



HAL
open science

Impact des variations de la mousson Africaine sur l'érosion chimique des silicates dans le bassin versant du Nil depuis 100.000 ans

Luc Bastian

► **To cite this version:**

Luc Bastian. Impact des variations de la mousson Africaine sur l'érosion chimique des silicates dans le bassin versant du Nil depuis 100.000 ans. Sciences de la Terre. COMUE Université Côte d'Azur (2015 - 2019), 2017. Français. NNT: 2017AZUR4101 . tel-01729331

HAL Id: tel-01729331

<https://theses.hal.science/tel-01729331v1>

Submitted on 12 Mar 2018

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.

École doctorale Sciences Fondamentales et Appliquées
Unité de recherche : Geoazur

Thèse de doctorat

Présentée en vue de l'obtention du
grade de docteur en Géosciences de l'Environnement
de
Université Côte d'Azur

par

Bastian Luc

Impact des variations de la mousson Africaine sur l'érosion chimique des silicates dans le bassin versant du Nil depuis 100.000 ans

Dirigée par *Marie Revel, Maître de Conférence, Université Côte d'Azur*
et codirigée par *Nathalie Vigier, Directrice de Recherche, CNRS*

Soutenue le 7 décembre 2017

Devant le jury composé de :

Catherine François Guillemette Eric Jean Marie Nathalie	Jeandel Chabaux Menot Douville Masclé Revel Vigier	Directrice de Recherche, LEGOS Professeur UNS, LHyGeS Professeure, ENS Lyon Chercheur, CEA - LSCE Directeur de Recherche Emérite, UPMC Maître de conférence, UNS Directrice de Recherche, UPMC	Rapporteur Rapporteur Examinateur Examinateur Examinateur Directrice de Thèse Directrice de Thèse
---	--	--	---

Remerciements

Un doctorat cela dure 3 ans, ou 36 mois, ou bien encore 156 semaines. Mais cela se résume finalement par un manuscrit de 352 pages et une soutenance de 2h30'. Cependant tout cela n'aurait pu exister sans l'appui et la présence d'un grand nombre de personnes.

En premier lieu mes directrices Marie Revel et Nathalie Vigier qui m'ont « sélectionné » en juillet 2014 et je les remercie. Je leur suis également reconnaissant pour tout ce qu'elles m'ont apporté durant ces 3 années, la rigueur scientifique, leur gentillesse, les longues discussions, leur disponibilité et leur confiance.

Un grand merci aux membres de mon jury pour avoir accepté de juger ce travail.

J'aimerais également remercier Damien Lemarchand et François Chabaux qui durant ma licence, mon master et mes stages au LHyGes m'ont donné la passion et la foi en la géochimie isotopique.

Je souhaiterais également remercier les laboratoires Geoazur et LOV de m'avoir accueilli dans leur locaux et pour l'amabilité de leur personnel.

Un grand merci à Emilie Berry pour son rôle administratif et la gestion de mes missions qui n'a pas toujours été très simple. Merci à Mireille, ma responsable d'équipe pour ses conseils et son dévouement.

Merci à Matthieu Zanti pour l'incroyable travail de préparations d'échantillons qu'il a effectué avec brios. Sans lui le nombre d'échantillons analysés aurait été surement bien plus faible.

Merci à Aurélie Dufour (LOV) pour son aide et sa présence lors de la mise en place des analyses sur l'ICP-OES.

Merci également à toutes les personnes du 1^{er} étage du bâtiment Jean Meatz du LOV, Aurélie, Thierry, Christophe, Laurent pour leur sympathie, leur bonne humeur et leur discussion toujours intéressante et pas toujours scientifique autour d'un café.

Merci au personnel technique de la plateforme d'analyse isotopique de l'ENS de Lyon, Philippe Telouk, Emmanuelle Albalat, Florent Arnaud-Gobet pour leur présence et leur aide lors des sessions d'analyses.

Merci également à Pascaline et Mathilde, mes deux stagiaires que j'ai eu le plaisir d'encadrer lors de ma 2^{ème} année. Merci à tous mes étudiants de ces trois années qui m'ont permis de sortir de ma thèse durant les cours et les terrains que je leur ai dispensé.

Un grand merci à mes « co-bureau » Maëlle, Laurie et Carlo pour Géoazur et Mathis, Daniela, Justine, Orens, Eva, Cécile pour le LOV (cela fait beaucoup, mais j'ai changé de bureau en cours de route). Un grand merci également à tous les autres doctorants pour leur sympathie et leur bonne humeur Alexiane, Laurent, Kevin, Laure, Nicolas, Zoé, Mathilde, Emmanuelle, Sara, Anthony, Clément, Chloé, Edouard, Théa. Et bravo pour m'avoir supporté durant 3 ans.

Un très grand merci à toutes les personnes de Géoazur que j'ai pu côtoyer durant ces trois années, aux discussions que j'ai pu avoir avec eux, à leur joie et leur bonne humeur.

Un grand merci à ma famille. Merci à mes parents qui m'ont toujours soutenu dans mes choix. Merci à mes grands-parents qui m'ont donné la passion pour les « cailloux » et pour bien d'autre chose. Merci à mon frère pour toutes les discussions que l'on a eu, pour l'organisation des surprises à la famille et bien d'autre chose.

Enfin, merci à ma compagne, Alexiane, qui m'a toujours soutenue et encouragé malgré la distance durant la dernière année.

Pour finir merci à Grifouille, notre chat, pour toutes ses engueulades les soirs où je suis rentré tard et toutes les séances de « ronronthérapie ».

*Ce manuscrit est dédié à tous
ceux qui ne pourront pas le
lire puisqu'ils sont partis bien
trop vite.*

Résumé

L'Afrique du Nord a connu, au cours du Quaternaire, des variations cycliques de l'intensité de la mousson en relation avec l'insolation. Cela a conduit à une alternance de périodes arides et humides et des modifications des flux sédimentaires du Nil. Alors que l'influence de ces variations sur l'érosion physique est bien connue, leur impact sur l'altération des silicates dans le bassin versant du Nil est ignoré. Or, l'altération continentale est un modulateur du climat puisqu'elle consomme du CO₂ atmosphérique. Cette thèse se focalise sur le système deltaïque du Nil où l'apport continu de sédiment par les crues du Nil a permis l'enregistrement à haute résolution des modifications hydro-climatiques à l'échelle du bassin versant. L'objectif est de déterminer une reconstruction de l'altération continentale dans le bassin du Nil depuis 100.000 ans, afin de mieux comprendre l'impact des variations climatiques sur les sols, les apports à la Méditerranée et le cycle du carbone.

Ce travail repose sur une étude géochimique fine des argiles extraites d'archives sédimentaires du delta du Nil sur une échelle de temps de 100.000 ans. Il repose sur une approche inédite du couplage d'un traceur de source (isotopes du néodyme) et de traceurs d'altérations (isotopes du lithium et rapports élémentaires). En complément, des échantillons actuels des différentes sources du Nil ont été analysés, ainsi qu'une archive sédimentaire du lac Tana (Ethiopie).

Les résultats de cette étude mettent en évidence une réponse rapide de l'altération continentale aux variations hydro-climatique en Afrique du Nord. A l'échelle du dernier glaciaire, les changements climatiques en Atlantique Nord et les ralentissements de l'AMOC (Heinrich stadial) ont eu une influence importante sur la diminution de l'intensité d'altération continentale dans le bassin du Nil.

A l'actuel, les taux d'altération, et la consommation de CO₂ associée, des trapps d'Ethiopie sont relativement faibles par rapport aux autres régions basaltiques comme le Deccan. Nos résultats montrent cependant que durant les périodes plus humides en Afrique du Nord, et principalement l'African Humid Period (AHP), la consommation de CO₂ dans cette région était 2 à 3 fois plus importante qu'aujourd'hui. Cela indique que les trapps d'Ethiopie ont pu jouer

un rôle non négligeable dans le cycle global du CO₂ au cours du Cénozoïque, et en particulier lors des périodes de fort runoff.

Enfin, des développements analytiques ont été réalisés afin de pouvoir exploiter les compositions isotopiques en lithium des carbonates biogéniques marins, comme nouveaux traceurs des apports en eau douce du Nil. Les résultats obtenus suggèrent une influence des effets dits « vitaux » et des processus de diagénèse.

Abstract

During the Quaternary, the monsoon intensity has oscillated in the North Africa. This led to the alternation of arid and humid period and changes in the Nile sedimentary flux. While the influence of these variations are well known, their impact on chemical weathering in the Nile basin is ignored. However, chemical weathering is an important factor on global climate since it consume atmospheric CO₂. This study is focalize on the Nile deltaic system which has recovered continually the hydro-climate modification in the Nile basin. This thesis present a reconstruction of the chemical weathering in the Nile basin since 100.000 years. His objective is to better understand the impact of climatic variations on chemical weathering, to better.

This work is based on the geochemistry study on marine core recorded in the Nile delta, on a time scale of 100.000 years. It use a novel approach with the coupling of a source tracer (ϵNd) and chemical weathering tracers ($\delta^7\text{Li}$ and elementary ratios) on the fine fraction ($< 2\mu\text{m}$). In addition, it was analyzed samples of each actual Nil sources and a core sample from Tana Lack (Ethiopie).

The results of this studies have enabled to reconstruct the chemical weathering variations in the Nile basin since 100.000 years. It show a rapid respond of chemical weathering to climate variations. This was also observed by important impact of North Atlantic climate variations on the decrease of chemical weathering in the Nile basin.

At present, the chemical weathering flux and the CO₂ consumption of the Ethiopian traps are low comparted to the other basaltic regions, as the Deccan. However, our results show that during the most humid periods (African Humid Period) the CO₂ consumption was 2 to 3 time higher than today. This indicates that the Ethiopian traps could be have played a non-negligible role in the global CO₂ cycle during the Cenozoic, and principally during the most humid periods in North Africa.

Finally, analytical developments have been realized to be able to exploit the lithium isotopes on biogenic carbonates as a new tracer of Nile water flood. The results suggest an influence of "vital" effect and diagenetic process.

Introduction générale.....	1
Partie I : Le bassin du Nil : climat, géologie et hydrologie.....	7
Chapitre 1 : Le bassin versant du Nil et son climat	9
1. Contexte climatique	10
1.1. Climat global et circulation océanique	10
1.2. La zone de convergence intertropicale (ITCZ) et la mousson	11
2. Zone d'étude : le Bassin du Nil	14
2.1. Contexte géologique et tectonique.....	14
2.2. Le bassin versant du Nil.....	15
2.3. Hydrologie du bassin	16
2.3.1. Le Nil Blanc	16
2.3.2. Le Nil Bleu et Atbara	18
2.3.3. Le Nil principal	19
2.3.4. Le delta du Nil.....	19
3. Impact de la mousson	23
3.1. En Afrique	23
3.2. Dans le bassin du Nil.....	24
Chapitre 2 : Etat de l'art sur la variabilité hydro-climatique depuis 100.000 ans et ses conséquences pour le bassin du Nil.....	27
1. Variabilité climatique à l'échelle du Quaternaire.....	28
1.1. Forçages orbitaux	28
1.2. Forçages internes de courtes durées	29
2. Variabilité hydro-climatique aux tropiques.....	31
2.1. En Afrique : la période Humide Africaine ou Sahara Vert	31
2.2. Dans le bassin du Nil.....	33
2.3. Impact du climat Nord Atlantique	38
Partie II : L'érosion chimique et physique des roches continentales silicatées	43
Chapitre 3 : L'érosion chimique et physique des continents et le cycle court du carbone	45
1. L'érosion chimique des silicates et le cycle du carbone.....	46
2. Les deux grands régimes d'altération continentale	49
3. Facteurs influençant l'altération des silicates à l'actuel	51
3.1. La lithologie : importance des basaltes	51
3.2. Le climat	52
3.3. L'érosion physique.....	54
3.4. La végétation et la matière organique	56
3.5. Apports atmosphériques.....	57

3.6.	Les activités anthropiques.....	59
3.7.	Des avancées et des débats.....	59
4.	Altération continentale et cycle court du carbone	60
Chapitre 4 : Les traceurs continentaux de l'altération des silicates.....		65
1.	L'altération continentale et les échelles de temps	66
2.	Les traceurs géochimiques de l'altération	69
3.	Les isotopes du lithium en tant que traceurs de l'altération silicatée	71
3.1.	Le lithium	71
3.2.	Cycle superficiel du lithium	71
3.3.	Les fractionnements des isotopes du lithium lors des interactions eau-roche à basse température	73
Partie III : Matériels et méthodes.....		81
Chapitre 5 : De la stratégie d'échantillonnage des sédiments à l'analyse chimique et isotopique (Li, Nd) des argiles.....		83
1.	Stratégie d'échantillonnage	84
1.1.	Carottes du delta du Nil.....	84
1.2.	Echantillons du bassin versant du Nil.....	88
1.2.1.	Echantillons du Nil Bleu	88
1.2.2.	Echantillons du Nil Blanc et du Sahara	88
2.	Modèle d'âge et sélection des échantillons de la carotte MS27PT	89
3.	Prétraitement des sédiments et extraction des argiles	92
3.1.	Analyses non destructives : Minéralogie et XRF core scanner.....	92
3.2.	Prélèvement, tamisage et décarbonatation.....	93
3.3.	Extraction de la fraction argileuse (<2µm).....	95
3.3.1.	Séparation physique avec la Loi de Stokes.....	95
3.3.2.	Analyses granulométriques	97
3.3.3.	Limite de la loi de Stokes	99
3.3.4.	Homogénéité isotopique des fractions argileuses	100
4.	Mise en solution et analyses chimiques.....	100
4.1.	Attaque et dissolution de la fraction argileuse	100
4.2.	Mesure des concentrations en éléments majeurs et traces (K, Ca, Mg, Fe, Al, Mn, Sr, Ba, Li)	101
5.	Analyse de la composition isotopique en lithium	104
5.1.	Analyse des isotopes du lithium par MC-ICP-MS	104
6.	Analyse de la composition isotopique en Nd	114
7.	Perspectives.....	115

Chapitre 6 : Développement de l'analyse isotopique en lithium des carbonates marins	119
1. Méthode d'analyse élémentaire des carbonates.....	120
2. Composition isotopique en lithium de carbonates marins et biogéniques et de matériaux de référence	123
Partie IV : Résultats et discussions	167
Chapitre 7 : Réponses de l'altération aux variations climatiques en Afrique du Nord-Est depuis 32.000 ans	169
Chapitre 8 : Impact du climat Nord-Atlantique sur les sols et les sédiments du Nil depuis 100.000 ans.	195
1. Introduction.....	196
2. Regional setting.....	197
3. Materials.....	199
3.1. Sediment core MS27PT, Nile Delta.....	199
3.2. Sediment core 03TL3, Tana Lake	200
4. Methods	201
4.1. Sampling, decarbonation and clay extraction.....	201
4.2. Measurement of major and trace element concentrations.....	201
4.3. Lithium isotope analyses	202
4.4. Neodymium isotope analyses	203
4.5. Mixing model using Nd isotopes	203
5. Results	204
Core MS27PT	204
Core 03TL3 Tana Lake.....	205
6. Discussion	206
6.1. Source effect and provenance of clay fraction.....	206
6.2. Impact of an arid event on physical erosion and sediment transport	208
6.3. Threshold climate effects on sediment transport in the Nile Basin.....	210
6.4. Control of the North Atlantic climate on soil development in the Ethiopian Traps	212
6.5. Atmospheric CO ₂ and climate consequences.....	214
7. Conclusions.....	215
Chapitre 9 : Altération et consommation de CO ₂ actuelles dans le bassin versant du Nil Bleu	217
Synthèse et perspectives.....	265
Bibliographie.....	271
Annexe A : Description de la carotte MS27PT.....	299
Annexe B : Description de la section 1 de la carotte MD04-2726.....	309
Annexe C : 20.000 years of Nile River dynamics and environmental changes in the Nile catchment area as inferred from Nile upper continental slope sediments – Revel et al., 2015.....	313

Introduction générale

A l'échelle globale l'altération des roches silicatées continentales joue un rôle majeur dans le cycle du carbone. En effet, elle consomme du CO₂ atmosphérique et impacte ainsi le climat global. Aujourd'hui, la réponse de l'altération des silicates aux modifications climatiques reste largement débattue. Les quelques études concernant l'impact des changements rapides du climat sur l'altération présentent des résultats contradictoires (Vance et al., 2009; Beaulieu et al., 2012; von Blanckenburg et al., 2015; Dosseto et al., 2015; Philip A.E. Pogge von Strandmann et al., 2017). Certains de ces auteurs montrent que l'altération peut répondre très rapidement à une modification du climat. Inversement, d'autres études indiquent que le climat n'est pas le contrôle principal de l'altération à l'échelle continentale ou globale. De plus, les sols épais (régime d'altération dit « Transport-limited ») seraient moins affectés par les modifications climatiques que les sols plus minces (issus du régime d'altération appelé « Weathering limited »), contrôlés par les processus thermodynamiques liés à la température et à la quantité d'eau (précipitations). La plupart de ces observations et des lois de contrôle de l'altération continentale proviennent de l'étude de bassins versants actuels. Pour aller plus loin, il est aussi nécessaire de documenter ces liens d'une façon jusque-là peu explorée, qui consiste à étudier temporellement les sédiments déposés par les rivières et les grands fleuves. Dans ce type d'étude, il se pose également la question du temps de résidence des particules minérales dans les sols et les bassins versants. En effet, le temps écoulé entre production des particules et leur transport par l'érosion peut conduire à des décalages temporels et à des effets tampons sur le signal géochimique des sédiments issus des bassins versants.

Le climat en Afrique du Nord a été le théâtre de fluctuations hydrologiques importantes à l'échelle du Pléistocène et de l'Holocène. Alors que le Sahara est aujourd'hui le désert le plus aride du monde, il fut entre 14.800 et ≈ 8000 ans BP, une zone verdoyante et pleine de vie végétale et animale (DeMenocal and Tierney, 2012). Ces changements hydrologiques sont liés aux variations de l'intensité de la mousson au cours du temps. Le forçage principal de ces variations est le paramètre orbital de précession, qui induit des modifications d'insolation en zone tropicale tous les 11.000 ans (Emeis et al., 2003). Ces alternances entre périodes plus ou

moins humides sont présentes en Afrique tropicale depuis plusieurs millions d'années. A ces variations cycliques qui s'installent graduellement (5-10 ka), se surimposent des variations hydro-climatiques intenses et de courtes durées (< 200 ans ; Sánchez Goñi et al., 2008), appelées événements de Heinrich (Hemming, 2004). Ces variations rapides sont dues à la réduction de la circulation océanique en Atlantique Nord (AMOC) en conséquence de la fonte massive d'icebergs aux hautes latitudes. Cela se visualise dans les enregistrements sédimentaires Nord Atlantique par des dépôts de particules grossières nommés « Ice Rafted Detritus ». Ces événements se traduisent par des épisodes de sécheresses importantes en Afrique du Nord. A ce jour, ils sont principalement observés dans des archives sédimentaires des marges de la côte Nord-Ouest de l'Afrique (Collins et al., 2013) et dans certains lacs Africains (Tierney et al., 2008). Les conséquences de ces changements climatiques sur l'érosion ou le développement des sols et les migrations ou pérennisation des populations locales restent encore à établir. Les modèles climatiques prédictifs du rapport IPCC, (2013) simulent une augmentation des températures et une fonte massive des glaces polaires à l'horizon de la fin du siècle. Ces modifications climatiques pourraient engendrer des variations dans l'intensité des précipitations en Afrique du Nord (Defrance et al., 2017). Ces zones étant densément peuplées (Afrique de l'Est - Sahel) et dépendantes des précipitations (famine 2017 en Ethiopie), il est primordial de comprendre les impacts des variations d'intensités de mousson passées pour pouvoir anticiper l'impact des variations futures.

Les sédiments du delta profond du Nil ont enregistré en continu les modifications environnementales du bassin du Nil en relation avec les variations de la mousson Africaine (Revel et al., 2010; Blanchet et al., 2013). En effet, les systèmes deltaïques présentent l'avantage d'intégrer à haute résolution temporelle les changements environnementaux d'un large bassin versant. De plus, dans le système Nil, le sous bassin du Nil bleu se situe dans la zone d'extrême sensibilité aux variations d'intensité de la mousson. Ainsi, le delta du Nil fournit un laboratoire exceptionnel pour explorer les couplages climat- sol - érosion, à l'échelle du troisième plus grand bassin versant du monde. Des analyses multi-proxy (isotopes du néodyme et du strontium, analyses élémentaires haute résolution XRF core scanner et isotopes de l'oxygène sur foraminifère) sur les séries sédimentaires deltaïques ont permis de quantifier les variations hydro-climatiques et leurs conséquences physiques sur les derniers 100.000 ans (Revel et al., 2010; Revel et al., 2014; Revel et al., 2015). Notamment, les analyses

isotopiques en néodyme des enregistrements sédimentaires du delta ont montré que le Nil Bleu est la source principale de sédiments fluviatiles à l'origine de la construction du delta du Nil. Ainsi, les variations du flux terrigène transporté par les crues du Nil et déposé en aval sont directement liées à la mousson Africaine en Ethiopie. De plus, les zones sources de particules du Nil étant exclusivement composées de roches silicatées, le bassin versant du Nil est optimal pour l'étude des variations de l'altération en lien avec les modifications climatiques.

Parce que les variations hydro-climatiques en Afrique, et principalement au niveau du bassin du Nil, ont été documentées en terme de fréquence, cette thèse ambitionne de reconstituer et de mieux comprendre la réponse de l'altération continentale dans le bassin du Nil depuis 100.000 ans. Pour cela, ont été couplés un traceur de source (ϵNd) et des traceurs d'altération ($\delta^7\text{Li}$ et rapports élémentaires) sur des archives sédimentaires du delta profond du Nil. L'originalité de ce travail est d'avoir conduit cette approche de couplage géochimique à la fraction argileuse ($< 2 \mu\text{m}$) des sédiments deltaïques. L'utilisation de cette fraction fine permet de s'affranchir d'un éventuel fractionnement minéralogique et granulométrique lors du transport, et de phénomènes de dépôts-reprises des sédiments sur les berges du fleuve. De plus, les argiles sont les produits de l'altération des roches. Dans une démarche de travail de type « source to sink » des échantillons provenant des zones sources du Nil ont également été étudiés. Ainsi, le couplage isotopique Nd-Li a été effectué sur la carotte lacustre 03TL3 du lac Tana en collaboration avec Henry Lamb (Prifysgol Aberystwyth University) ainsi que sur les carottes MS27PT et MD04-2726 du delta du Nil. Une série d'échantillons de rivières qui drainent les trapps d'Ethiopie ont été analysés pour déterminer les taux d'altérations actuels de cette région en collaboration avec Raphaël Pik (CRPG Nancy). Des échantillons de particules Sahariennes prélevées par Francis Grousset en Lybie et des paléosols du sud du Soudan (Martin Williams, Université d'Adelaïde, Australie) ont été analysés pour déterminer les $\delta^7\text{Li}$ de ces zones et leur teneur en particules argileuses. Enfin, une méthode d'analyse des isotopes du lithium des carbonates biogéniques marins a été mise au point dans l'optique de l'appliquer à des enregistrements sédimentaires deltaïques ou pélagiques.

Les travaux exposés dans ce manuscrit visent à déterminer l'impact des variations climatiques régionales (mousson) et globales (ralentissement de l'AMOC) sur l'altération chimique au sein du bassin du Nil, et ce, au cours des derniers 100 000 ans. Par ce travail, j'ai tenté de répondre à un certains nombres de questions ici regroupés en 4 grandes thématiques.

La première thématique est consacrée aux questionnements scientifiques concernant les méthodes d'analyses et l'utilisation des isotopes du lithium.

- (1) Quels sont les contrôles des rapports isotopiques en lithium des argiles?
- (2) Est-il possible de mesurer les isotopes du lithium dans des échantillons de faible teneur?
- (3) Est-il possible d'utiliser la signature isotopique en lithium des foraminifères des carottes du Nil comme traceurs d'apport en eau douce du Nil ?

La seconde thématique explore les variations d'altération continentale dans le bassin du Nil en relation avec les changements climatiques depuis 100.000 ans en Afrique :

- (1) Quels impacts ont eu les variations d'intensités de la mousson Nord-Africaine sur l'altération continentale du bassin du Nil ?
- (2) Quel est le temps de réponse de l'altération continentale aux modifications climatiques ?
- (3) Les variations climatiques rapides en Atlantique Nord (ralentissement de l'AMOC) ont-ils eu un effet sur l'altération continentale en Afrique ?
- (4) Est-il possible d'envisager un rétrocontrôle des modifications de l'altération continentale au niveau des tropiques sur le climat global ?

Une troisième thématique concerne les mécanismes contrôlant les variations d'intensité de la mousson, et la source des sédiments déposés dans le delta du Nil :

- (1) Quels sont les mécanismes contrôlant les variations d'intensité de la mousson et les processus permettant leur enregistrement dans les archives deltaïque ?
- (2) Quels sont les sources et les flux des particules argileuses déposées dans le delta du Nil ?

Enfin, la dernière thématique se focalise sur l'altération continentale actuelle dans le bassin du Nil Bleu et les trapps d'Ethiopie ainsi que de la consommation de CO₂ atmosphérique :

- (1) Quel est le taux d'altération actuel à l'échelle des trapps d'Ethiopie?
- (2) Cette zone basaltique a-t-elle un impact sur le cycle du CO₂ ?

Ce travail de recherche a été mené dans le cadre d'un contrat doctoral du Ministère de la Recherche et de plusieurs financements de recherche locaux (BQR Geoazur et OCA) et nationaux (INSU-SYSTER, INSU-LEFE, ANR INTOCC). Il a été réalisé au sein du laboratoire Geoazur de l'Université de la Côte d'Azur et du laboratoire d'Océanographie de Villefranche sur Mer de l'Université Pierre et Marie Curie.

Ce manuscrit s'articule autour de 4 grandes parties :

La Partie 1 comprend deux chapitres qui présentent (1) le contexte général de la zone d'étude d'un point de vue géographique, géologique et climatique (chapitre 1) et (2) l'état des connaissances sur les variations climatiques globales et régionales dans le bassin du Nil (chapitre 2).

La Partie 2 comprend deux chapitres : le premier (chapitre 3), introduit la notion d'altération et les paramètres qui la contrôlent. Le deuxième (chapitre 4) présente l'état de l'art sur les traceurs utilisés pour quantifier cette altération et plus particulièrement les isotopes du lithium.

La Partie 3 est consacrée à la présentation du matériel et des méthodes d'analyses utilisés et de leur développement (Chapitre 5). Elle consacre également un chapitre (Chapitre 6) au développement de la méthode d'analyse isotopique en lithium des échantillons carbonatés sous la forme d'un article (soumis à GGR).

La Partie 4 est consacrée à la présentation des résultats et de leurs interprétations. Ils seront abordés sous la forme de trois chapitres en anglais:

- (i) Le chapitre 7 est un article publié à Scientific Reports consacré aux variations de l'altération au cours des derniers 32.000 ans.
- (ii) Le chapitre 8 expose la reconstruction de l'altération des derniers 100.000 ans sous le contrôle combiné de la mousson et de l'impact des variations climatiques rapides en Atlantique Nord (article en préparation et soumission prévue dans QSR).
- (iii) Le chapitre 9 s'intéresse à l'état actuel de l'altération chimique dans le bassin du Nil Bleu et de la consommation de CO₂ associée sous la forme d'un article soumis à EPSL.

Partie I : Le bassin du Nil : climat, géologie et hydrologie

Chapitre 1 : Le bassin versant du Nil et son climat

1. Contexte climatique

1.1. Climat global et circulation océanique

Le climat terrestre actuel est caractérisé par une température moyenne de 15°C avec un flux de radiation solaire moyen de 342 W/m². Du fait de la rotondité de la Terre, l'énergie reçue par unité de surface sera plus élevée à l'équateur (≈ 400 W/m²) qu'aux niveaux des pôles (≈ 150 W/m²). Cette différence d'énergie entre hautes et basses latitudes est la pierre angulaire des déplacements atmosphériques et océaniques. La circulation atmosphérique est définie par le principe de Hadley qui attribue le transfert d'énergie entre les basses et hautes latitudes à de grandes cellules de convections (Figure 1). La circulation thermo-haline globale permet également une redistribution d'une partie de l'énergie solaire reçue par la Terre des basses vers les hautes latitudes (Figure 2a). Cette circulation est directement contrôlée par les gradients de température et de salinité des masses d'eau. Elle peut être schématisée par un tapis roulant dont le moteur est la formation d'eau profonde en Atlantique Nord et en mer de Weddell (Figure 2a). Dans ces régions, les eaux chaudes et salées qui remontent vers le pôle se

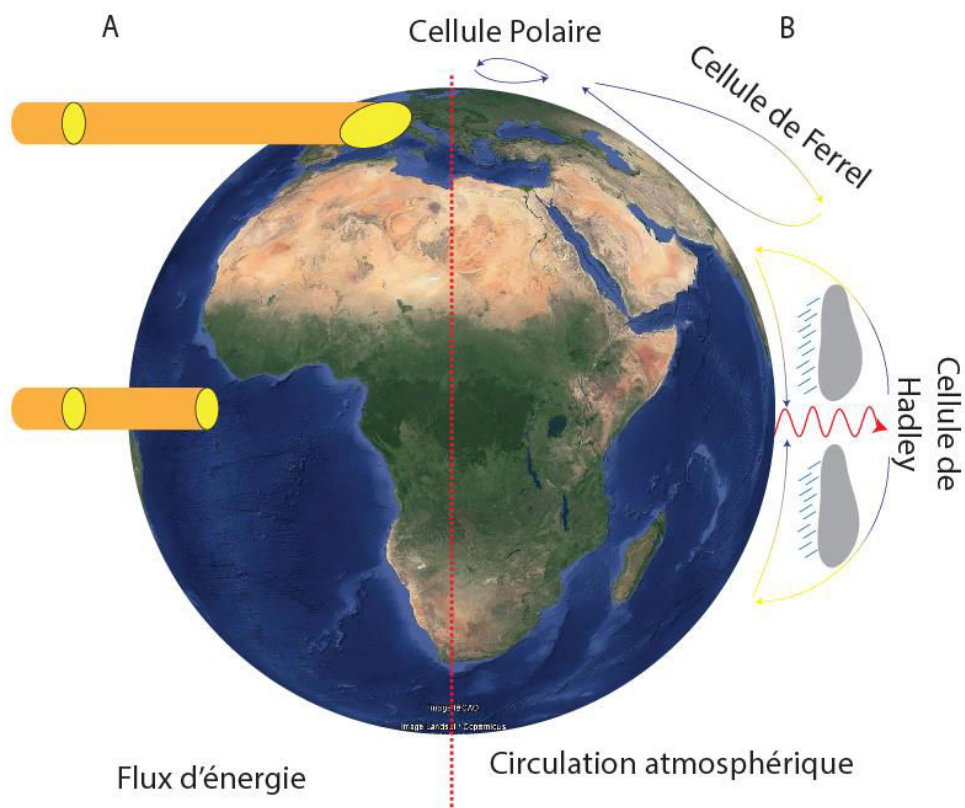


Figure 1 : (A) Différence de surface de réception du flux d'énergie solaire (en jaune) aux basses et hautes latitudes (B) Représentation schématisée de la circulation atmosphérique et des différentes cellules de convections. Le fond de carte provient d'une photo satellite de Google Earth. Les zones en verts représentent les régions végétalisées et les zones en oranges les déserts.

refroidissent et deviennent plus denses que les eaux locales. Sous l'effet des variations de densité des eaux de surface, elles plongent en profondeur. En Atlantique Nord, le plongement et la circulation d'eau profonde et intermédiaire qui en résulte est appelée AMOC (Atlantic Meridional Overturning Circulation ; Figure 2b). L'accélération ou le ralentissement de cette circulation thermo-haline jouent un rôle fondamental sur le climat global de la Terre (Jackson et al., 2015).

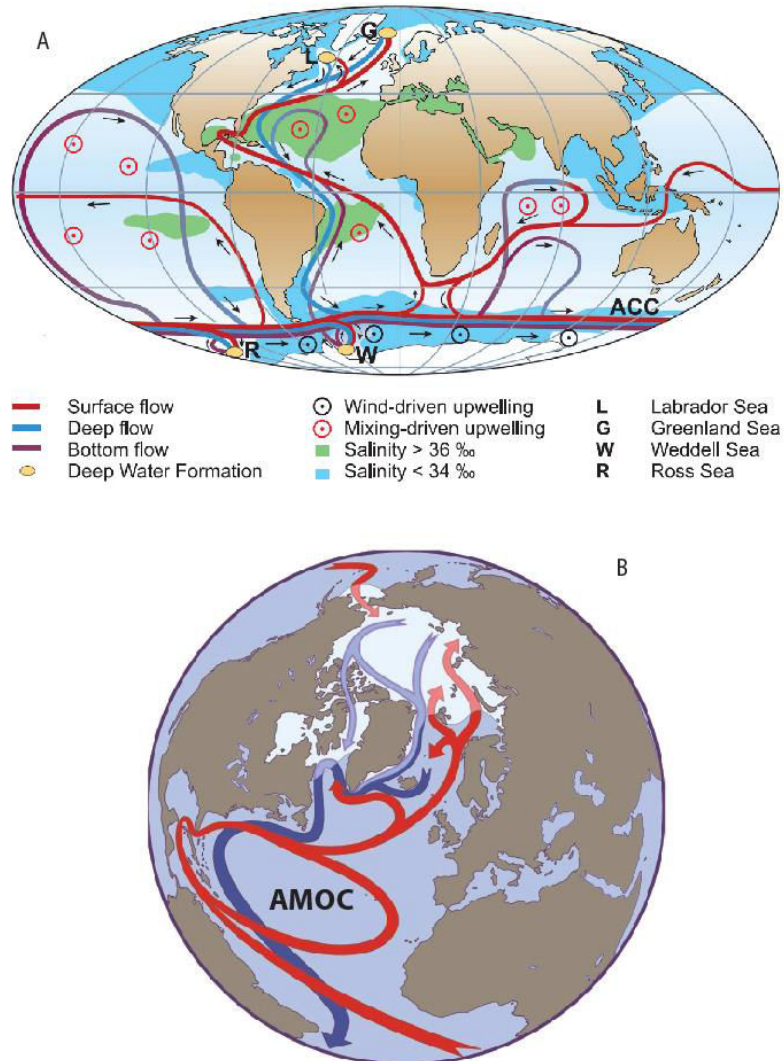


Figure 2 : (A) Représentation de la circulation thermo-haline globale avec les différents courants. (B) Zoom sur la circulation Nord Atlantique et principalement l'Atlantic Meridional Overturning Circulation (AMOC) (Rahmstorf, 2006)

1.2. La zone de convergence intertropicale (ITCZ) et la mousson

Le climat tropical est principalement contrôlé par la zone de convergence intertropicale (ITCZ). Il s'agit de la zone de rencontre entre les cellules de Hadley des deux hémisphères, qui est caractérisée par des basses pressions. La forte insolation à l'équateur provoque un

excès d'énergie par rapport aux hautes latitudes. Cela conduit à une augmentation des températures des basses couches de l'atmosphère, de faibles pressions au sol et favorise l'évaporation et l'ascendance de masses d'airs chaudes et humides (flèches rouges Figure 1). Ces dernières, une fois en altitude, se refroidissent et donnent naissance à d'importantes précipitations (Figure 1). La migration des masses d'airs chargées d'humidité vers le continent durant la période estivale correspond au processus de mousson mot dérivé de l'arabe « mawsin » qui signifie saison. Durant l'été, la forte insolation réchauffe plus rapidement et plus fortement le continent que l'océan, du fait de la capacité calorifique plus élevée du continent. Cela conduit à une ascension plus rapide des masses d'airs au-dessus du continent qui induit une dépression et un gradient de pression de l'océan vers le continent (Figure 3). Les masses d'airs humides se délestent de leurs eaux au-dessus du continent sous forme de fortes précipitations, c'est la saison des pluies. En hiver, l'ITCZ migre vers le sud et avec elle les masses d'airs chargées d'humidité. De plus, les gradients de pression s'inversent et le continent connaîtra peu de précipitation durant cette période, c'est la saison sèche. Il est important de souligner qu'il ne suffit pas de la présence de l'ITCZ au-dessus d'une région pour obtenir le phénomène de mousson. Le contraste thermique entre l'océan et le continent est indispensable. Un autre facteur apparaît primordial dans la localisation de la mousson : il s'agit de la saisonnalité. Si l'on observe la répartition géographique des précipitations, on constate qu'elles oscillent entre les deux tropiques (Figure 4a). En effet, la zone latitudinale d'influence de la mousson est directement liée à la variation de la position de l'ITCZ. Cette dernière est contrôlée par l'inclinaison de l'axe de rotation de la Terre, ou obliquité, qui est actuellement de 23.26° . Ainsi l'ITCZ migre entre les

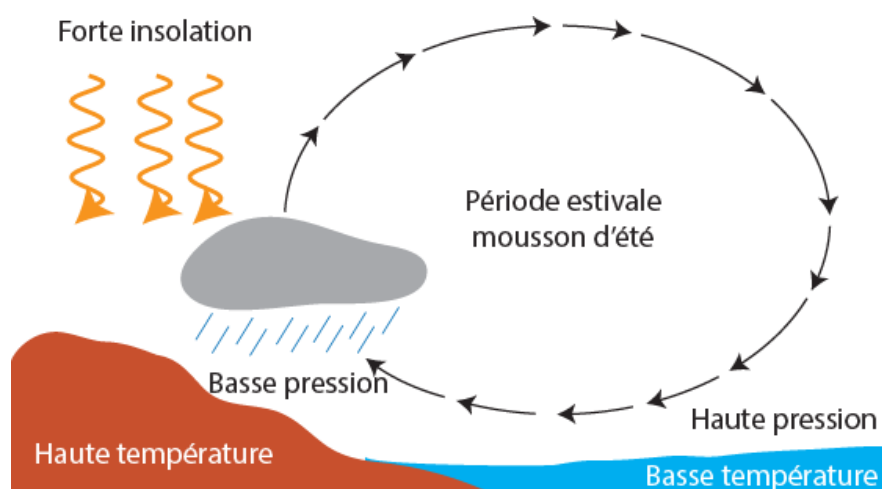


Figure 3 : Représentation schématique du phénomène de mousson estivale dans l'hémisphère Nord avec des précipitations sur le continent

deux tropiques, celui du cancer en été (23° Nord) et celui du capricorne en hiver (23° Sud), en suivant ainsi la zone de plus forte insolation (Figure 4b). C'est donc cet angle qui définit l'étendue latitudinale des zones tropicales. Si cet angle augmente, l'ITCZ migre d'autant vers le nord et vers le sud et la zone de mousson est plus large. L'obliquité a cependant un rôle plus mineur dans la variation d'intensité de la mousson (Mélières and Chloé Maréchal, 2015)

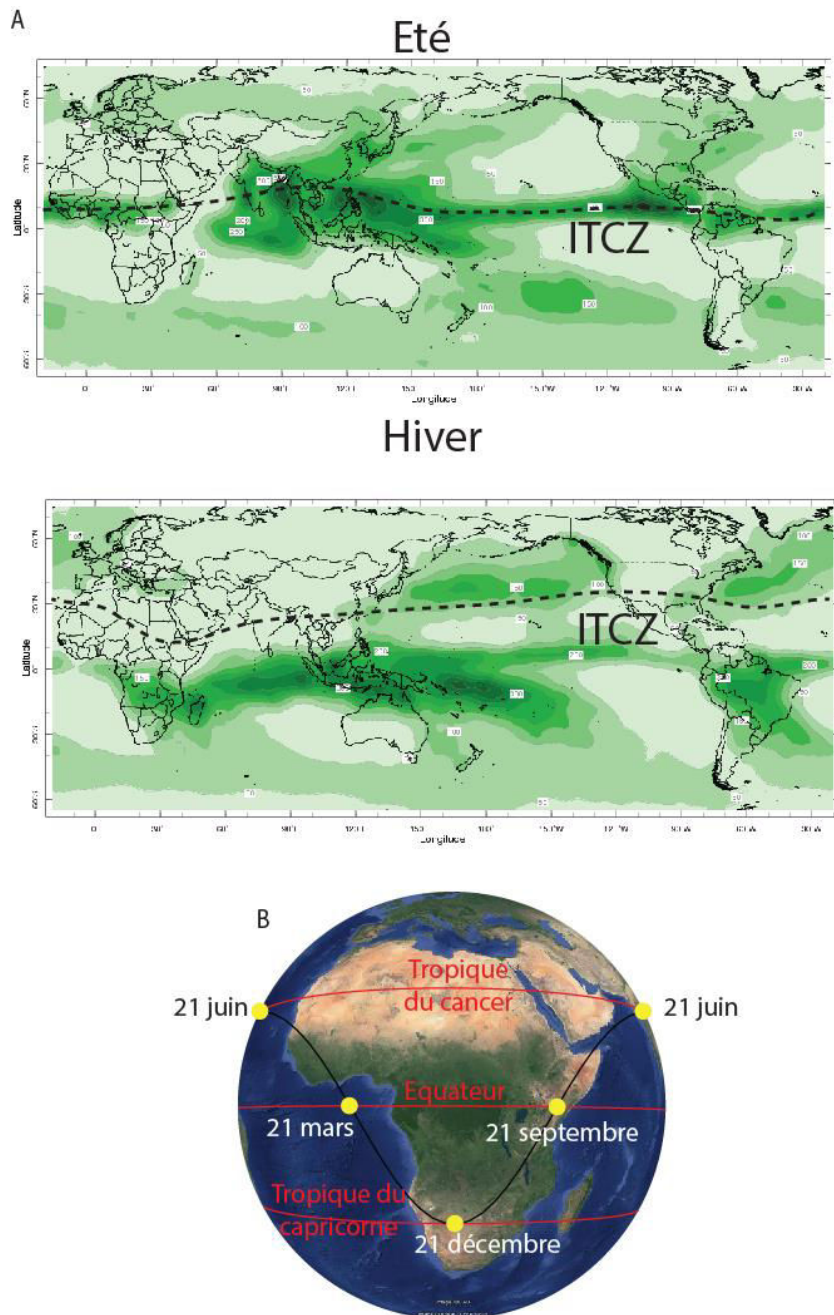


Figure 4 : (A) Variation de la position de l'ITCZ et des précipitations entre l'hiver et l'été boréal. La ligne pointillée noire, correspondant à l'ITCZ. Les zones vertes correspondent aux zones de précipitation allant de < 50 mm/mois jusqu'à 250 mm/mois respectivement pour la zone la plus claire et la plus foncé. (B) Représentation de la migration de l'insolation maximum (points jaunes) au cours d'une année, impliquant une migration de l'ITCZ et de la zone de précipitation (<http://iridl.ldeo.columbia.edu/>).

