médiprod-5 current meters. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 44, 1467–1495. doi:10.1016/S0967-0637(97)00016-2
- Millot, C., Taupier-Letage, I., 2005. Circulation in the Mediterranean Sea, in: Saliot, A. (Ed.), *Environmental Chemistry*. Springer Berlin Heidelberg, Heidelberg, pp. 29–66. doi:10.1007/b107143
- Millot, C., Candela, J., Fuda, J.-L., Tber, Y., 2006. Large warming and salinification of the Mediterranean outflow due to changes in its composition. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 53, 656–666. doi:10.1016/j.dsr.2005.12.017
- Montagna, P., McCulloch, M., Taviani, M., Remia, A., Rouse, G., n.d. High-resolution trace and minor element compositions in deep-water scleractinian corals (*Desmophyllum dianthus*) from the Mediterranean Sea and the Great Australian Bight, in: *Cold-Water Corals and Ecosystems*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, pp. 1109–1126. doi:10.1007/3-540-27673-4\_56
- Montero-Serrano, J.-C., Frank, N., Colin, C., Wienberg, C., Eisele, M., 2011. The climate influence on the mid-depth Northeast Atlantic gyres viewed by cold-water corals. *Geophys. Res. Lett.* 38. doi:10.1029/2011GL048733
- Montero-Serrano, J.-C., Frank, N., Tisnérat-Laborde, N., Colin, C., Wu, C., Lin, K., Shen, C., Copard, K., Orejas, C., Gori, A., De Mol, L., Van Rooij, D., Reverdin, G., Douville, E., 2013. Decadal changes in the mid-depth water mass dynamic of the Northeastern Atlantic margin (Bay of Biscay). *Earth Planet. Sci. Lett.* 364, 134–144. doi:10.1016/j.epsl.2013.01.012
- Morel, A., 1971. Caractères hydrologiques des eaux échangées entre le bassin oriental et le bassin occidental de la Méditerranée. *Cah. Oceanogr.* 23, 329–342.
- Moreno, A., Cacho, I., Canals, M., Grimalt, J.O., Sánchez-Goñi, M.F., Shackleton, N., Sierro, F.J., 2005. Links between marine and atmospheric processes oscillating on a millennial time-scale. A multi-proxy study of the last 50,000yr from the Alboran Sea (Western Mediterranean Sea). *Quat. Sci. Rev.* 24, 1623–1636. doi:10.1016/j.quascirev.2004.06.018
- Moreno, A., Cacho, I., Canals, M., Prins, M. a., Sánchez-Goñi, M.-F., Grimalt, O.J., Weltje, G.J., 2002. Saharan Dust Transport and High-Latitude Glacial Climatic Variability: The Alboran Sea Record. *Quat. Res.* 58, 318–328. doi:10.1006/qres.2002.2383
- Morley, A., Rosenthal, Y., DeMenocal, P., 2014. Ocean-atmosphere climate shift during the mid-to-late Holocene transition. *Earth Planet. Sci. Lett.* 388, 18–26. doi:10.1016/j.epsl.2013.11.039
- Mortlock, R.A., Fairbanks, R.G., Chiu, T., Rubenstone, J., 2005.  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  and  $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$  ages from a single fossil coral fragment by multi-collector magnetic-sector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 649–657. doi:10.1016/j.gca.2004.06.033

- New, A.L., Barnard, S., Herrmann, P., Molines, J.M., 2001. On the origin and pathway of the saline inflow to the Nordic Seas: Insights from models. *Prog. Oceanogr.* 48, 255–287. doi:10.1016/S0079-6611(01)00007-6
- New, A.L., Smythe-Wright, D., 2001. Aspects of the circulation in the rockall trough. *Cont. Shelf Res.* 21, 777–810. doi:10.1016/S0278-4343(00)00113-8
- Niiler, P.P., Maximenko, N.A., McWilliams, J.C., 2003. Dynamically balanced absolute sea level of the global ocean derived from near-surface velocity observations. *Geophys. Res. Lett.* 30, 2164. doi:10.1029/2003GL018628
- Noble, T.L., Piotrowski, A.M., McCave, I.N., 2013. Neodymium isotopic composition of intermediate and deep waters in the glacial southwest Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.* 384, 27–36. doi:10.1016/j.epsl.2013.10.010
- Nolting, R.F., De Baar, H.J.W., Van Bennekom, A.J., Masson, A., 1991. Cadmium, copper and iron in the Scotia Sea, Weddell Sea and Weddell/Scotia Confluence (Antarctica). *Mar. Chem.* 35, 219–243. doi:10.1016/S0304-4203(09)90019-6
- O'Brien, S.R., Mayewski, P.A., Meeker, L.D., Meese, D.A., Twickler, M.S., Whitlow, S.I., 1995. Complexity of Holocene climate as reconstructed from a Greenland ice core.
- O'Nions, R., Frank, M., von Blanckenburg, F., Ling, H.-F., 1998. Secular variation of Nd and Pb isotopes in ferromanganese crusts from the Atlantic, Indian and Pacific Oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.* 155, 15–28. doi:10.1016/S0012-821X(97)00207-0
- O'Nions, R.K., Carter, S.R., Cohen, R.S., Evensen, N.M., Hamilton, P.J., 1978. Pb, Nd and Sr isotopes in oceanic ferromanganese deposits and ocean floor basalts. *Nature* 273, 435–438. doi:10.1038/273435a0
- O'Nions, R.K., Grönvold, K., 1973. Petrogenetic relationships of acid and basic rocks in Iceland: Sr isotopes and rare-earth elements in late and postglacial volcanics. *Earth Planet. Sci. Lett.* 19, 397–409. doi:10.1016/0012-821X(73)90182-9
- Oppo, D.W., Lehman, S.J., 1993. Mid-Depth Circulation of the Subpolar North Atlantic During the Last Glacial Maximum. *Science* (80-. ). 259, 1148–1152. doi:10.1126/science.259.5098.1148
- Oppo, D.W., McManus, J.F., Cullen, J.L., 2003. Palaeo-oceanography: Deepwater variability in the Holocene epoch. *Nature* 422, 277.
- Orejas, C., Gori, A., Gili, J.M., 2008. Growth rates of live *Lophelia pertusa* and *Madrepora oculata* from the Mediterranean Sea maintained in aquaria. *Coral Reefs* 27, 255–255. doi:10.1007/s00338-007-0350-7
- Orejas, C., Gori, A., Lo Iacono, C., Puig, P., Gili, J., Dale, M., 2009. Cold-water corals in the Cap de Creus canyon, northwestern Mediterranean: spatial distribution, density and anthropogenic impact. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 397, 37–51. doi:10.3354/meps08314
- Oren, O.H., 1971. The Atlantic water in the Levant Basin and on the shores of Israel. *Cah. Oceanogr.* 23, 291–297.
- Osborne, A.H., Haley, B.A., Hathorne, E.C., Flögel, S., Frank, M., 2014. Neodymium isotopes and concentrations in Caribbean seawater: Tracing water mass mixing and continental input in a semi-enclosed ocean basin. *Earth Planet. Sci. Lett.* 406, 174–186. doi:10.1016/j.epsl.2014.09.011
- Osborne, A.H., Vance, D., Rohling, E.J., Barton, N., Rogerson, M., Fello, N., 2008. A humid corridor across the Sahara for the migration of early modern humans out of Africa 120,000 years ago. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 105, 16444–16447.

- Ovchinnikov, I.M., 1984. The formation of intermediate water in the Mediterranean. *Oceanology* 24, 168–173.
- Overpeck, J.T., Webb, T., Prentice, I.C., 1985. Quantitative interpretation of fossil pollen spectra: Dissimilarity coefficients and the method of modern analogs. *Quat. Res.* 23, 87–108. doi:10.1016/0033-5894(85)90074-2
- Özsoy, E., Hecht, A., Ünlüata, Ü., 1989. Circulation and hydrography of the Levantine Basin. Results of POEM coordinated experiments 1985–1986. *Prog. Oceanogr.* 22, 125–170. doi:10.1016/0079-6611(89)90004-9
- Ozturgut, E., 1976. The sources and spreading of the Levantine intermediate water in the Eastern Mediterranean. *Saqlant ASW Res. Cent. Memo. SM-92, La Spazia.*
- Pahnke, K., Goldstein, S.L., Hemming, S.R., 2008. Abrupt changes in Antarctic Intermediate Water circulation over the past 25,000 years. *Nat. Geosci.* 1, 870–874. doi:10.1038/ngeo360
- Pahnke, K., van de Flierdt, T., Jones, K.M., Lambelet, M., Hemming, S.R., Goldstein, S.L., 2012. GEOTRACES intercalibration of neodymium isotopes and rare earth element concentrations in seawater and suspended particles. Part 2: Systematic tests and baseline profiles. *Limnol. Oceanogr. Methods* 10, 252–269. doi:10.4319/lom.2012.10.252
- Pahnke, K., Zahn, R., 2005. Southern Hemisphere Water Mass Conversion Linked with North Atlantic Climate Variability. *Science* (80-. ). 307, 1741–1746. doi:10.1126/science.1102163
- Pahnke, K., Zahn, R., Elderfield, H., Schulz, M., 2003. 340,000-Year Centennial-Scale Marine Record of Southern Hemisphere Climatic Oscillation. *Science* (80-. ). 301, 948–952. doi:10.1126/science.1084451
- Paillet, J., Arhan, M., McCartney, M.S., 1998. Spreading of Labrador Sea Water in the eastern North Atlantic. *J. Geophys. Res.* 103, 10223–10239. doi:10.1029/98JC00262
- Paillet, J., Mercier, H., 1997. An inverse model of the eastern North Atlantic general circulation and thermocline ventilation. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 44, 1293–1328.
- Palmer, M.R., 1985. Rare earth elements in foraminifera tests. *Earth Planet. Sci. Lett.* 73, 285–298. doi:10.1016/0012-821X(85)90077-9
- Parrilla, G., Kinder, T.H., Preller, R.H., 1986. Deep and intermediate mediterranean water in the western Alboran Sea. *Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.* 33, 55–88. doi:10.1016/0198-0149(86)90108-1
- Patchett, P.J., 1999. Continental Drainage in North America During the Phanerozoic from Nd Isotopes. *Science* (80-. ). 283, 671–673. doi:10.1126/science.283.5402.671
- Paterne, M., Kallel, N., Labeyrie, L., Vautravers, M., Duplessy, J.-C., Rossignol-Strick, M., Cortijo, E., Arnold, M., Fontugne, M., 1999. Hydrological relationship between the North Atlantic Ocean and the Mediterranean Sea during the past 15-75 kyr. *Paleoceanography* 14, 626–638. doi:10.1029/1998PA900022
- Peck, V.L., Hall, I.R., Zahn, R., Grousset, F., Hemming, S.R., Scourse, J.D., 2007. The relationship of Heinrich events and their European precursors over the past 60ka BP: a multi-proxy ice-rafted debris provenance study in the North East Atlantic. *Quat. Sci. Rev.* 26, 862–875. doi:10.1016/j.quascirev.2006.12.002
- Pena, L.D., Goldstein, S.L., Hemming, S.R., Jones, K.M., Calvo, E., Pelejero, C., Cacho, I., 2013. Rapid changes in meridional advection of Southern Ocean intermediate waters to the tropical Pacific during the last 30kyr. *Earth Planet. Sci. Lett.* 368, 20–32. doi:10.1016/j.epsl.2013.02.028