2. Zone d'étude : le Bassin du Nil

2.1. Contexte géologique et tectonique

Le bassin du Nil se situe en Afrique du Nord-Est. L'Afrique est considérée, d'un point de vue géologique, comme un « vieux » continent. Il est constitué de plusieurs « vieux » cratons d'âge précambrien, le craton Ouest Africain, le craton Saharien, le craton centre Africain et le craton Sud-Africain (Figure 5).

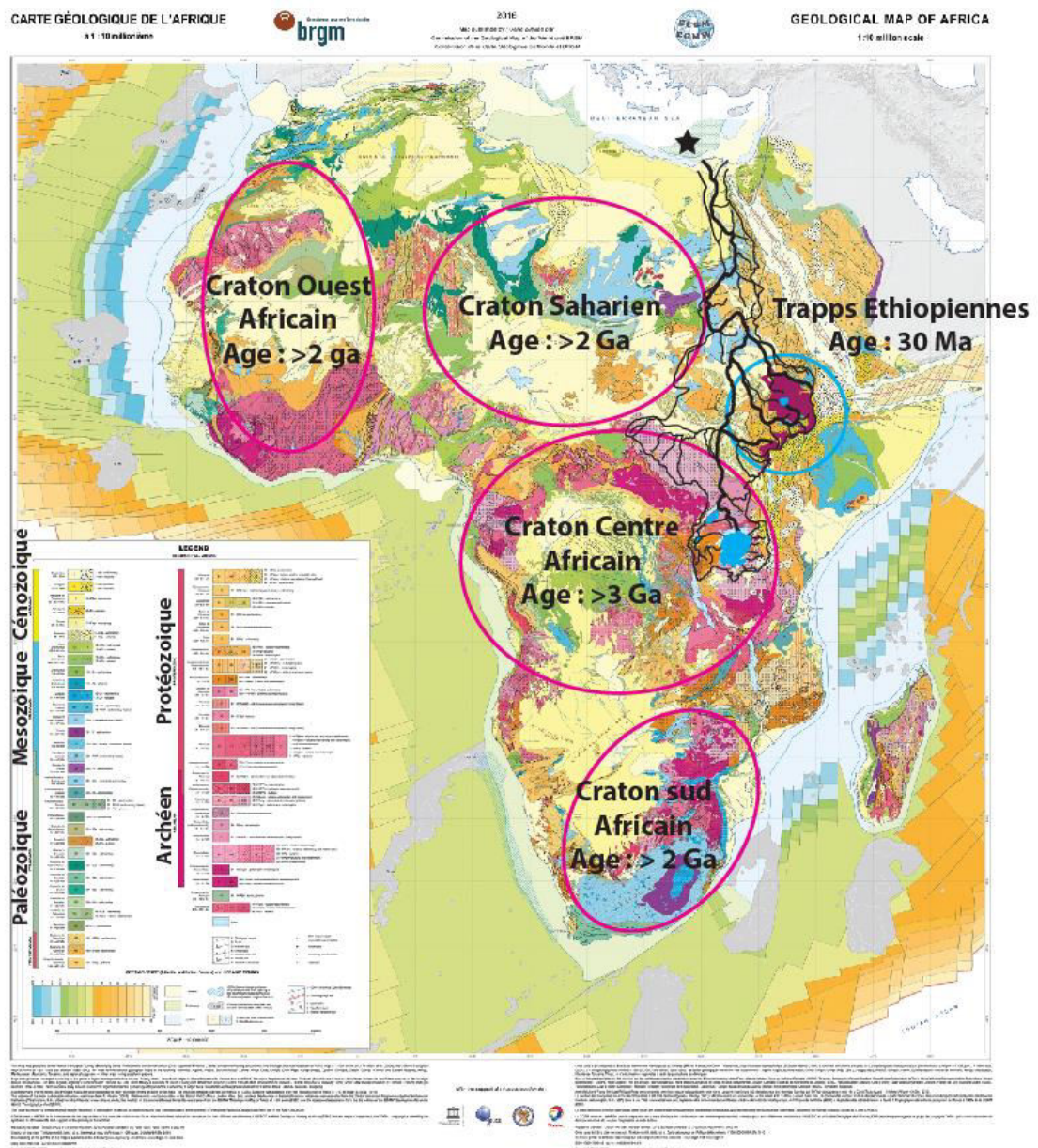


Figure 5 : Carte géologique de l'Afrique avec la localisation de ces différents cratons précambriens et des trapps Éthiopiennes. <http://www.brgm.fr>

Le continent Africain a été largement affecté par les différents cycles orogéniques de la Terre. Les dépôts sédimentaires, Mésozoïque et Cénozoïque, se trouvent principalement dans les différentes dépressions du continent. Le continent Africain présente également plusieurs zones volcaniques au Nord-Ouest et au Nord-Est. La première est due aux différentes orogènes qu'a connues le continent. La zone volcanique à l'Est, qui englobe une grande partie de l'Ethiopie, s'est mise en place à l'ouverture du rift Est-africain. Les hauts plateaux Ethiopiens sont principalement composés de trapps qui ont commencé à se mettre en place à l'Oligocène. Ces dernières représentent une surface de 800.000 km² et un volume compris entre 1 et 1.5 millions de km³ (Rochette et al., 1998). Elles sont constituées d'une superposition de coulées basaltiques recouvertes par une formation rhyolitique. Les hauts plateaux ont une altitude moyenne de l'ordre de 3000 mètres avec la présence de volcans boucliers pouvant atteindre 4600 mètres d'altitude. Cette topographie joue un rôle important dans les conditions hydro-climatiques de la région. Le soulèvement important de la région, durant l'Oligo-Miocène, a conduit à la formation des bassins du Nil bleu et de l'Atbara, avec un écoulement des eaux vers l'ouest qui alimente ces deux bassins (Pik et al., 2003; Korecha and Barnston, 2007).

2.2. Le bassin versant du Nil

Le Nil est, avec l'Amazone, le plus long fleuve du monde avec une longueur de près de 6700 km. Il traverse environ 35° de latitude entre le sud de l'équateur (4 °S) et son embouchure en Méditerranée (31 °N). Son bassin versant s'étend sur plus de 3 254 555 km², soit 10.7 % du continent africain (Figure 6). Il est réparti sur dix pays, le Burundi, le Rwanda, la République Démocratique du Congo, la Tanzanie, le Kenya, l'Ouganda, le Sud-Soudan, le Soudan, l'Ethiopie et l'Egypte. Son débit moyen à l'embouchure est de 2830 m³/s (88 km³/an), ce qui est équivalent au débit du Rio Sao Francisco au Brésil ou du Rhin qui ont des bassins-versants respectivement 5 fois et 17 fois plus petits. Le Nil a donc un très faible débit par rapport à la surface de son bassin-versant comparé à d'autres grands fleuves mondiaux (Figure 7). En effet, le Nil traverse le désert saharien sur environ 3000 km entre le Soudan et son embouchure où une forte évaporation a lieu. De plus, une grande partie de son bassin versant topographique est présent dans la zone climatique aride. Ainsi, sur les 3000 km de traversée du désert Saharien aucun affluent n'apporte de l'eau au Nil.

Le flux sédimentaire du Nil était de 230 millions de tonnes par an avant la construction des barrages hydrauliques. Ces derniers, construits pour réguler le débit du Nil et dont le premier est le barrage d'Assouan, ont conduit à une diminution drastique des flux sédimentaires à l'embouchure du Nil. Le Nil principal est constitué des trois tributaires, le Nil Blanc, le Nil Bleu et la rivière Atbara.

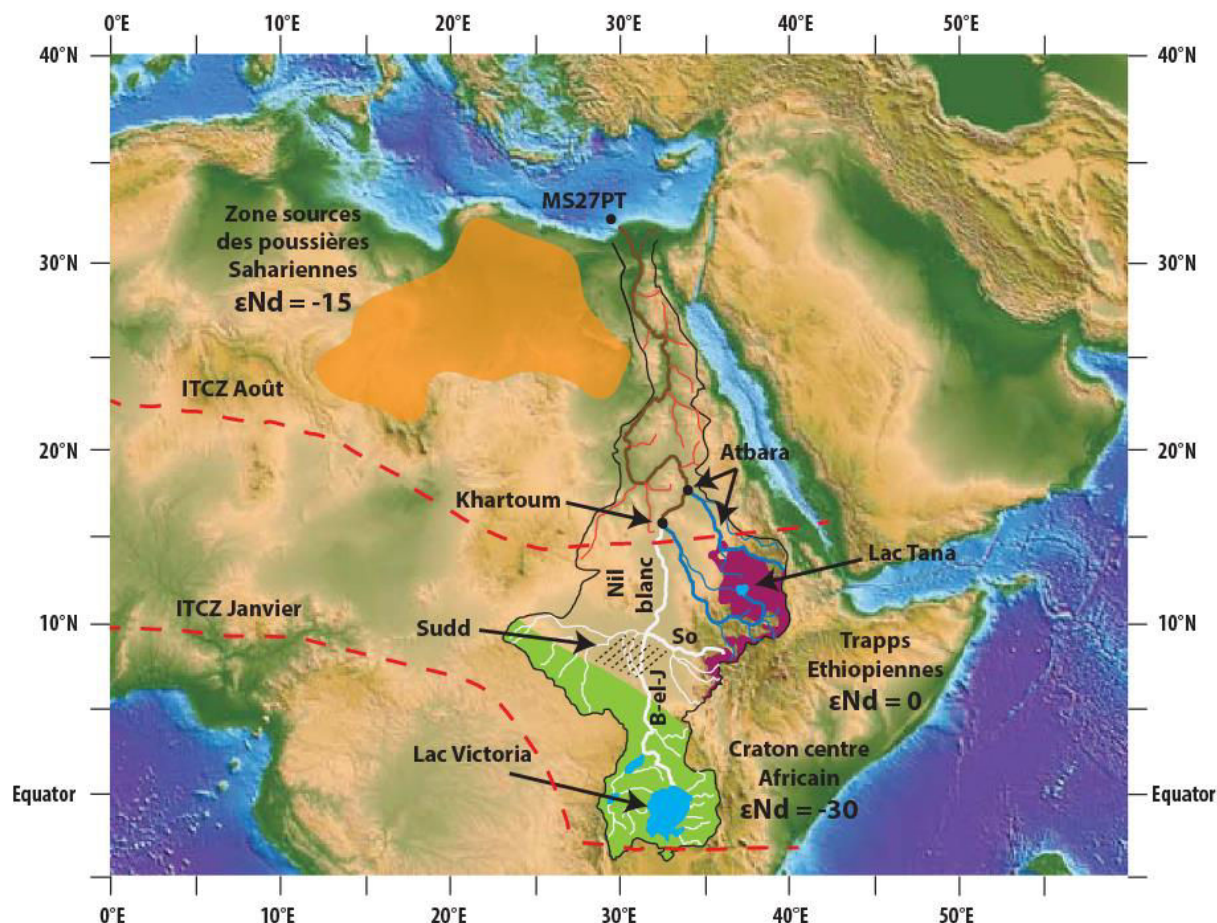


Figure 6 : Carte de l'Afrique du Nord avec le bassin versant du Nil et ses différents systèmes fluviaux, en blanc le Nil Blanc, en bleu le Nil Bleu et l'Atbara, en brun le Nil principal et en rouge les oueds éphémères. Les zones géographiques colorées correspondent aux affleurements considérés comme sources lithologiques principales des sédiments des rivières avec leurs valeurs de ϵNd (Garzanti et al., 2015; Fielding et al., 2017). Les zones en orange, vert et violet correspondent respectivement aux poussières sahariennes, au craton centre Africain et aux trapps d'Ethiopie. Les courbes en pointillé rouge correspondent à la position de l'ITCZ en janvier et en août. B-el-J = Bahr et Jebel ; So = Sobat.

2.3. Hydrologie du bassin

2.3.1. Le Nil Blanc

Le Nil Blanc prend sa source dans la région des grands lacs de l'Afrique équatoriale. Il est principalement alimenté en eau par le lac Victoria et le lac Albert. Son débit annuel représente environ 30% du débit total du Nil et reste relativement constant (Figure 8). Malgré ce débit important sa contribution sédimentaire au Nil principal et au delta est très faible, de l'ordre

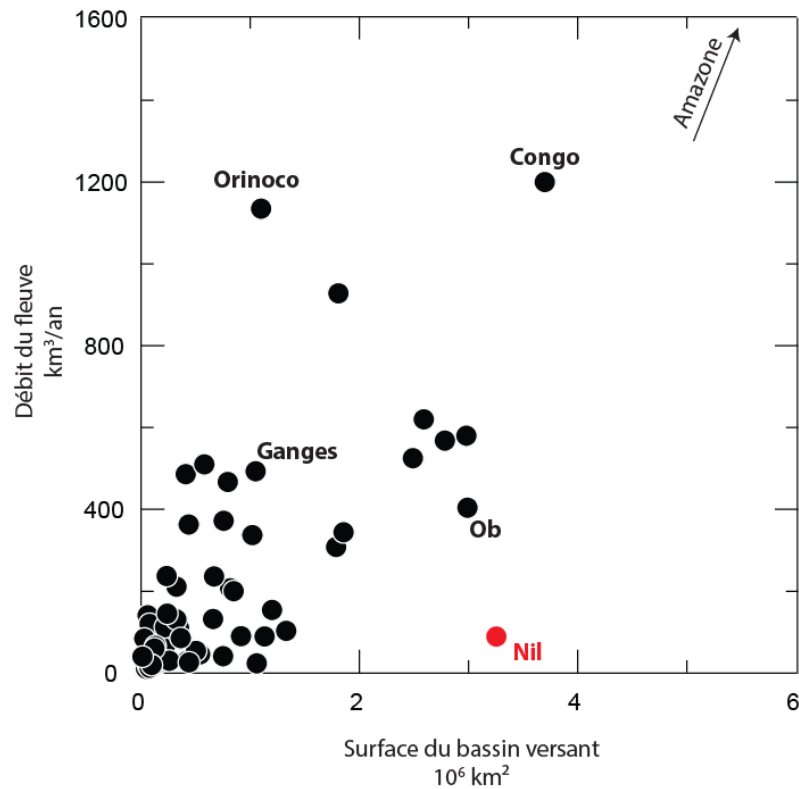


Figure 7 : Débit des fleuves en fonction de la surface de leurs bassins versants d'après les données de (Gaillardet et al., 1999). Le point en rouge correspond au Nil qui se trouve hors de la tendance des grands fleuves mondiaux. L'amazone n'est pas représentée sur ce graphique, il possède un débit de 6590 km³/ans pour une surface de 6.112x10⁶ km².

de 3% (Figure 8 ; Garzanti et al., 2015). En effet, les lacs (Victoria et Albert) et le marécage du Sudd (Figure 6) que le Nil blanc traverse sont de gigantesques filtres à particules (Fielding et al., 2017). Malgré cette perte de sédiment, le Nil reste dans la tendance des principales rivières mondiales en termes de flux sédimentaire. Le Nil est ainsi le 9^{ème} plus grand fleuve contributeur de sédiments à l'océan (Gaillardet et al., 1999). Le Nil blanc draine principalement le craton centre africain qui est constitué de roches métamorphiques d'âge Archéen et Paléoproterozoïc. Le Nil Blanc n'est pas *sensu stricto* la branche équatorienne du Nil, cette dernière s'appelle Bahr el Jebel (Figure 6). Elle est rejointe par la rivière Sobat, au Nord du Sud-Soudan, pour former le Nil Blanc. La rivière Sobat draine des roches Archéennes et Précambriennes du sud de l'Éthiopie. Dans le reste du manuscrit l'appellation « Nil Blanc » (ou White Nile) désigne tout le réseau hydrographique du Nil équatorial, en blanc sur la carte de la Figure 6. Les minéraux transportés par le Nil Blanc sont composés de quartz, d'amphibole et de minéraux métamorphiques (e.g. épidote, grenat). La charge particulaire fine provenant de la zone équatoriale se compose principalement d'illite et de kaolinite (Garzanti et al., 2015).

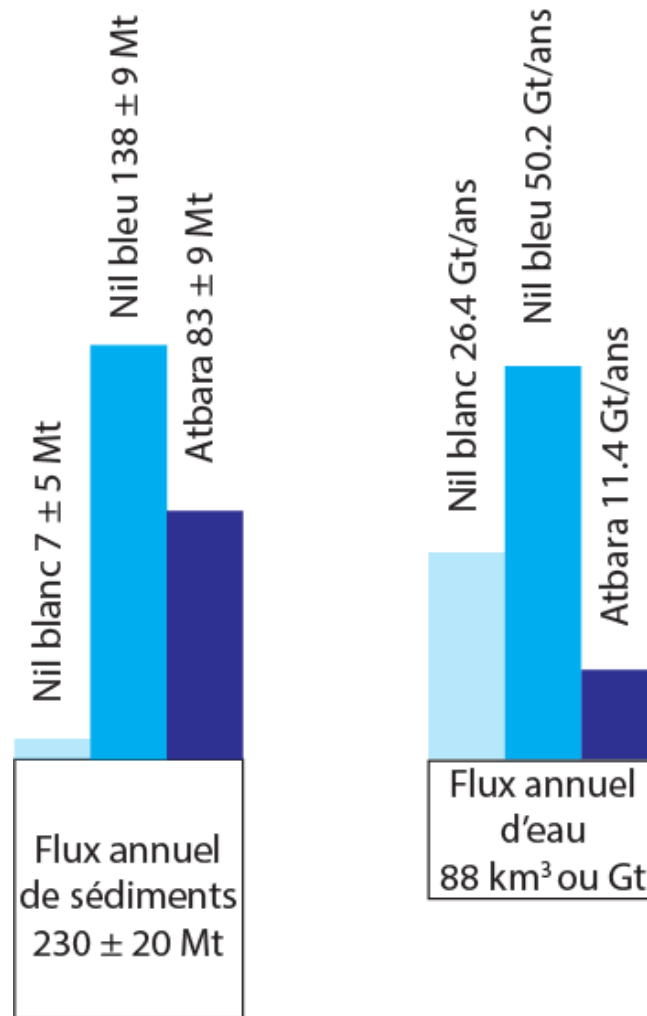


Figure 8 : Représentation du flux annuel de sédiments et d'eau pour les différents tributaires du Nil principal. D'après (Foucault and Stanley, 1989; Garzanti et al., 2015)

2.3.2. Le Nil Bleu et Atbara

Le Nil bleu et la rivière Atbara prennent leurs sources dans les hauts plateaux d'Éthiopie. Ils contribuent respectivement à 57% et 13% au débit total du Nil et transportent respectivement 60% et 36% du sédiment arrivant au delta Figure 8. Ces deux rivières présentent une hydrologie saisonnière fortement influencée par la mousson Africaine. Durant la mousson, le débit des deux rivières atteint 5000 à 6000 m³/s pour le Nil bleu et 2000 m³/s pour l'Atbara. Inversement, durant la saison sèche, le débit de l'Atbara est quasi nul (moins de 1 m³/s), et celui du Nil bleu diminue jusqu'à 100 m³/s. Cette différence est due au fait que le Nil bleu est continuellement alimenté en eau par le lac Tana. Les minéraux transportés par ces rivières sont dérivés des roches volcaniques des trapps Ethiopiennes. Pour les minéraux primaires il s'agit principalement de pyroxène, d'amphibole, de quartz et de feldspath (Foucault and

Stanley, 1989; Garzanti et al., 2015). Les minéraux secondaires exportés sont des oxydes et des argiles principalement des smectites (Garzanti et al., 2015).

2.3.3. Le Nil principal

Le Nil blanc et le Nil bleu se rejoignent dans la ville de Khartoum pour former le Nil principal. Ce dernier est rejoint par la rivière Atbara dans la ville portant le même nom. L'Atbara est le dernier système fluvial pérenne qui alimente le Nil en eau. Au-delà de cette confluence, le Nil traverse le Sahara où il n'est alimenté en eau et en sédiments que de manière sporadique par des oueds ou wadis. Ces derniers sont des rivières asséchées toute l'année et qui connaissent des crues « éclairs » lors des quelques précipitations pouvant avoir lieu en Afrique du Nord. Cette zone est principalement constituée de roches carbonatées Mésozoïque et Cénozoïque, des sables Sahariens et du grès nubien. C'est à travers ces derniers que le Nil a formé les cataractes.

2.3.4. Le delta du Nil

Après sa traversée du désert, le Nil se sépare aujourd'hui au Caire, en deux branches, Rosetta et Damietta, pour se jeter dans la mer méditerranée (Mer Levantine ; Figure 9). Son

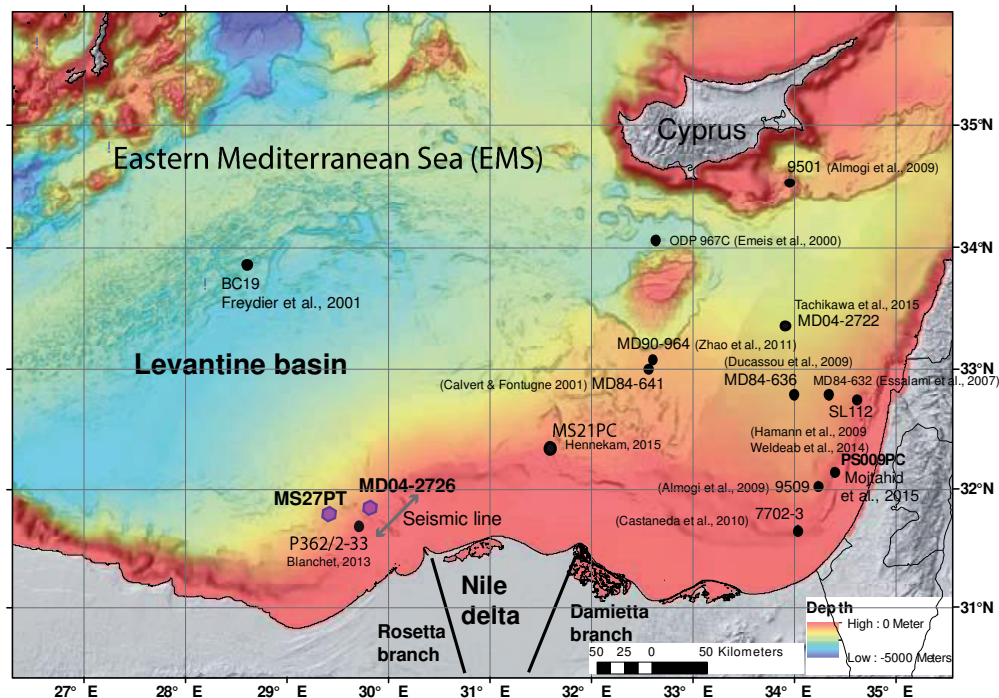


Figure 9 : Carte bathymétrique du bassin Levantin et du delta du Nil (Masclé et al., 2014). Localisation des deux carottes étudiées MS27PT (campagne océanographique MIMES) et MD04-2726 (campagne océanographique VANIL) ainsi que des carottes mentionnées dans ce manuscrit. D'après (Revel et al., 2015)

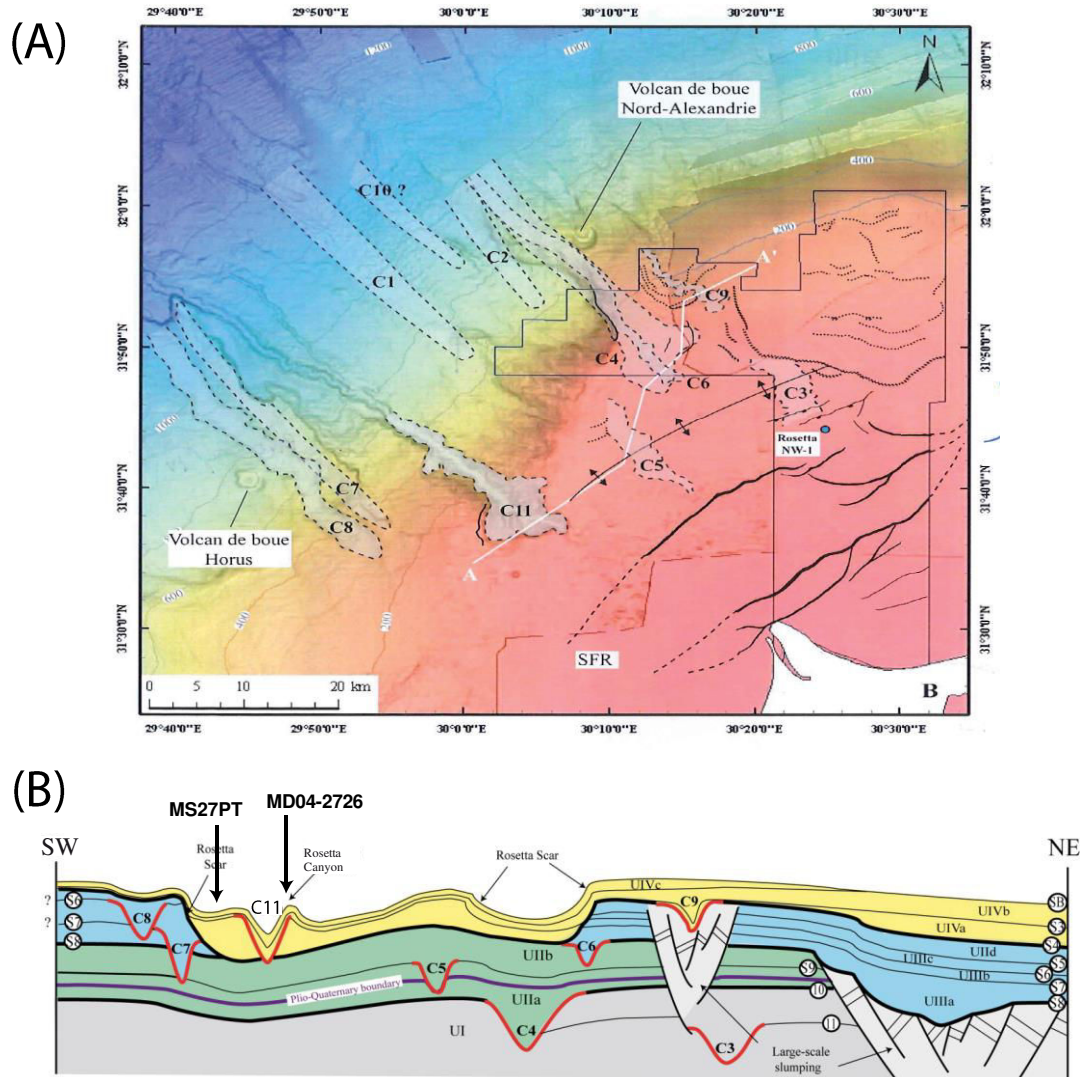


Figure 10 : (A) Zoom de la carte bathymétrique sur le système Rosetta et les différents canyons associés. (B) Coupe sismique interprétée représentant le profil sismique AA' de la carte bathymétrique. Les différents canyons sont représentés en rouge (Rouillard, 2010). La carotte MD04-2726 est localisée sur la levée sédimentaire du canyon C11 tandis que la carotte MS27PT est localisée dans un bassin protégé des turbidites.

embouchure est un delta qui a une taille de 250 km de long sur 150 km de large, et une superficie de 24000 km². Ce dernier se poursuit en mer par un Deep-Sea-Fan (DSF) dont la distance à la côte est en moyenne de 320 km pour des profondeurs allant de 1600 m à l'Est jusqu'à 2800m à l'ouest. Cet ensemble sédimentaire épais résulte de l'apport successif de sédiments terrigènes par le Nil depuis le Miocène supérieur. Depuis 1998, le delta du Nil a été étudié à travers plus de neuf campagnes océanographiques dans le cadre du GDR Marges dirigé par Jean Mascle (Geoazur). Ces campagnes sont toutes basées sur des données géophysiques et géologiques variées et complémentaires, incluant des données de sondeurs multifaisceaux EM12 et EM300, de sismique multi-traces, de sismique rapide, de sondeur de sédiment 3.5 kHz. Cette étude intégrée a permis de mettre en évidence l'architecture du delta,

depuis sa structure profonde jusqu'à sa morphologie de sub-surface. Enfin , ces données sismiques ont permis le carottage d'environ 70 carottes sédimentaires, carottages courts (< 10m) et longs (25-40m) et des observations et prélèvements in situ par le Nautille et le ROV Victor. L'étude sédimentologique de ces carottes met en évidence les différents faciès de dépôts à savoir les dépôts hemipélagiques, les turbidites, les debris flows, les slump et les sapropèles (Ducassou, 2006).

L'ensemble de ces données sont centralisées dans le compendium de Jean Mascle (Mascle, 2014). Il s'agit d'une compilation de l'ensemble des articles scientifiques publiés sur le delta du Nil toutes disciplines confondues. Ces données montrent que la branche Rosetta est le dernier système actif depuis le début du Quaternaire. Les profils sismiques de la province ouest du système Rosetta ont mis en relief la présence de plusieurs canyons et Deep-sea-fan (DSF) associés, mentionnés sur la carte morphologique (Figure 10a) (Ducassou, 2006; Rouillard, 2010). Les différents canyons sont numérotés du plus ancien au plus récent. Sur le profil sismique interprété les canyons sont représentés en rouge (Figure 10b). Ils se forment suite à des glissements locaux en bas niveau marin, la construction des levées des DSF s'opère quant à elle durant les phases de haut niveau marin en phase avec les périodes de climat plus humides sur le continent Africain (Ducassou et al., 2009). La migration d'est en ouest des différents canyons à l'échelle du Pléistocène n'est à ce jour pas expliquée. Le dernier canyon C11 (canyon de Rosetta) s'est formé durant le bas niveau marin du MIS2 et son DSF depuis 20000 ans. Sur la coupe sismique, les zones en jaune correspondent aux sédiments déposés depuis environ 130000 ans (Figure 10b). Ces études sédimentologiques révèlent que la branche Rosetta, et les systèmes turbiditiques associés, sont restés connectés au fleuve Nil depuis au moins 130.000 ans. La comparaison des taux de sédimentation d'une quarantaine de carottes sédimentaires prélevées sur l'ensemble du delta met en relief des taux de sédimentation plus élevés sur le côté Rosetta (à l'Est) que sur le côté Damietta (à l'Ouest) (Figure 11, Ducassou et al., (2009)). Cette différence de taux de sédimentation est visible à la fois durant une période de fort apport de particules fluviales (10.000 à 5000 ans ; Figure 11a) que pour une période de plus faible apport sédimentaire (5000 ans à l'actuel ; Figure 11b). Cela confirme que les carottes du système Rosetta présentent des variations du taux de sédimentation en relation avec les modifications hydro-climatiques en Afrique du fait de l'apport plus important de sédiment durant les périodes de fortes précipitations dans le bassin du Nil (Ducassou et al., 2009).

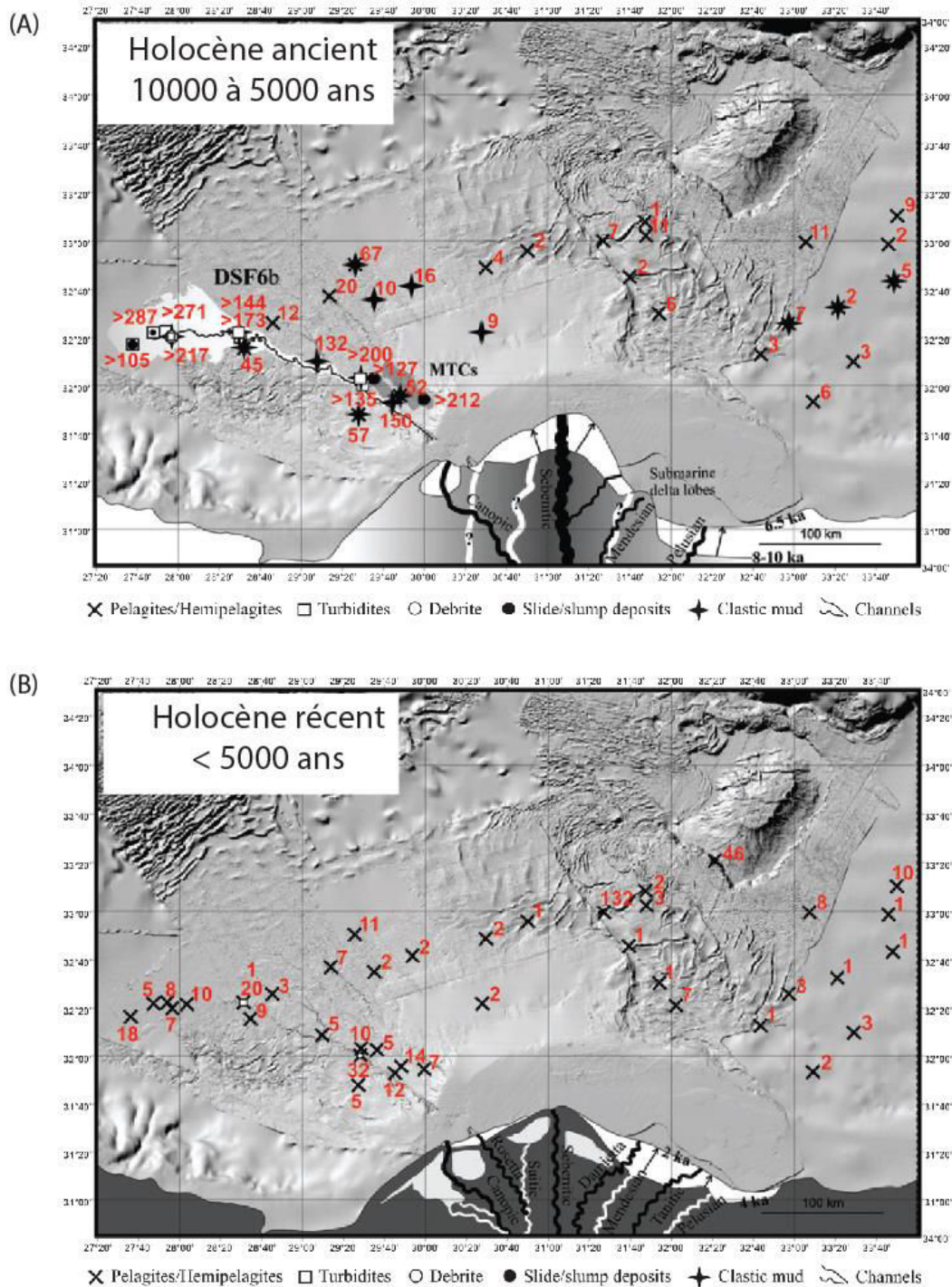


Figure 11 : Taux de sédimentation (mm/ans) de différentes carottes du bassin Levantin pour les périodes (A) 10000-5000 ans et (B) 5000 ans à l'actuel. Il est observé que les taux de sédimentations sont plus importants à l'Est qu'à l'Ouest. D'après (Ducassou et al., 2009).