- Penaud, A., Eynaud, F., Voelker, A., Kageyama, M., Marret, F., Turon, J.L., Blamart, D., Mulder, T., Rossignol, L., 2011. Assessment of sea surface temperature changes in the Gulf of Cadiz during the last 30 ka: implications for glacial changes in the regional hydrography. *Biogeosciences* 8, 2295–2316. doi:10.5194/bg-8-2295-2011
- Pérez, F.F., Castro, C.G., Álvarez-Salgado, X.A., Ríos, A.F., 2001. Coupling between the Iberian basin — scale circulation and the Portugal boundary current system: a chemical study. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 48, 1519–1533. doi:10.1016/S0967-0637(00)00101-1
- Pérez, F.F., Mintrop, L., Llinás, O., Glez-Dávila, M., Castro, C.G., Alvarez, M., Körtzinger, A., Santana-Casiano, M., Rueda, M., Ríos, A.F., 2001. Mixing analysis of nutrients, oxygen and inorganic carbon in the Canary Islands region. *J. Mar. Syst.* 28, 183–201. doi:10.1016/S0924-7963(01)00003-3
- Perez, F.F., Mourino, C., Fraga, F., Rios, A.F., 1993. Displacement of water masses and remineralization rates off the Iberian Peninsula by nutrient anomalies. *J. Mar. Res.* 51, 869–892.
- Pérez-Folgado, M., Sierro, F.J., Flores, J.A., Cacho, I., Grimalt, J.O., Zahn, R., Shackleton, N., 2003. Western Mediterranean planktonic foraminifera events and millennial climatic variability during the last 70 kyr. *Mar. Micropaleontol.* 48, 49–70. doi:10.1016/S0377-8398(02)00160-3
- Pickart, R.S., Straneo, F., Moore, G.W.K., 2003. Is Labrador Sea Water formed in the Irminger basin? *Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 50, 23–52. doi:10.1016/S0967-0637(02)00134-6
- Piegras, D.J., Wasserburg, G.J., 1987. Rare earth element transport in the western North Atlantic inferred from Nd isotopic observations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1257–1271. doi:10.1016/0016-7037(87)90217-1
- Piegras, D.J., Wasserburg, G.J., 1985. Strontium and neodymium isotopes in hot springs on the East Pacific Rise and Guaymas Basin. *Earth Planet. Sci. Lett.* 72, 341–356. doi:10.1016/0012-821X(85)90057-3
- Piegras, D.J., Wasserburg, G.J., 1983. Influence of the Mediterranean Outflow on the isotopic composition of neodymium in waters of the North Atlantic. *J. Geophys. Res.* 88, 5997. doi:10.1029/JC088iC10p05997
- Piegras, D.J., Wasserburg, G.J., 1982. Isotopic Composition of Neodymium in Waters from the Drake Passage. *Science* (80- ). 217, 207–214. doi:10.1126/science.217.4556.207
- Piegras, D.J., Wasserburg, G.J., 1980. Neodymium isotopic variations in seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.* 50, 128–138. doi:10.1016/0012-821X(80)90124-7
- Piegras, D.J., Wasserburg, G.J., Dasch, E.J., 1979. The isotopic composition of Nd in different ocean masses. *Earth Planet. Sci. Lett.* 45, 223–236. doi:10.1016/0012-821X(79)90125-0
- Pinardi, N., Masetti, E., 2000. Variability of the large scale general circulation of the Mediterranean Sea from observations and modelling: a review. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 158, 153–173. doi:10.1016/S0031-0182(00)00048-1
- Pingree, R.D., 1993. Flow of surface waters to the west of the British Isles and in the Bay of Biscay. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 40, 369–388. doi:10.1016/0967-0645(93)90022-F
- Pingree, R.D., Le Cann, B., 1990. Structure, strength and seasonality of the slope currents in the Bay of Biscay region. *J. Mar. Biol. Assoc. United Kingdom* 70, 857. doi:10.1017/S0025315400059117
- Piotrowski, A.M., 2005. Temporal Relationships of Carbon Cycling and Ocean Circulation at Glacial Boundaries. *Science* (80- ). 307, 1933–1938. doi:10.1126/science.1104883

- Piotrowski, A.M., Galy, A., Nicholl, J. a. L., Roberts, N.L., Wilson, D.J., Clegg, J. a., Yu, J., 2012. Reconstructing deglacial North and South Atlantic deep water sourcing using foraminiferal Nd isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 357-358, 289–297. doi:10.1016/j.epsl.2012.09.036
- Piotrowski, A.M., Goldstein, S.L., Hemming, S.R., Fairbanks, R.G., 2004. Intensification and variability of ocean thermohaline circulation through the last deglaciation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 225, 205–220. doi:10.1016/j.epsl.2004.06.002
- Plakhin, A., Smirnov, V.G., 1984. On the determination of initial T, S indices of the Mediterranean Sea waters. *Oceanology* 24, 174–177.
- Pollak, M.J., 1951. The sources of the deep water of the eastern Mediterranean Sea. *J. Mar. Res.* 10, 128–152.
- Pollard, R.T., Pu, S., 1985. Structure and circulation of the Upper Atlantic Ocean northeast of the Azores. *Prog. Oceanogr.* 14, 443–462. doi:10.1016/0079-6611(85)90022-9
- Pons-Branchu, E., Douville, E., Roy-Barman, M., Dumont, E., Branchu, P., Thil, F., Frank, N., Bordier, L., Borst, W., 2014. A geochemical perspective on Parisian urban history based on U–Th dating, laminae counting and yttrium and REE concentrations of recent carbonates in underground aqueducts. *Quat. Geochronol.* 24, 44–53. doi:10.1016/j.quageo.2014.08.001
- Prell, W.L., 1985. Stability of low-latitude sea-surface temperatures: an evaluation of the CLIMAP reconstruction with emphasis on the positive SST anomalies. Final report. Providence, RI (USA).
- Rahmstorf, S., 2002. Ocean circulation and climate during the past 120,000 years. *Nature* 419, 207–214. doi:10.1038/nature01090
- Read, J., 2001. CONVEX-91: water masses and circulation of the Northeast Atlantic subpolar gyre. *Prog. Oceanogr.* 48, 461–510. doi:10.1016/S0079-6611(01)00011-8
- Reid, J.L., 1994. On the total geostrophic circulation of the North Atlantic Ocean: Flow patterns, tracers, and transports. *Prog. Oceanogr.* 33, 1–92. doi:10.1016/0079-6611(94)90014-0
- Reid, J.L., 1979. On the contribution of the Mediterranean Sea outflow to the Norwegian-Greenland Sea. *Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.* 26, 1199–1223. doi:10.1016/0198-0149(79)90064-5
- Rempfer, J., Stocker, T.F., Joos, F., Dutay, J.-C., 2012. Sensitivity of Nd isotopic composition in seawater to changes in Nd sources and paleoceanographic implications. *J. Geophys. Res. Ocean.* 117, n/a–n/a. doi:10.1029/2012JC008161
- Rempfer, J., Stocker, T.F., Joos, F., Dutay, J.-C., Siddall, M., 2011. Modelling Nd-isotopes with a coarse resolution ocean circulation model: Sensitivities to model parameters and source/sink distributions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 5927–5950. doi:10.1016/j.gca.2011.07.044
- Revel, M., Colin, C., Bernasconi, S., Combourieu-Nebout, N., Ducassou, E., Grousset, F.E., Rolland, Y., Migeon, S., Bosch, D., Brunet, P., Zhao, Y., Mascle, J., 2014. 21,000 Years of Ethiopian African monsoon variability recorded in sediments of the western Nile deep-sea fan. *Reg. Environ. Chang.* 14, 1685–1696. doi:10.1007/s10113-014-0588-x
- Revel, M., Ducassou, E., Grousset, F.E., Bernasconi, S., Migeon, S., Revillon, S., Mascle, J., Murat, A., Zaragosi, S., Bosch, D., 2010. 100,000 Years of African monsoon variability recorded in sediments of the Nile margin. *Quat. Sci. Rev.* 29, 1342–1362. doi:10.1016/j.quascirev.2010.02.006
- Revel, M., Sinko, J. a., Grousset, F.E., Biscaye, P.E., 1996. Sr and Nd isotopes as tracers of North Atlantic lithic particles: Paleoclimatic implications. *Paleoceanography* 11, 95–113.



doi:10.1029/95PA03199

- Rhein, M., Fischer, J., Smethie, W.M., Smythe-Wright, D., Weiss, R.F., Mertens, C., Min, D.-H., Fleischmann, U., Putzka, A., 2002. Labrador Sea Water: Pathways, CFC Inventory, and Formation Rates. *J. Phys. Oceanogr.* 32, 648–665. doi:10.1175/1520-0485(2002)032<0648:LSWPCI>2.0.CO;2
- Rhein, M., Hinrichsen, H.H., 1993. Modification of Mediterranean Water in the Gulf of Cadiz, studied with hydrographic, nutrient and chlorofluoromethane data. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 40, 267–291. doi:10.1016/0967-0637(93)90004-M
- Rhein, M., Kieke, D., Hüttl-Kabus, S., Roessler, A., Mertens, C., Meissner, R., Klein, B., Böning, C.W., Yashayaev, I., 2011. Deep water formation, the subpolar gyre, and the meridional overturning circulation in the subpolar North Atlantic. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 58, 1819–1832. doi:10.1016/j.dsr2.2010.10.061
- Rice, A.L., Billett, D.S.M., Thurston, M.H., Lampitt, R.S., 1991. The Institute of Oceanographic Sciences Biology Programme in the Porcupine Seabight: Background and general introduction. *J. Mar. Biol. Assoc. United Kingdom* 71, 281–310. doi:10.1017/S0025315400051614
- Richardson, P.L., Bower, A.S., Zenk, W., 2000. A census of Meddies tracked by floats. *Prog. Oceanogr.* doi:10.1016/S0079-6611(99)00053-1
- Rickli, J., Frank, M., Baker, A.R., Aciego, S., de Souza, G., Georg, R.B., Halliday, A.N., 2010. Hafnium and neodymium isotopes in surface waters of the eastern Atlantic Ocean: Implications for sources and inputs of trace metals to the ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 540–557. doi:10.1016/j.gca.2009.10.006
- Rickli, J., Frank, M., Halliday, A.N., 2009. The hafnium–neodymium isotopic composition of Atlantic seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.* 280, 118–127. doi:10.1016/j.epsl.2009.01.026
- Ríos, A.F., Pérez, F.F., Fraga, F., 1992. Water masses in the upper and middle North Atlantic Ocean east of the Azores. *Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.* 39, 645–658.
- Rixen, M., Beckers, J.-M., Levitus, S., Antonov, J., Boyer, T., Maillard, C., Fichaut, M., Balopoulos, E., Iona, S., Dooley, H., Garcia, M.-J., Manca, B., Giorgetti, A., Manzella, G., Mikhailov, N., Pinardi, N., Zavatarelli, M., 2005. The Western Mediterranean Deep Water: A proxy for climate change. *Geophys. Res. Lett.* 32, n/a–n/a. doi:10.1029/2005GL022702
- Roberts, J.M., 2006. Reefs of the Deep: The Biology and Geology of Cold-Water Coral Ecosystems. *Science* (80-. ). 312, 543–547. doi:10.1126/science.1119861
- Roberts, N.L., Piotrowski, A.M., 2015. Radiogenic Nd isotope labeling of the northern NE Atlantic during MIS 2. *Earth Planet. Sci. Lett.* 423, 125–133. doi:10.1016/j.epsl.2015.05.011
- Roberts, N.L., Piotrowski, A.M., Elderfield, H., Eglinton, T.I., Lomas, M.W., 2012. Rare earth element association with foraminifera. *Geochim. Cosmochim. Acta* 94, 57–71. doi:10.1016/j.gca.2012.07.009
- Roberts, N.L., Piotrowski, A.M., McManus, J.F., Keigwin, L.D., 2010. Synchronous deglacial overturning and water mass source changes. *Science* 327, 75–78. doi:10.1126/science.1178068
- Robinson, L.F., Adkins, J.F., Fernandez, D.P., Burnett, D.S., Wang, S.-L., Gagnon, A.C., Krakauer, N., 2006. Primary U distribution in scleractinian corals and its implications for U series dating. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 7, Q05022. doi:10.1029/2005GC001138
- Robinson, L.F., Adkins, J.F., Frank, N., Gagnon, A.C., Prouty, N.G., Brendan Roark, E., de Fliedrt, T. Van, 2014. The geochemistry of deep-sea coral skeletons: A review of vital effects and