D'un point de vue minéralogique le delta du Nil est principalement constitué de matériel provenant des zones sources du Nil (Ethiopie et Craton centre Africain). Cependant, sa proximité immédiate avec le désert Saharien conduit aussi à des apports de poussières éoliennes dans le delta et plus largement du bassin Levantin. En effet, les vents d'ouest qui

balaient le Sahara dans sa partie Nord-Est provoquent des tempêtes de sable qui exportent des particules vers le Nil et le bassin Levantin (Ganor et al., 1991). Les aérosols sont composés principalement de quartz et des minéraux lourds (épidote, zircon, tourmaline, rutile) et présentent également un apport de minéraux argileux de type illite et kaolinite. Les poussières Sahariennes qui arrosent la méditerranée de l'Est sont pauvres en smectite (Hamann et al., 2009; Scheuvens et al., 2013; Ehrmann et al., 2015). L'apport d'aérosols Saharien peut également s'effectuer de manière indirecte par une reprise fluviale d'anciens dépôts éoliens le long du Nil et sur le delta aérien. Ainsi, l'enregistrement sédimentaire dans le bassin Levantin est un mélange entre un apport fluviale par le Nil et un apport éolien provenant du Sahara (Krom et al., 1999; Syee Weldeab et al., 2002; Hamann et al., 2009; Revel et al., 2010; Zhao et al., 2011; Revel et al., 2014; Woodward et al., 2015). Les variations du niveau marin ont pu jouer un rôle dans la proportion de l'apport de ces différentes sources. En effet, en période de faible niveau marin, le fleuve a pu éroder et transporter une partie des sédiments déposés précédemment sur le plateau continental. Les variations du niveau marin ont également eu un impact sur la distribution du sédiment dans le deep-sea-fan. Cependant, son impact ne perturbe visiblement pas de manière significative les enregistrements de variations hydro-climatiques qui ont eu lieu en Afrique (Revel et al., 2015) et comme le montrent les différentes publications actuelles (voir chapitre 2).

3. Impact de la mousson

3.1. En Afrique

Le bilan hydrique du continent Africain présente un gradient latitudinal très important entre l'équateur et la Méditerranée (Figure 12a). A l'équateur les précipitations sont très abondantes durant toute l'année (≈ 1500 mm/an). Plus au nord se situe la zone de mousson tropicale où les précipitations sont abondantes uniquement durant la période estivale (≈ 150 mm/mois). La période hivernale est considérée comme la saison sèche avec des précipitations inférieures à 10 mm/mois. Enfin, aux latitudes comprises entre 18 et 30°N, les précipitations deviennent quasi inexistantes (<100 mm/an) ce qui forme de grandes zones désertiques. En effet, les masses d'air de la mousson, une fois délestée de leur eau poursuivent leur migration vers les plus hautes latitudes sous l'effet des vents dominants. Ces masses d'air très sèches

redescendent alors vers la surface aux latitudes tropicales où elles forment d'importants anticyclones. Cela conduit en Afrique du Nord à la formation du plus grand désert chaud au monde : le Sahara.

3.2. Dans le bassin du Nil

Le phénomène de mousson a une influence importante sur le régime hydrologique du Nil. En effet, il est à l'origine de variation hydrographique dans les différents sous bassins. Le sous

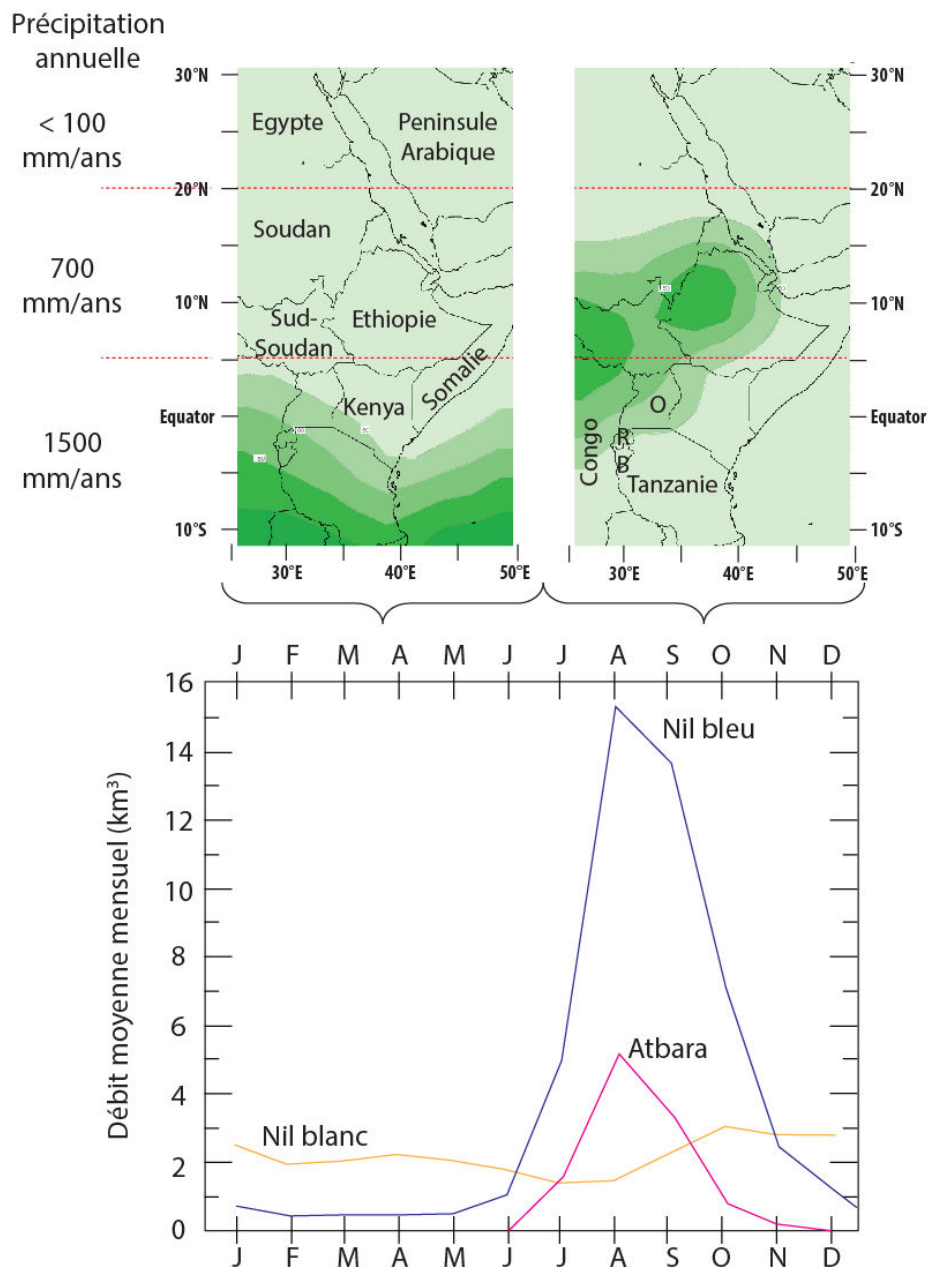


Figure 12 : (A) Carte des précipitations durant les périodes hivernale et estivale et gradient latitudinale des précipitations. Les zones en vert foncé correspondent à des précipitations supérieures à 150 mm/mois (<http://iridl.ldeo.columbia.edu/>). (B) Graphique représentant la variation du débit mensuel des trois tributaires principaux du Nil, d'après (Garzanti et al., 2015). Sur la carte du haut : O : Ouaanda : R : Rwanda : B : Burundi

bassin du Nil Blanc se caractérise par deux périodes de débit plus important qui correspondent aux deux passages de l'ITCZ au-dessus de l'équateur (Figure 4 et Figure 12). Ces deux augmentations de débit ($3 \text{ km}^3/\text{mois}$) ne sont pas significatives par rapport aux débits durant le reste de l'année ($2 \text{ km}^3/\text{mois}$), puisqu'il y a toujours des précipitations à l'équateur. Les sous bassins du Nil bleu et de l'Atbara présentent quant à eux des variations hydrologiques très importantes. En effet le phénomène de mousson conduit à une augmentation spectaculaire du débit de ces rivières. Ce dernier passe de $0.5 \text{ km}^3/\text{an}$ à $15 \text{ km}^3/\text{an}$ pour le Nil bleu et de 0 à $5 \text{ km}^3/\text{an}$ pour le fleuve Atbara (Figure 12). C'est donc le phénomène de mousson qui contrôle le bilan hydrique du Nil. De plus, la topographie du bassin accentue l'importance de la mousson en Ethiopie. En effet, le fort relief de cette région (1000 à 4000 mètres) bloque les masses d'air humide, provenant des océans Indien et Atlantique, et provoque ainsi un gradient de précipitation entre l'Est et l'Ouest de l'Ethiopie (Figure 13). Ces variations hydrologiques ont un impact sur la quantité d'eau du fleuve mais également sur le flux particulaire. Ainsi, durant la saison humide les fortes précipitations en Ethiopie conduisent à une forte érosion physique et à un transport particulaire très important.

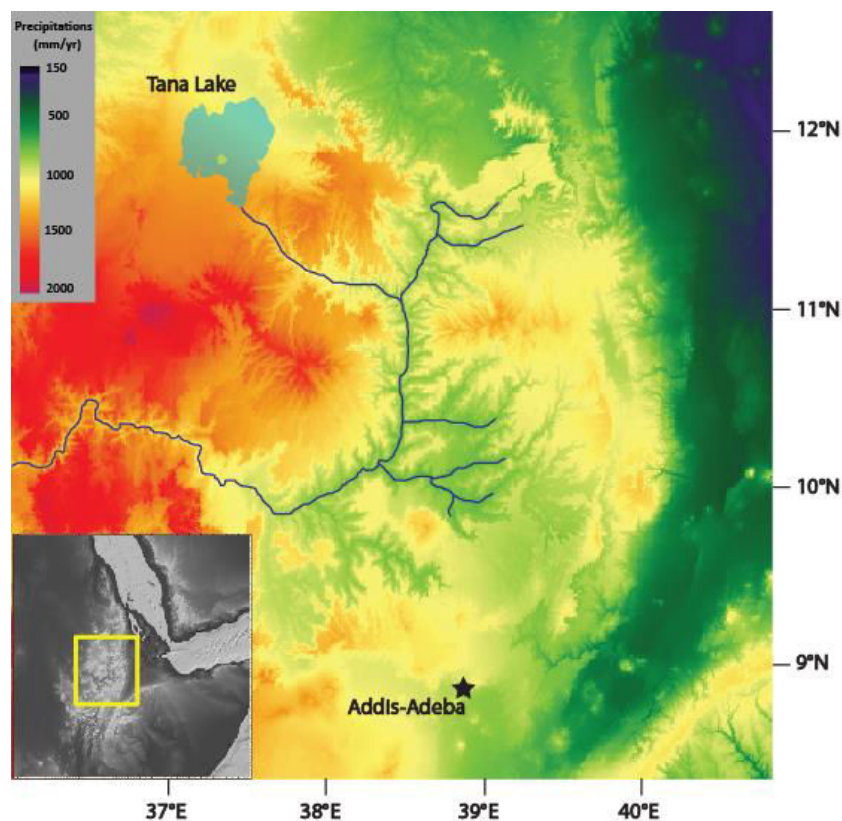


Figure 13 : Carte des précipitations sur le plateau éthiopien. La zone de plus forte précipitation se situe à l'ouest du fait du blocage des masses d'air humide par les hauts plateaux à l'Est. Carte éditée par Raphaël Pik (CRPG) dans le cadre de l'article du chapitre 9.

Chapitre 2 : Etat de l'art sur la variabilité hydro-climatique depuis 100.000 ans et ses conséquences pour le bassin du Nil

1. Variabilité climatique à l'échelle du Quaternaire

1.1. Forçages orbitaux

Dans les tropiques, des fluctuations importantes de précipitations en lien avec la mousson Africaine sont enregistrées à l'échelle du Quaternaire. Il a été vu dans le chapitre précédent que le phénomène annuel de mousson est étroitement lié à la fluctuation de l'insolation. Or le flux d'insolation est lié aux cycles astronomiques de Milankowitch. C'est la distance Terre-Soleil qui gouverne l'intensité de l'insolation de la zone tropicale en période estivale. Ainsi, lorsque la Terre se trouve proche du soleil durant l'été (étoiles bleues, Figure 14) la forte insolation induit des précipitations plus importantes. Inversement, lorsque la distance est courte (cercles oranges, Figure 14), la plus faible insolation provoque une diminution de l'intensité de la mousson. Cette distance Terre-Soleil est principalement contrôlée par le paramètre de précession sous l'influence directe de l'excentricité. Une orbite circulaire ne conduit à aucune variation de l'insolation au cours du temps. Le paramètre d'obliquité va également moduler le flux d'insolation et impacter légèrement sur l'intensité des moussons. La formation cyclique de dépôts de sapropêls (riche en matière organique), dans les sédiments de la mer Méditerranée orientale est caractéristique des périodes humides, et remonte au minimum au Miocène moyen. Cela indique que la cyclicité des phases humides était déjà présente bien avant la mise en place des glaciations du Quaternaire (≈ 3 millions d'années) dans l'hémisphère Nord. Ainsi, les variations d'intensité de la mousson gouvernées par

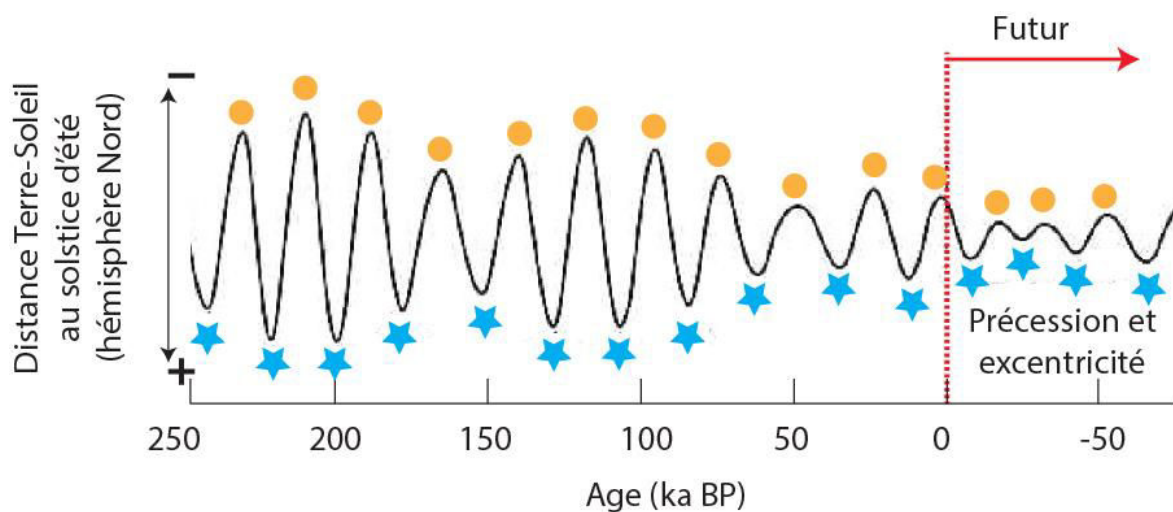


Figure 14 : Distance Terre-Soleil aux solstices d'été dans l'hémisphère Nord en fonction du temps. Les étoiles bleues et cercles oranges représentent les périodes de fortes et faibles précipitations.

l'insolation à travers la précession semblent indépendantes des glaciations (Mélières and Chloé Maréchal, 2015).

Depuis 35 millions d'années la Terre est en glaciation avec des calottes de glaces présentes aux pôles. Au sein de cette glaciation existe des fluctuations cycliques des volumes de glaces. Chaque cycle glaciaire d'une durée moyenne de 100.000 ans correspond à une période glaciaire et interglaciaire. Ces cycles et les fluctuations de volume de glaces sont dus aux variations d'insolation, aux hautes latitudes, liées aux paramètres orbitaux de la Terre, excentricité, obliquité et précession. La théorie astronomique des paléoclimats a été définie par Milankowitch en 1941, puis validée en 1978 par Berger. Sur les derniers 400.000 ans, les cycles glaciaires (Figure 15) sont enregistrés dans les glaces polaires par les variations de signatures isotopiques en hydrogène et en oxygène qui sont liés aux variations de température. L'extension ou la réduction des grandes calottes glaciaires du pôle Nord joue un rôle fondamental sur les variations climatiques globales à l'échelle du Pléistocène.

La dernière période glaciaire (110.000 à 21.000 ans BP) se traduit par une diminution des températures et une extension importante des glaces aux pôles. Cette importante quantité de glace a conduit à la diminution du niveau marin de 120 mètres (Figure 15c). Son apogée a eu lieu il y a 21000 ans BP et correspond au Dernier Maximum Glaciaire (DMG ou Last Glacial Maximum, LGM en anglais). La période interglaciaire, qui débute avec l'Holocène (11.500 ans), est quant à elle caractérisée par des températures et des concentrations en CO₂ plus élevées, une diminution de la quantité de glace et une remontée du niveau marin (Figure 15).

1.2. Forçages internes de courtes durées

A la variabilité climatique orbitale glaciaire/interglaciaire se surimposent des variations climatiques millénaires particulièrement intenses et rapides enregistrées dans l'océan Atlantique Nord. Ces oscillations nommées Dansgaard-Oeschger (DO) (Bond et al., 1993; Dansgaard et al., 1993) sont caractérisées par des variations importantes de température atmosphérique et océanique en Atlantique Nord (Figure 15). Chaque cycle DO est caractérisé par une phase interstadiale et une phase stadiale qui correspondent respectivement à des augmentations et des diminutions des températures. Ces variations sont enregistrées dans les glaces polaires par des variations rapides du $\delta^{18}\text{O}$ (température et/ou extension des glaces), avec des diminutions lors des refroidissements. Les reconstructions des températures

océaniques de surface reconstituées montrent également une diminution rapide, sur un intervalle de temps d'environ 200 ans, des températures de l'ordre 3 à 6°C lors des périodes stadials (Martrat et al., 2007; Sanchez Goñi and Harrison, 2010). Durant le dernier glaciaire (70.000 à 20.000 ans BP), 22 cycles DO sont dénombrés. Certains de ces cycles sont

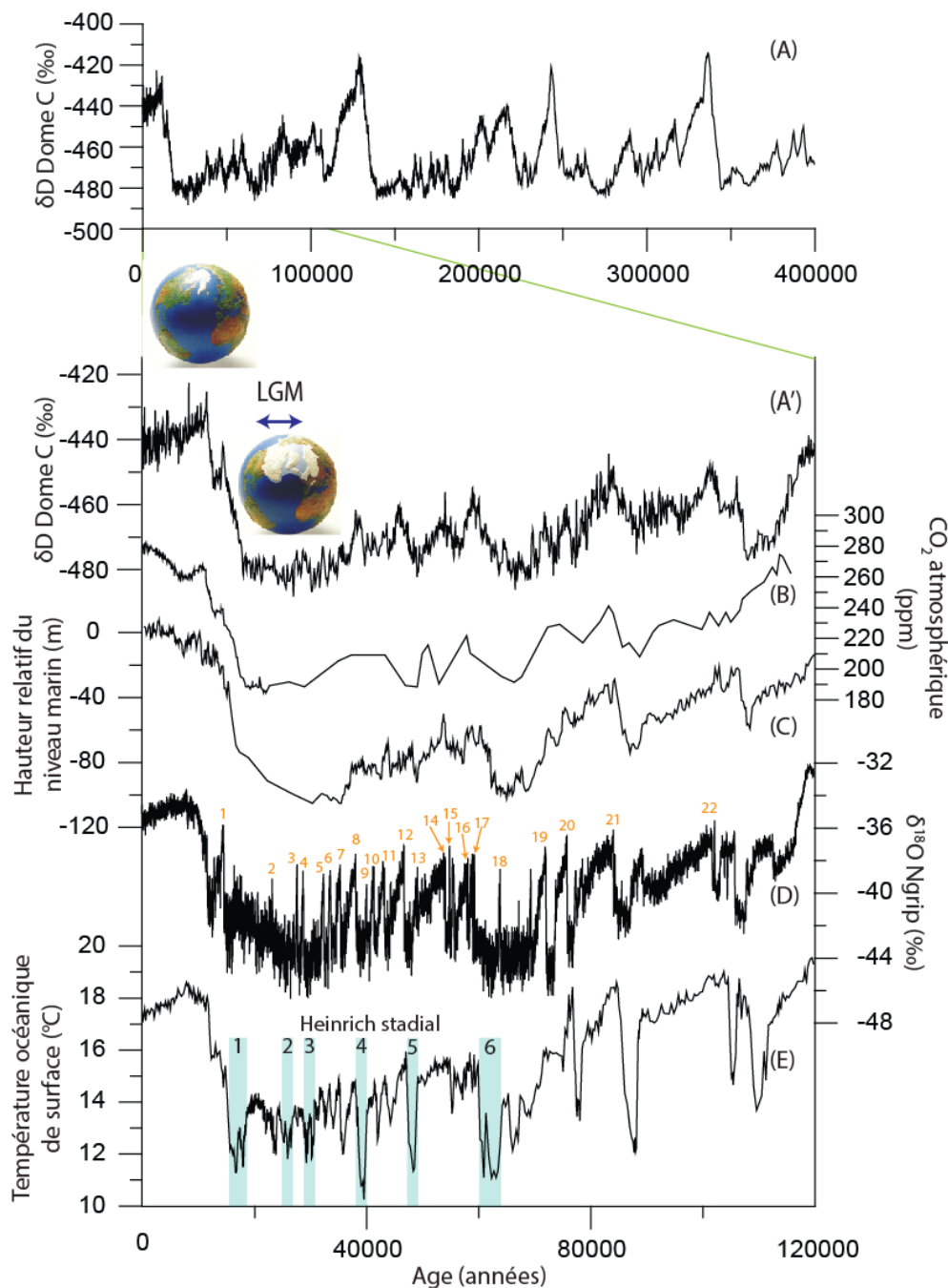


Figure 15 : Graphique multi proxy montrant (A) Variation du δD dans les glaces Antarctique sur 400.000 ans avec les périodes glaciaires et interglaciaires (Vostok ; (Petit-maire, 1999)). (A') Zoom sur 120.000 ans de la courbe précédente. (B) Concentration en CO_2 de l'atmosphère (ppm) mesuré à partir des bulles d'air de l'Antarctique (Lüthi et al., 2008) (C) Reconstitution des variations de hauteur relative du niveau marin (Rohling et al., 2009). (D) Variations du $\delta^{18}O$ dans les glaces arctiques (NGrip). Les chiffres en orange correspondent aux différents cycles de Dansgaard-Oeschger. (E) Variation de la température océanique de surface en Atlantique Nord reconstruite à partir des foraminifères (Martrat et al., 2007). Les bandes bleues correspondent aux Heinrich stadials.

caractérisés par des refroidissements importants qui ont provoqué des débâcles massives d'icebergs en Atlantique Nord. Ces derniers ont engendré, lors de leur fonte, des dépôts de grains grossiers en Atlantique Nord appelé Ice Rafted Detritus (IRD) (Heinrich 1998). Ces dépôts sont appelés évènements de Heinrich et sont liés à un DO stadial appelé Heinrich stadial. L'évènement de Heinrich ne correspond qu'aux dépôts d'IRD (la conséquence) alors que l'Heinrich stadial traduit lui le refroidissement de la température en Atlantique Nord (la cause) (Sanchez Goñi and Harrison, 2010). Ces refroidissements et l'apport massif d'eau douce, par la fonte des icebergs, diminue la salinité des eaux de surfaces et réduit ainsi la formation d'eau profonde en Atlantique Nord (Böhm et al., 2015). Cela conduit à un ralentissement de l'AMOC qui se répercute par une migration de l'ITCZ vers le sud qui induit des modifications hydro-climatiques en Afrique.

2. Variabilité hydro-climatique aux tropiques

2.1. En Afrique : la période Humide Africaine ou Sahara Vert

Le continent africain abrite aujourd'hui l'un des déserts chauds le plus vaste du monde : le Sahara (8 600 000 km²). Cependant, la présence de peintures et gravures rupestres datant du néolithique révèle un visage bien différent de cette région aujourd'hui inhospitalière (Figure 16). En effet, ces œuvres rupestres et des ossements de la même époque montrent une flore et une faune caractéristique des écosystèmes où l'eau est présente en abondance. Cela

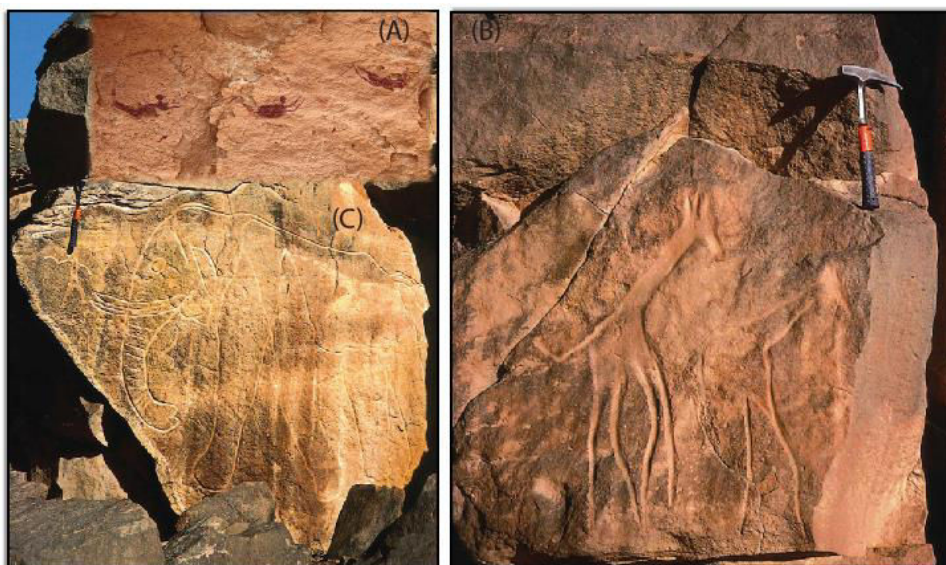


Figure 16 : Photographies de gravures rupestres, datées de l'AHP, présentes dans le Sahara et relatant les conditions humides de cette époque. (A) Humain nageant, (B) Girafes (C) Eléphant.

démontre le caractère fluctuant du bilan hydrique et donc des précipitations dans cette région. Rossignol-Strick, (1983) montre pour la 1^{ère} fois le rôle de la précession dans le cycle hydrique en Afrique. Elle se base sur la cyclicité de dépôts sédimentaires riches en matière organique appelés sapropel, enregistrés uniquement en méditerranée de l'Est (Rohling et al., 2015). Ces derniers sont systématiquement en phase avec des maximums d'insolation qui correspondent à des périodes d'intensification de la mousson africaine. Elle en déduit que les variations d'intensité de la mousson sont liées aux variations d'insolation et donc aux paramètres orbitaux. Depuis, de nombreuses études ont montré une cyclicité d'environ 21.000 ans pour les phases humides et les dépôts de sapropels, qui est étroitement liée au cycle de précession (Emeis et al., 2003).

En Afrique une grande partie des études se sont focalisées sur le dernier épisode humide appelé Période Humide Africaine (African Humid Period : AHP ou Sahara vert). Cette dernière est largement documentée dans des enregistrements paléo-climatiques continentaux (Gasse, 2000; Tierney et al., 2013; Shanahan et al., 2015) et marins (deMenocal et al., 2000; Revel et al., 2010; Weldeab et al., 2011; Bayon et al., 2012; Weldeab et al., 2014; Revel et al., 2014) L'AHP se met en place dès 14800 ans sous le contrôle principal de l'augmentation de l'insolation en réponse aux oscillations orbitales de la Terre (Figure 17). Cette période plus humide a transformé le désert saharien en une région recouverte de lacs et de végétation (Gasse, 2000; Kuper and Kröpelin, 2006). Ainsi, au début de l'Holocène la zone Saharo-sahélienne se trouvait environ 800 kilomètres plus au nord qu'aujourd'hui. Cela a conduit à des précipitations importantes dans l'actuel Sahara. Ces conditions ont permis la mise en place d'un système hydrologique dense avec des rivières aujourd'hui disparues : bassin du Tamanrasset, de l'Irharhar et du Sahabi/Kufrah, (Skonieczny et al., 2015; Wu et al., 2017). Cela a également eu pour effet le remplissage des dépressions qui ont données naissance à des lacs d'eau douce aujourd'hui asséchés ou de taille réduite (Lacs Chad, Yao, Abhé). Cette grande quantité d'eau est également à l'origine de l'émergence d'une flore (Lézine, 1989; Lézine et al., 2011) et d'une faune importante ainsi que du développement de populations humaines semi-sédentaires (Kuper and Kröpelin, 2006).

Les enregistrements de la marge de l'Afrique de l'Ouest montrent une diminution de la fraction terrigène éolienne durant l'AHP (deMenocal et al., 2000; McGee et al., 2013). Cela est interprété comme la conséquence de l'augmentation des précipitations au-dessus du Sahara,

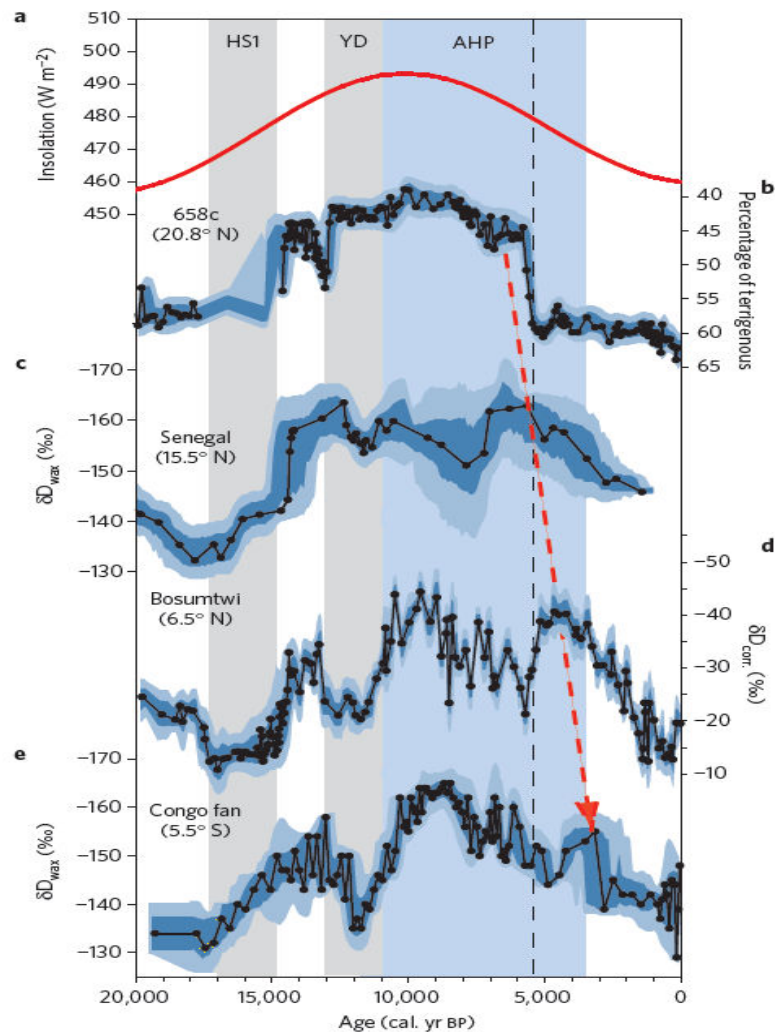


Figure 17 : Enregistrements de la variabilité de la mousson Ouest Africaine de puis 20.000 ans BP adapté de (Shanahan et al., 2015). (A) Insolation à 30°N (Laskar et al., 2004); (B) Flux de poussière terrigène en Atlantique Nord (Shanahan et al., 2015); Enregistrement du δD_{wax} pour (C) une carotte au large de la rivière Sénégal (Niedermeyer et al., 2010) (D) le lac Bosumtwi (Shanahan et al., 2015) et (E) une carotte au large de la rivière Congo (Schefuß et al., 2005). La flèche rouge montre le décalage temporel de la sortie de l'AHP en fonction de la latitude.

l'installation d'un couvert végétal et ainsi la diminution du transport de poussières Sahariennes. Dans les enregistrements continentaux africains, l'AHP a principalement été enregistré dans les lacs. Des études de géologie et de géomorphologie (Gasse, 2000; Garcin et al., 2009; Garcin et al., 2012) montrent des variations de hauteur d'eau des lacs en relation avec les modifications de précipitations.

2.2. Dans le bassin du Nil

L'augmentation des précipitations sur l'Afrique du Nord et le bassin du Nil pendant l'AHP a impacté le flux hydrique et sédimentaire du fleuve. En effet, le bassin du Nil Bleu se situe dans

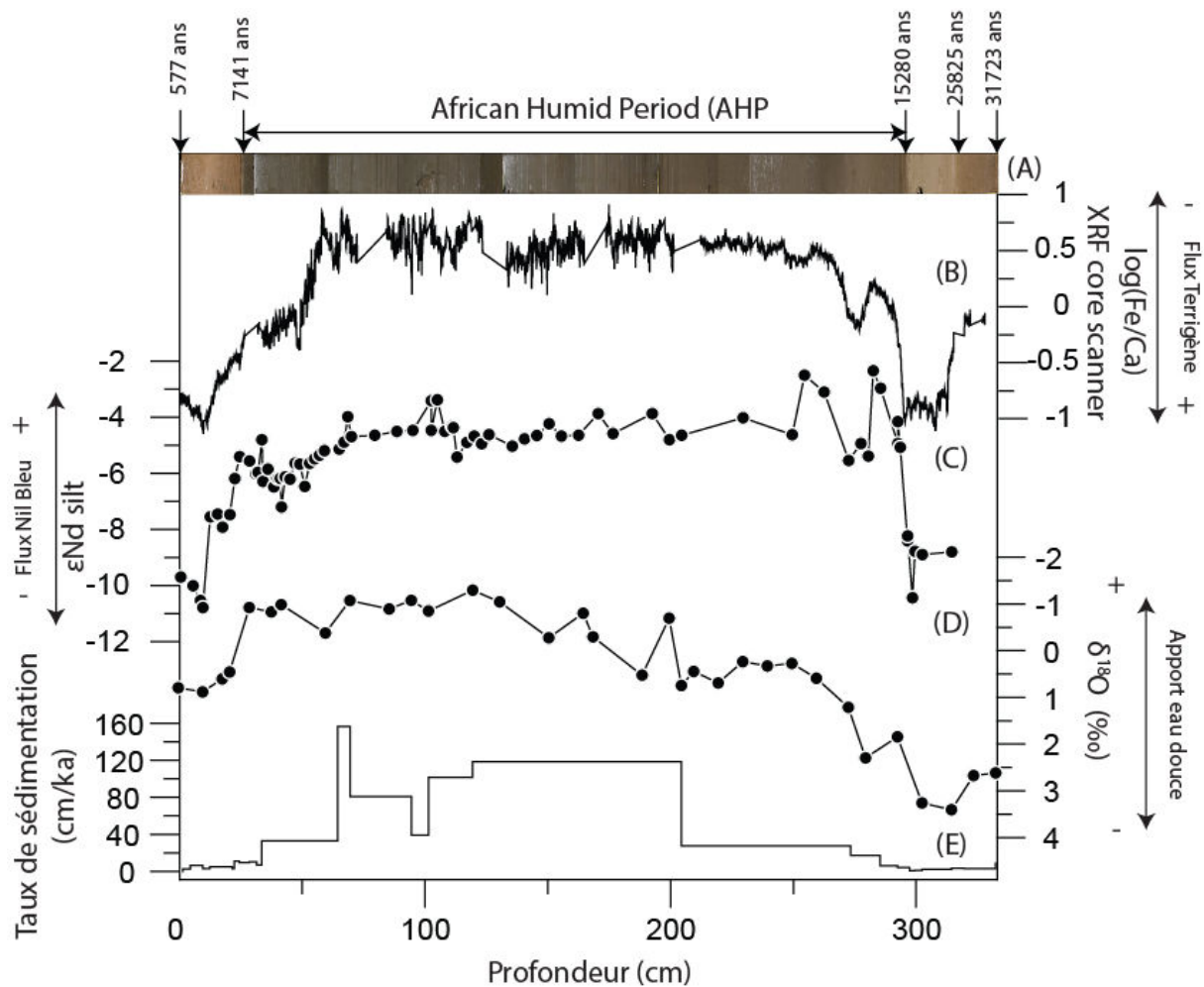


Figure 18 : Différents proxies mesurés dans la carotte MS27PT mettant en évidence des variations de précipitations sur le bassin versant amont du Nil (Revel et al., 2010; Revel et al., 2014; Revel et al., 2015). (A) Photographie de la carotte MS27PT avec les alternances de dépôt clair et sombre correspondant respectivement aux périodes arides et humides. (B) $\log(\text{Fe}/\text{Ca})$ estimé par XRF core scanner qui traduit le rapport entre apport terrigène et biogène marin. (C) ϵNd (isotopes du néodyme) sur la fraction $<63 \mu\text{m}$ qui indique la provenance du sédiment. (D) $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères *Globigerinoides ruber alba* mettant en relief la variation d'apport d'eau douce du Nil. (E) Taux de sédimentation. Les flèches correspondent aux âges des transitions des périodes arides et humides.

la zone d'influence de la mousson et les enregistrements sédimentaires du bassin levantin indiquent une augmentation significative de l'apport terrigène du Nil durant les périodes plus humides (Emeis et al., 2003; Revel et al., 2010; Blanchet et al., 2013; Castañeda et al., 2016). En particulier, l'enregistrement sédimentaire de la carotte MS27PT indique des alternances de dépôt de couleur claire et sombre (Figure 18). Ces différences de couleurs traduisent des variations sédimentologiques et géochimiques en lien avec les variations d'intensité des crues du Nil. Les dépôts « foncés » sont systématiquement caractérisés par des taux de sédimentation importants et des valeurs élevées du rapport $\log(\text{Fe}/\text{Ca})$, qui traduisent le rapport entre flux terrigène (riche en fer) et biogène marin (riche en carbonates de calcium). Cela indique un apport terrigène plus important durant ces périodes. Des pollens de taxon *Podocarpus* sont également plus abondants durant l'AHP (Hennekam 2014). L'augmentation

de l'intensité de la mousson conduit à un apport plus important en eau douce en Méditerranée d'où des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ plus faibles enregistrées dans les coquilles des foraminifères ($\delta^{18}\text{O} \approx -1$). Ces apports d'eaux douces massives sont à l'origine de la formation des dépôts de sapropel. En effet, l'eau douce du Nil conduit à une diminution de la salinité des eaux de surface. Ces dernières n'étant plus assez denses restent en surface et ne permettent plus de ventiler les masses d'eaux intermédiaires et profondes du bassin Levantin. De ce fait, les eaux profondes ne sont plus alimentées en oxygène, ce qui permet la préservation de la matière organique. Une seconde hypothèse de formation des sapropèles est l'apport important de nutriments par le Nil qui entraîne une augmentation de la production primaire et ainsi de la matière organique.

D'un point de vue de l'origine des sédiments, ces variations de précipitations ont un impact sur les flux particuliers des différentes sources décrites précédemment. Les valeurs de ϵNd élevées (Figure 18) montrent que ce surplus sédimentaire provient principalement du Nil Bleu dont les valeurs des sédiments en ϵNd se trouvent autour de 0 (Garzanti et al., 2015). En effet, l'augmentation de l'intensité de la mousson a conduit à une augmentation de flux d'érosion dans cette région. L'utilisation des isotopes du néodyme et du strontium comme traceurs de sources indique que les sources principales des sédiments deltaïques ($< 63\mu\text{m}$) de cette carotte sont le Nil bleu et le Sahara (Figure 19). Ces deux sources vont voir leurs contributions varier en fonction des conditions de précipitations et des variations de la circulation atmosphérique pour le transport d'aérosols. Ainsi lors de l'AHP les signatures isotopiques sont proches du pôle source Nil bleu. Inversement lors d'épisodes plus arides, les signatures ont migré vers le pôle Sahara et indiquent une augmentation de sa contribution relative. L'étude de Woodward et al., (2015) montre que l'apport saharien peut à la fois être éolien et fluvial via les waddis (rivière éphémère ; Figure 20). Il met également en évidence un changement de flux sédimentaire entre ces deux sources autour de 4000 ans BP. D'après le diagramme de mélange de la Figure 19, la contribution réelle du Nil blanc est difficilement quantifiable. Le flux sédimentaire du Nil blanc est donc très souvent considéré dans la littérature comme négligeable. Cependant, l'étude granulométrique de Blanchet et al., (2013) semble indiquer que le Nil Blanc pourrait avoir contribué aux flux sédimentaires du Nil vers 6000 ans BP.

En résumé, l'estimation de la contribution en particules des différentes sources depuis 100.000 ans reste une question ouverte. En effet, il est difficile de dissocier le signal isotopique

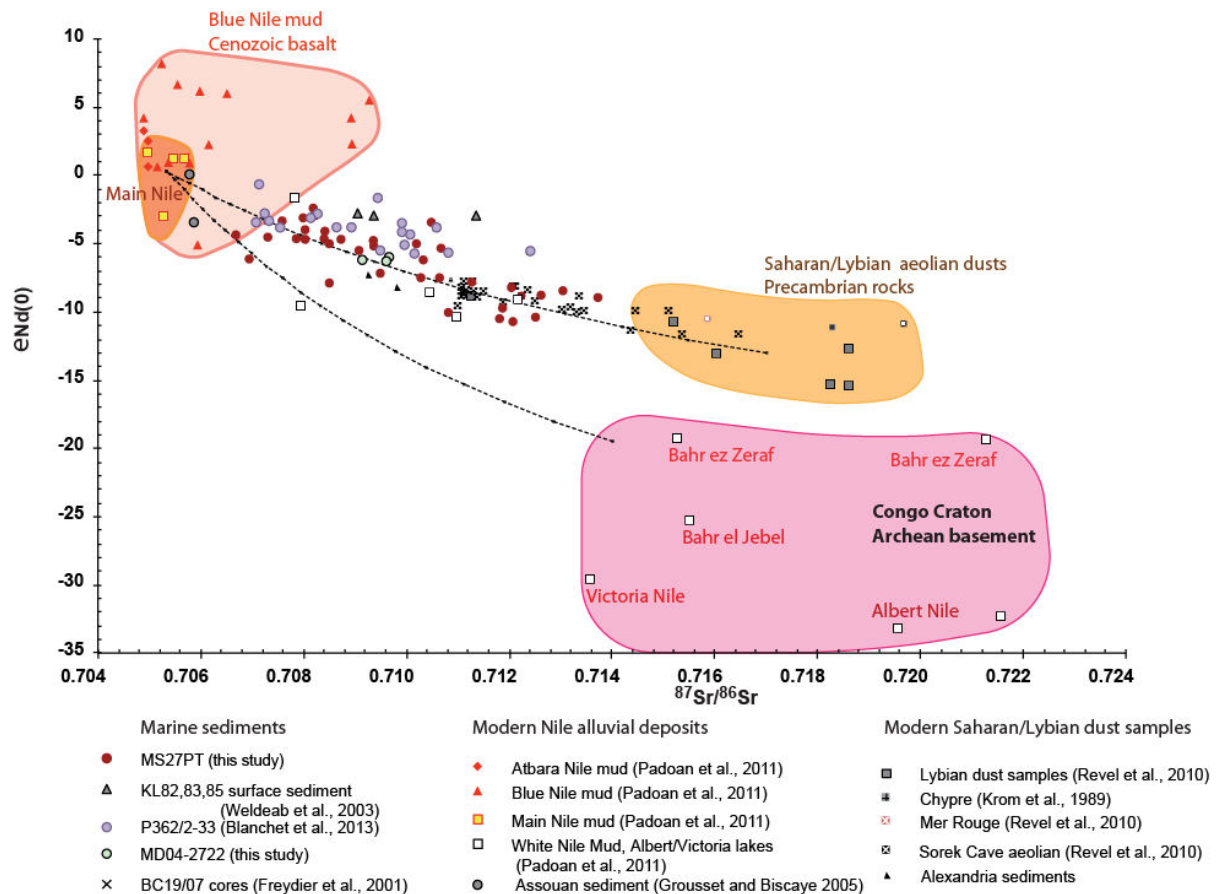


Figure 19 : Diagramme de mélange ϵNd versus $^{87}Sr/^{86}Sr$ pour différentes carottes sédimentaires du delta du Nil. La majeure partie des points corrélate la courbe de mélange entre le Nil Bleu et les poussières Sahariennes. D'après (Revel et al., 2015)

du Sahara de celui du Nil blanc que ce soit pour les dépôts alluviaux ou deltaïques. En effet, ils présentent tous deux des signatures isotopiques en strontium similaires et tous les deux des signatures en néodyme plus faibles que le Nil Bleu. Ainsi ces deux traceurs géochimiques ne permettent pas de discriminer convenablement la contribution des différentes sources pour le système Nil. Il est donc nécessaire d'introduire un paramètre supplémentaire pour pouvoir contraindre une partie de l'équation de mélange. Ainsi, nous espérons qu'avec l'étude minéralogique et géochimique de la fraction argileuse ($< 2\mu m$) il sera possible de mieux quantifier les différents flux particuliers provenant des différentes sources.

Plus récemment, l'AHP a été revisité à l'aide de nouveaux outils géochimiques (δD_{wax} , biomarqueurs organiques Davtian et al., (2016)). Les valeurs du δD_{wax} enregistrées dans les sédiments lacustres africains et marins diminuent durant les périodes humides. Ces faibles valeurs sont interprétées comme des augmentations de précipitations et/ou des changements de la provenance des masses d'eau. En effet, (Costa et al., 2014), interprète la diminution du δD_{wax} dans les sédiments du lac Tana (Figure 21) comme un apport plus important de précipitation provenant de l'océan Atlantique.

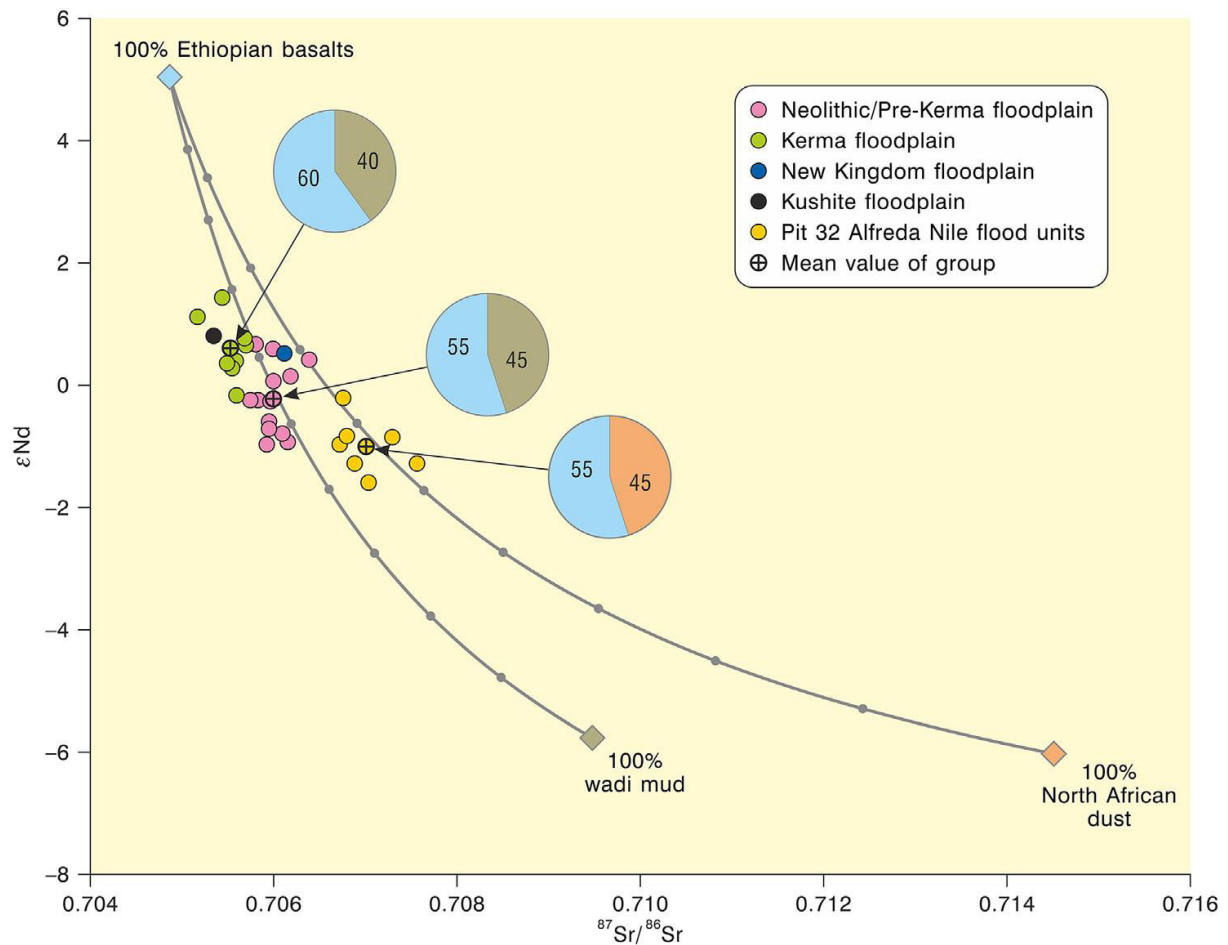


Figure 20 : Diagramme ϵNd versus $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans lequel sont reportés des échantillons de dépôts alluviaux Holocène du Nil prélevés dans des puits du sud de l'Égypte entre la 4^{ème} et la 3^{ème} cataracte à une latitude de 23°N (Woodward et al., 2015).

Le débat actuel sur les périodes humides, principalement l'AHP, reste focalisé sur les modalités et le timing d'entrée et sortie de ces phases humides. En effet, des études montrent un décalage temporel à la fin de l'AHP en fonction de la latitude sur la façade ouest de l'Afrique (flèche rouge Figure 17). Ainsi, plus une archive se trouve proche de l'équateur plus l'âge de sortie de l'AHP est récente. Ces résultats suggèrent que le système tend à répondre graduellement au forçage de l'insolation. Cependant, certaines études montrent que localement la diminution des précipitations peut se faire de manière abrupte (deMenocal et al., 2000; Tierney et al., 2011; Garcin et al., 2012; McGee et al., 2013; Shanahan et al., 2015). Des rétrocontrôles, tels que la végétation, sont principalement évoqués pour interpréter cette sortie abrupte de l'AHP (deMenocal et al., 2000; Hély et al., 2009). D'un autre côté, des études montrent également une sortie graduelle de l'AHP dans les mêmes régions (Schefuß et al., 2005; Weldeab et al., 2014; Ehrmann et al., 2015). Il est donc aujourd'hui nécessaire de

trouver une réponse à cette question de vitesse de mise en place et de sortie ainsi que le de timing des périodes humides.

Il existe des contradictions dans la littérature sur l'âge de l'AHP en Afrique du Nord-Est. En effet, les données en δD_{wax} du lac Tana (Costa et al., 2014) et d'une carotte marine dans le golfe d'Aden (Tierney and deMenocal, 2013) présentent un décalage de près de 2000 ans. De plus, à partir du même enregistrement deux traceurs ne montrent pas nécessairement les mêmes variations. Ainsi, pour le lac Tana les données en Ti (Marshall et al., 2011) indiquent un fort dépôt terrigène (valeur de Ti élevée) durant une période plus longue que la période plus humide décrite par la diminution du δD_{wax} (Costa et al., 2014). Une question se pose donc sur la signification des résultats basés sur les proxys géochimiques en fonction (i) de l'outil géochimique, (ii) de l'archive étudiée et (iii) de la fraction sédimentaire utilisée (bulk, silt, argile, matière organique). De plus, la résolution temporelle va jouer un rôle primordial pour permettre de quantifier de manière optimale une variation environnementale et de mieux contraindre son mécanisme. Pour cela un modèle d'âge robuste doit être mise en place. D'un point de vue sédimentaire, chaque fraction ne va pas enregistrer de la même manière les modifications environnementales. Ainsi, dans nos différentes études nous nous sommes focalisés sur la fraction la plus fine (argileuse $<2\mu m$) et avons choisi de coupler et inter-comparer différents traceurs géochimiques sur une même archive sédimentaire.

2.3. Impact du climat Nord Atlantique

Comme vu précédemment, à la variabilité orbitale de l'intensité de la mousson se superposent des oscillations liées à des variations climatiques milléniales particulièrement intenses durant la dernière période glaciaire. Il s'agit des oscillations Dansgaard-Oeschger et plus particulièrement des Heinrich Stadials. La r de l'AMOC, lors de ces périodes, conduit à la migration de l'ITCZ vers le sud. Ainsi, les systèmes de moussons associées vont également migrer vers le sud, ce qui induit une aridification importante en Afrique du Nord. Cette aridification systématique durant les Heinrich stadials est particulièrement visible dans les enregistrements sédimentaires de l'Afrique de l'Ouest (Figure 22). En effet, ces enregistrements indiquent une augmentation significative de poussières sahariennes dans les dépôts marins. L'aridification en Afrique du Nord conduit à un meilleur transport de poussières sahariennes. Dans le delta du Nil, ces aridifications sont enregistrées par une

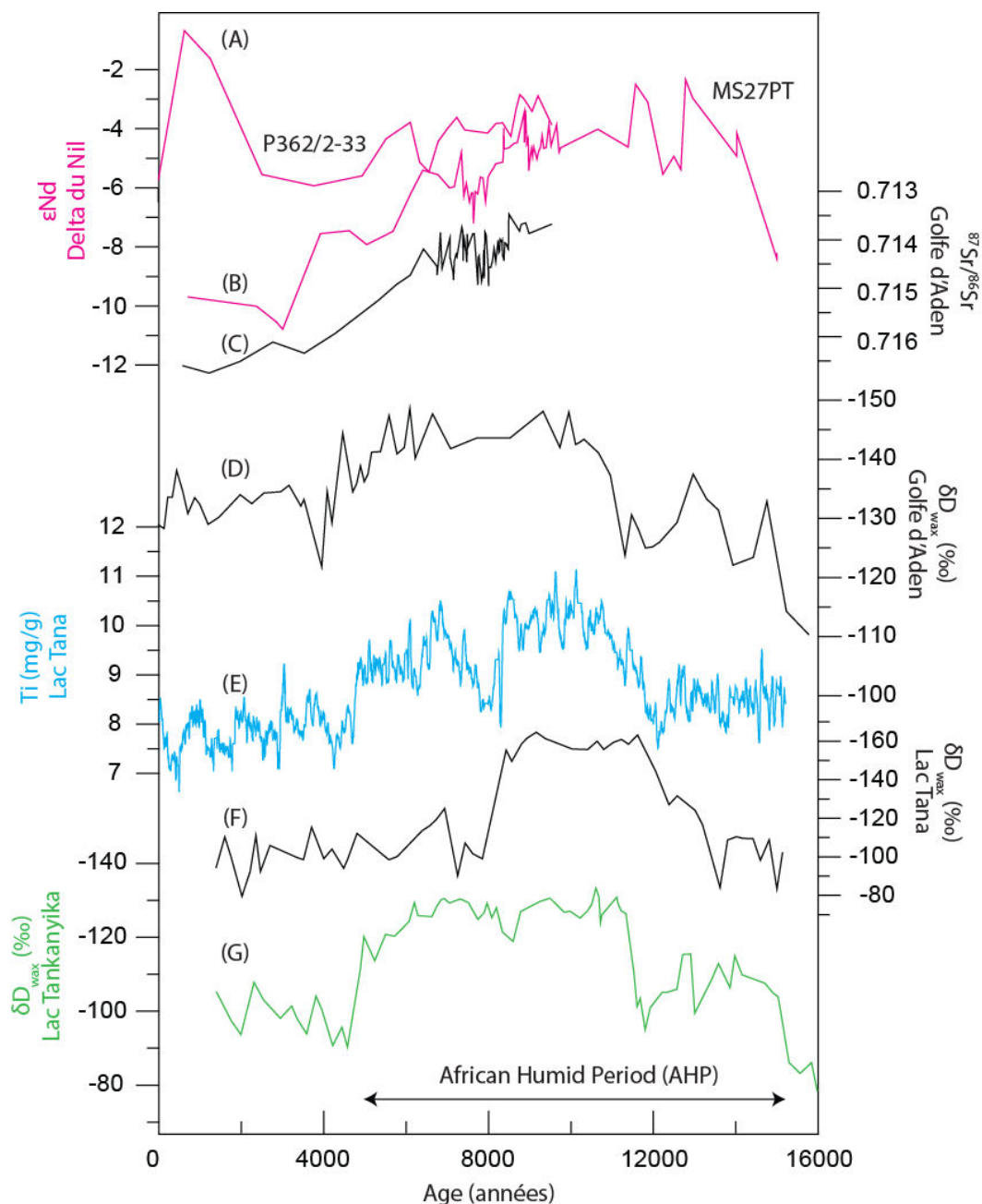


Figure 21 : Compilation de paléo-enregistrement de la variabilité de la mousson africaine durant l'AHP. (A) et (B) ϵNd de la fraction terrigène respectivement pour la carotte P362/2-33 (Blanchet et al., 2013) et MS27PT (Revel et al., 2015) ; (C) Rapport isotopique du strontium dans la carotte 905P au large de la Somalie (Jung et al., 2004) ; (D) δD_{wax} de la carotte P178-15P dans le Golf d'Aden (Tierney and deMenocal, 2013) ; (E) et (F) variation respective du Ti (Marshall et al., 2011) et du δD_{wax} (Costa et al., 2014) dans la carotte 03TL3 du lac Tana. (G) Variation du δD_{wax} dans la carotte NPO4-KH04-3A-1K du lac Tankanyika (Tierney et al., 2008).

augmentation du δD_{wax} (Castañeda et al., 2016). Cette augmentation est interprétée comme une diminution des précipitations provenant de l'océan Atlantique. Aujourd'hui, même si des études (Lamb et al., 2007; Tierney et al., 2011; Tierney et al., 2013; Castañeda et al., 2016) ont souligné la sensibilité du climat Africain aux variabilités climatiques rapides (< 200 ans) en Nord Atlantique, la répercussion de cette sensibilité reste à démontrer ainsi que l'amplitude

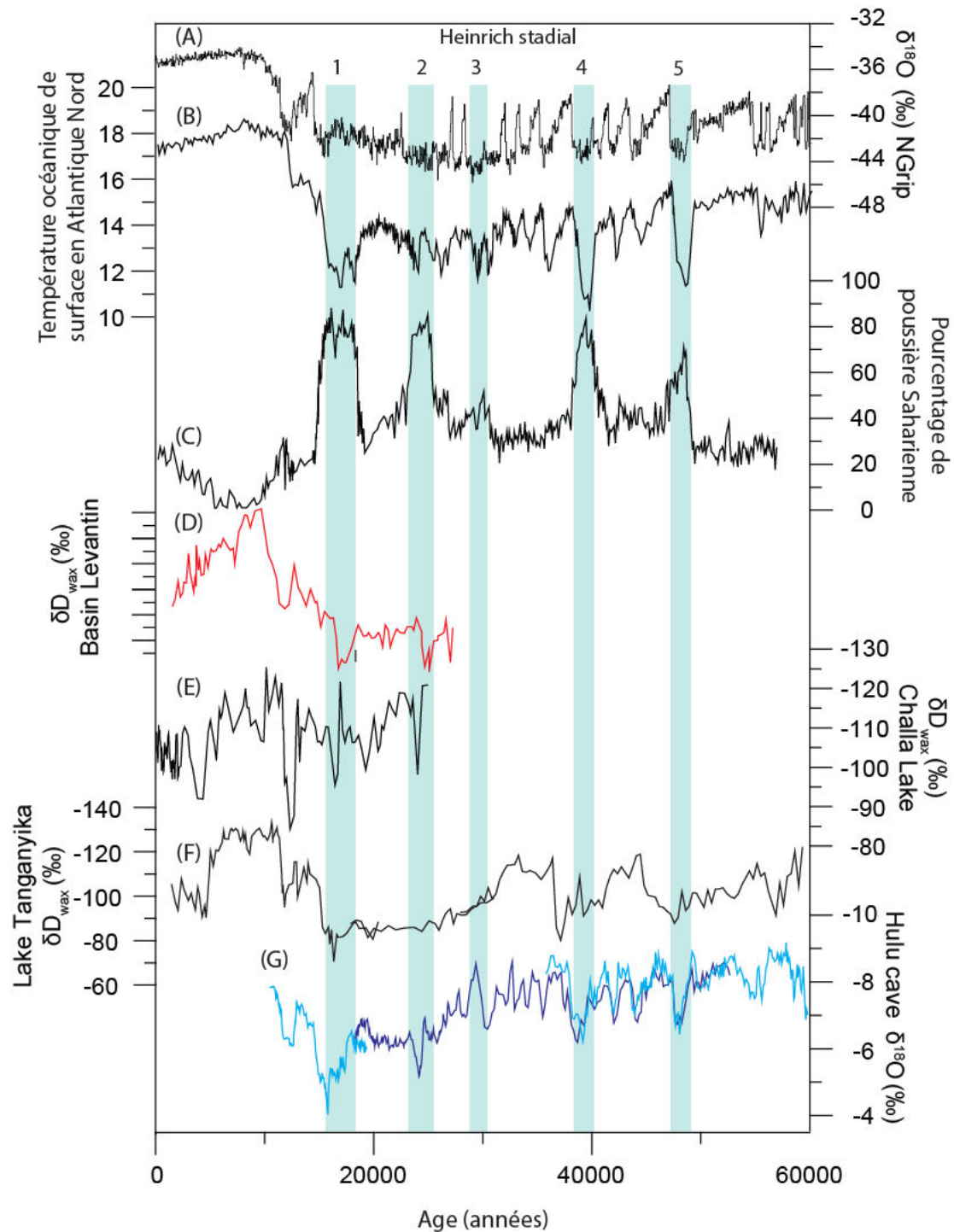


Figure 22 : (A) $\delta^{18}\text{O}$ dans les glaces de l'arctique montrant des modifications de température et volume de glace. Impact des Heinrich stadial sur (B) la température des eaux de surface en Atlantique Nord (Martrat et al., 2007) reconstruite à partir des foraminifères (C) le pourcentage de poussières présent dans les enregistrements sédimentaires à l'Ouest de l'Afrique (Collins et al., 2013) (D), (E) et (F) sur les précipitations déterminées par analyse du δD sur des restes organiques préservés respectivement dans des carottes du bassin levantin (Castañeda et al., 2016), du lac Challa (Tierney et al., 2011) et Tanganyika (Tierney et al., 2013) (G) le $\delta^{18}\text{O}$ d'un spéléotème de la grotte Hulu en Chine (Wang, 2001).

et la rapidité de sa réponse. Il apparaît important dans le futur de mieux comprendre les possibles rétrocontrôles locaux ou régionaux que peuvent induire les modifications de précipitations. En effet, plusieurs études de modélisation (Claussen et al., 2013; Blanchet et

al., 2015) utilisant des modèles couplés océan-atmosphère-végétation. Leurs résultats montrent que les changements de végétations, qui agissent sur l'albédo, ainsi que les variations de température de l'océan ont un effet rétroactif positif. Ils ont donc tendance à accentuer les réponses de l'environnement aux changements climatiques. Il sera également intéressant d'étudier ces possibles rétrocontrôles sur le climat lui-même. De plus, la tendance climatique actuelle et les modèles du rapport IPCC (2013) montrent une augmentation des températures à l'échelle globale, une fonte des glaces polaires, et une diminution de l'AMOC plus que probable avant la fin du siècle. Cela pourrait engendrer des modifications climatiques majeures en Afrique du Nord comme modélisé par certains auteurs (Defrance et al., 2017). Cette dernière étude a modélisé la modification de l'intensité des précipitations en Afrique de l'Ouest en relation avec la fonte des glaces du Groenland. Elle illustre une diminution importante des précipitations dans cette région si la calotte polaire du Groenland fondait. De plus, les modèles du rapport IPCC (2013) prédissent tous des modifications climatiques importantes pour la fin du siècle. Ainsi, les températures devraient largement augmenter sur toute la planète avec des amplitudes estimées entre 1.5°C et 7°C. Ces hausses de températures devraient, d'après leurs modèles, conduire à une augmentation des précipitations en Afrique du Nord en réponse à l'élargissement de la ceinture de mousson. Ces zones étant densément peuplées (Afrique de l'est ; Asie du Sud Est) et dépendantes des précipitations (famine 2017 en Ethiopie), il est donc primordial de comprendre les impacts des variations d'intensités de mousson passées pour anticiper l'impact des variations futures.

Partie II : L'érosion chimique et physique des roches continentales silicatées

Chapitre 3 : L'érosion chimique et physique des continents et le cycle court du carbone

1. L'érosion chimique des silicates et le cycle du carbone

Comme détaillé précédemment, certaines zones continentales, comme celle du bassin du Nil, ont connu des variations climatiques importantes au cours du Quaternaire. Dans ces régions, cela se traduit par de grandes variations de précipitation dues à la mousson. Les questions qui se posent sont de savoir comment ces variations se sont traduites en termes d'érosion physique et chimique ? Ont-elles eu un impact sur le développement des sols et le transport sédimentaire ? Ces questions ont été abordées dans cette thèse par une bonne compréhension des processus d'érosion et de formation des sols, puis par l'utilisation de traceurs géochimiques et isotopiques de l'altération, dont les isotopes du lithium.

Il est surprenant de constater que les études des relations à court terme entre le climat et l'altération continentale sont très peu nombreuses et assez récentes. En effet, la plupart des études à grande échelle, comme celle d'un grand bassin versant, concernent soit (i) les vitesses et les contrôles de l'érosion chimique et physique à l'actuel (Gaillardet et al., 1999; Dessert et al., 2001; von Strandmann et al., 2010; Dellinger et al., 2014; Pogge von Strandmann et al., 2014; Dellinger et al., 2015; Dellinger et al., 2017), soit (ii) leurs liens avec la composition des océans à travers le Cénozoïque ou à des échelles de plusieurs millions d'années (Misra and Froelich, 2012; Pogge von Strandmann et al., 2013).

Pourtant, certaines études à travers la modélisation, récemment Beaulieu et al., (2012) et Goddérès et al., (2013), ont mis en évidence la possibilité pour l'altération continentale d'impacter très rapidement la teneur en CO₂ de l'atmosphère, après une perturbation majeure par exemple, et donc possiblement le climat. Ce chapitre est consacré aux processus connus reliés à ces effets.

L'érosion chimique (ou altération) et l'érosion physique sont deux processus qui modèlent la surface de la terre au cours des temps. L'agent commun à ces deux processus est l'eau issue des précipitations qui percolent ensuite à travers les sols et les roches.

L'érosion physique se définit par la destruction mécanique de la roche sans en altérer la composition chimique. Elle conduit à la formation de particules de tailles diverse (blocs, graviers, sables, etc.). L'érosion physique traduit également le transport de ces particules par les cours d'eau vers les bassins sédimentaires, lacs, deltas, océans.

L'érosion chimique, appelée plus communément altération, est quant à elle définie par la dissolution de la roche par interactions avec les protons présents dans les eaux. Ces derniers se forment en partie lors de la dissolution du CO₂ atmosphérique dans l'eau de pluie



L'acidité des eaux du sol résulte également, et souvent principalement, de la dégradation de la matière organique du sol, et des échanges protons/cations ayant lieu au niveau des racines et de la rhizosphère. Les protons lessivent les minéraux et composants de la roche, via des réactions de diffusion-dissolution, et permettent la mise en solution des éléments constituant les roches et les minéraux. L'altération des minéraux est un processus dont les réactions sont thermodynamiquement irréversibles et spontanées, si les conditions thermodynamiques le permettent. En effet, les minéraux des roches se forment dans des conditions de hautes pressions et températures. Ils ne sont donc pas à l'équilibre thermodynamique dans les conditions de surface. Une solution sous-saturée par rapport aux minéraux avec lesquels elle est en contact a donc tendance à déstabiliser, voir à déstructurer, les réseaux silicatés associés. Des phases secondaires peuvent se former, sous forme cristallisées ou amorphes comme les argiles, les oxydes et les gels. Les éléments chimiques les plus stables en phases aqueuses, sont exportés hors du profil d'altération puis hors du bassin versant par le flux d'eau et les rivières.

Dans un sol ou un profil d'altération, les processus d'altération et d'érosion n'ont généralement pas lieu à la même profondeur. Comme montré dans la (Figure 23) l'altération opère principalement à l'interface entre la roche mère et le sol dans le saprolite. L'érosion mécanique ou physique à lieu, quant à elle, à la surface du sol. Ces deux processus ayant des vitesses qui leur sont propres, trois types de scénarios ont été caractérisé en milieu naturel (Figure 23) :

- (i) La vitesse d'altération est plus importante que la vitesse d'érosion, le sol s'épaissit par production de phases secondaires hydratées et d'oxydes.
- (ii) Les vitesses d'altération et d'érosion sont identiques, le sol est à l'état stationnaire (épaisseur constante).

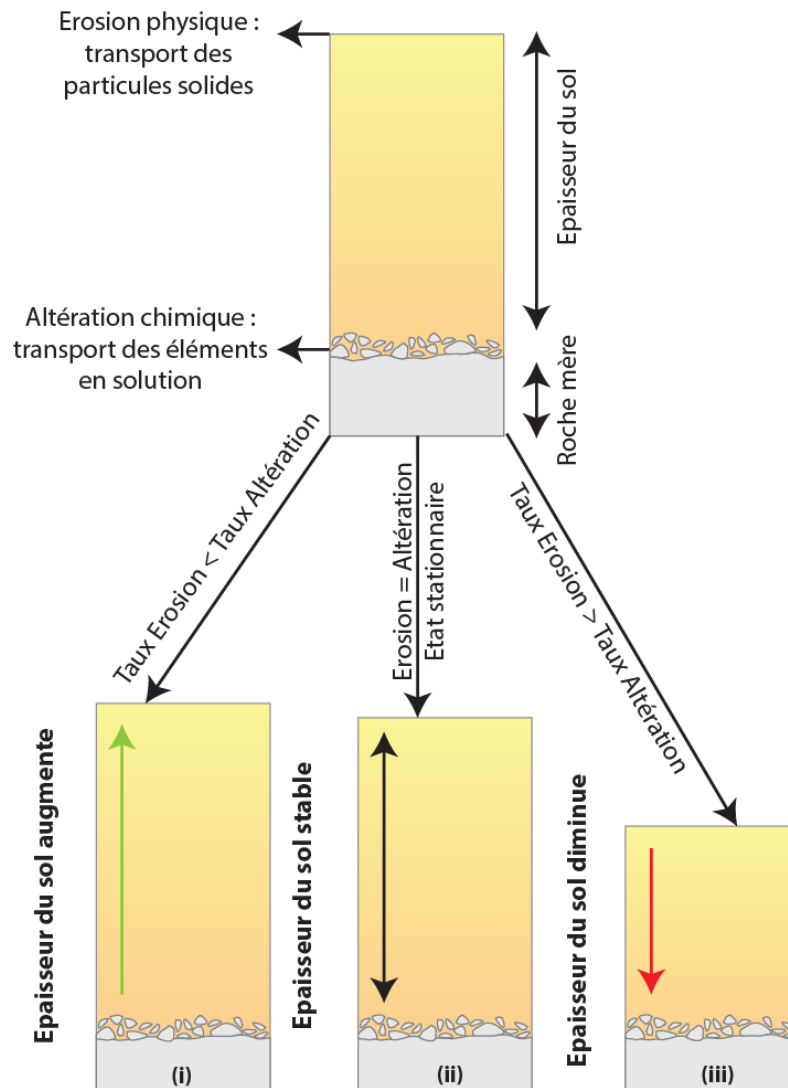
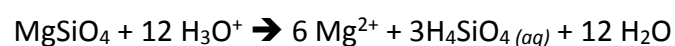


Figure 23 : Schéma d'évolution d'un sol en fonction des taux d'altération et d'érosion physique.

- (iii) La vitesse d'érosion est plus importante que la vitesse d'altération, le sol s'amincit au cours du temps.

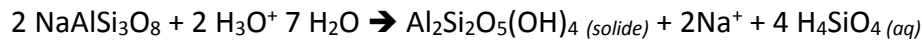
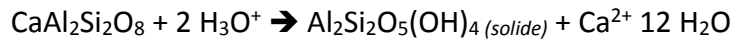
L'altération n'est pas un processus simple et uniforme sur tous les continents. Elle dépend de différents facteurs comme le climat, la lithologie ou la biosphère. On distingue deux processus clefs: (i) la dissolution (ou lessivage); (ii) la formation de phases secondaires. La dissolution des minéraux peut être soit :

- (i) congruente avec une dissolution « totale » du minéral, comme pour la forstérite



Dans ce cas, les rapports élémentaires (par exemple Mg/Na, Ca/Na, Sr/Ca etc) des phases aqueuses sont les mêmes que ceux mesurés dans les minéraux.

- (ii) incongruente avec soit une dissolution (ou lessivage) partielle du minéral comme pour l'albite ou l'anorthite, soit une formation de phases secondaires (hydratées généralement):



Cela conduit à deux types de formation de phases secondaires :

- (i) par précipitation à partir des ions mis en solution suite à la dissolution des minéraux
- (ii) par réorganisation minéralogique lors d'une dissolution incongruente. Par exemple l'albite qui conduit à la formation de kaolinite.

Les phases secondaires sont principalement des oxydes métalliques et des argiles. Ceux-ci constituent le sol avec des fragments de roche mère non altérés, de la matière organique (microorganismes, racine, litières) et des dépôts atmosphériques.

2. Les deux grands régimes d'altération continentale

Dans la littérature, plusieurs termes, (flux, intensité, taux) sont utilisés pour décrire les processus d'altération et d'érosion physique. Le terme « intensité » décrit la puissance ou l'amplitude du processus. Par exemple, l'appauvrissement significatif du sol en éléments mobiles (Na, K, Ca, Mg) par rapport à d'autres éléments plus immobiles (Ti, Th, Nb, Al) indique une intensité d'altération élevée. Les termes de « taux » et de « flux » permettent de quantifier numériquement les vitesses des processus. Ainsi, le taux d'altération, généralement noté W, et le taux d'érosion, généralement noté E, représentent respectivement la quantité d'ions dissous et la quantité de particules extraites du système (sol, bassin versant) par unité de temps. Le taux de dénudation (généralement noté D) correspond à la somme des taux d'altération et d'érosion ($D=W+E$). Le paramètre « Weathering intensity » utilisé dans certaines études (Bouchez et al., 2013; Dellinger et al., 2014; Dellinger et al., 2015) est également employé pour désigner le rapport du taux d'altération sur le taux de dénudation W/D (ou $W/(W+E)$). Il permet d'estimer l'importance relative du taux d'altération à l'échelle d'un bassin versant.