- applications for palaeoceanography. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 99, 184–198. doi:10.1016/j.dsr2.2013.06.005
- 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. doi:10.1016/j.gca.2003.10.005
- Robinson, L.F., van de Flierdt, T., 2009. Southern Ocean evidence for reduced export of North Atlantic Deep Water during Heinrich event 1. *Geology* 37, 195–198. doi:10.1130/G25363A.1
- Roemmich, D., Wunsch, C., 1985. Two transatlantic sections: meridional circulation and heat flux in the subtropical North Atlantic Ocean. *Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.* 32, 619–664. doi:10.1016/0198-0149(85)90070-6
- Roether, W., Manca, B.B., Klein, B., Bregant, D., 1996. Recent changes in eastern Mediterranean deep waters. *Science* (80-. ). 271, 333.
- Roether, W., Schlitzer, R., 1991. Eastern Mediterranean deep water renewal on the basis of chlorofluoromethane and tritium data. *Dyn. Atmos. Ocean.* 15, 333–354. doi:10.1016/0377-0265(91)90025-B
- Rogerson, M., Cacho, I., Jimenez-Espejo, F., Reguera, M.I., Sierro, F.J., Martinez-Ruiz, F., Frigola, J., Canals, M., 2008. A dynamic explanation for the origin of the western Mediterranean organic-rich layers. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 9, n/a–n/a. doi:10.1029/2007GC001936
- Rogerson, M., Rohling, E.J., Weaver, P.P.E., 2006. Promotion of meridional overturning by Mediterranean-derived salt during the last deglaciation. *Paleoceanography* 21, 1–8. doi:10.1029/2006PA001306
- Rogerson, M., Rohling, E.J., Weaver, P.P.E., Murray, J.W., 2005. Glacial to interglacial changes in the settling depth of the Mediterranean Outflow plume. *Paleoceanography* 20. doi:10.1029/2004PA001106
- Rogerson, M., Rohling, E.J., Weaver, P.P.E., Murray, J.W., 2004. The Azores Front since the Last Glacial Maximum. *Earth Planet. Sci. Lett.* 222, 779–789. doi:10.1016/j.epsl.2004.03.039
- Rohling, E.J., 1994. Review and new aspects concerning the formation of eastern Mediterranean sapropels. *Mar. Geol.* 122, 1–28. doi:10.1016/0025-3227(94)90202-X
- Rohling, E.J., Bryden, H.L., 1992. Man-Induced Salinity and Temperature Increases in Western Mediterranean Deep Water. *J. Geophys. Res.* 97, 11191–11198. doi:10.1029/92JC00767
- Rohling, E.J., Hayes, A., De Rijk, S., Kroon, D., Zachariasse, W.J., Eisma, D., 1998. Abrupt cold spells in the northwest Mediterranean. *Paleoceanography*. doi:10.1029/98PA00671
- Rohling, E.J., Jorissen, F.J., De stichter, H.C., 1997. 200 Year interruption of Holocene sapropel formation in the Adriatic Sea. *J. Micropalaeontology* 16, 97–108. doi:10.1144/jm.16.2.97
- Rohling, E.J., Marino, G., Grant, K.M., 2015. Mediterranean climate and oceanography, and the periodic development of anoxic events (sapropels). *Earth-Science Rev.* 143, 62–97. doi:10.1016/j.earscirev.2015.01.008
- Rohling, E.J., Mayewski, P. a, Abu-Zied, R.H., Casford, J.S.L., Hayes, A., 2002. Holocene atmosphere-ocean interactions: records from Greenland and the Aegean Sea. *Clim. Dyn.* 18, 587–593. doi:10.1007/s00382-001-0194-8
- Rohling, E.J., Sprovieri, M., Cane, T., Casford, J.S., Cooke, S., Bouloubassi, I., Emeis, K.C., Schiebel, R., Rogerson, M., Hayes, A., Jorissen, F., Kroon, D., 2004. Reconstructing past

- planktic foraminiferal habitats using stable isotope data: a case history for Mediterranean sapropel S5. *Mar. Micropaleontol.* 50, 89–123. doi:10.1016/S0377-8398(03)00068-9
- Rossby, T., 1996. The North Atlantic Current and surrounding waters: At the crossroads. *Rev. Geophys.* 34, 463–481.
- Rossignol-Strick, M., Nesteroff, W., Olive, P., Vergnaud-Grazzini, C., 1982. After the deluge: Mediterranean stagnation and sapropel formation. *Nature* 295, 105–110. doi:10.1038/295105a0
- Rutberg, R., Hemming, S.R., Goldstein, S.L., 2000. Reduced North Atlantic Deep Water flux to the glacial Southern Ocean inferred from neodymium isotope ratios. *Nature* 405, 935–8. doi:10.1038/35016049
- Sabatier, P., Dezileau, L., Colin, C., Briquieu, L., Bouchette, F., Martinez, P., Siani, G., Raynal, O., Von Grafenstein, U., 2012. 7000years of paleostorm activity in the NW Mediterranean Sea in response to Holocene climate events. *Quat. Res.* 77, 1–11.
- Sabine, C.L., Feely, R. a, Gruber, N., Key, R.M., Lee, K., Bullister, J.L., Wanninkhof, R., Wong, C.S., Wallace, D.W.R., Tilbrook, B., Millero, F.J., Peng, T.-H., Kozyr, A., Ono, T., Rios, A.F., 2004. The oceanic sink for anthropogenic CO<sub>2</sub>. *Science* (80-. ). 305, 367–371. doi:10.1126/science.1097403
- Saenko, O. a., Weaver, A.J., Gregory, J.M., 2003. On the Link between the Two Modes of the Ocean Thermohaline Circulation and the Formation of Global-Scale Water Masses. *J. Clim.* 16, 2797–2801. doi:10.1175/1520-0442(2003)016<2797:OTLBTT>2.0.CO;2
- Salat, J., Font, J., 1987. Water mass structure near and offshore the catalan coast during the winters of 1982 and 1983. *Ann. Geophys.* 5B, 49–54.
- Sammari, C., Millot, C., Taupier-Letage, I., Stefani, A., Brahim, M., 1999. Hydrological characteristics in the Tunisia–Sardinia–Sicily area during spring 1995. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 46, 1671–1703. doi:10.1016/S0967-0637(99)00026-6
- Sanchez, R., Relvas, P., 2003. Spring-summer climatological circulation in the upper layer in the region of Cape St. Vincent, Southwest Portugal. *ICES J. Mar. Sci.* 60, 1232–1250. doi:10.1016/S1054-3139(03)00137-1
- Sánchez-Goñi, M., Cacho, I., Turon, J.L., Guiot, J., Sierro, F.J., Peypouquet, J., Grimalt, J.O., Shackleton, N.J., 2002. Synchronicity between marine and terrestrial responses to millennial scale climatic variability during the last glacial period in the Mediterranean region. *Clim. Dyn.* 19, 95–105. doi:10.1007/s00382-001-0212-x
- Sarafanov, A., 2009. On the effect of the North Atlantic Oscillation on temperature and salinity of the subpolar North Atlantic intermediate and deep waters. *ICES J. Mar. Sci.* 66, 1448–1454. doi:10.1093/icesjms/fsp094
- Sarafanov, A., Mercier, H., Falina, A., Sokov, A., Lherminier, P., 2010. Cessation and partial reversal of deep water freshening in the northern North Atlantic: observation-based estimates and attribution. *Tellus A* 62, 80–90. doi:10.1111/j.1600-0870.2009.00418.x
- Sarnthein, M., Tetzlaff, G., Koopmann, B., Wolter, K., Pflaumann, U., 1981. Glacial and interglacial wind regimes over the eastern subtropical Atlantic and North-West Africa. *Nature* 293, 193–196. doi:10.1038/293193a0
- Sarnthein, M., Winn, K., Jung, S.J.A., Duplessy, J.-C., Labeyrie, L., Erlenkeuser, H., Ganssen, G., 1994. Changes in East Atlantic Deepwater Circulation over the last 30,000 years: Eight time slice reconstructions. *Paleoceanography* 9, 209–267. doi:10.1029/93PA03301

- Schlitzer, R., Roether, W., Oster, H., Junghans, H.-G., Hausmann, M., Johannsen, H., Michelato, A., 1991. Chlorofluoromethane and oxygen in the Eastern Mediterranean. *Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.* 38, 1531–1551. doi:10.1016/0198-0149(91)90088-W
- Schmidt, S., Send, U., 2007. Origin and composition of seasonal Labrador Sea freshwater. *J. Phys. Oceanogr.* 37, 1445–1454.
- Schmiedl, G., Kuhnt, T., Ehrmann, W., Emeis, K.C., Hamann, Y., Kotthoff, U., Dulski, P., Pross, J., 2010. Climatic forcing of eastern Mediterranean deep-water formation and benthic ecosystems during the past 22 000 years. *Quat. Sci. Rev.* 29, 3006–3020. doi:10.1016/j.quascirev.2010.07.002
- Schmitz, W.J., 1996. On the world ocean circulation. Volume I, Some global features/North Atlantic circulation, in: *Tech. Rep. WHOI-96-03*. Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, MA, p. 141 pp. doi:10.1575/1912/355
- Schmitz, W.J., McCartney, M.S., 1993. On the North Atlantic Circulation. *Rev. Geophys.* 31, 29. doi:10.1029/92RG02583
- Schönfeld, J., 1997. The impact of the Mediterranean Outflow Water (MOW) on benthic foraminiferal assemblages and surface sediments at the southern Portuguese continental margin. *Mar. Micropaleontol.* 29, 211–236. doi:10.1016/S0377-8398(96)00050-3
- Schönfeld, J., Zahn, R., 2000. Late Glacial to Holocene history of the Mediterranean outflow. Evidence from benthic foraminiferal assemblages and stable isotopes at the Portuguese margin. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 159, 85–111. doi:10.1016/S0031-0182(00)00035-3
- Schott, F., Visbeck, M., Send, U., 1994. Open Ocean Deep Convection, Mediterranean and Greenland Seas, in: *Ocean Processes in Climate Dynamics: Global and Mediterranean Examples*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 203–225. doi:10.1007/978-94-011-0870-6\_9
- Schott, F., Visbeck, M., Send, U., Fischer, J., Stramma, L., Desaubies, Y., 1996. Observations of Deep Convection in the Gulf of Lions, Northern Mediterranean, during the Winter of 1991/92. *J. Phys. Oceanogr.* 26, 505–524. doi:10.1175/1520-0485(1996)026<0505:OODCIT>2.0.CO;2
- Schroeder, K., Millot, C., Bengara, L., Ben Ismail, S., Bensi, M., Borghini, M., Budillon, G., Cardin, V., Coppola, L., Curtil, C., Drago, A., El Moumni, B., Font, J., Fuda, J.L., García-Lafuente, J., Gasparini, G.P., Kontoyiannis, H., Lefevre, D., Puig, P., Raimbault, P., Rougier, G., Salat, J., Sammari, C., Sánchez Garrido, J.C., Sanchez-Roman, A., Sparnocchia, S., Tamburini, C., Taupier-Letage, I., Theocharis, A., Vargas-Yáñez, M., Vetrano, A., 2013. Long-term monitoring programme of the hydrological variability in the Mediterranean Sea: a first overview of the HYDROCHANGES network. *Ocean Sci.* 9, 301–324. doi:10.5194/os-9-301-2013
- Schröder, K., Gasparini, G.P., Tangherlini, M., Astraldi, M., 2006. Deep and intermediate water in the western Mediterranean under the influence of the Eastern Mediterranean Transient. *Geophys. Res. Lett.* 33, L21607. doi:10.1029/2006GL027121
- Schröder-Ritzrau, A., Freiwald, A., Mangini, A., 2005. U/Th-dating of deep-water corals from the eastern North Atlantic and the western Mediterranean Sea, in: *Cold-Water Corals and Ecosystems*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, pp. 157–172. doi:10.1007/3-540-27673-4\_8
- Scourse, J.D., Hall, I.R., McCave, I.N., Young, J.R., Sugdon, C., 2000. The origin of Heinrich layers: Evidence from H<sub>2</sub> for European precursor events. *Earth Planet. Sci. Lett.* 182, 187–195. doi:10.1016/S0012-821X(00)00241-7
- Scrivner, A.E., Vance, D., Rohling, E.J., 2004. New neodymium isotope data quantify Nile involvement in Mediterranean anoxic episodes. *Geology* 32, 565. doi:10.1130/G20419.1