Dans la littérature spécialisée, deux grandes catégories de régime d'altération sont distinguées : l'altération « limitée en transport » et celle « limitée en cinétique ».

Le régime « transport-limited » encore appelé « supply limited » (limitée en nutriments) caractérise les régions où l'érosion physique est faible. Dans ce cas, le temps de résidence des particules dans le sol est long et les intensités d'altération sont fortes (appauvrissement en éléments mobiles). Cela a pour effet l'épaississement du sol par accumulation des produits d'altération formés. Ces grandes épaisseurs de sols peuvent entraîner un isolement de la roche mère vis à vis de l'eau de ruissellement. C'est le cas des latérites dans les zones équatoriales.

Le régime « kinetically limited » ou encore appelé « weathering-limited » (limitée en altération) concerne principalement des zones à forts taux d'érosion physique, comme les montagnes. Dans ce cas, le temps de résidence des particules dans le sol est particulièrement court. Ainsi, le sol est mince du fait de la dénudation et il y a un renouvellement constant des particules altérables. C'est le cas de régions à fort reliefs où les degrés d'appauvrissements en élément mobile sont faibles. Le taux d'altération n'est donc plus contrôlé par l'érosion mais par les processus thermodynamiques.

Ces deux régimes d'altération sont bien définis dans un diagramme donnant le taux d'altération des silicates en fonction du taux de dénudation totale (Figure 24). En effet, les bassins versant en régime « transport-limited » présentent une corrélation positive entre les flux d'altération chimique (W) et le flux de dénudation total (D). Cela indique un contrôle

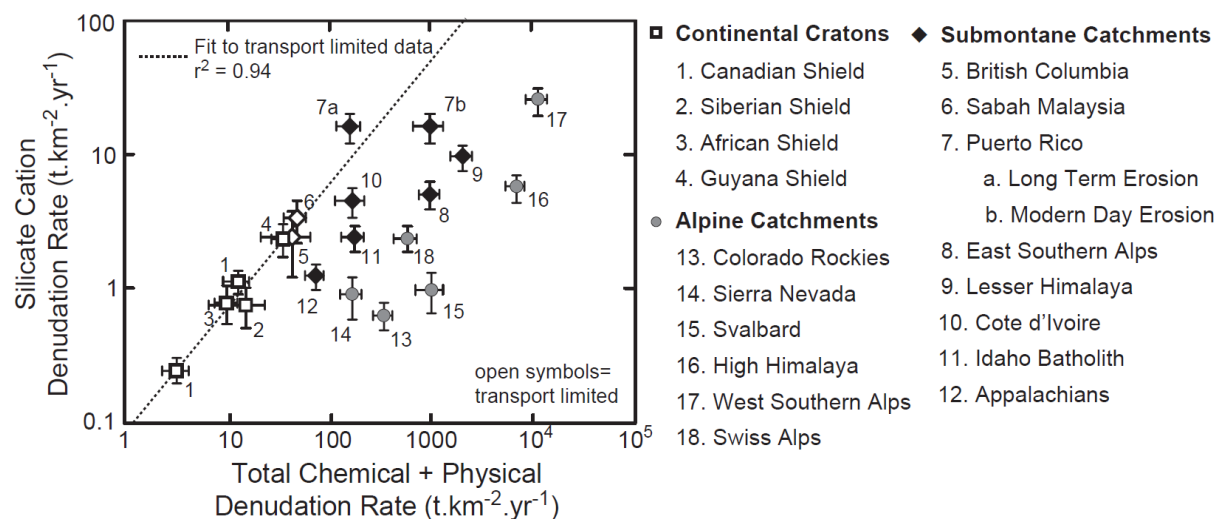


Figure 24 : Taux d'altération des silicates (W) en fonction du taux de dénudation total (D) pour différents bassins versants de conditions topographiques différentes. Figure issue de West et al., (2005).

direct de l'érosion physique sur l'altération, qui a lieu principalement dans les régions cratoniques du fait de leur faible topographie. Au contraire, les bassins en « weathering-limited » sont décalés vers la droite par rapport à cette corrélation. Cela indique une faible influence de l'érosion physique sur l'altération qui est dans ce cas contrôlée par la température, les précipitations et la végétation.

3. Facteurs influençant l'altération des silicates à l'actuel

3.1. La lithologie : importance des basaltes

La composition minéralogique et cristallogénétique des roches et des minéraux influence la vitesse d'altération des roches. Les minéraux et les roches ne présentent pas la même altérabilité. Pour les grandes familles de roches l'augmentation de l'altérabilité s'effectue dans l'ordre suivant : silicate – carbonate – évaporite. Au sein des roches silicatées l'altérabilité des minéraux suit la même séquence que celle de la cristallisation de Bowen (Figure 25). Ainsi, les minéraux les plus altérables sont ceux qui ont cristallisé en premier, comme l'olivine, le pyroxène et l'amphibole et les plagioclases calciques. Les minéraux qui cristallisent en dernier comme le quartz sont presque inaltérables et sont généralement présents sous leur forme minérale dans les sols et les sédiments. La texture de la roche est également un paramètre important de l'altérabilité des roches. En effet, les roches volcaniques (e.g. basaltes) qui présentent des parties vitreuses et/ou minéraux de petites tailles et mal cristallisés sont plus

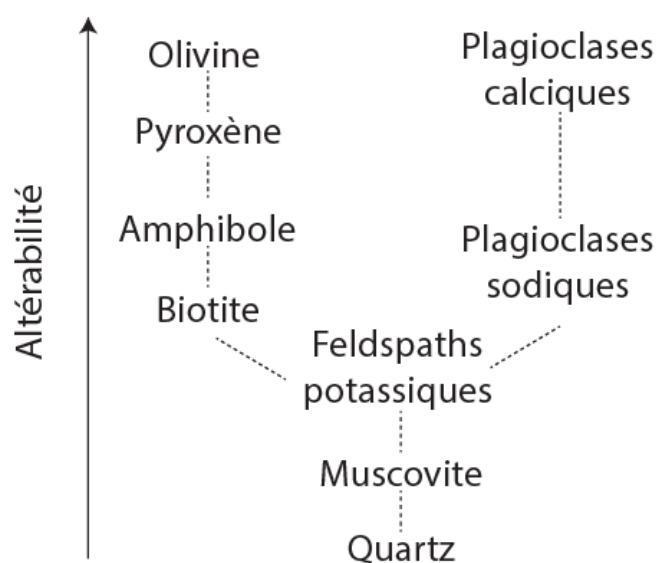


Figure 25 : Séquence d'altérabilité des minéraux. D'après (Goldich, 1938).

facilement altérables que des roches plutoniques (e.g. granite). Ainsi d'après plusieurs études (Louvat and Allègre, 1997; Louvat and Allegre, 1998; Gaillardet et al., 1999; Dessert et al., 2003) les basaltes s'altèrent huit fois plus vite que les granites et sont responsable de plus de 30 % de la consommation de CO₂ atmosphérique. Millot et al., (2002) montrent que les taux d'altération sont près de 10 à 100 fois plus importants pour les régions basaltiques que pour les régions granitiques. Il est également observé une différence entre zones volcaniquement actives et inactives (Li et al., 2016). En effet, les zones volcaniques actives présentent des taux de consommation de CO₂ plus importants que les zones basaltiques aujourd'hui inactives. Ces différentes études supportent l'importance des régions basaltiques et leur rôle clef sur la quantité de CO₂ atmosphérique. Il est ainsi, important d'étudier ces zones (actives et non-actives) pour comprendre leur impact sur le climat actuel et passé.

3.2. Le climat

Les conditions climatiques ont un impact non négligeable sur l'altération des roches continentales avec comme principaux facteurs les précipitations et la température. Cette dernière catalyse les réactions d'altération des minéraux à petites échelles. Cela conduit pour les grands bassins versant à des taux d'altération plus faible pour températures froides (Columbia Plateau : 24.2 t/km²/ans avec T = 7.4) que pour des températures chaudes (Parana Traps : 60.2 t/km²/ans avec T = 20.2 °C) (Dessert et al., 2003).

Cependant, si en laboratoire le rôle de la température a été clairement observé, via les lois d'Arrhenius, en milieu naturel, le rôle du climat est encore vivement débattu. Par exemple, à l'échelle globale, la corrélation entre les taux d'altération et la température moyenne des bassins versants n'est pas claire si l'on prend en compte les barres d'erreur (Figure 26a). Une partie des bassins versants montrent des taux d'altération faibles pour des températures cependant élevées (points gris sur la Figure 26a). Les faibles runoffs de ces bassins sont probablement à l'origine de ces faibles taux d'altération. Gaillardet et al., (1999) montrent que le taux d'altération des silicates corrèle positivement avec le runoff (Figure 26b).

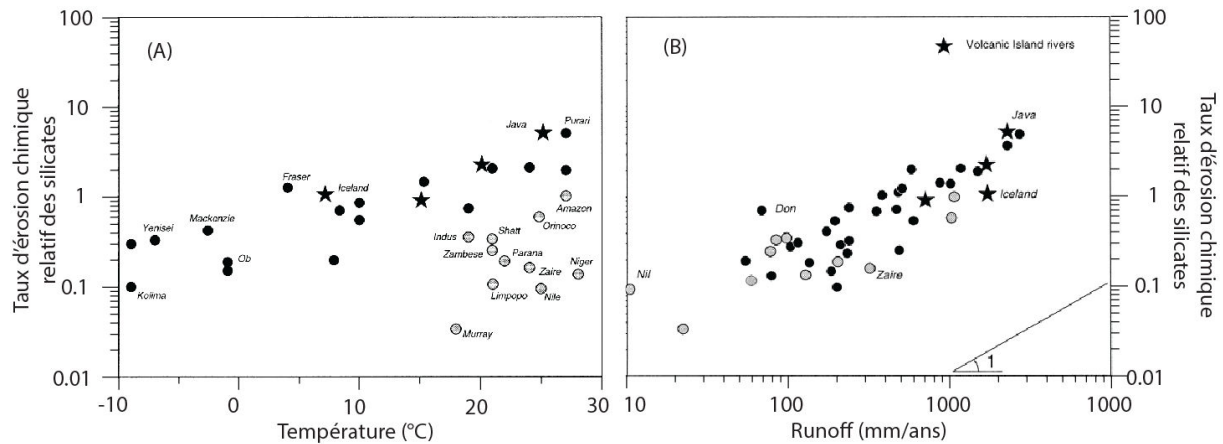


Figure 26 : Taux d'altération relatif aux silicates en fonction (A) de la température et (B) du runoff pour les bassins versants des principaux fleuves mondiaux. D'après (Gaillardet et al., 1999)

Ainsi, le climat peut influencer les taux d'altération à travers le paramètre de température et la composante précipitation-évapotranspiration qu'est le runoff. Il est important de noter que le runoff reste un paramètre plus important que les précipitations, puisque Porder et al., (2007) montrent que malgré de fortes précipitations, le taux d'altération reste faible si l'évapotranspiration est importante. Le runoff et les températures présentent des variations latitudinales et il a été mis en évidence que les taux d'altération sont directement dépendants des zones climatiques (Bayon et al., 2016). Ainsi, certains traceurs montrent que l'altération est plus intense dans les zones tropicales que dans les zones tempérées et polaires (Figure 27). Bayon et al., (2016) ont couplé les isotopes du néodyme et de l'hafnium dans les argiles déposées à l'embouchure des grands fleuves dans le but d'étudier les liens entre altération et climat à l'échelle globale. Dans cette étude, le terme $\Delta\epsilon\text{Hf}_{\text{clay}}$ correspond à la déviation de la valeur de $\epsilon\text{Hf}_{\text{clay}}$ d'un échantillon d'argile par rapport à la droite de corrélation des phases argileuses terrestres dans le diagramme ϵHf en fonction du ϵNd . Les auteurs utilisent ce paramètre comme un indicateur de l'intensité d'altération. Comme indiqué dans la Figure 27, $\Delta\epsilon\text{Hf}_{\text{clay}}$ augmente des climats arides et froids vers des climats chauds et humides. Cela suggère un rôle capital des précipitations et de la température sur les intensités d'altération à l'échelle des grands bassins versants.

D'autres études affirment en revanche que certains régimes d'altération ne sont pas affectés par les variations climatiques (West et al., 2005). Les régions en « Transport-limited » ne seraient que très faiblement affectés par le climat. Inversement, le climat affecte plus facilement le régime « Weathering-limited » puisque ce dernier est contrôlé par les processus

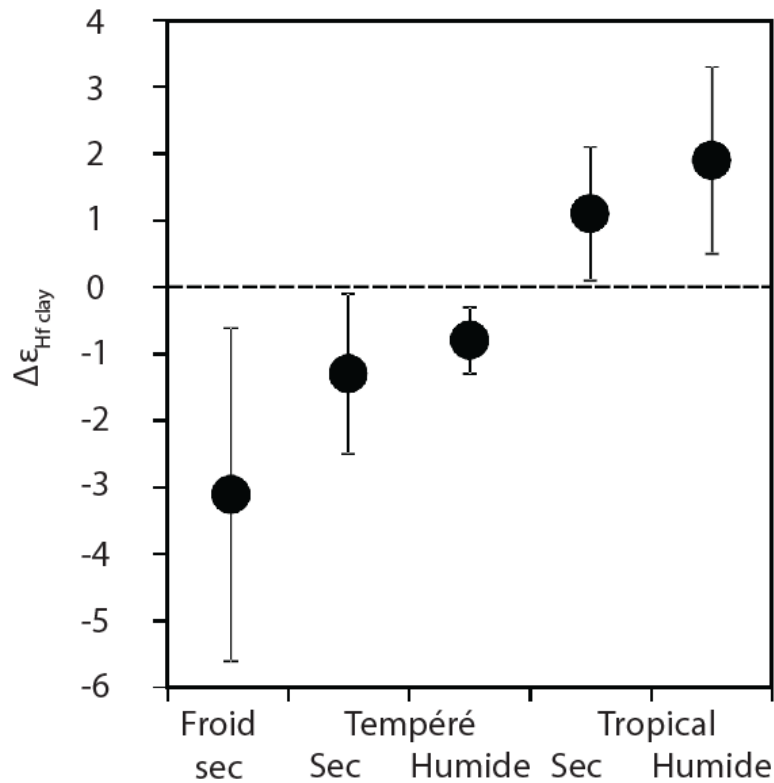


Figure 27 : $\Delta \epsilon_{Hf_{clay}}$ en fonction de la zone climatique. $\Delta \epsilon_{Hf_{clay}}$ correspond à la déviation de la valeur de $\epsilon_{Hf_{clay}}$ d'un échantillon par rapport à la droite de corrélation terrestre $\epsilon_{Hf} - \epsilon_{Nd}$. D'après (Bayon et al., 2016).

thermodynamiques qui sont principalement reliés à la température et aux précipitations. Ainsi le rôle du climat sur les vitesses et les intensités d'altération à l'échelle des grands bassins versant ou de continents est encore vivement débattu.

3.3. L'érosion physique

D'après de nombreuses études, l'érosion physique, qui représente l'export des particules en dehors du bassin versant par unité de temps, joue un rôle important sur l'altération. En effet, c'est ce processus qui met à l'affleurement des minéraux « frais » (non altérés). Elle conduit également à une augmentation de la surface de contact entre l'eau et les minéraux en réduisant la taille des grains. Le taux d'érosion physique influence aussi l'épaisseur du sol, et donc sur la distance que les eaux de pluies doivent parcourir entre la surface et le saprolite. Ainsi, le taux d'érosion physique participe à la mise en place des deux régimes d'altération précédemment décrits (Edmond et al., 1995; Riebe et al., 2004; West et al., 2005; Bouchez et al., 2013; Dellinger et al., 2014).

Certains auteurs trouvent une corrélation positive entre altération et érosion (Gaillardet et al., 1999; Millot et al., 2002; Dessert et al., 2003). Millot et al., (2002) proposent une loi empirique qui relie ces deux paramètres à l'échelle de petits bassins versants monosilicatés. Cette relation place l'érosion physique comme acteur principal de l'altération chimique avant même le climat et la nature des roches. Une corrélation positive a été également mise en évidence à l'échelle de plus grands bassins versants (Figure 28) (Gaillardet et al., 1999; Riebe et al., 2004). Cependant, d'autres travaux (Gabet, 2007; Gabet and Mudd, 2009; Dixon and von Blanckenburg, 2012) démontrent que cette relation linéaire n'est pas valable pour toute la gamme d'érosion. Des travaux de modélisation révèlent qu'au-delà d'un certain taux d'érosion physique ($\approx 1000 \text{ t/an/km}^2$ pour (Gabet and Mudd, 2009)) le taux d'altération diminue (Figure 29a). Ce seuil est lié à une épaisseur du sol qui devient trop faible et à une quantité de matériel disponible devenue infime. Ces résultats sont cohérents avec les régimes d'altération en fonction du taux d'érosion physique. Il est également modélisé que l'épaisseur du sol présentant un flux d'altération maximum se trouve autour de 40 cm (Figure 29b). Cette valeur est étroitement liée aux paramètres choisis pour le modèle. Elle n'est donc probablement pas représentative à l'échelle globale. Toutefois, ces études illustrent la complexité des liens existant entre l'érosion physique et chimique. De plus, des études

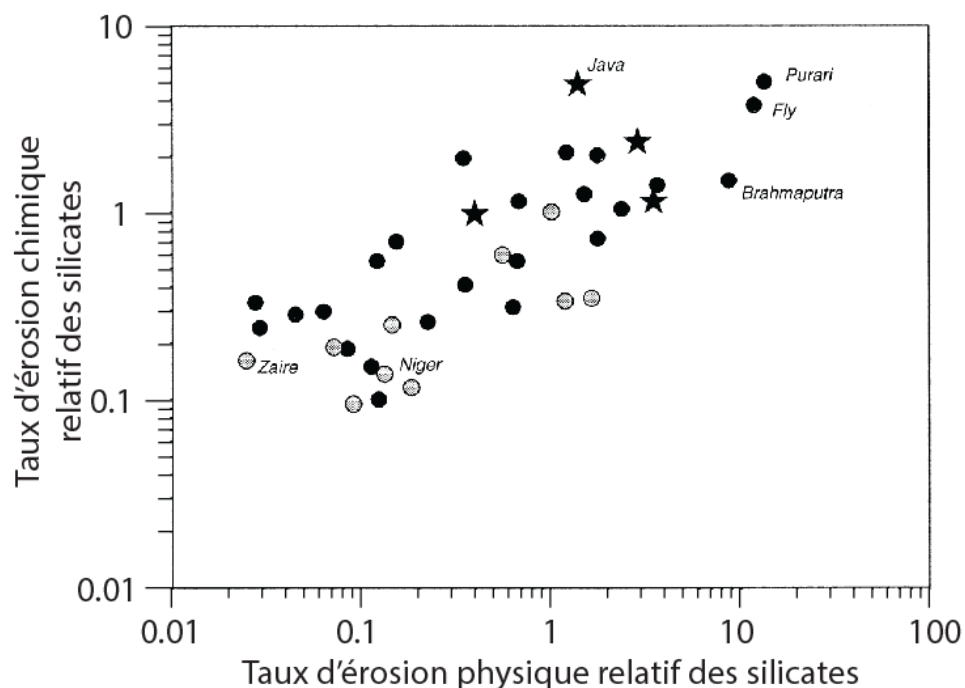


Figure 28 : Taux d'érosion chimique en fonction du taux d'érosion physique pour les grands bassins mondiaux (Gaillardet et al., 1999). Le taux d'érosion relatif correspond aux taux d'érosion total normalisé à la proportion de roche silicatée présent dans le bassin.

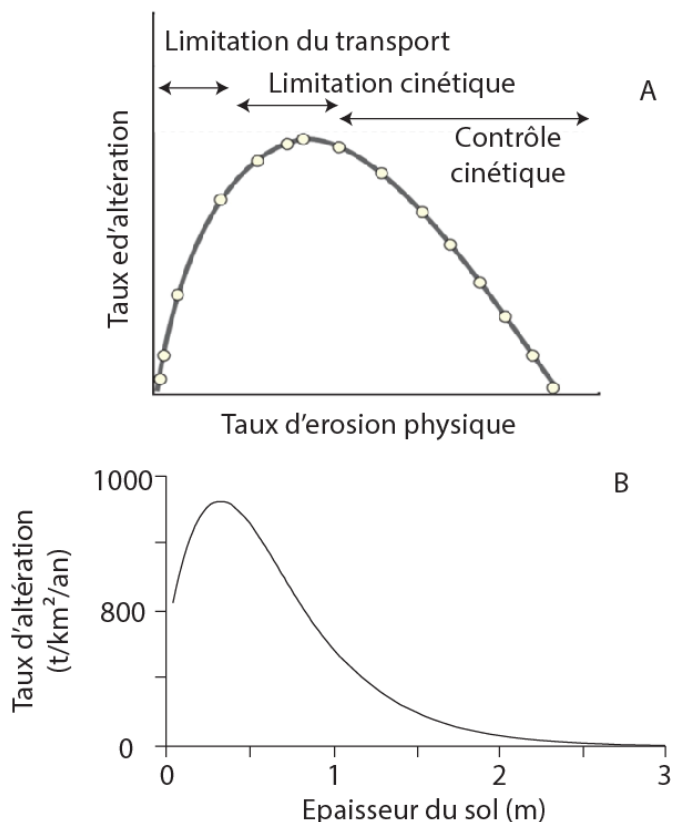


Figure 29 : Taux d'altération en fonction du taux d'érosion physique, et les différents régimes d'altération (Dixon and von Blanckenburg, 2012). Résultats du modèle de (Gabet and Mudd, 2009) taux d'érosion chimique en fonction de l'épaisseur du sol.

récentes soulignent un rôle non négligeable des glissements de terrains sur les flux sédimentaires en Himalaya (Emberson et al., 2015; Emberson et al., 2016). Ces processus ponctuels peuvent également impacter les flux d'éléments dissouts.

3.4. La végétation et la matière organique

La végétation joue également un rôle important sur l'altération. Elle a généralement pour premier effet de restreindre l'érosion physique des sols. En effet, les racines des végétaux limitent leur érosion. Pourtant des études montrent que des régions à forte végétation présentent des vitesses d'altération plus élevées (e.g. Brady et al., 1999) soulignant la aussi un lien complexe entre végétation – érosion physique – érosion chimique. Les racines des plantes produisent des acides organiques qui dissolvent les particules du sol pour en « extraire » les minéraux nutritifs et facilitent ainsi l'altération dans la rhizosphère. De plus, la vie dans le sol (animaux, bactéries, etc.) conduit à une bioturbation et d'autres processus qui peuvent augmenter :

- (1) la dégradation de la matière organique de la litière qui acidifie le sol
- (2) des transferts de minéraux et d'éléments chimiques entre les différents horizons du sol
- (3) l'organisation du transfert de l'eau entre le haut et le bas du sol

Ainsi le « vivant » est responsable d'une grande partie de l'altération dans les sols et de leur résistance à l'érosion. Néanmoins, l'impact global de la biosphère sur l'altération des roches reste difficile à quantifier puisqu'elle est étroitement couplée au climat, à la lithologie et au type de sol. Les différentes zones climatiques (latitudinale) possèdent des types de végétations qui leurs sont propres. Ainsi, les zones climatiques froides des hautes latitudes sont caractérisées par des végétations de types toundra et steppe alors que les zones climatiques proches de l'équateur présentent une végétation plus importante avec des forêts denses. La lithologie, conditionne aussi le type de végétation qui peut se développer. Godderis et al., (2009) et Roelandt et al., (2010) montrent, par modélisation, que l'effet de la biosphère sur l'altération des silicates pourrait être indirectement lié au rôle de l'hydrologie et du climat. Ainsi, l'effet de la végétation est étroitement lié au climat et à la lithologie mais peut également inverser les relations entre érosion physique et chimique. La végétation joue également un rôle sur le temps de résidence des sols et donc potentiellement sur leur temps de réponse à un changement climatique.

3.5. Apports atmosphériques

Dans certaines régions, les vitesses d'altération sont influencées par les apports atmosphériques sous forme particulaire (poussières) ou dissoute (aérosols marin). Ces dépôts impactent les horizons superficiels du sol (Brimhall, 1991) et potentiellement la composition chimique de la phase dissoute qui transite dans le sol. De nombreuses études estiment que ces apports sont non négligeables dans les bilans d'altération, en particulier dans les régions marines (iles, côtes) et/ou dans les couloirs transport de poussières (Stallard and Edmond, 1983; Pistiner and Henderson, 2003; Huh et al., 2004; Kiskürek et al., 2004; Porder et al., 2007; von Strandmann et al., 2010; Ryu et al., 2014; Clergue et al., 2015). A l'échelle d'un bassin versant, des corrections sont faites pour recalculer les taux d'altération à partir des flux de cations dissous, en corrigeant principalement des apports des pluies. Dans les sols, des

traceurs de sources (isotopes lourds du strontium ou du néodyme en particulier), permettent de recalculer la part qui provient des aérosols.

En ce qui concerne les isotopes du lithium, il a été montré que les apports atmosphériques peuvent impacter de manière importante le budget de cet élément (Figure 30). Huh et al., (2004) constatent que les signatures isotopiques ($\delta^7\text{Li}$) élevées pour différents sols Hawaïen sont principalement dues à des apports d'aérosols marins. L'étude de sols d'âges différents formés sur roche basaltique de Ryu et al., (2014), illustrent que l'apport atmosphérique reste faible ($\approx 1\%$) pour les sols jeunes (< 20.000 ans) lorsqu'est pris en compte l'épaisseur total du profil d'altération (saprolite et sol). Cependant, ils montrent que l'apport de poussière atmosphérique est de l'ordre de 20 % du budget total en lithium pour les sols de 1400 ka. Les apports atmosphériques restent difficiles à quantifier et leur contribution au taux d'altération reste débattue.

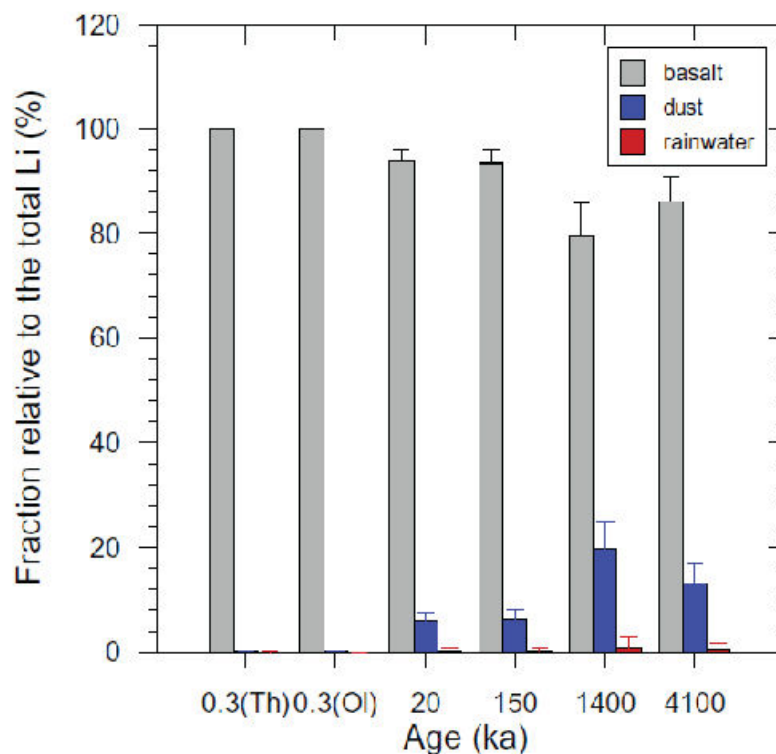


Figure 30 : Fraction de Li provenant de différentes sources (roches, poussières, pluies) pour des sols d'âges différents qui se sont développés sur des roches basaltiques à Hawaï (Ryu et al., 2014). Dans cette étude, seuls les sols anciens (> 20.000 ans) sont significativement impactés par ces apports externes.

3.6. Les activités anthropiques

L'activité humaine impacte l'environnement et donc potentiellement sur le devenir et le développement des sols. Tout d'abord l'export massif de gaz à effet de serre (CO_2 et CH_4) est responsable d'une augmentation des températures globales et des précipitations. De plus, la modification de la localisation des précipitations peut engendrer des modifications des vitesses d'altération. Ces phénomènes ont été mis en évidence sur des bassins versants islandais par Gislason et al., (2009). Cette étude illustre le rétrocontrôle de l'augmentation des températures et des précipitations sur l'altération entre 1964 et 2004 en Islande.

L'expansion rapide de la population mondiale ainsi que l'utilisation des sols par l'Homme a conduit à des changements d'occupation des sols et d'écosystèmes. Ainsi, l'expansion des zones agricoles a favorisé l'érosion des sols de même que la déforestation, en Amazonie par exemple. Actuellement, l'impact direct de l'Homme sur l'altération est difficilement quantifiable et les principales études concernant les contrôles de l'altération à grande échelle prennent peu en compte ce facteur. Toutefois, des études paléo-environnementales récentes suggèrent un impact non négligeable des migrations humaines ou de l'occupation des sols sur l'altération continentale (Bayon et al., 2012).

3.7. Des avancées et des débats

L'impact potentiel de chacun des paramètres discutés ci-dessus est aujourd'hui bien identifié mais leurs interactions restent complexes à déterminer en milieu naturel, puisque les couplages et rétrocontrôles entre ces processus sont multiples. De plus l'altération peut elle-même influencer le climat car l'altération consomme du CO_2 atmosphérique. Les études des grands bassins versants actuels et des grands fleuves mondiaux ont cependant montré un certain nombre de grande ligne. Tout d'abord, cela a permis de fournir une première quantification des taux d'altération des silicates et d'érosion physique. Bayon et al., (2016) montrent une distribution d'un traceur d'altération qui suit les zones climatiques. Cette répartition est cohérente avec les travaux de Lefebvre et al., (2013) dans le cadre d'une étude de modélisation globale de l'altération durant le Cénozoïque. Les résultats à l'actuel de ce modèle montrent que l'altération est forte dans les régions tropicale où la température et les précipitations sont importante (zone bleu, Figure 31). Les zones tempérées montrent des taux

d'altération 100 fois plus faible que les zones tropicales (Figure 31). Ces deux études (Lefebvre et al., 2013; Bayon et al., 2016) mettent en évidence une dépendance importante du taux d'altération à la température comme l'ont suggéré Li et al., (2016) et Pogge von Strandmann et al., (2017). Cette dernière étude montre également que l'altération des basaltes a pu tamponner les perturbations du cycle long du carbone.

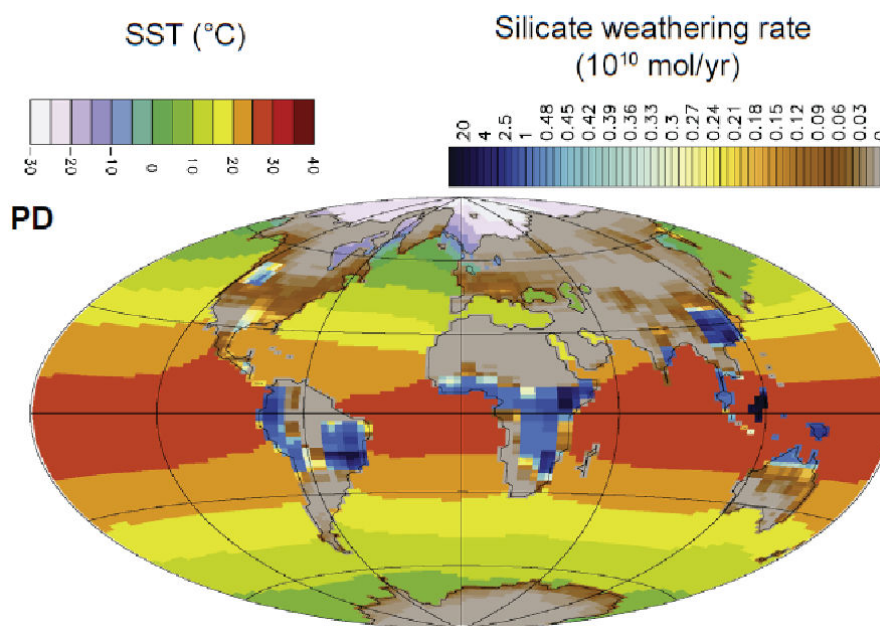


Figure 31 : Résultats de la modélisation de (Lefebvre et al., 2013) montrant les flux d'altérations en fonction des conditions climatiques. Il est constaté que le taux d'altération est plus important dans la zone tropicale.

4. Altération continentale et cycle court du carbone

La reconstruction des paléo-variations de l'altération continentale fournit un autre moyen d'étudier les liens et les rétrocontrôles avec le climat, la végétation et les activités anthropiques. A court terme et/ou à long terme, l'altération peut avoir un impact direct sur le cycle du CO₂, puisque c'est ce dernier qui fournit, soit directement, soit via la végétation, les protons nécessaires à la dissolution des minéraux. La consommation de CO₂ augmente lorsque le flux d'altération augmente (Figure 32), excepté si l'acidité est due à la déstabilisation des sulfures (Emberson et al., 2016). Cette déstabilisation, qui forme de l'acide sulfurique, ne consomme pas de CO₂ atmosphérique. La précipitation de calcite dans l'océan relargue du CO₂ dans l'atmosphère, ainsi l'altération continentale par ces dérivés de sulfures sont une source de CO₂ atmosphérique. Si l'on ne tient pas compte de ce processus particulier, une corrélation positive entre le taux de consommation de CO₂ et l'érosion chimique a été mise

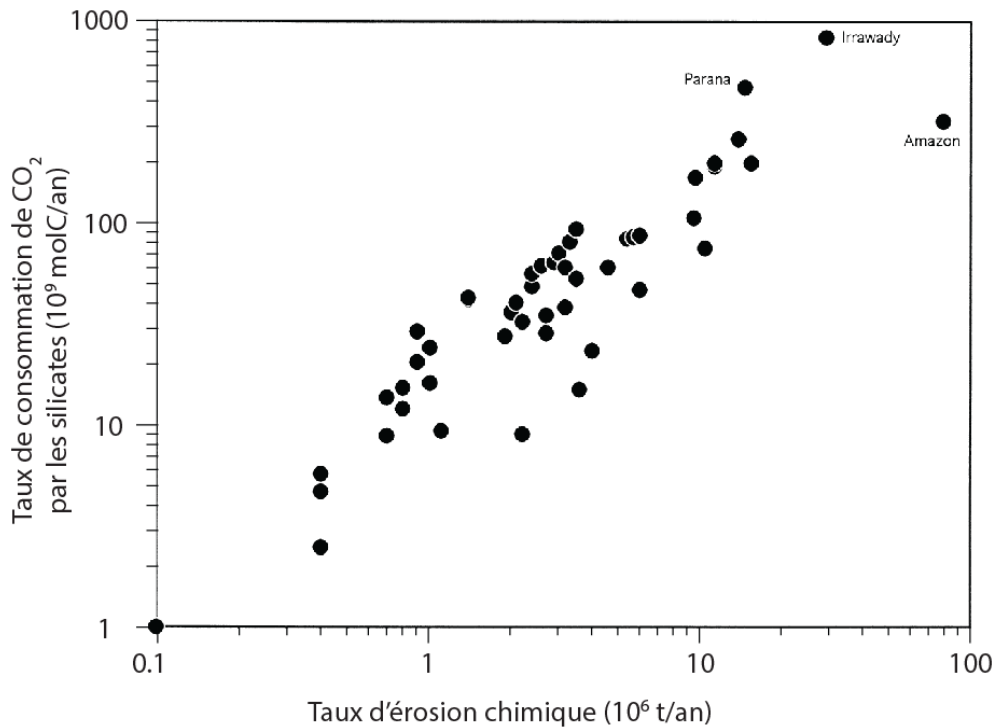


Figure 32 : Taux de consommation de CO₂ par les silicates en fonction de leurs taux d'érosion chimique. D'après (Gaillardet et al., 1999).

en évidence par Gaillardet et al., (1999) (Figure 32) à l'échelle des grands fleuves mondiaux. Les études de paléo-variations restent plutôt rares par rapport à celles effectuées sur les rivières et les bassins versant actuels. Le souci principal étant de pouvoir quantifier et dater ces variations de manière fiable.

Le carbone est l'un des atomes fondamentaux de la vie sur Terre où il se trouve sous forme dite organique. Cependant, il existe également des formes dites inorganiques dans les phases minérales comme le graphite ou le diamant. Il se retrouve donc dans l'ensemble des réservoirs terrestres. La Figure 33 représente ces différents réservoirs et les flux de carbone associés. Le réservoir de carbone le plus important est la croûte continentale qui contient 90.000.000 Gt de carbone soit environ 2000 fois plus que tous les autres réservoirs. Ce réservoir est associé à un flux vers l'atmosphère très faible (0.2 Gt) qui est lié uniquement aux mouvements tectoniques et aux éruptions volcaniques. L'atmosphère contient 762 Gt de carbone, principalement sous forme de CO₂, mais également de CO et de CH₄. Les échanges du carbone atmosphérique s'effectuent principalement avec la biosphère (2259 Gt) et l'océan (928 Gt en surface et 37200 Gt en profondeur). Ces deux réservoirs ont un effet tampon sur les variations de la concentration en CO₂ atmosphérique. L'altération des roches ne représente qu'un flux de 0.4 Gt de carbone, ce qui reste très faible par rapport aux autres flux. Cependant, ce dernier

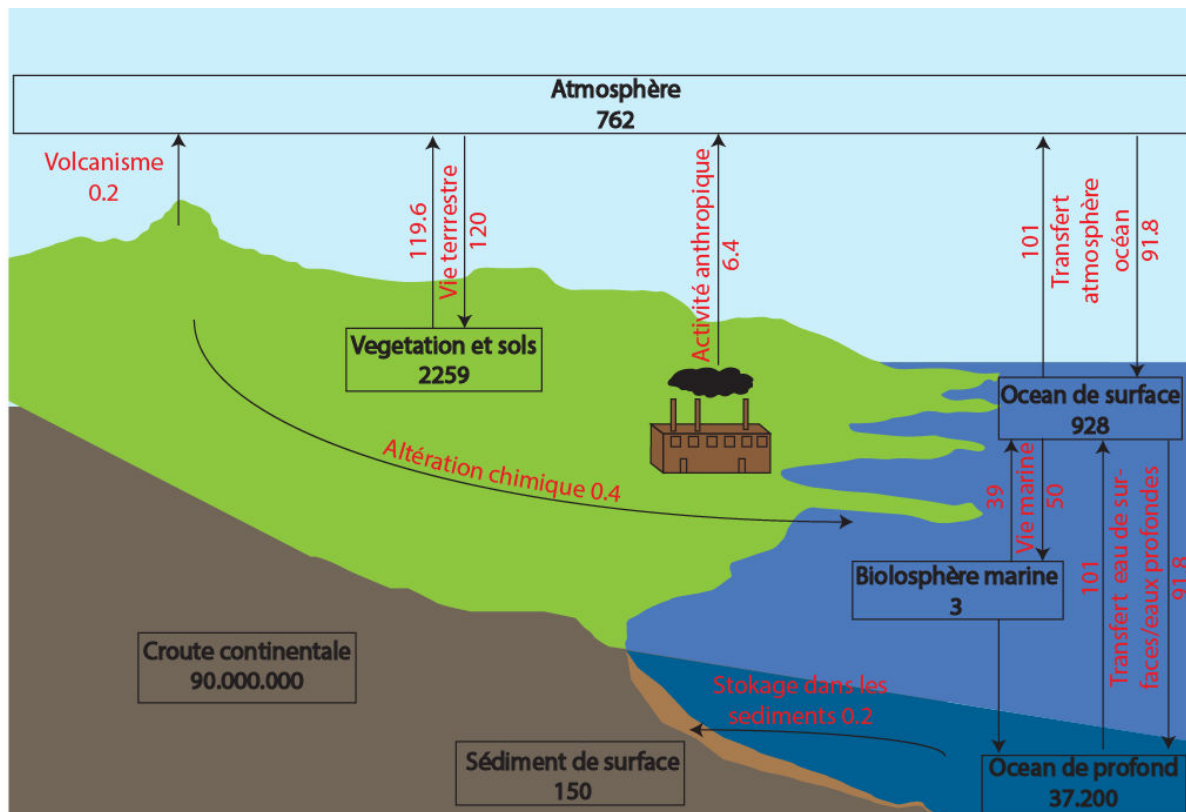


Figure 33 : Schéma du cycle court du carbone avec les différents réservoirs et flux associés en Gt (IPCC, 2013).

n'est compensé que par le flux « géologique » de 0.2 Gt, si l'on ne considère pas le flux anthropique. Ainsi, sur une échelle de temps long et associé à la précipitation des carbonates dans l'océan, l'altération va constituer un puits en CO₂ atmosphérique. De ce fait, une augmentation globale des taux d'altération conduit à une diminution de la quantité de CO₂ atmosphérique. Ce dernier étant un gaz à effet de serre le climat global est ainsi impacté. Le cycle du CO₂ est actuellement modifié par l'impact anthropique. En effet, la modification de l'occupation des sols par l'agriculture et la combustion des énergies fossiles conduisent à d'importantes émissions de CO₂ dans l'atmosphère. L'augmentation des températures par effet de serre conduit à une augmentation du CO₂ dissous dans les eaux atmosphériques et océaniques. Cela conduit à leur acidification qui va impacter sur le long terme le cycle du CO₂ (IPCC, 2013). Un moyen de mieux appréhender l'évolution future des écosystèmes continentaux consiste à étudier finement et à haute résolution des enregistrements sédimentaires du passé récent, en particulier ceux associées à des variations d'intensité de la mousson

Chapitre 4 : Les traceurs continentaux de l'altération des silicates

1. L'altération continentale et les échelles de temps

L'étude de l'altération des roches et minéraux silicatés s'effectue aujourd'hui via trois approches essentielles, parfois couplées :

- (i) l'étude expérimentale en laboratoire qui permet d'identifier les constantes thermodynamiques et d'étudier l'impact de paramètres sélectionnés.
- (ii) l'étude et le suivi de terrain qui permet d'appréhender les mécanismes de l'altération dans le milieu naturel.
- (iii) l'étude par la modélisation qui met en équation les résultats obtenus par les deux précédentes méthodes et permet des extrapolations temporelles et spatiales

Ces approches couvrent des échelles spatiales et temporelles souvent distinctes. Les études expérimentales se font principalement à l'échelle du minéral ou de la roche. Les études de terrain concernent une échelle spatiale plus grande, allant d'un sol ou petit bassin versant monosilicaté à l'étude des grands fleuves. D'un point de vue temporel, les approches expérimentales sont souvent plus courtes que les études de terrain même si ces dernières se basent parfois sur des prélèvements ponctuels. Récemment, la mise en place de réseaux et de zones ateliers a permis de développer des suivis (monitoring) pour l'étude en continu des mécanismes et l'étude des variations saisonnières ou pluriannuelles (Li et al., 2014 ; Bassin versant du Stengbach - OHGE). La modélisation peut englober l'intégralité des échelles spatiales et temporelles et étudie numériquement les mécanismes de l'altération. Elle permet également de proposer des modèles de variation des taux d'altération dans le passé et/ou dans le futur en relation avec des modifications climatiques ou d'autres paramètres liés à la végétations et la topographie.

White and Brantley, (2003) montrent que les taux d'altération estimés des roches et des minéraux dépendent du temps et de la méthode utilisée (Figure 34). Ainsi, les taux d'altération sont de plus en plus faibles lorsque les échelles spatiales et temporelles augmentent. Il est donc primordial d'étudier l'altération en milieu naturel, à des grandes échelles. Dans cette thèse, j'ai étudié les contrôles de l'altération en combinant différents traceurs géochimiques et isotopiques, en milieu naturel, sur des périodes courtes et bien ciblées. Notre approche repose sur l'étude des dépôts deltaïques d'un grand fleuve (le Nil), ce qui est novateur. En général, les études d'enregistrements sédimentaires ciblent les paléoclimats et les variations de flux sédimentaires. Cette approche se distingue également des études de sédiments marins qui permettent de reconstituer les variations du flux continental dissous, ou encore de la modélisation globale, qui concernent dans la plupart des cas l'échelle des temps géologiques ou actuel. Travailler à l'échelle globale à travers l'étude de sédiments pélagiques ne permet pas de quantifier des variations à courtes échelles (< 100.000 ans) quand les traceurs utilisés présentent des temps de résidence dans l'océan important comme pour le lithium ($\tau_{Li} > 1,5$ millions d'année, Huh et al., 1998). Focaliser sur des échelles de temps courtes nécessite aussi des enregistrements sédimentaires à haute résolution. Les rares études de paléo-altération, à ces échelles de temps, sont basées sur l'étude de terrasses alluviales (Dosseto et al., 2015), ou d'archives lacustres ou marines (Bayon et al., 2012) provenant d'estuaires ou de deltas. La

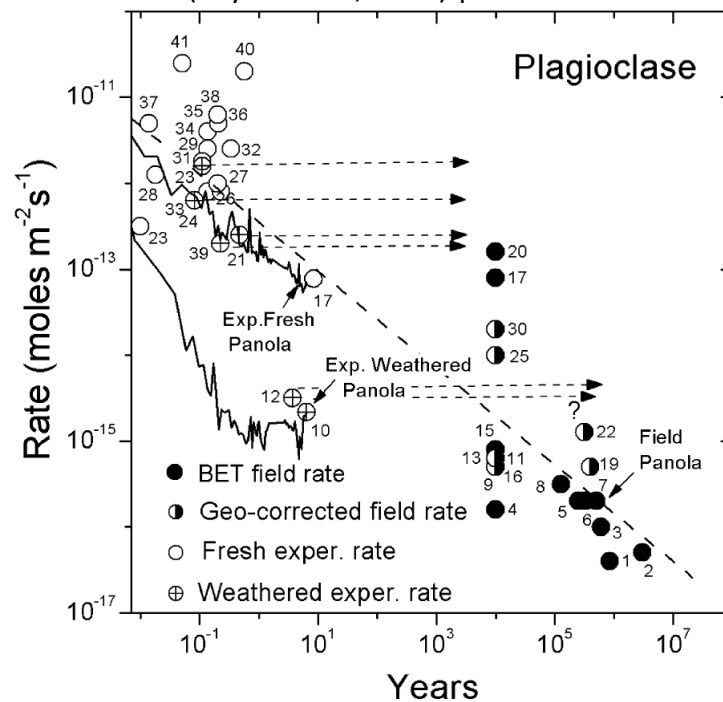


Figure 34 : Représentation de flux d'altération du plagioclase en fonction de la durée du processus étudié. Il est remarqué que plus la durée est longue plus le flux est faible. D'après (White and Brantley, 2003).

Figure 35 illustre par exemple la reconstruction des variations de l'altération en relation avec des modifications du climat pour trois terrasses alluviales en Himalaya. L'intensité d'altération est ici déterminée à partir de la signature isotopique ($\delta^7\text{Li}$) en lithium de la fraction argileuse (Figure 35 Dosseto et al., 2015). Des faibles valeurs de $\delta^7\text{Li}$ correspondent à des vitesses d'altération fortes. Ces modifications suivent la variation de l'intensité de la mousson (courbe verte). Dans les périodes de fortes précipitations, l'érosion physique augmente réduisant le temps de d'interaction des particules avec les eaux de ruissellement et ainsi, les vitesses d'altération diminuent.

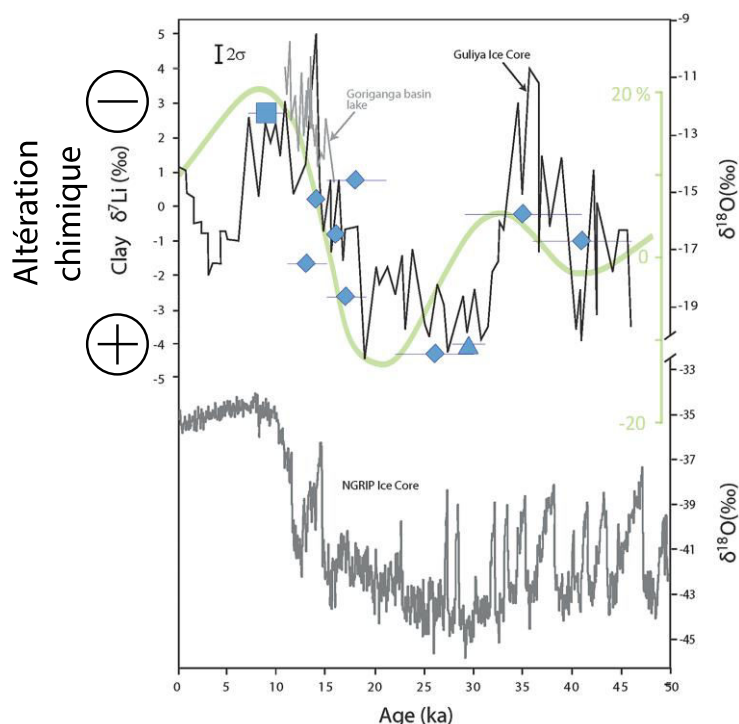


Figure 35 : $\delta^7\text{Li}$ de la fraction argileuse en fonction de l'âge des dépôts alluviaux, d'après (Dosseto et al., 2015). La courbe verte représente la variation d'intensité de la mousson indienne. La courbe grise de $\delta^{18}\text{O}$ (en bas) correspond à la courbe de N-Grip. Les courbes de $\delta^{18}\text{O}$ du haut illustrent les variations climatiques locales himalayennes.

Ces travaux liminaires posent aujourd'hui la question de la vitesse de réponse de l'altération à des modifications climatiques. Les quelques études « court terme » de l'impact du climat sur l'altération (Vance et al., 2009; Beaulieu et al., 2012; von Blanckenburg et al., 2015; Dosseto et al., 2015; Philip A.E. Pogge von Strandmann et al., 2017) présentent des résultats contradictoires. Pour certains la réponse de l'altération à une modification climatique est rapide et significative et pour les autres elle ne l'est pas. Les différentes études menées sur le bassin du Nil au cours de ce travail de thèse devraient permettre des avancées dans ce domaine.

2. Les traceurs géochimiques de l'altération

Plusieurs traceurs géochimiques permettent d'estimer la vitesse ou l'intensité d'altération à l'échelle d'un sol ou d'un bassin versant. Ils peuvent être déterminés à partir de la phase dissoute ou particulaire transportée par les eaux du sol et des rivières. Ils reposent tous sur les différences de mobilité des éléments durant les processus d'altération. Les éléments alcalins et alcalino-terreux (Na, K, Mg, Ca, etc.) sont considérés comme « mobiles ». Ces derniers ont une plus grande affinité pour la phase aqueuse que pour les minéraux et sont donc plus facilement lessivés lors des processus de dissolution des roches. Inversement, les éléments comme Al, Si, Fe, Ti sont dits « immobiles » et possèdent une plus grande affinité pour la phase minérale. Ils sont également incorporés plus facilement dans les produits d'altération. Dans la Figure 36 les eaux des rivières basaltiques de la Réunion sont enrichies en éléments mobiles (K, Sr, Na, Ca, Mg) par rapport à la roche mère. Les phases particulaires sont quant à elles appauvries en ces éléments. Il y a donc une complémentarité chimique entre les phases particulaire et dissoute des rivières. Certains rapports élémentaires, mobile/immobile, peuvent être utilisés comme traceurs de l'intensité d'altération. Ces traceurs indiquent le

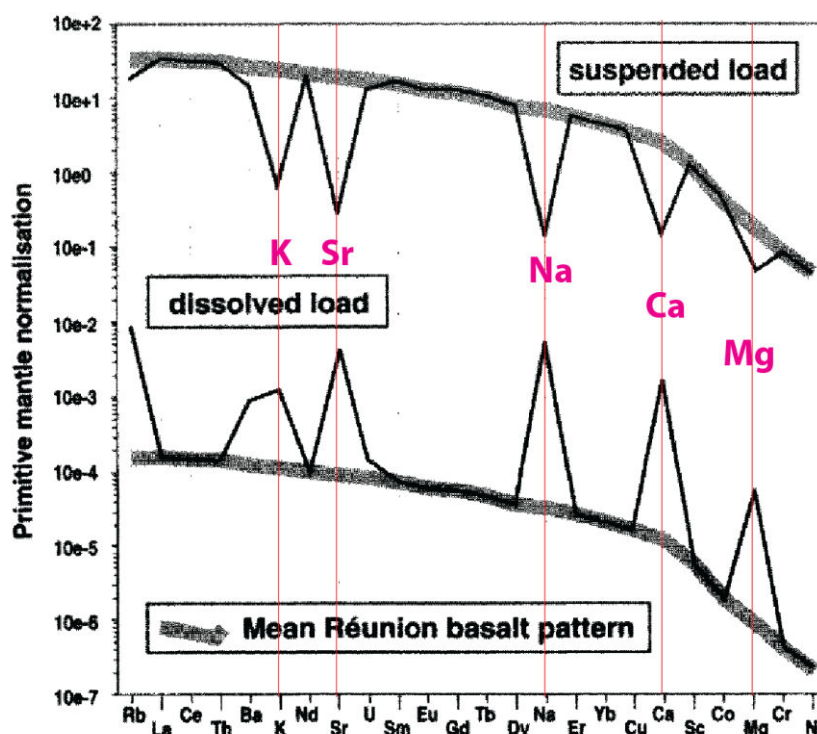


Figure 36 : Diagramme montrant la complémentarité entre la phase dissoute et particulaire pour chaque élément. Les phases dissoutes sont enrichies en éléments mobiles ou stable en phase aqueuse, tandis que les phases particulaires sont appauvries en ces mêmes éléments. Ces données proviennent de mesures dans les rivières de la Réunion d'après (Louvat and Allègre, 1997).

degré d'appauvrissement ou d'enrichissement en éléments mobiles d'une phase considérée. Sur un temps donné, plus l'intensité de l'altération est forte plus ces rapports seront faibles dans les particules.

D'autres traceurs comme le Chemical Index of Alteration (CIA) permettent de quantifier le degré d'altération des différents horizons d'un profil de sol. Le Total Dissolved solid (TDS) correspond lui à concentration totale des cations en solution (Gaillardet et al., 1999; Dessert et al., 2003). Plus la vitesse de dissolution des roches est forte plus cet indice est élevé. Il permet également de déterminer un taux d'altération via la formule $W = TDS \times \text{débit}$.

Dans le cadre des études de paléo-altération, à priori seule la phase particulaire des enregistrements sédimentaires est analysable. Dans ce cas, l'altération est principalement quantifiée à l'aide des rapports élémentaires (K/Al, etc.) et/ou par des approches isotopiques. Dans cette dernière se distinguent deux types d'outils : les isotopes radiogéniques (strontium, néodyme, hafnium, série de l'uranium) permettent principalement de tracer la provenance des sédiments et leurs âges et les isotopes stables (Si, Mg, B, Li, Ca, etc.) sont quant à eux utilisés pour identifier et tracer des processus biologiques et/ou d'altération. L'utilisation des traceurs isotopiques est aujourd'hui possible grâce aux avancées technologiques dans le domaine de la spectrométrie de masse. En effet, depuis quelques années la sensibilité et la précision des analyses isotopiques ont très largement augmenté. Cela a permis de rendre quantifiable de très faibles variations isotopiques. Le couplage de différents traceurs conduit à une meilleure compréhension du système étudié. Dans notre cas, le couplage entre un traceur de source (néodyme) et d'altération (lithium) permet de s'affranchir des éventuels effets dus à la modification de la provenance des sédiments. Nous avons également couplé deux types de traceurs d'altération, isotopes du lithium et rapports élémentaires. Cela permet d'obtenir une information plus fine sur la néoformation des argiles et les taux de dissolution de la roche ou taux de lessivage. Il est toutefois à noter qu'une partie des éléments sont des nutriments pour les plantes, ce qui n'est pas le cas pour le lithium. Ils sont donc influencés par des processus vitaux et font partie des cycles biogéochimiques imbriqués dans le cycle global de l'élément.

3. Les isotopes du lithium en tant que traceurs de l'altération silicatée

Depuis une dizaine d'années, différentes études montrent le potentiel des isotopes du lithium mesurés dans les eaux des rivières à caractériser l'intensité ou le régime d'altération à l'échelle d'un bassin versant. Cette partie décrit ces avancées et l'état des connaissances sur l'utilisation des isotopes du lithium en tant que traceur des processus d'altération continentale.

3.1. Le lithium

Le lithium (Li) a été découvert par le chimiste suédois Johann August Arfvedson en 1817 et isolé par William Thomas Brande et Sir Humphry Davy avec la méthode de l'électrolyse. Son nom vient du grec « lithos » qui veut dire « pierre », puisqu'il est abondamment présent dans les silicates. Le lithium est le troisième élément du tableau périodique de Mendeleiev. Il se place dans la colonne 1A et possède, comme tous les autres alcalins, un seul électron de valence. Cet électron peut-être facilement perdu, énergie d'ionisation de 5.39 eV, pour former l'ion Li⁺. Cela explique la faible électronégativité du lithium (0.98). Il possède un rayon ionique de 0.78 Å qui est très proche de celui du magnésium (Mg) qui est de 0.72 Å. Cette similarité de rayon ionique permet la substitution du Mg par le Li dans les phases minérales et en particulier dans les sites octaédriques des minéraux argileux. Le lithium possède deux isotopes stables ⁶Li et ⁷Li dont les abondances respectives sont de 7.5 % et 92.5 %. Sa masse molaire moyenne est de 6.941 g/mol. On décrit la composition isotopique par la formule :

$$\delta^7\text{Li} = ((^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{ech}} / (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{LSEEC}} - 1) * 1000$$

3.2. Cycle superficiel du lithium

Comme dit précédemment le lithium est un élément très abondant dans les phases silicatées. En effet, le lithium est un élément lithophile modérément incompatible, d'après la classification de Goldschmidt. Il est donc légèrement plus concentré dans la croûte continentale que dans le manteau terrestre (11 à 18 ppm (Lai et al., 2015)). Ce dernier reste cependant l'un des réservoirs les plus importants en lithium du fait de son volume important et il possède aujourd'hui un $\delta^7\text{Li}$ de 3.8 ‰ (Lai et al., 2015). En ce qui concerne la croûte

continentale, le lithium est plus concentré dans sa partie supérieure : 20-41 ppm (Teng et al., 2004; Hu and Gao, 2008) ; que dans la partie inférieure : 6-14 ppm, (Teng et al., 2008). Elle possède un $\delta^7\text{Li}$ moyen de $0.0 \pm 2.0 \text{ ‰}$, alors que la valeur de la croûte océanique est plus élevée d'environ 2 ‰. Le lithium est présent dans l'eau de mer à hauteur de 0.2 ppm avec un $\delta^7\text{Li} = 31.0 \pm 0.5 \text{ ‰}$ (Millot et al., 2004). Les deux sources principales de lithium à l'océan sont les sources hydrothermales (9 ‰) et les rivières ($23 \pm 2 \text{ ‰}$). Ainsi la valeur élevée du $\delta^7\text{Li}$ de l'océan s'explique principalement par le fractionnement isotopique du lithium lors de la cristallisation des minéraux argileux authigènes (10-15 ‰ ; (Vigier et al., 2008)). Le lithium des océans est également incorporé dans les carbonates avec une concentration de l'ordre du ppm ; mais les fractionnements isotopiques associés sont faibles quoique encore débattus. L'ensemble du cycle du lithium est schématisé dans la Figure 37. (Huh et al., 1998) ont déterminé un temps de résidence du lithium dans l'eau de mer d'environ 1 million d'années. Il est donc impossible d'utiliser des enregistrements sédimentaires marins carbonatés pour quantifier des variations d'altération de l'ordre du millier d'années. C'est pour cela que nous nous sommes focalisés sur des enregistrements sédimentaires principalement constitués de fraction terrigène, issue des apports continentaux (Voir méthode).

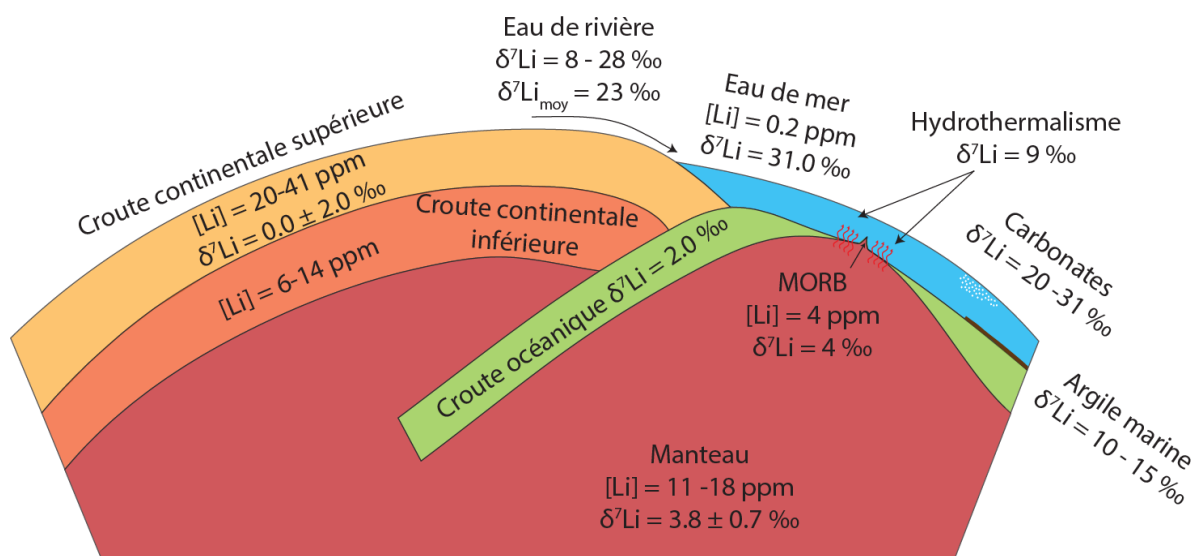


Figure 37 : Schéma indiquant les concentrations (en ppm) et les signatures isotopiques (en ‰) en lithium des différents réservoirs géologiques.

3.3. Les fractionnements des isotopes du lithium lors des interactions eau-roche à basse température

Sur le continent, le comportement des isotopes du lithium est principalement contrôlé par les processus d'altération des roches silicatées. En effet, le lithium est très faiblement concentré dans les carbonates et la matière organique. La dissolution de la roche s'effectue sans fractionnement isotopique significatif. Par contre, lors de la formation d'argiles l'isotope léger (^6Li) sera préférentiellement incorporé dans la phase solide formée. Cela conduit à une diminution du $\delta^7\text{Li}$ des phases secondaires par rapport à la roche mère et aux minéraux primaires. Ces fractionnements ont été identifiés et quantifiés expérimentalement (Pistiner and Henderson, 2003; Vigier et al., 2008; Wimpenny et al., 2010; Burton and Vigier, 2011). Vigier et al., (2008) ont synthétisé des smectites à différentes températures à partir d'un gel de silicate de magnésium mis en contact avec une solution de chlorure de lithium. Les argiles synthétisées sont ensuite saturées en Ca^{2+} ou NH_4^+ pour éliminer tous le lithium échangeable. Cette étude démontre une dépendance du facteur de fractionnement isotopique à la température lors de la formation des smectites (Figure 38a). Le fractionnement des isotopes du lithium est plus important pour les faibles températures, comme le prédit la théorie des fractionnements isotopiques. Cette étude met également en évidence une rupture de pente à partir d'une température d'environ 90°C . En dessous de cette température, le facteur de fractionnement tend à rester stable avec la température lorsque la cristallisation n'est plus parfaite. Mais ces résultats sont contredits par des expériences plus récentes qui montrent une relation unique en fonction de la température, de 250 à 25°C (Vigier et al., in prep). Cela a également été confirmé par des calculs théoriques. Il a été montré expérimentalement par (Li and West, 2014; Dupuis et al., 2017) que le fractionnement isotopique est indépendant du type de phase secondaire et d'argile formée (Figure 38b). Ainsi, dans un sol toutes les phases argileuses ont le même $\delta^7\text{Li}$ si elles se forment dans les mêmes conditions (Dupuis et al., 2017). En milieu naturel, le $\delta^7\text{Li}$ des particules en suspension des rivières est toujours plus petit que celui des particules grossières.

Le fractionnement isotopique lors de la formation des phases secondaires, conduit à un enrichissement en isotopes lourds des eaux de rivières. Ainsi le $\delta^7\text{Li}$ moyen des grands fleuves a été estimé par (Huh et al., 1998) à 23.5‰ , avec un intervalle allant de 6.04 à 33.27‰ . Ces

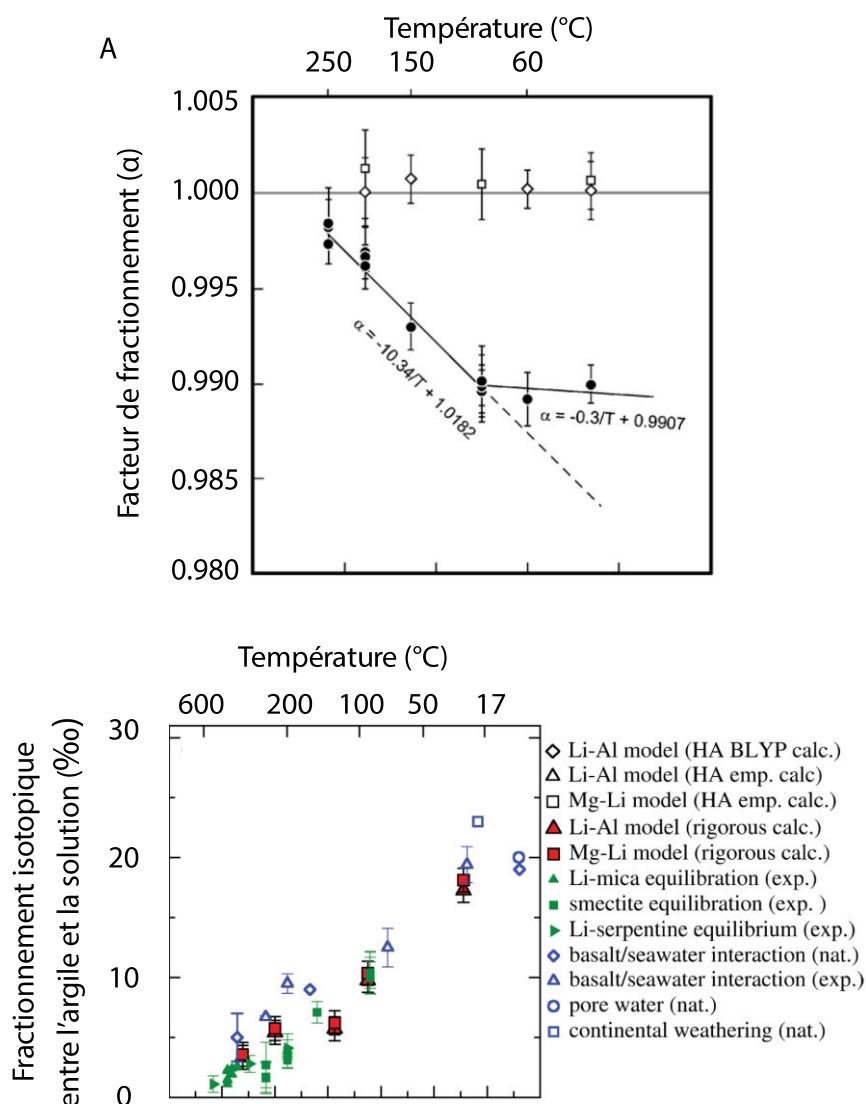


Figure 38 : (A) Facteur de fractionnement des isotopes du lithium lors de la cristallisation de la smectite en fonction de la température. (Vigier et al., 2008). (B) Fractionnement isotopique entre l'argile et la solution en fonction de la température (Li & West, 2014).

valeurs sont très supérieures à celles de la croûte continentale (0 ± 2 ‰ Teng et al., 2004). Les études de (Huh et al., 2002; Millot et al., 2002) montrent que les signatures isotopiques en lithium dans les eaux et les particules sont corrélées avec des indices d'altération (Figure 39a et b). Cela démontre bien que le $\delta^7\text{Li}$ est principalement contrôlé par les processus d'altération et non pas des effets de source comme pour les isotopes du strontium (Huh et al., 1998) ou du néodyme. Plusieurs études ont essayé d'expliquer cette grande gamme de valeur de $\delta^7\text{Li}$ dans les rivières en étudiant plusieurs grands bassins versants comme la Mackenzie (Millot et al., 2010) l'Orénoque (Huh et al., 2002), les rivières du Groenland (Wimpenny et al., 2010), l'Amazone (Dellinger et al., 2015) ou encore les rivières islandaises (Vigier et al., 2009). Dans les rivières du Groenland, (Wimpenny et al., 2010) montrent que ces valeurs élevées sont

dues à un fractionnement lors de la formation d'oxydes métalliques. L'étude des grands fleuves met en évidence l'impact du régime d'altération (Huh et al., 2002; Millot et al., 2010; Dellinger et al., 2015), lié au taux d'érosion physique sur la signature isotopique en lithium (Figure 39a et b). Ainsi, les valeurs faibles sont expliquées par un régime de « transport limited » qui conduit à des taux d'altération importants. Les valeurs élevées sont quant à elles expliquées par un régime de « weathering limited » où les taux d'altération sont faibles. L'étude de (Millot et al., 2010) montre également que le $\delta^7\text{Li}$ des rivières présente une forte dépendance à ces régimes d'altération. En effet, les zones en « transport-limited » présentent des valeurs de $\delta^7\text{Li}$ constantes et basses quelle que soit l'intensité de l'altération. Au contraire, le régime « weathering-limited » indique une corrélation positive entre le $\delta^7\text{Li}$ et l'intensité d'altération. Le $\delta^7\text{Li}$ est donc très largement affecté par le régime d'altération et donc par l'érosion physique et le temps de résidence des particules dans les sols. Dans son étude (Vigier et al., 2009) propose une loi empirique logarithmique qui relie le $\delta^7\text{Li}$ des eaux de rivières au taux d'altération dans les bassins islandais. Les données de cette région montrent des valeurs de $\delta^7\text{Li}$ élevées pour des taux d'altération faibles. Cette loi, également décrite pour le bassin de la Mackenzie (Millot et al., 2010) corrobore l'idée de l'influence des deux régimes d'altération. Cependant, cette loi est probablement spécifique au bassin versant étudié ou aux types de lithologies et ne s'applique qu'à la phase dissoute. Elle n'informe pas nécessairement sur les liens entre le $\delta^7\text{Li}$ de la phase particulaire et les flux d'altération chimique. Ainsi, un débat reste ouvert concernant le $\delta^7\text{Li}$ de la phase particulaire et son évolution en fonction du taux d'altération. (Vigier et al., 2009), mettent en relief que les $\delta^7\text{Li}$ de la phase dissoute et particulaire peuvent être modélisés par un modèle de Rayleigh et sont complémentaires pour le système islandais. Cette complémentarité a été utilisée par (Dosseto et al., 2015) pour discuter des variations de l'altération en Himalaya sur les derniers 30.000 ans. Cependant, plusieurs études démontrent la complexité de l'utilisation des isotopes du lithium pour tracer l'altération. Ainsi, (Dellinger et al., 2015; Strandmann. et al., 2017), montre que le $\delta^7\text{Li}$ des eaux de rivières de l'Amazonie et de la chaîne Himalayenne ne suivent pas la courbe théorique proposée par (Vigier et al., 2009) (Figure 40a et b). Cela illustre qu'elle n'est probablement pas applicable à de très grandes échelles spatiales.

La figure de Dellinger et al., (2015) indique une corrélation en cloche du $\delta^7\text{Li}_{\text{diss}} - \delta^7\text{Li}_{\text{rock}}$ en fonction du « Weathering Intensity ». Cette courbe (Figure 40a) reflète partiellement

l'influence des régimes d'altération puisque le rapport W/D fait intervenir l'érosion physique. Ainsi, la partie droite de la courbe peut correspondre au régime de « transport-limited », avec de la dissolution de phases secondaires qui diminue le $\delta^7\text{Li}$, et la partie de gauche au régime de « weathering-limited ». (Dellinger et al., 2017), indiquent que le $\delta^7\text{Li}$ de la phase particulière des rivières est principalement liée au taux d'érosion et non au taux d'altération des silicates.

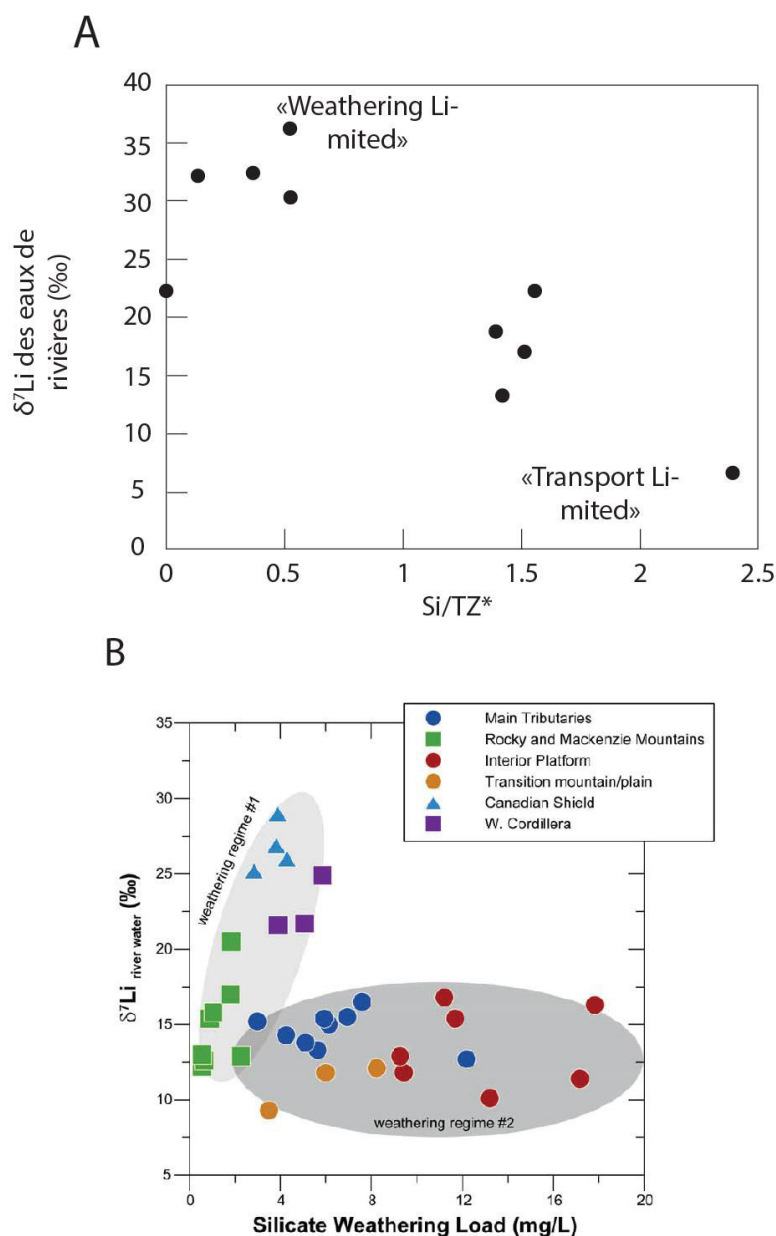


Figure 39 : (A) $\delta^7\text{Li}$ des eaux de rivières du bassin de l'Orénoque en fonction du rapport Si/TZ*. Le $\delta^7\text{Li}$ est également corrélé avec le flux d'altération chimique et va dépendre de régime d'altération (voir texte) (Huh et al., 2002). (B) $\delta^7\text{Li}$ des eaux de rivières en fonction de la concentration en ions dissous provenant de l'altération des silicates (Milot et al., 2002).