- Sherwin, T.J., Griffiths, C.R., Inall, M.E., Turrell, W.R., 2008. Quantifying the overflow across the Wyville Thomson Ridge into the Rockall Trough. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 55, 396–404. doi:10.1016/j.dsr.2007.12.006
- Shirai, K., Kusakabe, M., Nakai, S., Ishii, T., Watanabe, T., Hiyagon, H., Sano, Y., 2005. Deep-sea coral geochemistry: Implication for the vital effect. *Chem. Geol.* 224, 212–222. doi:10.1016/j.chemgeo.2005.08.009
- Sholkovitz, E.R., 1993. The geochemistry of rare earth elements in the Amazon River estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 2181–2190. doi:10.1016/0016-7037(93)90559-F
- Siani, G., Paterne, M., Arnold, M., Bard, E., Metivier, B., Tisnerat, N., Bassinot, F., 2000. Radiocarbon reservoir ages in the Mediterranean Sea and Black Sea. *Radiocarbon* 42, 271–280.
- Siani, G., Paterne, M., Michel, E., Sulpizio, R., Sbrana, A., Arnold, M., Haddad, G., 2001. Mediterranean Sea surface radiocarbon reservoir age changes since the last glacial maximum. *Science* (80-. ). 294, 1917–1920. doi:10.1126/science.1063649
- Siani, G., Sulpizio, R., Paterne, M., Sbrana, A., 2004. Tephrostratigraphy study for the last 18,000 C years in a deep-sea sediment sequence for the South Adriatic. *Quat. Sci. Rev.* 23, 2485–2500. doi:10.1016/j.quascirev.2004.06.004
- Siani, G., Magny, M., Paterne, M., Debret, M., Fontugne, M., 2013. Paleohydrology reconstruction and Holocene climate variability in the South Adriatic Sea. *Clim. Past* 9, 499–515. doi:10.5194/cp-9-499-2013
- Siddall, M., Khatiwala, S., van de Flierdt, T., Jones, K., Goldstein, S.L., Hemming, S., Anderson, R.F., 2008. Towards explaining the Nd paradox using reversible scavenging in an ocean general circulation model. *Earth Planet. Sci. Lett.* 274, 448–461. doi:10.1016/j.epsl.2008.07.044
- Sierro, F.J., Hodell, D.A., Curtis, J.H., Flores, J.A., Reguera, I., Colmenero-Hidalgo, E., Bárcena, M.A., Grimalt, J.O., Cacho, I., Frigola, J., Canals, M., 2005. Impact of iceberg melting on Mediterranean thermohaline circulation during Heinrich events. *Paleoceanography* 20, n/a–n/a. doi:10.1029/2004PA001051
- Sigman, D.M., Boyle, E.A., 2000. Glacial/interglacial variations in atmospheric carbon dioxide. *Nature* 407, 859–869. doi:10.1038/35038000
- 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. doi:10.1029/2006GL027183
- Skonieczny, C., Bory, A., Bout-Roumazeilles, V., Abouchami, W., Galer, S.J., Crosta, X., Stuu, J.-B.W., Meyer, I., Chiapello, I., Podvin, T., Chatenet, B., Diallo, A., Ndiaye, T., 2011. The 7-13 March 2006 major Saharan outbreak: Multiproxy characterization of mineral dust deposited on the West African margin. *J. Geophys. Res. Atmos.* 116. doi:10.1029/2011JD016173
- Smith, J.E., Schwarcz, H.P., Risk, M.J., McConnaughey, T.A., Keller, N., 2000. Paleotemperatures From Deep-Sea Corals: Overcoming “Vital Effects.” *Palaios* 15, 25–32. doi:10.1669/0883-1351(2000)015<0025:PFDSCO>2.0.CO;2
- Smith, R.O., Bryden, H.L., Stansfield, K., 2008. Observations of new western Mediterranean deep water formation using Argo floats 2004&ndash;2006. *Ocean Sci.* 4, 133–149. doi:10.5194/os-4-133-2008
- Sorrel, P., Debret, M., Billeaud, I., Jaccard, S.L., McManus, J.F., Tessier, B., 2012. Persistent non-solar forcing of Holocene storm dynamics in coastal sedimentary archives. *Nat. Geosci.* 5, 892–896.

- Sparnocchia, S., Gasparini, G.P., Astraldi, M., Borghini, M., Pistek, P., 1999. Dynamics and mixing of the Eastern Mediterranean outflow in the Tyrrhenian basin. *J. Mar. Syst.* 20, 301–317. doi:10.1016/S0924-7963(98)00088-8
- Spivack, A.J., Wasserburg, G.J., 1988. Neodymium isotopic composition of the Mediterranean outflow and the eastern North Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2767–2773. doi:10.1016/0016-7037(88)90144-5
- Stefánsson, U., 1962. North Icelandic waters. *Atvinnudeild Háskólans, Fiskideild.*
- Stewart, H.A., Gatliff, R.W., 2008. Preliminary geological results of sea-bed sampling in the Hebrides area from the RRS James Cook in 2007.
- Stichel, T., Frank, M., Rickli, J., Haley, B. a., 2012. The hafnium and neodymium isotope composition of seawater in the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 317-318, 282–294. doi:10.1016/j.epsl.2011.11.025
- Stichel, T., Hartman, A.E., Duggan, B., Goldstein, S.L., Scher, H., Pahnke, K., 2015. Separating biogeochemical cycling of neodymium from water mass mixing in the Eastern North Atlantic. *Earth Planet. Sci. Lett.* 412, 245–260. doi:10.1016/j.epsl.2014.12.008
- Stille, P., Steinmann, M., Riggs, S.R., 1996. Nd isotope evidence for the evolution of the paleocurrents in the Atlantic and Tethys Oceans during the past 180 Ma. *Earth Planet. Sci. Lett.* 144, 9–19. doi:10.1016/0012-821X(96)00157-4
- Stocker, T.F., 1998. The Seesaw Effect. *Science* (80-. ). 282, 61–62. doi:10.1126/science.282.5386.61
- Stoll, H.M., Vance, D., Arevalos, A., 2007. Records of the Nd isotope composition of seawater from the Bay of Bengal: Implications for the impact of Northern Hemisphere cooling on ITCZ movement. *Earth Planet. Sci. Lett.* 255, 213–228. doi:10.1016/j.epsl.2006.12.016
- Stordal, M.C., Wasserburg, G.J., 1986. Neodymium isotopic study of Baffin Bay water: sources of REE from very old terranes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 77, 259–272. doi:10.1016/0012-821X(86)90138-X
- Stouffer, R.J., Seidov, D., Haupt, B.J., 2007. Climate Response to External Sources of Freshwater: North Atlantic versus the Southern Ocean. *J. Clim.* 20, 436–448. doi:10.1175/JCLI4015.1
- Straneo, F., 2006. Heat and Freshwater Transport through the Central Labrador Sea. *J. Phys. Oceanogr.* 36, 606–628. doi:10.1175/JPO2875.1
- Struiver, M., Reimer, P.J., Reimer, R., 2005. CALIB 7.0. *Radiocarb. Calibration Progr.*
- Stuiver, M., Reimer, P.J., Braziunas, T.F., 1998b. High-Precision Radiocarbon Age Calibration for Terrestrial and Marine Samples. *Radiocarbon* 40, 1127–1151. doi:10.2458/azu\_js\_rc.v40i3.3786
- Stumpf, R., Frank, M., Schönfeld, J., Haley, B. a., 2010. Late Quaternary variability of Mediterranean Outflow Water from radiogenic Nd and Pb isotopes. *Quat. Sci. Rev.* 29, 2462–2472. doi:10.1016/j.quascirev.2010.06.021
- Sverdrup, H.U., Johnson, M.W., Fleming, R.H., 1942. *The Oceans: Their physics, chemistry, and general biology.* Prentice-Hall New York.
- Swallow, J.C., Gould, W.J., Saunders, P.M., 1977. Evidence for a poleward eastern boundary current in the North Atlantic Ocean. *ICES C.* 100, 32.
- Sy, A., Rhein, M., Lazier, J.R.N., Koltermann, K.P., Meincke, J., Putzka, A., Bersch, M., 1997. Surprisingly rapid spreading of newly formed intermediate waters across the North Atlantic