De plus, (Dellinger et al., 2014) observent un effet de cannibalisme sédimentaire pour le bassin de l'Amazonie. Cela implique que le $\delta^7\text{Li}$ des phases particulaires trace un mélange entre l'altération actuelle et une altération ancienne héritée de roches sédimentaires telles que les shales. Cela confirmerait la conclusion de (Strandmann et al., 2017), disant que le $\delta^7\text{Li}$ n'est pas utilisable comme traceur du paléo taux d'altération. Cependant, la grande majorité des travaux étudiant l'altération à partir de la phase particulaire des rivières analyse les SPM ou Suspended Particulate Matter. Ces derniers sont les phases particulaires qui se trouvent en suspension dans les fleuves. Elles sont donc directement influencées par la capacité de transport des fleuves et donc les taux d'érosion. Comme indiqué dans (Dellinger et al., 2014) les SPM ne sont pas forcément constituées intégralement de produits d'altération. Elles sont le mélange entre des produits d'altération et des phases primaires non altérées. Dans cette même étude, ils remarquent que le $\delta^7\text{Li}$ de la phase particulaire corrèle négativement avec la taille des particules. Il est donc effectivement aujourd'hui difficile d'utiliser les isotopes du lithium pour faire de la reconstitution de paléo taux d'altération sur une archive sédimentaire « bulk ». Ainsi, nous avons décidé de focaliser nos efforts sur la fraction argileuse des sédiments de rivières, pour s'affranchir de ces ambiguïtés.

En ce qui concerne le traçage de l'altération chimique par les isotopes du lithium, de nombreuses études ont essayé de modéliser le comportement des isotopes du lithium lors des processus d'altération (Vigier et al., 2009; Bouchez et al., 2013; Li and West, 2014; Vigier and Goddérès, 2015). A partir de l'enregistrement Cénozoïque du $\delta^7\text{Li}$ de l'eau de mer publié par Misra et Froelich, (2012), de nombreux débats existent autour de ces résultats. Ils concernent essentiellement les échelles de temps longues qui ne sont pas discutées dans ce manuscrit.

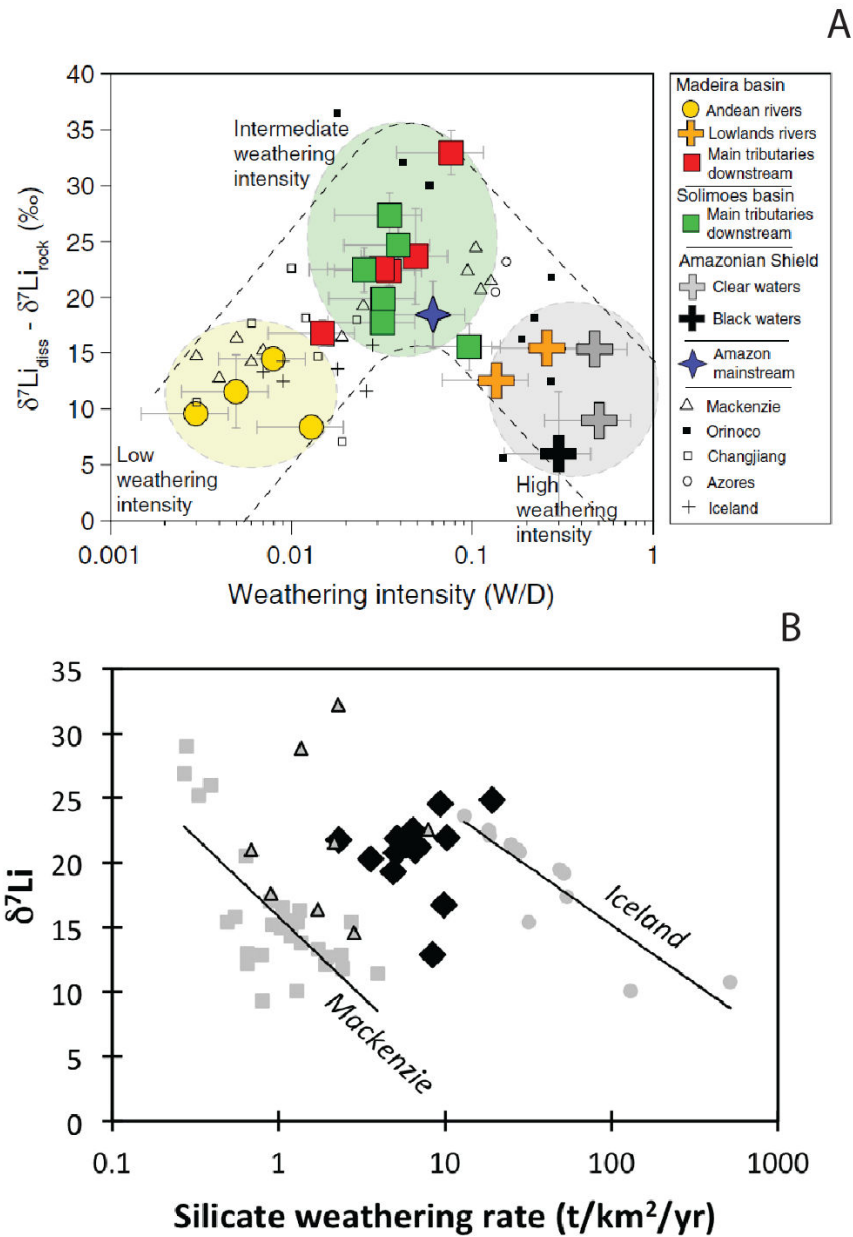


Figure 40 : (A) Corrélation entre le $\delta^7\text{Li}$ des eaux (corrigé de la roche mère) et l'intensité d'altération pour le bassin de l'Amazone (Dellinger et al., 2015). (B) Compilation de données de $\delta^7\text{Li}$ de rivières en fonction du flux d'altération chimique (Strandmann. et al., 2017), les losanges noirs correspondent aux rivières du bassin du Ganges et les triangles au données de rivières mondiales de Huh et al., 2002..

Partie III : Matériels et méthodes

Chapitre 5 : De la stratégie d'échantillonnage des sédiments à l'analyse chimique et isotopique (Li, Nd) des argiles

1. Stratégie d'échantillonnage

Dans une volonté de comprendre le système Nil dans son ensemble une stratégie de travail axée sur une démarche « source to sink » a été mise en place avec l'étude comparée d'enregistrements sédimentaires deltaïques et de sédiments collectés dans le bassin versant. En particulier, grâce à des collaborations, j'ai pu étudier des sédiments lacustres déjà datés du lac Tana ainsi que des échantillons actuels (i) fluviatiles des hauts plateaux Ethiopien, (ii) des aérosols Sahariens et (iii) des paléosols du Sud du Soudan. Ces différents enregistrements sédimentaires et les échantillons des sources potentielles du Nil nous permettent de mieux comprendre le fonctionnement du système Nil et sa réponse aux changements climatiques.

1.1. Carottes du delta du Nil

Les archives sédimentaires MS27PT (campagne océanographique MIMES 2004, Pelagia, N31°47'90, E29°27'70, profondeur 1389 mètres, longueur 7.3 mètres) et MD07-2726 (Campagne océanographique VANIL 2004, Marion Dufresne, N31°51', E29°47'49, profondeur

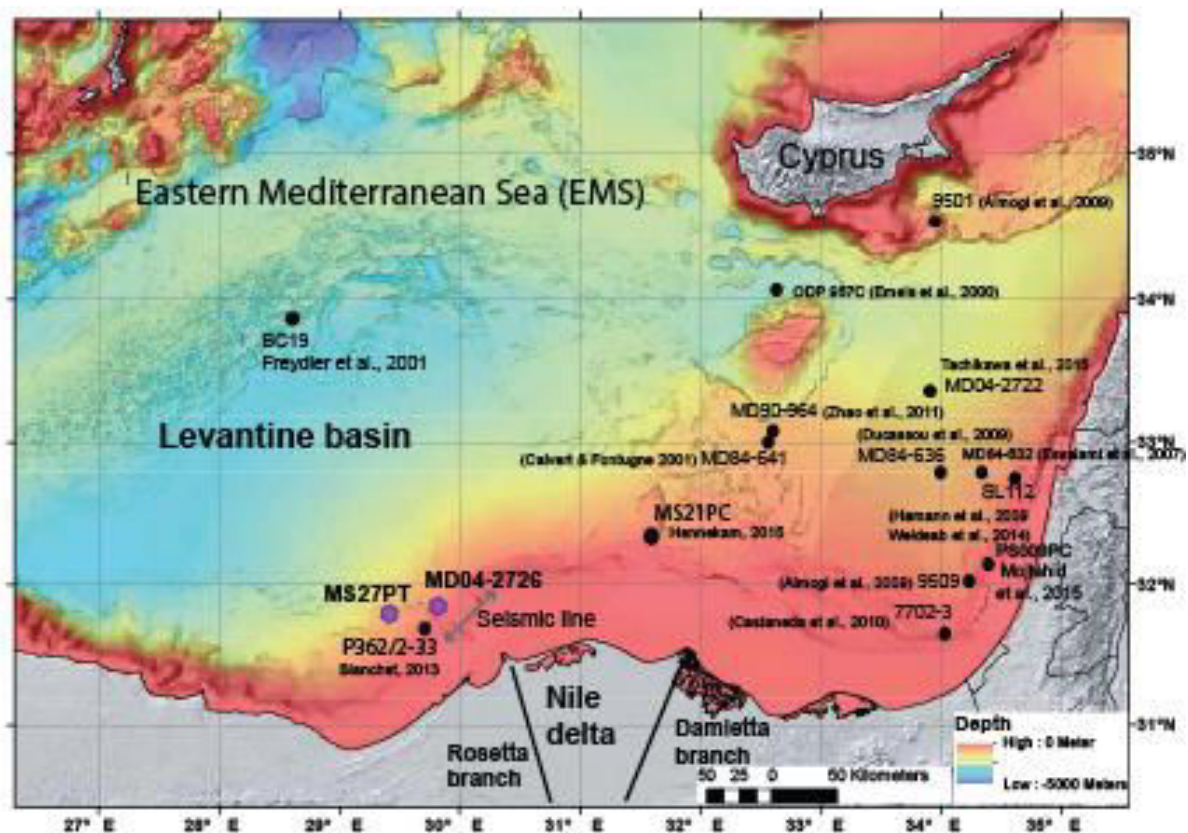


Figure 41 : Carte bathymétrique du bassin Levantin avec localisation des deux carottes sédimentaires utilisées (Revel et al., 2015)

1173 mètres, longueur 28.7 mètres) ont été étudiées. Elles se situent à environ 90 kilomètres de l'embouchure Ouest du Nile du côté Rosetta (Figure 41) dans le delta profond du Nil (« deep sea fan »). La carotte MS27PT se situe dans un petit bassin tandis que la carotte MD04-2726 a été prélevée au niveau de la levée du chenal du canyon actif C11 (voir chapitre 1).

Le prélèvement de ces carottes a été effectué à l'aide d'un carotteur gravitaire de type Küllenberg (Figure 42). Il est constitué d'un tube de carottage surmonté d'un lest et en parallèle un carottier pilote. Lorsque le système est descendu à travers la colonne d'eau, le carottier pilote touche le fond marin en premier. Raccordé au carottier par le bras d'armement, il déclenche le système de largage du tube de carottage. Ce dernier fait une chute libre de plusieurs mètres, et grâce au lest, emmagasine assez d'énergie cinétique pour s'enfoncer dans le sédiment. A l'intérieur du tube grâce au piston une dépression se met en place et permet d'aspirer le sédiment dans le tube. Lors de la remontée, le bas du tube est obstrué par des lamelles souples en acier qui permettent de retenir les sédiments. Ce système de prélèvement présente quelques inconvénients qui peuvent affecter les sédiments prélevés. En effet, le système de fermeture du tube n'empêche pas le sédiment non cohésif (sable) de s'échapper, s'il est trop proche du bas du tube. De plus, la dépression dans le tube peut provoquer des déformations du sédiment (fluage, décollement). Le plus souvent les déformations sont localisées dans des niveaux non consolidés (sables) ou au sommet des carottes du fait de la présence d'une grande quantité d'eau interstitielle. Une fois sur le pont, la carotte est découpée en sections de 1 mètre ou 1.5 mètres. La carotte sédimentaire

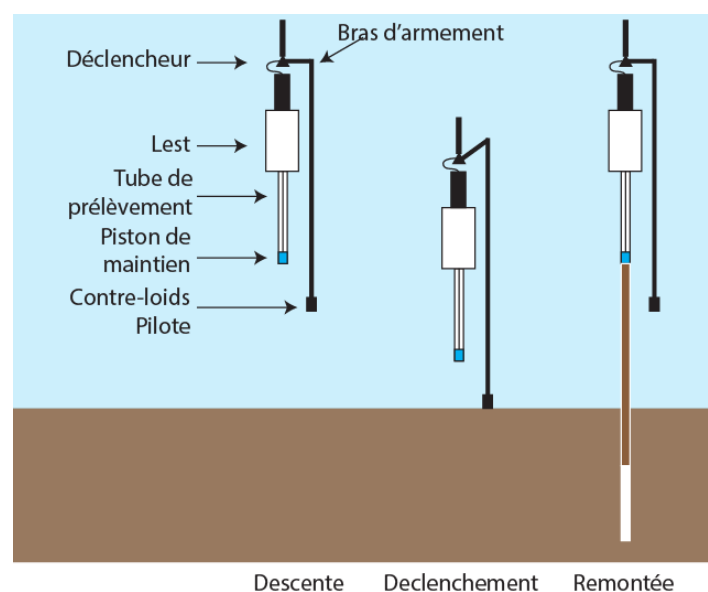


Figure 42 : Schéma de description d'un carotteur de type Küllenberg.

MS27PT, comprend 7 sections de 100 centimètres et une huitième de 30 cm qui correspond à la partie supérieure (Figure 43), pour une longueur totale de 7,30 mètres. Ces sections sont coupées à bord à l'aide d'un banc d'ouverture, dans le sens de la longueur, pour obtenir 2 demi-sections. L'une est utilisée pour les échantillonnages alors que la seconde est conservée en l'état comme archive. Tout de suite après l'ouverture de la section une description minutieuse est effectuée (voir Annexe A et B).

L'étude sédimentologique de (Ducassou, 2006) a montré que les enregistrements MS27PT et MD04-2726 sont directement sous l'influence du fleuve. Ainsi, les séries sédimentaires présentent un dépôt continu sans hiatus temporel important. Cela est un réel avantage par rapport aux séries sédimentaires lacustres, qui lors des périodes de faible précipitation présentent des hiatus sous forme de paléo-sols. Par exemple, le lac Tanganyika présente un hiatus temporel entre 20.000 et 28.000 ans (Tierney et al., 2008) ou le lac Ashenge entre 7560 et 11760 ans. De plus, la durée des enregistrements lacustres continentaux est plus courte, 17000 ans pour le lac Tana (avec un paléosol à la base) ou 60.000 ans pour le lac Tanganyika. Ainsi, l'avantage d'une série sédimentaire deltaïque est d'accéder à un enregistrement sédimentaire continu sur des durées très longues, 100.000 ans pour la MS27PT ou plus pour la carotte MD04-2722 par exemple (Tachikawa et al., 2014; Cornuault et al., 2016), sans hiatus temporel et avec de fort taux de sédimentation. Enfin, la présence en quantité importante de coquilles de microorganismes marins, tels que les foraminifères planctoniques, permet d'obtenir un modèle d'âge robuste à partir d'âge ^{14}C AMS. L'étude sédimentologique de la carotte MS27PT montre également qu'elle ne présente aucune trace de dépôt de turbidite ou de glissement sous-marin, qui vont interrompre les dépôts normaux, dit hemipélagique, et perturber l'enregistrement sédimentaire. De plus, des avalanches sous-marines peuvent provoquer une érosion des sédiments déjà déposés au niveau du site de la carotte. Donc, pour des études paléo-climatique, il est important d'utiliser des enregistrements en dehors des zones de glissement. C'est pourquoi le travail de Sébastien Migeon sur la compréhension de l'architecture des glissements à l'échelle du delta, à partir des données de sismiques réflexions (Migeon et al., 2010) est un préalable indispensable à toute étude paléo-climatique. De plus, cette carotte montre des alternances de faciès dues aux variations climatiques décrites dans le chapitre 4 et a déjà fait l'objet d'études minéralogiques (granulométrie et minéralogie des argiles en collaboration avec Christophe Colin ; Laboratoire GEOPS) et géochimiques fines sur

la fraction silteuse ou la fraction bulk et carbonatée (ϵNd , $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, majeur, matière organique, soufre, $\delta^{18}\text{O}$) qui ont posé les bases de nos interprétations et nous ont guidé dans les questionnements scientifiques et l'échantillonnage (Revel et al., 2010; Revel et al., 2014; Revel et al., 2015). La section 1 de la carotte MS27PT, correspondant aux premiers 30 cm, n'étant plus utilisable, nous avons conduit nos séries d'analyses en Nd et Li sur la fraction argileuse ($< 2\mu\text{m}$) sur la carotte MD04-2726 pour une période de temps de 0 à 8000 ans. Néanmoins, ces résultats ayant été obtenus récemment, nous avons fait le choix de ne pas les interpréter dans le manuscrit. Toutefois, des échantillons représentant un intervalle de 10 cm de la carotte MD04-2726 ont été utilisés dans le cadre de la mise en place de la méthode d'analyse isotopique des carbonates marins (voir Chapitre 6).

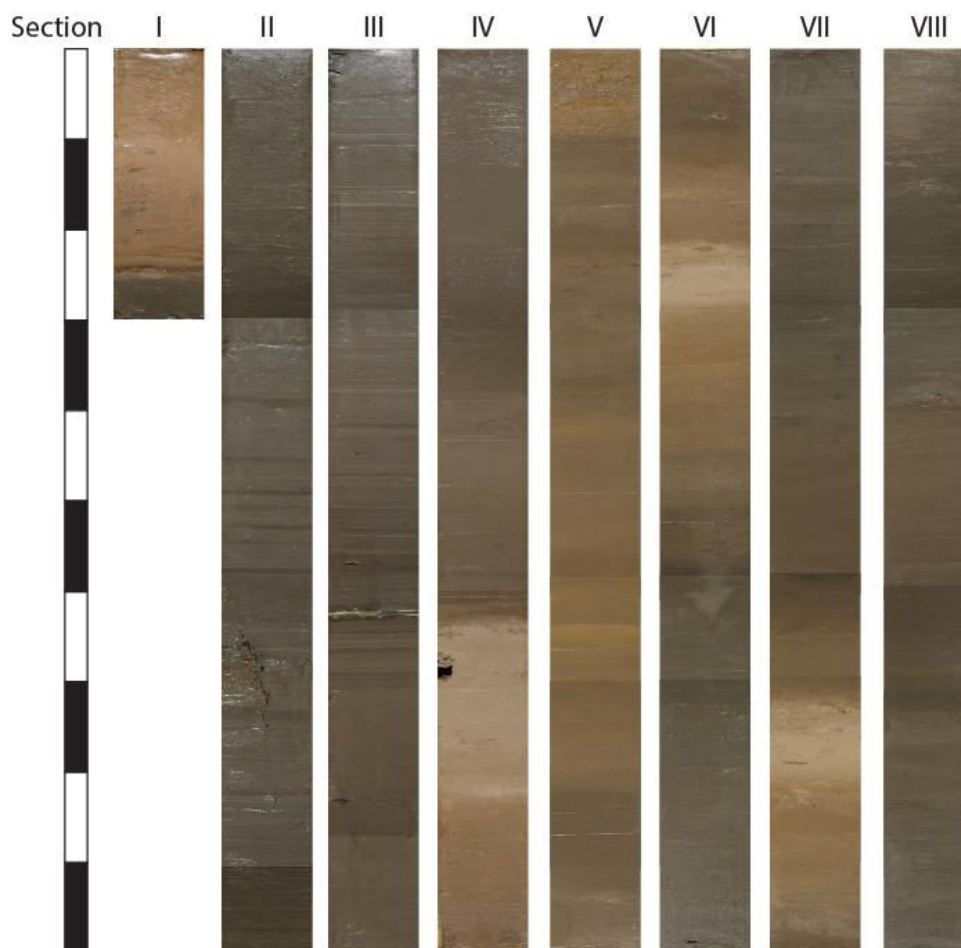


Figure 43 : Photographies des différentes sections de la carotte MS27PT. Chaque rectangle de l'échelle de gauche correspond à 10 cm. La description lithologique détaillée de la série MS27PT et MD04-2726 établie au moment de l'ouverture sont reportées en annexe A et B.

1.2. Echantillons du bassin versant du Nil

1.2.1. Echantillons du Nil Bleu

Une collaboration avec Henry Lamb (Prifysgol Aberystwyth University) a permis d'obtenir 14 échantillons de la carotte 03TL3 prélevée dans le lac Tana (Figure 44 et Figure 45). Cette carotte a fait l'objet d'une étude multi-proxy (XRF core scanner, δD_{wax}) qui met en évidence des modifications climatiques importantes dans cette région au cours de dernier 16000 ans (Marshall et al., 2011; Costa et al., 2014). Ces échantillons, dont tous les sédiments sont de couleur sombre, présentent un intervalle de temps de 1505 à 16.095 ans. Cette archive sera comparée à celle du delta du Nil afin d'évaluer l'impact potentiel du transfert des sédiments et de leur évolution minéralogique et géochimique entre l'amont et l'aval du bassin versant.

Une seconde collaboration avec Raphaël Pik (CRPG Nancy), a permis d'obtenir des échantillons actuels (2003-2004) de sédiments de différentes rivières drainant les trapps d'Ethiopie (Figure 45). Nous avons également bénéficié d'une base de données d'analyses élémentaires déjà effectuées qui nous a permis d'aborder la compréhension des degrés et vitesses d'altération dans le bassin du Nil bleu et le comportement des isotopes du lithium.

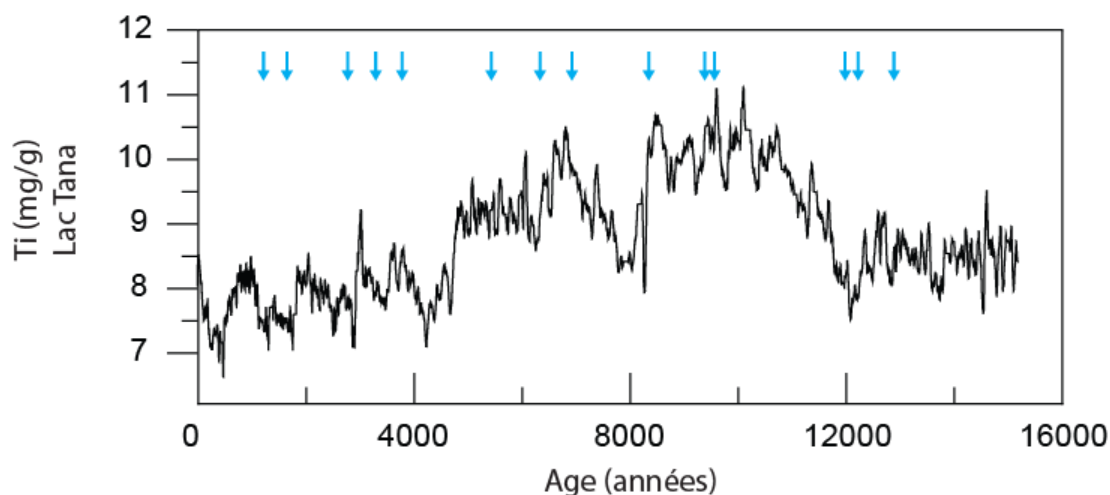


Figure 44 : Teneur en titane en fonction du temps mesurée dans les sédiments de la carotte 03TL3 du lac Tana (Marshall et al., 2011). Les flèches bleues indiquent les échantillons que j'ai pu analyser.

1.2.2. Echantillons du Nil Blanc et du Sahara

J'ai également analysé une série d'échantillons de sédiments Saharien prélevés par Francis Grousset en Lybie. Ces derniers vont nous permettre, pour de cette zone source, de mieux contraindre la géochimie des particules et la proportion en minéraux argileux. Une

collaboration avec Martin Williams (Université d'Adelaïde, Australie) a permis d'obtenir des échantillons de paléosols prélevés dans le sud du Soudan (Williams et al., 2003).

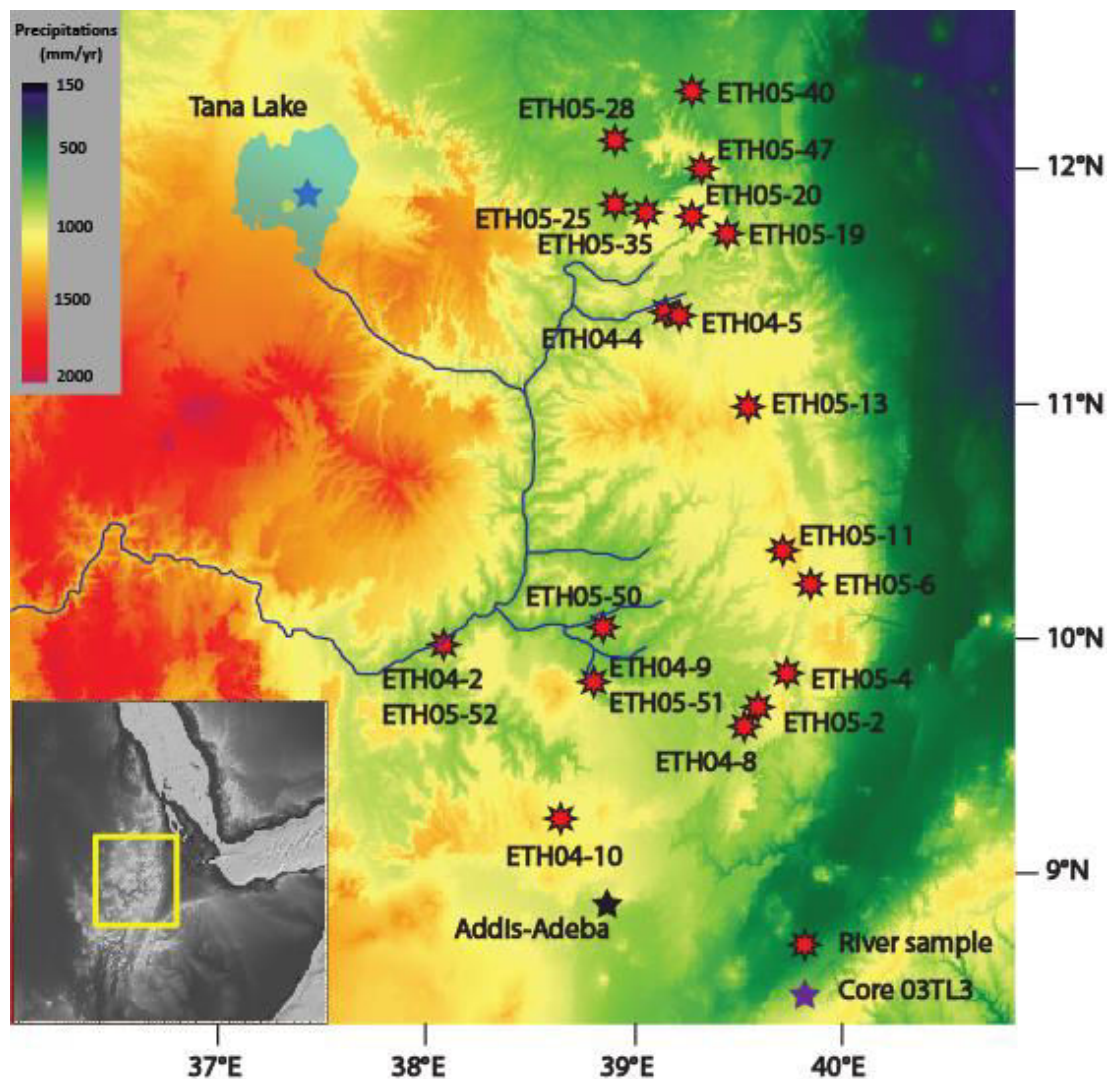


Figure 45 : Carte de localisation des échantillons des trapps d'Ethiopie et du lac Tana.

2. Modèle d'âge et sélection des échantillons de la carotte MS27PT

Le modèle d'âge de la carotte MS27PT repose sur 34 datations AMS ^{14}C sur foraminifères planctoniques *Globigerinoides ruber alba*. Ces âges ont été obtenus dans le cadre du programme national ARTEMIS de l'INSU.

Les âges obtenus ont été converties en âge calendaire en utilisant les logiciels INTCAL09 et ^{14}C CALIB6 (Reimer et al., 2013), avec un âge réservoir de 400 ans. Le sommet de la carotte est daté à 577 ans BP (Before Present, soit avant 1950). Etant donné la demi-vie du carbone 14

(5568 ± 30 ans ; (Stuiver et al., 1974)) la limite de cette méthode est d'environ 45000 ans. Ainsi, les âges antérieurs sont obtenus par corrélation avec d'autres prélèvements sédimentaires pour des périodes bien définies. Pour la carotte MS27PT, ce sont les âges des dépôts de sapropèle S3 (78.000 à 86.000 ans) et S4 (108.000 ans) et les minimums de $\delta^{18}O$ pour les périodes d'aridités correspondants aux limites des MIS 4 et MIS 5b qui ont été utilisés comme points de contrôle (Figure 46). Ces points de contrôles permettent une bonne corrélation temporelle avec les équivalents en Afrique des Heinrich stadial 4 (39.000 ans) et 5 (48.630 ans) et leurs enregistrements avec le rapport K/Al. Pour le calcul du modèle d'âge entre chaque datation de référence, une simple régression linéaire est effectuée. Cette méthode présente des limites puisqu'elle considère que le taux de sédimentation est constant

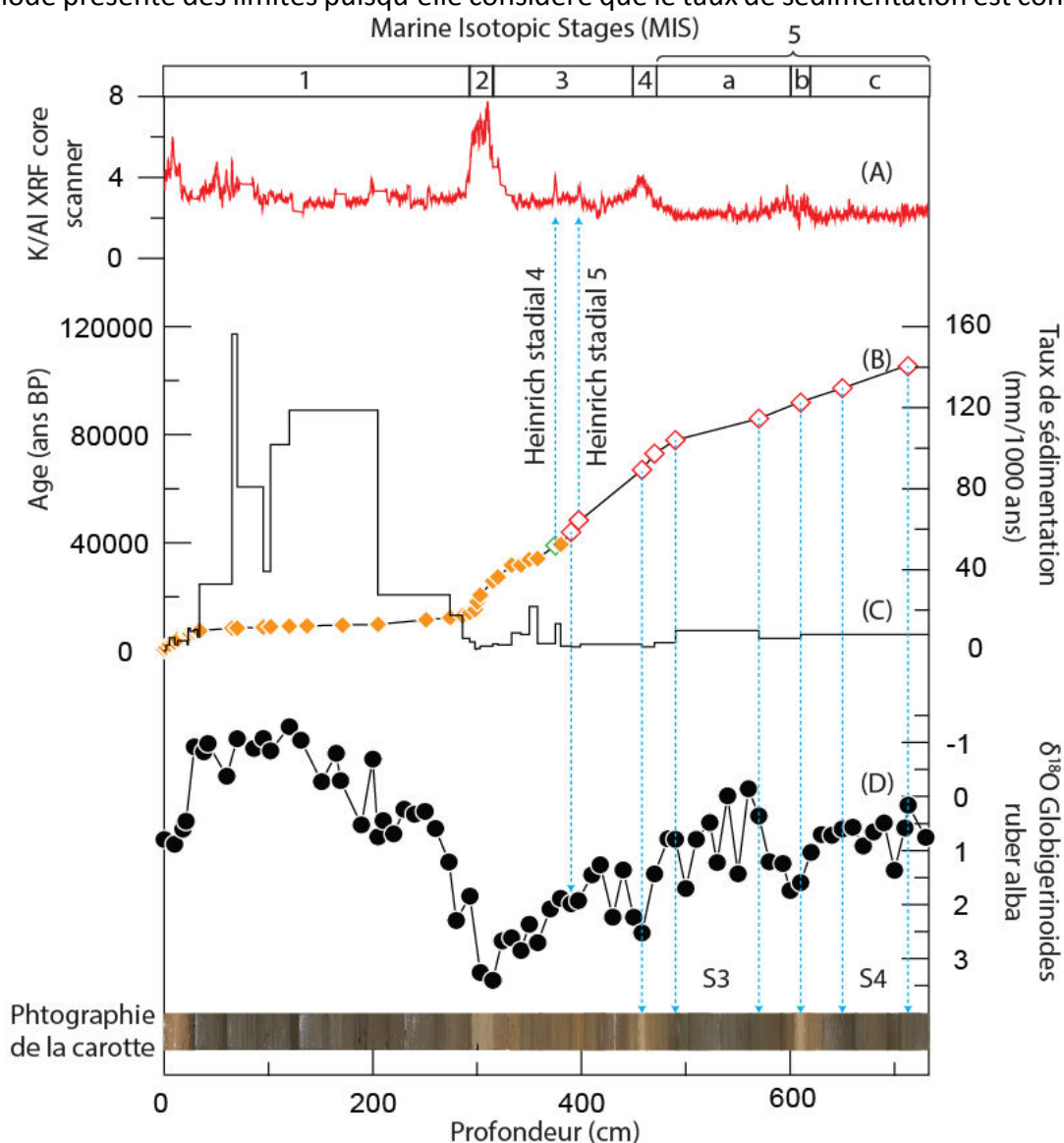


Figure 46 : Graphique représentant (A) le rapport K/Al obtenu par XRF core scanner (B) les âges ^{14}C obtenues sur foraminifères (losanges oranges), (C) les taux de sédimentation, (D) le $\delta^{18}O$ des foraminifères Globigerinoides ruber alba en fonction de la profondeur pour la carotte MS27PT. Les losanges rouges correspondent aux âges de calibration au-delà de 42000 ans (voir texte)

entre deux âges absolus, ce qui n'est pas toujours le cas, surtout à l'embouchure d'un fleuve capable de transporter des quantités importantes de sédiments.

Sur les photographies (Figure 43), on distingue des intervalles clairs et sombres. Les zones claires présentent une forte teneur en carbonate, comme indiqué par (i) les mesures de XRF core scanner effectuées à haute résolution et (ii) le pourcentage de carbonate. Inversement, les zones sombres sont riches en matériaux silicatés terrigènes. (Figure 47).

La carotte MS27PT a déjà fait l'objet d'un très grand nombre d'analyses et de travaux publiés (Ducassou et al., 2007; Ducassou et al., 2008; Revel et al., 2010; Caley et al., 2011; Revel et al., 2014; Revel et al., 2015) repris dans plusieurs autres études (Bahr et al., 2015; Ehrmann et al., 2015; Rohling et al., 2015; Castañeda et al., 2016; Liu et al., 2017). Ces publications illustrent le potentiel « extraordinaire » de cette carotte pour la compréhension du paléoclimat Nord-africain. De plus, elles ont permis une bonne compréhension de l'archive sédimentaire et ont guidé notre stratégie d'échantillonnage. Puisqu'il est impossible techniquement, en terme de temps et de coûts, d'effectuer une analyse tous les centimètres

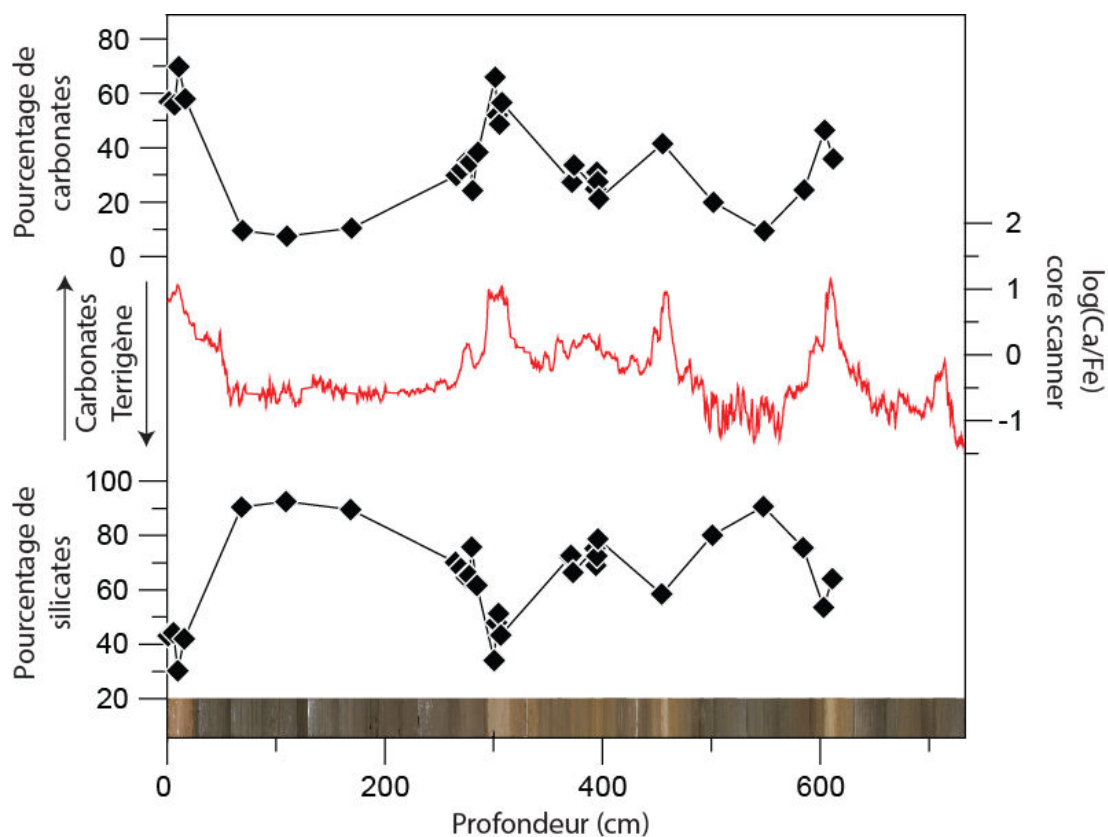


Figure 47 : Log(Ca/Fe) en fonction du temps qui met en relief les variations de quantité de sédiment carbonaté et terrigène (courbe rouge). Pourcentage de carbonates et de silicates estimés par analyse minéralogique (DRX avec une erreur de 15 %).