Ocean. Nature 386, 675–679. doi:10.1038/386675a0

- Sy, A., Schauer, U., Meincke, J., 1992. The North Atlantic Current and its associated hydrographic structure above and eastwards of the Mid-Atlantic Ridge. *Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.* 39, 825–853.
- Tachikawa, K., Athias, V., Jeandel, C., 2003. Neodymium budget in the modern ocean and paleo-oceanographic implications. *J. Geophys. Res.* 108, 3254. doi:10.1029/1999JC000285
- Tachikawa, K., Handel, C., Dupré, B., 1997. Distribution of rare earth elements and neodymium isotopes in settling particulate material of the tropical Atlantic Ocean (EUMELI site). *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 44, 1769–1792. doi:10.1016/S0967-0637(97)00057-5
- Tachikawa, K., Jeandel, C., Roy-Barman, M., 1999. A new approach to the Nd residence time in the ocean: The role of atmospheric inputs. *Earth Planet. Sci. Lett.* 170, 433–446. doi:10.1016/S0012-821X(99)00127-2
- Tachikawa, K., Piotrowski, A.M., Bayon, G., 2014. Neodymium associated with foraminiferal carbonate as a recorder of seawater isotopic signatures. *Quat. Sci. Rev.* 88, 1–13. doi:10.1016/j.quascirev.2013.12.027
- Tachikawa, K., Roy-Barman, M., Michard, A., Thouron, D., Yeghicheyan, D., Jeandel, C., 2004. Neodymium isotopes in the Mediterranean Sea: comparison between seawater and sediment signals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 3095–3106. doi:10.1016/j.gca.2004.01.024
- Tachikawa, K., Toyofuku, T., Basile-Doelsch, I., Delhaye, T., 2013. Microscale neodymium distribution in sedimentary planktonic foraminiferal tests and associated mineral phases. *Geochim. Cosmochim. Acta* 100, 11–23. doi:10.1016/j.gca.2012.10.010
- Talley, L.D., 1999. Mode waters in the subpolar North Atlantic in historical data and during the WOCE period. *Int. WOCE Newsl.* 37, 3–6.
- Talley, L.D., 1996. Antarctic Intermediate Water in the South Atlantic, in: *The South Atlantic*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 219–238. doi:10.1007/978-3-642-80353-6\_11
- Talley, L.D., McCartney, M.S., 1982. Distribution and Circulation of Labrador Sea Water. *J. Phys. Oceanogr.* 12, 1189–1205. doi:10.1175/1520-0485(1982)012<1189:DACOLS>2.0.CO;2
- Tanaka, T., Togashi, S., Kamioka, H., Amakawa, H., Kagami, H., Hamamoto, T., Yuhara, M., Orihashi, Y., Yoneda, S., Shimizu, H., Kunimaru, T., Takahashi, K., Yanagi, T., Nakano, T., Fujimaki, H., Shinjo, R., Asahara, Y., Tanimizu, M., Dragusanu, C., 2000. JNdi-1: a neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chem. Geol.* 168, 279–281. doi:10.1016/S0009-2541(00)00198-4
- Tanhua, T., Olsson, K.A., Jeansson, E., 2005. Formation of Denmark Strait overflow water and its hydro-chemical composition. *J. Mar. Syst.* 57, 264–288. doi:10.1016/j.jmarsys.2005.05.003
- Taupier-Letage, I., Millot, C., Minas, H.J., Nival, P., 1988. Surface circulation in the Algerian basin during 1984. *Ocean. Acta* 9, 79–85.
- Taviani, M., Angeletti, L., Canese, S., Cannas, R., Cardone, F., Cau, A., Cau, A.B., Follesa, M.C., Marchese, F., Montagna, P., Tessarolo, C., 2015. The “Sardinian cold-water coral province” in the context of the Mediterranean coral ecosystems. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* doi:10.1016/j.dsr2.2015.12.008
- Taviani, M., Remia, A., Corselli, C., Freiwald, A., Malinverno, E., Mastrototaro, F., Savini, A., Tursi, A., 2005. First geo-marine survey of living cold-water *Lophelia* reefs in the Ionian Sea

- (Mediterranean basin). *Facies* 50, 409–417. doi:10.1007/s10347-004-0039-0
- Taylor, P.N., Kalsbeek, F., Bridgwater, D., 1992. Discrepancies between neodymium, lead and strontium model ages from the Precambrian of southern East Greenland: Evidence for a Proterozoic granulite-facies event affecting Archaean gneisses. *Chem. Geol. Isot. Geosci. Sect.* 94, 281–291. doi:10.1016/0168-9622(92)90003-S
- Theocharis, A., Nittis, K., Kontoyiannis, H., Papageorgiou, E., Balopoulos, E., 1999. Climatic changes in the Aegean Sea influence the eastern Mediterranean thermohaline circulation (1986-1997). *Geophys. Res. Lett.* 26, 1617–1620. doi:10.1029/1999GL900320
- Thomas, D.J., 2005. Reconstructing ancient deep-sea circulation patterns using the Nd isotopic composition of fossil fish debris, in: *Special Paper 395: Isotopic and Elemental Tracers of Cenozoic Climate Change*. Geological Society of America, pp. 1–11. doi:10.1130/0-8137-2395-7.1
- Thornalley, D.J.R., Elderfield, H., McCave, I.N., 2009. Holocene oscillations in temperature and salinity of the surface subpolar North Atlantic. *Nature* 457, 711–4. doi:10.1038/nature07717
- Thunell, R.C., Williams, D.F., 1989. Glacial–Holocene salinity changes in the Mediterranean Sea: hydrographic and depositional effects. *Nature*. doi:10.1038/338493a0
- Thunell, R.C., Williams, D.F., 1989. Glacial–Holocene salinity changes in the Mediterranean Sea: hydrographic and depositional effects. *Nature* 338, 493–496. doi:10.1038/338493a0
- Tisnérat-Laborde, N., Paterne, M., Métivier, B., Arnold, M., Yiou, P., Blamart, D., Raynaud, S., 2010. Variability of the northeast Atlantic sea surface  $\Delta 14\text{C}$  and marine reservoir age and the North Atlantic Oscillation (NAO). *Quat. Sci. Rev.* 29, 2633–2646.
- Toucanne, S., Jouet, G., Ducassou, E., Bassetti, M.A., Dennielou, B., Angue Minto'o, C.M., Lahmi, M., Touyet, N., Charlier, K., Lericolais, G., Mulder, T., 2012. A 130,000-year record of Levantine Intermediate Water flow variability in the Corsica Trough, western Mediterranean Sea. *Quat. Sci. Rev.* 33, 55–73. doi:10.1016/j.quascirev.2011.11.020
- Toucanne, S., Mulder, T., Schönfeld, J., Hanquiez, V., Gonthier, E., Duprat, J., Cremer, M., Zaragosi, S., 2007. Contourites of the Gulf of Cadiz: A high-resolution record of the paleocirculation of the Mediterranean outflow water during the last 50,000 years. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 246, 354–366. doi:10.1016/j.palaeo.2006.10.007
- Toucanne, S., Zaragosi, S., Bourillet, J.F., Mariou, V., Cremer, M., Kageyama, M., Van Vliet-Lanoë, B., Eynaud, F., Turon, J.L., Gibbard, P.L., 2010. The first estimation of Fleuve Manche palaeoriver discharge during the last deglaciation: Evidence for Fennoscandian ice sheet meltwater flow in the English Channel ca 20-18 ka ago. *Earth Planet. Sci. Lett.* 290, 459–473. doi:10.1016/j.epsl.2009.12.050
- Tsuchiya, M., 1989. Circulation of the Antarctic Intermediate Water in the North Atlantic Ocean. *J. Mar. Res.* 47, 747–755. doi:10.1357/002224089785076136
- Tsuchiya, M., Talley, L.D., McCartney, M.S., 1992. An eastern Atlantic section from Iceland southward across the equator. *Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.* 39, 1885–1917. doi:10.1016/0198-0149(92)90004-D
- Van Aken, H.M., 2000a. The hydrography of the mid-latitude northeast Atlantic Ocean: I: The deep water masses, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research* .... doi:10.1016/S0967-0637(99)00092-8
- Van Aken, H.M., 2000b. The hydrography of the mid-latitude Northeast Atlantic Ocean II: The intermediate water masses, *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*.



doi:10.1016/S0967-0637(99)00112-0

- van Aken, H.M., 1995. Hydrographic Variability in the Bottom Layer of the Iceland Basin. *J. Phys. Oceanogr.* 25, 1716–1722. doi:10.1175/1520-0485(1995)025<1716:HVITBL>2.0.CO;2
- van Aken, H.M., Becker, G., 1996. Hydrography and through-flow in the north-eastern North Atlantic Ocean: the NANSEN project. *Prog. Oceanogr.* 38, 297–346. doi:10.1016/S0079-6611(97)00005-0
- Van Aken, H.M., De Boer, C.J., 1995. On the synoptic hydrography of intermediate and deep water masses in the Iceland Basin. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 42, 165–189. doi:10.1016/0967-0637(94)00042-Q
- van Aken, H.M., de Jong, M.F., 2012. Hydrographic variability of Denmark Strait Overflow Water near Cape Farewell with multi-decadal to weekly time scales. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 66, 41–50. doi:10.1016/j.dsr.2012.04.004
- van de Flierdt, T., Frank, M., 2010. Neodymium isotopes in paleoceanography. *Quat. Sci. Rev.* 29, 2439–2441. doi:10.1016/j.quascirev.2010.07.001
- van de Flierdt, T., Frank, M., Halliday, A.N., Hein, J.R., Hattendorf, B., Günther, D., Kubik, P.W., 2004. Tracing the history of submarine hydrothermal inputs and the significance of hydrothermal hafnium for the seawater budget—a combined Pb–Hf–Nd isotope approach. *Earth Planet. Sci. Lett.* 222, 259–273. doi:10.1016/j.epsl.2004.02.025
- van de Flierdt, T., Pahnke, K., Amakawa, H., Andersson, P., Basak, C., Coles, B., Colin, C., Crocket, K., Frank, M., Frank, N., 2012. GEOTRACES intercalibration of neodymium isotopes and rare earth element concentrations in seawater and suspended particles. Part 1: reproducibility of results for the international intercomparison. *Limnol. Oceanogr. Methods* 10, 234–251. doi:10.4319/lom.2012.10.234
- van de Flierdt, T., Robinson, L.F., Adkins, J.F., 2010. Deep-sea coral aragonite as a recorder for the neodymium isotopic composition of seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 6014–6032. doi:10.1016/j.gca.2010.08.001
- van de Flierdt, T., Robinson, L.F., Adkins, J.F., Hemming, S.R., Goldstein, S.L., 2006. Temporal stability of the neodymium isotope signature of the Holocene to glacial North Atlantic. *Paleoceanography* 21, PA4102. doi:10.1029/2006PA001294
- van Geen, A., Rosener, P., Boyle, E., 1988. Entrainment of trace-metal-enriched Atlantic-shelf water in the inflow to the Mediterranean Sea. *Nature* 331, 423–426. doi:10.1038/331423a0
- Van Rooij, D., Blamart, D., De Mol, L., Mienis, F., Pirlet, H., Wehrmann, L.M., Barbieri, R., Maignien, L., Templer, S.P., de Haas, H., Hebbeln, D., Frank, N., Larmagnat, S., Stadnitskaia, A., Stivaletta, N., van Weering, T., Zhang, Y., Hamoumi, N., Cnudde, V., Duyck, P., Henriët, J.P., 2011. Cold-water coral mounds on the Pen Duick Escarpment, Gulf of Cadiz: The MiCROSYSTEMS project approach. *Mar. Geol.* 282, 102–117. doi:10.1016/j.margeo.2010.08.012
- Vance, D., Burton, K.W., 1999. Neodymium isotopes in planktonic foraminifera: a record of the response of continental weathering and ocean circulation rates to climate change. *Earth Planet. Sci. Lett.* 173, 365–379. doi:10.1016/S0012-821X(99)00244-7
- Vance, D., Scrivner, A.E., Beney, P., 2004. The use of foraminifera as a record of the past neodymium isotope composition of seawater. *Paleoceanography* 19, PA2009. doi:10.1029/2003PA000957
- Vargas-Yáñez, M., Plaza, F., García-Lafuente, J., Sarhan, T., Vargas, J., Vélez-Belchi, P., 2002. About the seasonal variability of the Alboran Sea circulation. *J. Mar. Syst.* 35, 229–248.

doi:10.1016/S0924-7963(02)00128-8

- Vermeulen, N.J., 1997. Hydrography, surface geology and geo-morphology of the deep-water sedimentary basins to the west of Ireland, Marine Resource Series. Marine Institute.
- Vertino, A., Di Geronimo, I., 2003. How many Caryophyllia species lived in the Plio-Pleistocene Mediterranean: Seguenza's taxonomy revised, in: Abstract 9th Int Symp Fossil Cnidaria and Porifera.
- Vidal, L., Labeyrie, L., Cortijo, E., Arnold, M., Duplessy, J.C., Michel, E., Becqué, S., van Weering, T.C.E., 1997. Evidence for changes in the North Atlantic Deep Water linked to meltwater surges during the Heinrich events. *Earth Planet. Sci. Lett.* 146, 13–27. doi:10.1016/S0012-821X(96)00192-6
- Viúdez, Á., Tintoré, J., Haney, R.L., 1996. Circulation in the Alboran Sea as Determined by Quasi-Synoptic Hydrographic Observations. Part I: Three-Dimensional Structure of the Two Anticyclonic Gyres. *J. Phys. Oceanogr.* 26, 684–705. doi:10.1175/1520-0485(1996)026<0684:CITASA>2.0.CO;2
- Voelker, A.H.L., Lebreiro, S.M., Schönfeld, J., Cacho, I., Erlenkeuser, H., Abrantes, F., 2006. Mediterranean outflow strengthening during northern hemisphere coolings: A salt source for the glacial Atlantic? *Earth Planet. Sci. Lett.* 245, 39–55. doi:10.1016/j.epsl.2006.03.014
- Von Blanckenburg, F., 1999. Tracing Past Ocean Circulation? *Science* (80-. ). 286, 1862b–1863. doi:10.1126/science.286.5446.1862b
- Wanamaker Jr, A.D., Butler, P.G., Scourse, J.D., Heinemeier, J., Eiríksson, J., Knudsen, K.L., Richardson, C.A., 2012. Surface changes in the North Atlantic meridional overturning circulation during the last millennium. *Nat. Commun.* 3, 899.
- Weaver, A.J., Saenko, O. a., Clark, P.U., Mitrovica, J.X., 2003. Meltwater Pulse 1A from Antarctica as a Trigger of the Bolling-Allerod Warm Interval. *Science* (80-. ). 299, 1709–1713. doi:10.1126/science.1081002
- Weldeab, S., Emeis, K.-C., Hemleben, C., Siebel, W., 2002. Provenance of lithogenic surface sediments and pathways of riverine suspended matter in the Eastern Mediterranean Sea: evidence from  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios. *Chem. Geol.* 186, 139–149. doi:10.1016/S0009-2541(01)00415-6
- Weldeab, S., Menke, V., Schmiedl, G., 2014. The pace of East African monsoon evolution during the Holocene. *Geophys. Res. Lett.* 41, 1724–1731. doi:10.1002/2014GL059361. Received
- White, M., 2007. Benthic dynamics at the carbonate mound regions of the Porcupine Sea Bight continental margin. *Int. J. Earth Sci.* 96, 1–9. doi:10.1007/s00531-006-0099-1
- White, M., Mohn, C., de Stigter, H., Mottram, G., 2005. Deep-water coral development as a function of hydrodynamics and surface productivity around the submarine banks of the Rockall Trough, NE Atlantic, in: *Cold-Water Corals and Ecosystems*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 503–514. doi:10.1007/3-540-27673-4\_25
- Wienberg, C., Frank, N., Mertens, K.N., Stuut, J.-B.W., Marchant, M., Fietzke, J., Mienis, F., Hebbeln, D., 2010. Glacial cold-water coral growth in the Gulf of Cádiz: Implications of increased palaeo-productivity. *Earth Planet. Sci. Lett.* 298, 405–416. doi:10.1016/j.epsl.2010.08.017
- Wienberg, C., Hebbeln, D., Fink, H.G., Mienis, F., Dorschel, B., Vertino, A., López Correa, M., Freiwald, A., 2009. Scleractinian cold-water corals in the Gulf of Cádiz—First clues about their spatial and temporal distribution. *Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 56, 1873–1893.

doi:10.1016/j.dsr.2009.05.016

- Willamowski, C., Zahn, R., 2000. Upper ocean circulation in the glacial North Atlantic from benthic foraminiferal isotope and trace element fingerprinting. *Paleoceanography* 15, 515–527. doi:10.1029/1999PA000467
- Wilson, D.J., Piotrowski, A.M., Galy, A., McCave, I.N., 2012. A boundary exchange influence on deglacial neodymium isotope records from the deep western Indian Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 341–344, 35–47. doi:10.1016/j.epsl.2012.06.009
- Wilson, J.B., 1979. “Patch” development of the deep-water coral *Lophelia Pertusa* (L.) on Rockall Bank. *J. Mar. Biol. Assoc. United Kingdom* 59, 165. doi:10.1017/S0025315400046257
- Winter, B.L., Johnson, C.M., Clark, D.L., 1997. Strontium, neodymium, and lead isotope variations of authigenic and silicate sediment components from the Late Cenozoic Arctic Ocean: Implications for sediment provenance and the source of trace metals in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 4181–4200. doi:10.1016/S0016-7037(97)00215-9
- Woodgate, R.A., Fahrback, E., Rohardt, G., 1999. Structure and transports of the East Greenland Current at 75 N from moored current meters. *J. Geophys. Res. Ocean.* 104, 18059–18072.
- Worthington, L. V., Wright, W.R., 1971. Discussion of paper by X. Le Pichon, S. Eitrem, and J. Ewing, “A sedimentary channel along Gibbs Fracture Zone.” *J. Geophys. Res.* 76, 6606–6608. doi:10.1029/JC076i027p06606
- Wright, W.R., Worthington, L. V., n.d. The water masses of the North Atlantic Ocean: A volumetric census of temperature and salinity, *Ser. Atlas Mar. Environ.*, folio 19.
- Wu, Q., Colin, C., Liu, Z., Douville, E., Dubois-Dauphin, Q., Frank, N., 2015a. New insights into hydrological exchange between the South China Sea and the Western Pacific Ocean based on the Nd isotopic composition of seawater. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 122, 25–40. doi:10.1016/j.dsr2.2015.11.005
- Wu, Q., Colin, C., Liu, Z., Thil, F., Dubois-Dauphin, Q., Frank, N., Tachikawa, K., Bordier, L., Douville, E., 2015b. Neodymium isotopic composition in foraminifera and authigenic phases of the South China Sea sediments: Implications for the hydrology of the North Pacific Ocean over the past 25 kyr. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 16, 3883–3904. doi:10.1002/2015GC005871
- Wüst, G., 1961. On the vertical circulation of the Mediterranean Sea. *J. Geophys. Res.* 66, 3261–3271. doi:10.1029/JZ066i010p03261
- Xie, R.C., Marcantonio, F., Schmidt, M.W., 2012. Deglacial variability of Antarctic Intermediate Water penetration into the North Atlantic from authigenic neodymium isotope ratios. *Paleoceanography* 27, PA3221. doi:10.1029/2012PA002337
- Yokoyama, Y., Lambeck, K., De Deckker P, Johnston, P., Fifield, L., 2000. Timing of the Last Glacial Maximum from observed sea-level minima. *Nature* 406, 713–6. doi:10.1038/35021035
- Yu, J., Elderfield, H., Piotrowski, A.M., 2008. Seawater carbonate ion- $\delta^{13}\text{C}$  systematics and application to glacial–interglacial North Atlantic ocean circulation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 271, 209–220. doi:10.1016/j.epsl.2008.04.010
- Zahn, R., 1997. North Atlantic thermohaline circulation during the last glacial period: evidence for coupling between meltwater events and convective instability.
- Zahn, R., Sarnthein, M., Erlenkeuser, H., 1987. Benthic isotope evidence for changes of the Mediterranean outflow during the Late Quaternary. *Paleoceanography*.

doi:10.1029/PA002i006p00543

- Zahn, R., Stüber, A., 2002. Suborbital intermediate water variability inferred from paired benthic foraminiferal Cd/Ca and  $\delta^{13}\text{C}$  in the tropical West Atlantic and linking with North Atlantic climates. *Earth Planet. Sci. Lett.* 200, 191–205. doi:10.1016/S0012-821X(02)00613-1
- Zenk, W., 1975. On the Mediterranean outflow west of Gibraltar. *Meteor Forschungsergeb* 16, 23–24.
- Zenk, W., 1970. On the temperature and salinity structure of the Mediterranean water in the Northeast Atlantic. *Deep Sea Res. Oceanogr. Abstr.* 17, 627–631. doi:10.1016/0011-7471(70)90072-0
- Zore-Armanda, M., Pucher-Petkovic, T., 1976. Some dynamic and biological characteristics of the Adriatic and other basins of the Eastern Mediterranean Sea. *Acta Adriat* 18, 17–27.

# Liste des figures

- Figure 1 : Schéma de circulation des masses d'eau intermédiaire en Atlantique Nord et en Mer Méditerranée. Les principales masses d'eau intermédiaire sont reportées en blanc. EAAIW : East Antarctic Intermediate Water, ENACW : Eastern North Atlantic Central Water, LIW : Levantine Intermediate Water, MSW, Mediterranean Sea Water, SPMW: Subpolar Mode Water, WAAIW : West Antarctic Intermediate Water, WNACW: Western North Atlantic Central Water. Les carrés identifient les zones d'études. Les étoiles localisent les stations d'eau de mer. .... 12
- Figure 2 : Carte géomorphologique de l'Atlantique Nord. Fond de carte et bathymétrie GEBCO ..... 27
- Figure 3 : Carte géomorphologique de la Mer Méditerranée. Fond de carte et bathymétrie GEBCO ..... 28
- Figure 4 : Schéma de la circulation en Atlantique Nord. Les flèches noires représentent la circulation de surface et intermédiaire. Les pointillés blancs indiquent les cellules de circulation profonde. NAC : Courant Nord-Atlantique ; IC : Courant d'Irminger ; NIIC : Courant d'Irminger Nord-Islandais ; EGC : Courant groenlandais oriental ; WGC : Courant groenlandais occidental ; LC : Courant du Labrador ; IPC : Courant Ibérique ; SEC : Courant de bord de marge ; DNBC : Courant profond de bord nord ; DWBC : Courant profond de bord ouest ; DEBC : Courant profond de bord est. .... 32
- Figure 5: Distribution de la salinité en Atlantique Nord, le long d'une section longitudinale d'ouest en est. Base de données World Ocean Atlas 2013. Les masses d'eau identifiables ont été reportées. Se référer au texte pour les acronymes. .... 33
- Figure 6 : Carte schématique des principaux courants (en bleu) du gyre subpolaire et des SPMW (en rouge) qui leur sont associées. Les séquences de densité sont reportées sur les zones de SPMW. IC : Courant d'Irminger; NIIC : Courant d'Irminger nord-islandais; EGC : Courant est-groenlandais; WGC : Courant ouest-groenlandais; NAC : Courant nord-Atlantique. Modifiée d'après [Brambilla & Talley \(2008a\)](#)..... 38
- Figure 7 : Schéma de la circulation en Mer Méditerranée. Les flèches rouges représentent les courants de surface. Les flèches orange indiquent le déplacement des eaux intermédiaires. Les

flèches bleues dessinent la circulation cyclonique des eaux profondes. AC : Courant Algérien ; NC : Courant du Nord ; LEC : Courant libyo-Egyptien. .... 45

Figure 8: Distribution de la salinité en Mer Méditerranée, le long d'une section longitudinale d'ouest en est. Base de données World Ocean Atlas 2013. Les masses d'eau identifiables ont été reportées. Se référer au texte pour les acronymes ..... 47

Figure 9 : Carte extrapolée représentant la distribution de la composition isotopique du Nd de toutes les marges bordant les océans. L'échelle en couleur est en  $\epsilon\text{Nd}$ . Les zones hachurées correspondent aux régions pour lesquelles aucune valeur d' $\epsilon\text{Nd}$  n'a été publiée dans la littérature. La composition isotopique pour ces régions a donc été estimée. Figure publiée par [Lacan & Jeandel \(2007\)](#). .... 51

Figure 10 : Carte extrapolée représentant la distribution de la composition isotopique du Nd sur les marges bordant la Mer Méditerranée. Figure publiée par [Ayache et al. \(2016\)](#) ..... 53

Figure 11 : Schéma synthétique présentant les sources et puits de Nd dans l'Océan. Le *Boundary Exchange* est représenté par la remobilisation du sédiment de la marge d'une part (source) et par la sédimentation des particules d'autre part (puits). Modifiée d'après [Arsouze et al. \(2009\)](#). .... 55

Figure 12 : Illustration du *Boundary Exchange* à travers les variations de la composition isotopique et de la concentration du Nd au sein d'une masse d'eau dans différents océans. 1 ppt (partie par trillion) =  $10^{-12}$  g.g<sup>-1</sup>. Les carrés noirs représentent les stations d'échantillonnage. La circulation des masses d'eau est schématisée par les flèches pointillées. La composition isotopique du Nd des sédiments des marges sont reportés dans les cercles gris ([Innocent et al., 1997](#); [Jeandel et al., 1998](#); [Lacan & Jeandel, 2001](#); [Goldstein et al., 1984](#)). Les doubles flèches indiquent le *Boundary Exchange*. Redessiné en couleur d'après [Lacan & Jeandel \(2005\)](#). .... 56

Figure 12 : A) Profils verticaux de la composition isotopique du Nd dans différents océans ([Goldstein & Hemming, 2003](#)) ; B) Transect nord-sud en Atlantique. L'échelle en couleur représente la salinité. Les différents profils d' $\epsilon\text{Nd}$  permettent de tracer la NADW grâce à sa signature quasi-constante de -13.5 ([Von Blanckenburg, 1999](#)). .... 58

Figure 14 : Compilation et localisation des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  connus en Atlantique Nord et discutées dans le texte. Lorsque plusieurs stations sont proches l'une de l'autre, la valeur est

moyennée. WNACW : Western North Atlantic Water ; ENACW : Eastern North Atlantic Water ; SAIW : SubArctic Intermediate Water ; SPMW : SubPolar Mode Water ; LSW : Labrador Sea Water ; MSW : Mediterranean Sea Water. .... 62

Figure 15 : Compilation et localisation des valeurs d' $\epsilon$ Nd connus en Atlantique Nord et discutées dans le texte. Lorsque plusieurs stations sont proches l'une de l'autre, la valeur est moyennée. ISOW: Iceland-Scotland Overflow Water; DSOW: Denmark Strait Overflow Water; NEADW: North East Atlantic Deep Water; LDW: Lower Deep Water..... 64

Figure 16 : Compilation et localisation des valeurs d' $\epsilon$ Nd connus en Atlantique Sud et discutées dans le texte. Lorsque plusieurs stations sont proches l'une de l'autre, la valeur est moyennée. AAIW : Antarctic Intermediate Water ; AABW : Antarctic Bottom Water..... 65

Figure 17 : Compilation et localisation des valeurs d' $\epsilon$ Nd connues en Mer Méditerranée. Lorsque plusieurs stations sont proches l'une de l'autre, les valeurs sont moyennées. AI : Atlantic Inflow ; LIW : Levantine Intermediate Water ; WMDW : Western Mediterranean Deep Water ; EMDW : Eastern Mediterranean Deep Water ; MOW : Mediterranean Outflow Water. .... 68

Figure 18: Distribution des principaux récifs de coraux profonds en Atlantique Nord et en Mer Méditerranée. Modifiée d'après Roberts et al. (2006) ..... 71

Figure 19 :  $\epsilon$ Nd des coraux en fonction de l' $\epsilon$ Nd de l'eau de mer. Modifiée d'après van de Flierdt et al. (2010). Mise à jour avec les données de Copard et al. (2010)..... 72

Figure 20 : Carte présentant la localisation des stations d'eau de mer (ronds blanc) et des carottes sédimentaires sur lesquelles ont été prélevées les coraux (ronds jaune) et les foraminifères (ronds rouge) analysés lors de cette étude. .... 80

Figure 21 : Compilation des valeurs du rapport  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  pour le standard La Jolla entre janvier 2014 et Février 2016. Le trait pointillé noir représente la valeur moyenne (0.511844).  
..... 91

Figure 22: Map of the studied area. Locations of the depth profiles are shown by open dots and identified by station names. The black dots identify stations discussed in this paper. The black arrows represent surface and intermediate currents. Dotted lines represent deep circulation. The main water masses are labelled in italics. The gray arrows identify the main LSW propagation directions. EGC, East Greenland Current; IC, Irminger Current; LC,

Labrador Current; NAC, North Atlantic Current; WGC West Greenland Current. DSOW, Denmark Strait Overflow Water; ENACW, eastern North Atlantic Central Water; ISOW, Iceland-Scotland Overflow Water; LDW, Lower Deep Water; LSW, Labrador Sea Water; MSW, Mediterranean Sea Water; NADW, North Atlantic Deep Water; SAIW, Subarctic Intermediate Water; WNACW, western North Atlantic Central Water. Map created with the Ocean Data View Software (Schlitzer, R., Ocean Data View, <http://odv.awi.de>, 2015)..... 107

Figure 23: Potential temperature, salinity and  $\epsilon\text{Nd}$  depth profiles for the Alboran Sea (a), the Gulf of Cádiz (b), the Porcupine Seabight, Rockall Trough and Iceland basin (c) and the central Atlantic (d) ..... 114

Figure 24: Potential temperature versus salinity diagrams for CTD stations in the Alboran Sea (a), the Gulf of Cádiz (b), the Porcupine Seabight, Rockall Trough and Iceland basin (c) and the central Atlantic (d). Temperature and salinity values for the different water masses were taken from the literature: ENACW (Harvey, 1982; Pollard et al., 1996), ISOW (Van Aken & Becker, 1996), LDW (Van Aken, 2000), LIW (Millot, 2009), LSW (McCarney & Talley, 1982); NEADW (van Aken and Becker, 1996 Van Aken & de Jong, 2012), SAIW (Bubnov, 1968; Harvey and Arhan, 1988), WIW (Salat and Font, 1987). Isopycnals were calculated with the reference pressure at 0 m. .... 115

Figure 25: (a) Interpolated  $\epsilon\text{Nd}$  values along a longitudinal transect from the Alboran Sea to the Gulf of Cádiz. The black triangles and the red dots indicate the locations and the depths of the seawater samples, including data from Tachikawa et al. (2004) and Piepgras and Wasserburg (1983). The main water masses are reported. (b) Interpolated  $\epsilon\text{Nd}$  values along a latitudinal transect in the western European margin. The black triangles and the red dots indicate the locations and the depths of the seawater samples, including data from Rickli et al. (2009) and Copard et al. (2011). The main water masses are reported. (c) Interpolated  $\epsilon\text{Nd}$  values along a latitudinal transect in the central Atlantic. The black triangles and the red dots indicate the locations and the depths of the seawater samples, including data from Lacan and Jeandel (2005). The main water masses are reported..... 120

Figure 26:  $\epsilon\text{Nd}$  profiles in the Alboran Sea for Station BR-1 and OMS (This study) and Stations B and C (Tachikawa et al., 2004). ..... 121



Figure 27: Seawater $\epsilon\text{Nd}$ profiles obtained for the Gulf of Cadiz, the Porcupine Seabight and the Rockall Trough and the Central Atlantic (this study). White and black circles represent the values reported in Copard et al. (2011) for the Bay of Biscay and off Portugal.....	125
Figure 28: Maps showing the distribution of $\epsilon\text{Nd}$ in the North Atlantic (a) between 200 and 400 m water depth, (b) between 1000 and 1200 m water depth, (c) at depth of LSW, (c) at depth of NEADW. Our data are plotted together with data from Lacan and Jeandel (2004a, 2005), Rickli et al. (2009), Copard et al. (2011) and Lambelet et al (2016). Maps created with the Ocean Data View Software (Schlitzer, R., Ocean Data View, <a href="http://odv.awi.de">http://odv.awi.de</a> , 2015).	127
Figure 29: Salinity vs $\epsilon\text{Nd}$ diagram with theoretical endmember and data from Copard et al. (2011); Lacan and Jeandel (2005); Lambelet et al., (2016).	131
Figure 30 : Localisation du récif de Mingulay (rond bleu) et circulation simplifiée des courants de surface de l'Atlantique Nord (en noir). Les principales masses d'eau transportées par les gyres sont également reportées. SPMW: Subpolar Mode Water, WNACW: Western North Atlantic Central Water, ENACW: Eastern North Atlantic Central Water, MSW: Mediterranean Sea Water. La position des coraux profonds analysés par Colin et al. (2010) et Copard et al (2012) dans le Chenal de Rockall est indiqué par un carré vert. Les carottes marines discutées dans le texte sont également reportées (Bond et al., 2001 ; Oppo et al., 2003 ; Thornalley et al., 2009).	135
Figure 31 : Variations des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$ des coraux profonds du récif de Mingulay au cours des 4500 dernières années.	138
Figure 32 : (a) Profil vertical des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$ de l'eau de mer obtenues sur la station ICE-CTD 03 située au nord du chenal de Rockall (cf. chapitre 2, Fig. 19) (b) Evolution de la composition isotopique du Nd ( $\epsilon\text{Nd}$ ) pour les coraux profonds de Mingulay (ronds bleus) et du Chenal de Rockall (carrés verts, Colin et al., 2010 ; Copard et al., 2012 ) au cours des 4500 dernière années.	139
Figure 33 : Variations au cours du temps des valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$ (ronds bleus) et des âges réservoirs (MRE) (losanges rouges) des coraux profonds de Mingulay au cours des 4500 dernières années.	140

Figure 34 : (a) Abondance d'hématite (en %) obtenue sur un stack de quatre carottes en Atlantique Nord (voir la fig. 29 pour la localisation) (Bond et al., 2001). (b) Enregistrement des valeurs d' $\epsilon$ Nd des coraux profonds du récif de Mingulay. (c) Âges réservoirs calculés à partir de l'analyse des isotopes du carbone dans les coraux du récif de Mingulay (Douarin et al., 2016). (d) Températures des eaux en surface (en rouge) et au niveau de la thermocline (en bleu) (RAPiD12-1K ; Thornalley et al., 2009). (e) Taille des grains (en  $\mu$ m) mesurée dans les loess du sud de l'Islande (Jackson et al., 2005). (f) Concentration des sels de mer mesurée dans les glaces groenlandaises (Ice Sheet Project 2 ; O'Brien et al., 1995). (g) Enregistrement benthique de  $\delta^{13}C$  dans le Chenal de Rockall (site ODP 980 ; Oppo et al., 2003). ..... 145

Figure 35: (a) Salinity (psu) contour map of the Atlantic Ocean at 700 m water depth (Ocean Data View; WOA 2013 dataset). Black dots indicate the locations of cores discussed in this paper. Arrows show the general surface and intermediate-water mass circulation of the Atlantic Ocean. mSPG: mid-depth Subpolar Gyre; mSTG: mid-depth Subtropical Gyre. (b) Locations of cold-water corals and seawater station studied here. Simplified distribution of intermediate water mass circulations and their Nd isotopic composition within the Gulf of Cádiz are also reported. .... 159

Figure 36: (a) Section of salinity (psu) along the eastern Atlantic Ocean (see the dashed lines in b) with labelled water masses. (b) Map with locations of cold-water corals and seawater stations reported in c. (c) Blue dots represent the  $\epsilon$ Nd values for the CWC from the Gulf of Cádiz.  $\epsilon$ Nd profiles from three seawater stations are also represented for comparison. A-II 109-1, station 95 (Piepgras and Wasserburg, 1983); Save 217 (Jeandel, 1993); Beta-1 (This Study). EAAIW: East Antarctic Intermediate Water; AABW: Antarctic Bottom Water; NADW: North Atlantic Deep Water; ENACW: East North Atlantic Central Water; MOW: Mediterranean Outflow Water; MSW: Mediterranean Sea Water; GNAIW: Glacial North Atlantic Intermediate Water; SACW: Southern Atlantic Central Water. (d) Vertical profiles of potential temperature (red), salinity (blue) and  $\epsilon$ Nd (black dots) at Station Beta-1. The  $\epsilon$ Nd values of one seawater sample located at the bottom of station M08-CTD3 and at the same location as core MD08-3231 are reported for comparison (open square). ..... 160

Figure 37:  $\epsilon$ Nd values of CWC from the southern (black and open dots) and northern (green squares) Gulf of Cádiz and Alboran Sea (orange diamonds). The yellow star indicates the present-day  $\epsilon$ Nd value at depth of the CWC investigated in the southern Gulf of Cádiz. Present day  $\epsilon$ Nd values of the intermediate water masses ENACW, MOW, LIW and AAIW

are also reported for comparison (dashed lines). CWC from the Gulf of Cádiz have been analyzed using TIMS with an Nd-oxide ( $\text{NdO}^+$ ) technique while CWC from the Alboran Sea have been analyzed using MC-ICPMS. .... 169

Figure 38: Comparison of CWC  $\epsilon\text{Nd}$  from the southern Gulf of Cádiz with published climatic and paleo-hydrological records. (a) North Greenland Ice Core Project (NGRIP)  $\delta^{18}\text{O}$  record (NGRIP Project Members, 2004). (b) Sedimentary  $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$  activity ratios in sediments of core OCE326-5GGC (grey circles) (McManus et al., 2004) and ODP Site 1063 (white circles) (Böhm et al., 2015). (c)  $\epsilon\text{Nd}$  obtained from CWC from the southern Gulf of Cádiz (black dots). The yellow star indicates the present-day  $\epsilon\text{Nd}$  value at 500 m. (d) Benthic foraminiferal Cd/Ca ratio record of core SO75-26KL (Willamowski and Zahn, 2000). (e) Benthic foraminiferal Cd/Ca ratio record of core M35003 (Zahn and Stüber, 2002). (f)  $\epsilon\text{Nd}$  values extracted from the Fe-Mn oxyhydroxide fraction of bulk sediments of ODP Site 980 ( $55^\circ 29' \text{N}$ ,  $14^\circ 42' \text{W}$ , 2168 m) (Crocket et al., 2011). (g)  $\epsilon\text{Nd}$  values extracted from the Fe-Mn oxyhydroxide fraction of bulk sediments of ODP Site 1063 (Böhm et al., 2015). Younger Dryas (YD) and Heinrich events (H1–H3) are indicated by gray bars. .... 178

Figure 39: Map of the western Mediterranean with the location of cores SU 92.33 and RECORD 23 (yellow dots) investigated in this study. Several corals fragments have also been sampled in Alboran Sea (yellow star). The location of cores discussed in this paper is also shown (black dots) as well as seawater stations (open squares). Arrows represent the main oceanographic currents. The red line represents Modified Atlantic Waters (MAW) flowing from the Atlantic toward the western Mediterranean. The orange line represents Levantine Intermediate Water (LIW) originating from the eastern basin. The blue dashed line shows the western Mediterranean Deep Water (WMDW) flowing from the Gulf of Lions toward the Strait of Gibraltar. .... 198

Figure 40: Oxygen and carbon isotope records of *Globigerina bulloides* and *Cibicidoides pachydermus* versus age from core SU92.33 (red line) compared with core MD99-2343 (blue line; Sierro et al., 2005). Also shown are Sea Surface Temperatures (SST) from cores SU 92.33 and MD90-917. LGM: Last Glacial Maximum; HS1: Heinrich Stadial 1; B-A: Bolling-Allerod; YD: Younger Dryas. The gray bar during the Holocene represents the sapropel S1 deposition. Black triangles indicate  $^{14}\text{C}$  age control points. .... 206

Figure 41: (a) Benthic  $\delta^{13}\text{C}$  from cores SU92.33 (red line) and MD99-2343 (blue line; Sierro et al., 2005). (b)  $\epsilon\text{Nd}$  records from core SU 92.33 (open circles) and corals fragment in

Alboran Sea (red squares). Modern  $\epsilon\text{Nd}$  values for LIW and WMDW are also reported. (c) Neodymium isotope composition of planktonic foraminifera ferromanganese coatings at sites 300G (36°21.532 N, 1°47.507 W ; 1860 m ; open dots) and 304G (36°19.873 N, 1°31.631 W ; 2382 m ; black dots) in Alboran Sea (Jimenez-Espejo et al., 2015). (d) UP10 fraction (>10 mm) from core MD99-2343 (Frigola et al., 2008). (e) Sortable silt mean grain-size (SS) of core MD01-2472 (Toucanne et al., 2012). (f) Ln Zr/Al ratio at IODP site U1387 (36°48.3'N 7°43.1'W ; 559 m) (Bahr et al., 2015). LGM: Last Glacial Maximum; HS1: Heinrich Stadial 1; B-A: Bolling-Allerod; YD: Younger Dryas. The gray bar during the Holocene represents the sapropel S1 deposition..... 209

Figure 42: (a) Planktonic  $\delta^{18}\text{O}$  and (b) benthic  $\delta^{13}\text{C}$  from core SU92.33. (c) Neodymium isotope composition of cold water corals from core RECORD 23 south of Sardinia. (d)  $\epsilon\text{Nd}$  records from core SU 92.33 (open circles) and corals fragment in Alboran Sea (red squares). (e) Neodymium isotopic composition of the core MS27PT (Revel et al., 2014). LGM: Last Glacial Maximum; HS1: Heinrich Stadial 1; B-A: Bolling-Allerod; YD: Younger Dryas. The gray bar during the Holocene represents the sapropel S1 deposition..... 211

Figure 43: Carte schématique de la circulation actuelle des masses d'eau intermédiaire en Atlantique Nord et en Mer Méditerranée. Les valeurs moyennes d' $\epsilon\text{Nd}$  aux profondeurs intermédiaires (500-1200 m) sont également reportées ..... 227

Figure 44: Carte schématique de la circulation intermédiaire il y a 3,3-3,5 ka (a) et il y a 2,8 ka (b). Les valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  mesurées dans les coraux de subsurface du récif de Mingulay sont également reportées..... 229

Figure 45: Carte schématique de la circulation intermédiaire en Atlantique Nord et en Mer Méditerranée et durant l'évènement du sapropel S1 il y a 8,6 ka (a) et après l'évènement du sapropel S1 (b). Les flèches bleues indiquent l'intensité des apports du Nil. Les traits bleus représentent la position du front inter-tropical (FIT). Les valeurs d' $\epsilon\text{Nd}$  mesurées dans les coraux de la Méditerranée et dans le récif de Mingulay sont également reportées..... 231

# Liste des tableaux

Tableau 1: Propriétés des SPMW selon leur densité en Atlantique Nord-est.....	37
Tableau 2 : Localisation des stations d'échantillonnage pour les stations d'eau de mer. ....	82
Tableau 3: Localisation des stations d'échantillonnage pour les coraux profonds.....	84
Tableau 4: Locations, water depth (m), potential temperature (°C), salinity (psu), potential density (kg m <sup>-3</sup> ) and εNd values of the seawater samples analyzed in this study. The names of the stations are also reported in the map (Fig. 22). ....	108
Tableau 5: Nom des échantillons, profondeur de prélèvement (m), âge (ka) et valeurs d'εNd des coraux profonds analysés sur le récif de coraux profonds de Mingulay. * les âges reportés ici ont été publiés par Douarin et al., (2013). ....	136
Tableau 6: Core locations, coral species, sample depths, U-series and radiocarbon dates of cold-water samples, and εNd. Calibrated AMS 14C dates are indicated by an asterisk. Previously published dates are identified by the numbers 1 [Frank et al., 2011], 2 [Wienberg et al., 2010] and 3 [Fink et al., 2013]. Previously published εNd values are indicated by the number 4 [Montero-Serrano et al., 2011]. ....	162
Tableau 7: Locations of seawater stations investigated in this study, with water depth of the sample. Potential temperature (θ), salinity (S), and potential density (σ) and εNd data results are reported.....	163
Tableau 8: Table 8: U series measurements and ages of fossil corals dated in this study. ....	167
Tableau 9: U-Th series for corals and neodymium isotopic composition from core RECORD 23.....	199
Tableau 10: εNd values for corals from Alboran Sea. * <sup>14</sup> C ages have been published by Fink et al (2013). ....	200
Tableau 11: Calibrated age, oxygen and carbon isotopes measured on benthic (C. Pachyderma) and planktonic (G. Bulloides) foraminifera data and εNd values for core SU 92.33.....	200

Tableau 12: Radiocarbon convention ages obtained by the Accelerator Mass Spectrometric technique ..... 205

# Liste des Acronymes

AAIW : Antarctic Intermediate Water	LSW : Labrador Sea Water
AABW : Antarctic Bottom Water	MAW : Modified Atlantic Water
AC : Algerian Current	MOW Mediterranean Outflow Water
AMOC : Atlantic Meridional Overturning Circulation	MSW Mediterranean Sea Water
CWC : Cold Water Corals	NAC : North Atlantic Current
DEBC : Deep Eastern Boundary Current	NADW : North Atlantic Deep Water
D-O : Dansgaard-Oeschger event	NAO : North Atlantic Oscillation
DNBC : Deep Northern Boundary Current	NC : Northern Current
DWBC : Deep Western Boundary Current	NEADW : North East Atlantic Deep Water
DSOW : Denmark Strait Overflow Water	NIIC : North Icelandic Irminger Current
EGC : East Greenland Current	SAIW : Subarctic Intermediate Water
EMDW : Eastern Mediterranean Deep Water	SEC : Shelf Edge Current
ENACW : East North Atlantic Central Water	SPG : Subpolar Gyre
GNAIW : Glacial North Atlantic Intermediate Water	STG : Subtropical Gyre
HS : Heinrich stadial	SPMW : Subpolar Mode Water
IC : Irminger Current	TDW : Tyrrhenian Deep Water
IPC : Iberian Poleward Current	TW : Transition Water
ISOW : Iceland–Scotland Overflow Water	WGC : West Greenland Current
LC : Labrador Current	WIW : Winter Intermediate Water
LDW : Lower Deep Water	WMDW : Western Mediterranean Deep Water
LEC : Lybio-Egyptian Current	WNACW : West North Atlantic Central Water
LGM : Last Glacial Maximum	WTOW : Wyville-Thomson Ridge Overflow Water
LIW : Levantine Intermediate Water	YD : Younger Dryas