(soit 730 échantillons), l'échantillonnage s'est focalisé sur des périodes clés : (i) des transitions paléo-climatiques clés aride/humide et LGM/Holocène et (ii) les évènements de Heinrich du dernier glaciaire. Un prélèvement à très haute résolution pendant ces intervalles de temps critiques a été réalisé, soit tous les centimètres au cours des périodes de faibles vitesses de sédimentation. Dans les périodes de plus intense accumulation de sédiments un échantillon a été prélevé tous les 10-20 cm environ.

3. Prétraitement des sédiments et extraction des argiles

3.1. Analyses non destructives : Minéralogie et XRF core scanner

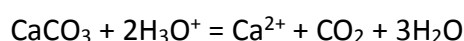
Avant tous prélèvements d'échantillons, une analyse élémentaire est systématiquement effectuée par XRF-core Scanner. Cette méthode permet une analyse semi-quantitative des éléments chimiques par fluorescence des rayons X. L'échantillon est bombardé par des photons X qui excitent les électrons des couches internes des atomes. Lors de leur retour vers l'état fondamental, les électrons émettent un photon X, qui est caractéristique de l'élément. L'avantage de cette méthode est de pouvoir obtenir des données à haute résolution, tous les millimètres. L'inconvénient est qu'elle ne donne pas de résultat quantitatif mais simplement une intensité pour chaque élément. Ainsi, il est primordial d'utiliser ces données sous forme de rapport et/ou d'effectuer des analyses chimiques classiques en concentration pour corrélérer les données XRF. Cette méthode permet une première compréhension de l'archive sédimentaire et elle nous guide dans le choix des échantillons.

En plus des analyses XRF, il a été effectué une analyse minéralogique (Amélie Aubert, LHyGes, Strasbourg) sur une trentaine d'échantillons de sédiment bulk (sans traitement). Cette méthode est basée sur la diffraction des rayons X par la structure cristalline des minéraux. L'instrument va balayer un intervalle d'angle d'incidence allant de 3° à 65° tout en mesurant l'intensité des rayons X diffractés. Chaque minéral ayant un spectre (diffractogramme) qui lui est propre, il est possible de quantifier sa présence. Cependant, cette méthode reste semi-quantitative et ne permet pas une quantification des minéraux avec une erreur inférieure à 15%. Cette méthode a été également utilisée préalablement à cette thèse pour déterminer les proportions relatives des différents minéraux argileux. Il en ressort que la smectite domine

largement le spectre des argiles avec des quantités relatives comprises entre 70 et 99% sur les derniers 100.000 ans.

3.2. Prélèvement, tamisage et décarbonatation

Le prélèvement des échantillons a été effectué directement sur les sections de la carotte. Avant l'échantillonnage, la zone de prélèvement est conditionnée en enlevant une faible épaisseur de matériel (1 à 3 mm). Cela permet d'éliminer toute trace de contamination ou de minéraux (oxyde, sel, gypse) qui peuvent se former *in situ* sur le dessus des carottes. Chaque échantillon prélevé sur les carottes sédimentaires correspond à un intervalle de profondeur de 1 cm. Il a été vu précédemment que le taux de sédimentation n'est pas constant tout au long de la carotte, ainsi chaque échantillon de 1cm de large correspond à une résolution temporelle différente. Pour pallier à ce problème, dans les représentations graphiques chaque échantillon est représenté par un rectangle qui correspond à l'intervalle de temps de ce dernier. La quantité de sédiment prélevée correspond à environ 3-5 g de matériel humide. Ce sédiment est immergé dans de l'eau (10 minutes) pour bien séparer les particules, ce qui réduit la quantité d'eau utilisée (≈ 0.4 l d'eau) et la durée du tamisage (15 minutes). Le tamisage s'effectue sur un tamis de $63 \mu\text{m}$ qui est préalablement lavé et passé au bain ultrasons pour éliminer toutes les particules de l'échantillon précédant. Après tamisage, les deux fractions sont récupérées et mises à sécher en étuve à 65°C et 45°C respectivement pour les fractions inférieures et supérieures à $63 \mu\text{m}$. La fraction $>63 \mu\text{m}$ riche en foraminifères et grains terrigènes grossiers (quartz, oxydes) est principalement utilisée pour extraire les foraminifères. Ils seront ensuite utilisés pour la datation ^{14}C et les analyses isotopiques en oxygène. La fraction $<63 \mu\text{m}$ est généralement plus riche en particules terrigènes (argiles) mais présente cependant une part non négligeable de carbonates (5-20 %), correspondant en partie à des coquilles de coccolithophorides. Ces derniers sont séparés par dissolution préférentielle avec un acide dilué, (Figure 48). Cette attaque est définie par l'équation de réaction suivante :



Elle s'effectue par ajout progressif de 10 ml d'acide chlorhydrique 1N sur 500 mg d'échantillon préalablement humidifié avec 1ml d'eau Milli-Q®. Cette étape d'humidification permet de prévenir une réaction violente entre les carbonates et l'acide. L'attaque est limitée à 30

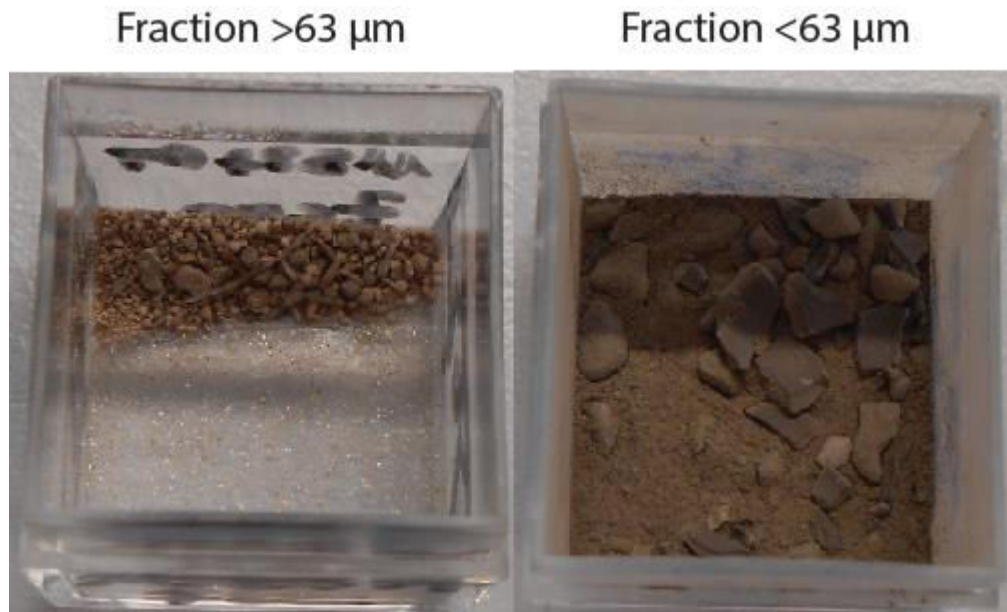


Figure 48 : Photographies illustrant la différence entre la fraction $>63 \mu\text{m}$ et celle $<63 \mu\text{m}$ après tamisage et séchage d'un échantillon de la carotte MS27PT.

minutes pour éviter toute destruction des réseaux silicatés des minéraux. Durant cette étape, l'échantillon est placé dans un bain à ultrasons pour faciliter la réaction. Une fois l'attaque terminée, l'acide est neutralisé avec 40ml d'eau Milli-Q® et l'échantillon est centrifugé durant 10 minutes à 3000 rpm. Le surnageant est retiré et l'échantillon est ensuite lavé avec 50 ml d'eau Milli-Q® pour bien éliminer les ions majeurs (Ca^{2+} , Mg^{2+}) provenant des carbonates et des sels formés pendant l'évaporation du sédiment. Ces ions bivalents ont comme effet la mise en place de ponts ioniques entre les minéraux, principalement argileux. Cela conduit à une décantation très rapide des sédiments. Ainsi, le lavage s'effectue jusqu'à ce qu'aucune décantation ne soit visible après 30 minutes de centrifugation à 3000 rpm. Cette méthode de décarbonatation a été validée par analyse des éléments majeurs (Figure 49). Il est constaté que le rapport CaO/SiO_2 diminue significativement après la décarbonatation. Le calcium résiduel ($\approx 1\%$) encore présent dans les échantillons décarbonatés provient des phases minérales terrigènes qui peuvent contenir cet élément. Nos analyses montrent que cette méthode de décarbonatation permet l'élimination complète de la phase carbonatée. Soulignons que la solution de décarbonatation n'a, jusqu'à présent, pas été utilisée comme un échantillon « carbonates ». Ainsi, il a été développé une autre méthode pour permettre de valoriser cette solution de décarbonatation (Chapitre 6).

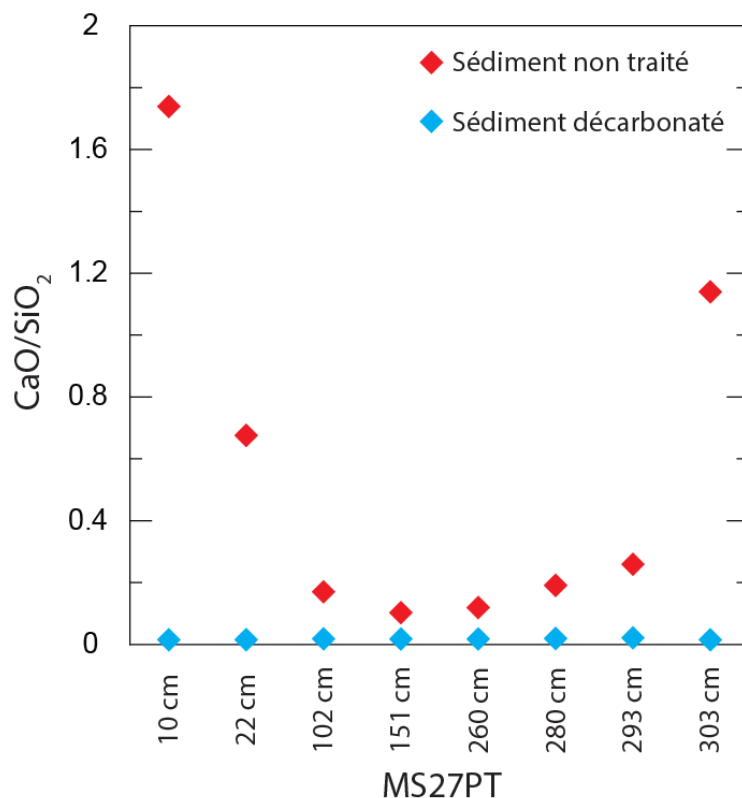


Figure 49 : Rapport CaO/SiO_2 pour différents échantillons mesuré avant (en rouge) et après (en bleu) la procédure de décarbonatation.

3.3. Extraction de la fraction argileuse (<2 μm)

Les différentes études présentées dans ce manuscrit reposent sur l'analyse chimique (majeurs, traces) et isotopique (Li, Nd) de la fraction argileuse des sédiments. Cette fraction argileuse correspond d'un point de vue granulométrique aux particules de diamètre < 2 μm . Cependant, ces particules ne sont pas nécessairement constituées exclusivement de minéraux argileux *sensu stricto*, qui sont des minéraux phyllosilicatés de faible diamètre (< 2 μm). En effet, d'autres minéraux (oxydes, minéraux primaires) de faible diamètre peuvent être présents dans cette fraction. Ces particules sont cependant plus dense ($d > 2.2$) que les minéraux argileux ($d < 1.8$), ce qui permet la séparation des deux fractions par une méthode de séparation gravitaire.

3.3.1. Séparation physique avec la Loi de Stokes

Après la phase de décarbonatation, l'extraction de la fraction argileuse est possible par centrifugation ou par décantation. Dans les deux méthodes, la séparation se fait en fonction du diamètre et de la masse volumique des particules. La méthode de décantation a été choisie,

puisqu'elle présente l'avantage d'être facile à mettre en place et ne demande pas de matériel perfectionné (centrifugeuse spécifique). La décantation ou la chute d'une particule sphérique dans un milieu liquide (ici l'eau) est décrite par la loi de Stokes :

$$v = \frac{D^2 \cdot g (\rho_{eau} - \rho_p)}{18 \eta} \quad \text{avec} \quad v = \frac{d}{t}$$

Où, v est la vitesse de sédimentation ($m \cdot s^{-1}$), d est la distance de sédimentation (m), t est la durée de sédimentation (s), D est le diamètre de la particule (m), η est la viscosité dynamique de l'eau (Pa.s ou $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$), ρ_{eau} est la masse volumique de l'eau ($kg \cdot m^{-3}$), ρ_p est la masse volumique de la particule ($kg \cdot m^{-3}$), g est l'accélération de la pesanteur ($m \cdot s^{-2}$). Les valeurs des différents paramètres utilisés pour ce calcul sont listées dans le Tableau 1. La durée de sédimentation, déterminée à partir de cette formule, est de 6h et 22 minutes.

Tableau 1 : Récapitulatif des variables de la loi de Stokes avec leurs valeurs et unités.

Nom	Symbole	Valeur	Unité
Distance de decantation	d	0.04	m
Diamètre des particules	D	$2 \cdot 10^{-6}$	m
Viscosité dynamique	η	0.001	Pa.s
Masse volumique de l'eau	ρ_{eau}	1000	kg/m^3
Masse volumique des particules	ρ_p	1800	kg/m^3
Accélération de la pesanteur	g	9.81	m/s^2
Durée de décantation	t		s
Vitesse de décantation	v		m/s

L'extraction de la fraction argileuse s'effectue dans la continuité de la décarbonatation de la fraction $< 63 \mu m$. Juste après les lavages à l'eau, 20 μl d'hexametaphosphate de sodium (100 mg/l) sont ajoutés à la solution (50 ml d'eau) pour que les particules argileuses ne flocculent pas. L'échantillon est agité durant 1 minute puis mis à décanter dans un tube de 50ml durant 6h et 22 min. Une fois la décantation terminée 25ml de surnageant (soit environ 4cm) sont prélevés et mis à sécher à 65°C.

3.3.2. Analyses granulométriques

Plusieurs analyses granulométriques ont été effectuées sur différents échantillons le long de la carotte MS27PT soit pour déterminer la proportion d'argile dans les sédiments et soit pour valider l'extraction de la fraction $<2\mu\text{m}$ effectuée par décantation.

Le granulomètre laser LS 200 Beckman Coulter (Laboratoire Geoazur) utilisé exploite le phénomène de diffraction d'un faisceau laser par des particules en suspension. L'échantillon est introduit dans une cuve remplie d'eau. Il est ensuite aspiré et transporté jusqu'à la cellule d'analyse. Cette dernière est traversée par un faisceau laser. Lorsqu'il percute les particules en suspensions, le faisceau laser est diffracté puis analysé au niveau des détecteurs. Ces derniers permettent de connaître l'angle de diffraction qui est directement liée à la taille des particules (théorie de Fraunhofer). Pour que l'analyse soit de bonne qualité les particules constituant l'échantillon doivent être parfaitement séparées. Les échantillons sont donc préalablement mis en suspension dans une petite quantité d'eau et mis au bain à ultra-sons durant une dizaine de minutes. Une analyse est constituée de 40 mesures qui sont ensuite moyennées. Les résultats sont donnés en pourcentage de particules par volume en fonction du diamètre.

L'analyse granulométrique a permis de déterminer de manière « grossière » la proportion de particules $<2\mu\text{m}$ présent dans la fraction inférieure à $63\ \mu\text{m}$ (Figure 50a). Les courbes granulométriques obtenues ont permis de mettre en évidence qu'au-delà d'une certaine masse de sédiments dans le tube ($> 1\text{g}$ pour $50\ \text{ml}$ d'eau), la séparation de la fraction $<2\mu\text{m}$ n'est plus efficace. A noter que dans nos expériences, le pourcentage d'argiles présentes dans les échantillons varient de 26 % à 45 % et leur teneur en carbonate de 24 à 70%.

La durée de décantation déterminée par la loi de Stokes a été testée sur deux échantillons, l'un riche en carbonates (MD04-2726, section I, 0-10 cm), l'autre riche en matières détritiques (MD04-2726, section II, 50-60 cm). Cela doit permettre de vérifier si la méthode est utilisable pour toutes les profondeurs de la carotte. Les courbes granulométriques entre les deux échantillons sont similaires (Figure 50b), ce qui suggère que les paramètres issus de la Loi de Stoke et choisis pour extraire les argiles sont adaptés pour l'ensemble des échantillons de la carotte.

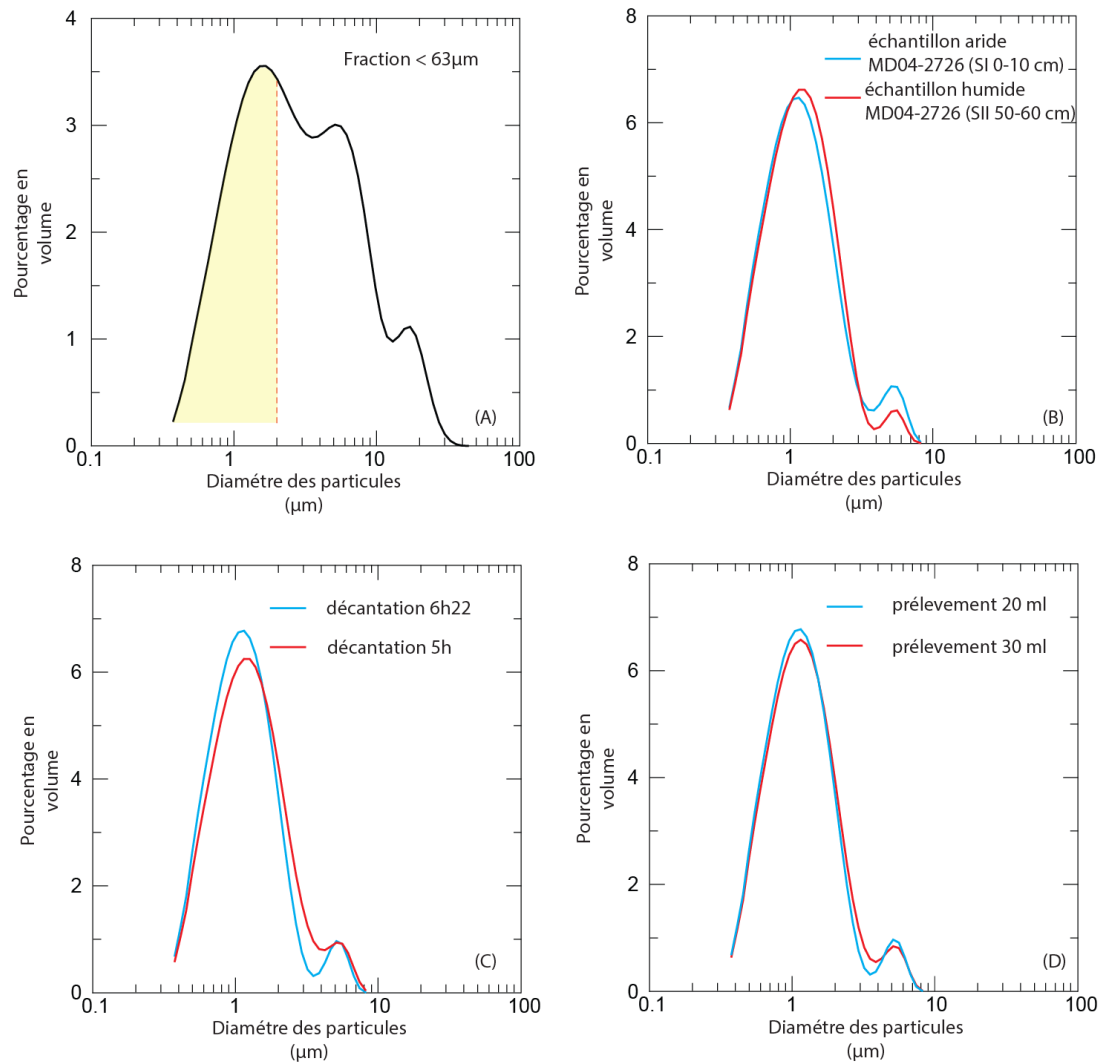


Figure 50 : Courbes granulométriques pour différentes configurations d'analyses (A) Analyse brute de l'échantillon 205 cm (< 63 μ m); (B) Comparaison de fractions argileuses extraites pour un échantillon riche en carbonates, et un autre riche en silicates. (6 heures et 22 minutes) ; (C) deux décantations d'un même échantillon pour des durées de 5 heures et 6 heures et 22 minutes ; (D) deux décantations de 6 heures et 22 minutes pour un même échantillon avec des volumes de prélèvement de 20 et 30 ml.

Deux décantations de respectivement 6 heures et 22 minutes et 5 heures ont été testées sur les mêmes échantillons (MD04-2726, section I, 0-10 cm). La courbe granulométrique de la décantation de 5 heures montre une plus faible quantité de particules fines (<2 μ m) (Figure 50c). Cela indique une augmentation des minéraux plus grossiers. Ainsi, la durée de décantation doit être respectée scrupuleusement.

Pour étudier l'impact du volume de prélèvement, deux décantations de 6 heures et 22 minutes ont été réalisées avec des volumes prélevés de, respectivement, 20 et 30 ml. Les deux courbes granulométriques (Figure 50d) montrent de très grandes similitudes ce qui tend à montrer qu'il est possible de prélever jusqu'à 30 ml de solution (dans un tube de 50ml) et ainsi augmenter la quantité d'argile extraite, sans changer la qualité de la fraction prélevée. Suite à ces

expérimentations il a été décidé de prélever entre 25 et 30 ml de solution après une durée de décantation comprise entre 6h22 et 6h45.

3.3.3. Limite de la loi de Stokes

Les différents spectres granulométriques obtenus sur la fraction argileuse, physiquement séparée par décantation, montrent systématiquement la présence de particules d'un diamètre compris entre 4 et 6 μm (voir Figure 50). Cela peut venir du fait que la loi de Stokes implique deux paramètres variables (i) le diamètre de la particule et (ii) la masse volumique. Pour contraindre l'origine de ce pic, deux calculs tirés de la Loi de Stokes ont été effectués pour une durée de décantation de 6 heures et 22 minutes : (i) le calcul du diamètre des particules pour des masses volumiques variables (Figure 51a) (ii) le calcul de la masse volumique pour un diamètre variable (Figure 51b). La Figure 51a indique que le diamètre des particules collectées avec cette technique varie peu lorsque la masse volumique diminue de 1800 à 1200 kg/m^3 . En dessous de 1100 kg/m^3 le diamètre des particules augmente rapidement et de manière asymptotique. Ainsi, les particules de diamètre compris entre 4 et 6 μm , présentes dans la fraction extraite, possèdent probablement des masses volumiques faibles, de l'ordre de 1000 à 1100 kg/m^3 . Ils ne peuvent donc pas correspondre à des minéraux primaires ou des minéraux lourds qui ont des masses volumiques élevées, mais correspondent plutôt à des phases très hydratées. Dans la littérature, d'autres travaux mettent en évidence le même pic qui est considéré comme provenant de colloïdes (Salemi et al., 2010).

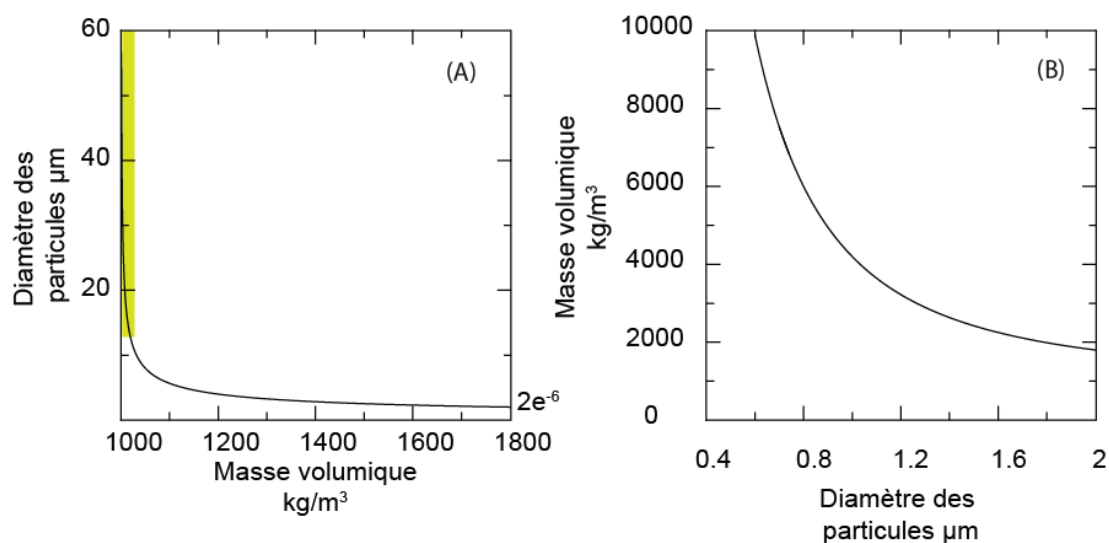


Figure 51 : Courbes de modélisation de la loi de Stokes. (A) Variation du diamètre des particules en fonction de la masse volumique. (B) variation de la masse volumique en fonction du diamètre des particules.

Inversement, des faibles diamètres peuvent également correspondre à des minéraux de grande masse volumique (Figure 51b). Il est donc théoriquement possible d'extraire des particules correspondant à des minéraux primaires ou d'oxydes, de diamètre très faible. Cependant, la courbe décrite Figure 51b est asymptotique à l'infini lorsque le diamètre tend vers des valeurs très faibles. ($\rho_p = 9889 \text{ kg/m}^3$ pour $d = 0.6 \text{ }\mu\text{m}$). Ces deux artefacts de calcul sont présents dans toutes les méthodes de séparation de particules qui utilisent l'effet de la gravité (décantation, centrifugation). Ils sont donc considérés comme inévitables et négligeables.

3.3.4. Homogénéité isotopique des fractions argileuses

J'ai vérifié la représentativité de la composition isotopique en lithium de la fraction argileuse extraite en comparant les données obtenues sur différentes fractions extraites à partir d'un même sédiment. Les résultats sont affichés dans la Figure 52 et démontrent que l'hétérogénéité isotopique est très restreinte ($\approx 0.4 \text{ ‰}$), ce qui confirme aussi la fiabilité de notre méthode depuis l'extraction des argiles jusqu'à la purification chimique du lithium et son analyse isotopique. Cela met également en évidence une bonne homogénéité isotopique des argiles extraites.

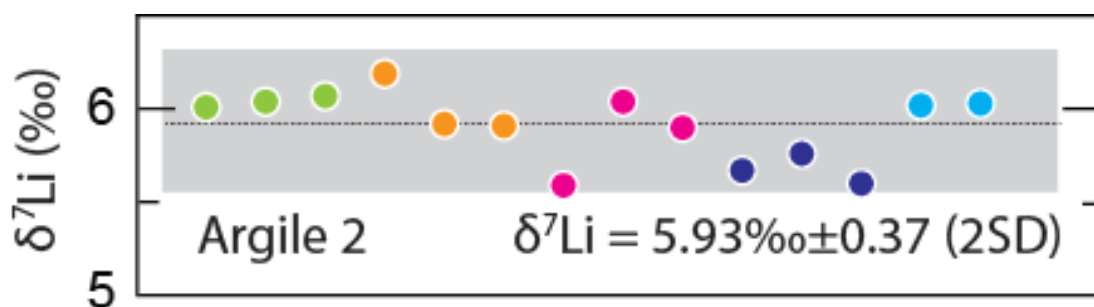


Figure 52 : $\delta^7\text{Li}$ de différents aliquotes d'un même échantillon correspondant à plusieurs décantations (couleur différente). Chaque point correspond à une minéralisation différente.

4. Mise en solution et analyses chimiques

4.1. Attaque et dissolution de la fraction argileuse

La fraction argileuse récupérée après décantation est broyée dans un mortier en agate pour détruire les agrégats qui se sont formés lors du séchage. Le mortier est préalablement lavé à l'acétone ultra-pure et avec du quartz purifié. Cette opération est également effectuée entre

chaque échantillon. Une masse d'environ 15 mg d'échantillon broyé est ensuite pesée dans un bécher en téflon®. L'échantillon est attaqué à froid avec 1 ml d'acide fluorhydrique concentré (HF) durant 2 heures, puis durant 1 heure supplémentaire après ajout de 330 µl d'acide nitrique concentré (HNO₃). L'attaque se poursuit à chaud (70°C) jusqu'à évaporation totale des acides. La galette obtenue est attaquée, toujours à chaud, avec 2 à 3 gouttes de HNO₃ concentré pour détruire les fluorures qui se sont formés. Cette étape est répétée entre 3 et 4 fois. Il est ensuite ajouté 250 µl de HNO₃ et 750 µl de HCl, qui forment une fois mélangé 1 ml d'eau régale, qui permet de détruire les résidus de matière organique et les oxydes. L'attaque s'effectue à chaud et à reflux durant une nuit. Le résidu obtenu après évaporation est repris dans 4 ml d'HCl titré à 1.00 mol/l et mis à chauffer à reflux durant une nuit pour permettre une dissolution complète. Après refroidissement, l'échantillon est transvasé dans un tube de 15ml et centrifugé durant 15 minutes à 4000 rpm pour séparer un éventuel résidu de la solution. Si un tel résidu est présent, il est récupéré et est attaqué à nouveau jusqu'à dissolution complète de la totalité de l'échantillon, étape critique pour éviter les biais isotopiques (en lithium).

4.2. Mesure des concentrations en éléments majeurs et traces (K, Ca, Mg, Fe, Al, Mn, Sr, Ba, Li)

Les concentrations des éléments majeurs et traces (K, Ca, Mg, Fe, Al, Mn, Sr, Ba, Li) sont mesurées par ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optic Emission Spectrometry) au Laboratoire d'Océanographie de Villefranche sur Mer. Ce spectromètre permet une analyse rapide et fiable d'une grande gamme d'élément (majeurs et traces). Cette technique est basée sur le principe d'émission atomique d'un élément ionisée dans un plasma d'argon à 8000 K. Un électron (ou plusieurs dans certains cas) migre sur une couche électronique supérieure. Lors de son retour à un état fondamental, il émet de l'énergie sous forme d'un photon qui est spécifique à l'élément (Figure 53). Des interférences spectrales entre éléments peuvent exister. Pour pallier à ce problème les longueurs d'ondes d'analyses de chaque élément ont été choisies de telle manière à ce qu'elles ne soient pas trop proches (Tableau 2) les unes des autres.

Lors de l'analyse l'échantillon est prélevé et acheminé vers le nébuliseur à l'aide d'une pompe péristaltique. Cette dernière permet un flux continu de solution. Lorsque l'échantillon est

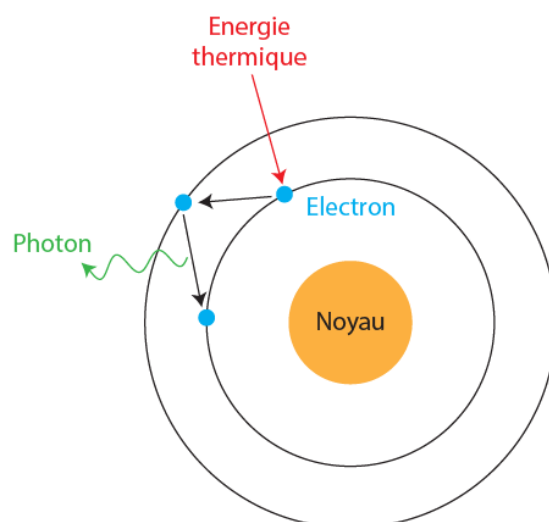


Figure 53 : Schéma représentant le principe d'émission atomique par excitation d'un électron, utilisé en ICP-OES

introduit dans le nébuliseur, il est transformé en aérosol et traverse une chambre cyclonique. Dans cette dernière les gouttelettes les plus grosses vont être éliminées et seules les plus petites seront transférées dans la torche à plasma d'argon. Dans cette dernière l'échantillon est désolvaté, vaporisé, atomisé, ionisé et enfin excité. Il est utilisé un plasma d'argon puisqu'il permet une ionisation supérieure à 75% pour une grande partie des éléments chimiques. En effet, les potentiels d'ionisation de la plupart des éléments sont plus faibles que celui de l'argon (15.76 eV), rendant cette technique très efficace du point de vue du rendement.

Le plasma d'argon est généré par un arc électrique traversant le gaz d'argon. Les électrons vont ioniser une partie des atomes d'argon. Ces ions d'argon vont libérer un électron lorsqu'ils vont entrer en collision avec un autre atome d'argon. Ces collisions en chaîne conduisent à la formation d'un plasma. Ce dernier est stabilisé par un champ magnétique produit par trois bobines de cuivre qui entoure la torche. A noter que la température du plasma est plus élevée

Tableau 2 : Récapitulatif des éléments analysés par ICP-OES Optima 8000 Dv (Perkin Elmer) avec leurs longueurs d'onde d'analyse, la direction d'observation, leur limite de détection et les concentrations des solutions étalons.

Elements	Barium (Ba)	Fer (Fe)	Manganèse (Mn)	Magnesium (Mg)	Calcium (Ca)	Titane (Ti)	Aluminium (Al)	Strontium (Sr)	Sodium (Na)	Lithium (Li)	Potassium (K)
Longueur d'onde (nm)	233.527	238.204	257.61	285.213	317.933	334.94	396.153	407.771	589.592	670.784	766.49
Observation	Axial	Radial	Radial	Radial	Radial	Radial	Radial	Axial	Radial	Axial	Radial
Limite de détection (ppm)	0.1	2	0.4	0.1	0.02	0.5	3	0.06	3	0.3	20
Gamme de Calibration											
1 ppb										X	
2 ppb										X	
5 ppb	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
10 ppb	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
25 ppb	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
50 ppb	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
100 ppb	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

en son centre (8000 K) qu'à sa périphérie (6000 K). Cette diminution de la température peut conduire à la recombinaison des atomes et la formation d'oxyde à l'avant du plasma. Cela peut conduire à une perturbation du plasma et à l'émission par ces molécules de photons qui biaisent les spectres d'analyses. Pour minimiser ces problèmes, la pointe du plasma est « coupée » par un jet d'air comprimé (Figure 54).

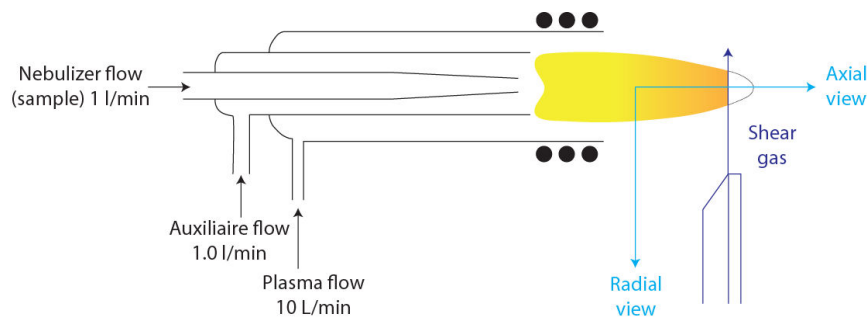


Figure 54 : Schéma de la torche à plasma utilisé en ICP-OES. Ce schéma est identique pour le MC-ICP-MS sauf les parties en bleu.

En ICP-OES la lecture optique peut se faire de manière axiale ou radiale. Comme décrit dans la Figure 54, la visée axiale regarde en face de la torche et la visée radiale examine la torche de manière latérale. L'observation radiale est moins sensible puisqu'elle observe une zone plus petite du plasma. Elle est toutefois utilisée pour l'analyse des éléments de concentration élevée (de l'ordre du %), pour ne pas saturer les détecteurs. Pour les éléments faiblement concentrés (ppm), la visée axiale est privilégiée pour augmenter le signal. L'ICP-OES utilisé ne permet pas d'analyser l'ensemble des éléments en même temps. Le bras optique, qui comprend le détecteur, va donc se déplacer pour analyser chaque élément les uns après les autres. Les caractéristiques d'analyses sont listées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Paramètres de fonctionnement du ICP-OES.

Delay Time	Replicates	Source Equilibration	Plasma gas	Auxiliaire gas	Nebulizator gas	Plasma power	Sample Flow rate	Wash time	Peak Area	Calibration
60 s	3	15 s	10 l/min	0.2 l/min	0.55 l/min	1450 W	1.00 ml/min	45 s	7 points	Linear

L'analyse s'effectue sur un aliquote de la solution de minéralisation. Il est dilué 300 fois pour que les concentrations des éléments en solution soient comprises dans l'intervalle de la gamme de calibration et ne saturent pas les détecteurs. La gamme de calibration est faite à partir d'une solution multi-élémentaire (Merck, CertiPUR, ICP-Etalon de plusieurs éléments, solution VIII, 100 mg/l), et s'échelonne de 1 ppb à 100 ppb pour l'ensemble des éléments. Le

Tableau 2 indique les données de longueur d'onde et la gamme de calibration pour chaque élément mesuré. Lors de chaque sessions d'analyses, différents standards secondaires de matrices diverses (basalte BEN, granite GH et eau naturelle TM-24.8) sont analysés pour vérifier la justesse des résultats. De même, une analyse systématique d'échantillon d'acide HNO_3 0.05N (« blanc ») est effectuée à chaque session. Le niveau du blanc est vérifié au début de chaque section. En effet, une valeur de blanc « importante » conduit à des courbes de calibration fausses pour les faibles concentrations (<3 ppb) (Figure 55). Il est donc primordial d'avoir une valeur de blanc faible (Intensité < 20000) et stable au début de chaque session d'analyse. Si cela n'est pas le cas, le nébuliseur et la torche sont démontés et mis à laver dans du HNO_3 6N durant une nuit. De plus, les tuyaux du système d'injection sont remplacés. Les solutions les plus contaminantes sont les échantillons à matrice carbonatées (en Ca) et salée (eau de mer, en Na). Ainsi, ces échantillons sont analysés lors de sessions spécifiques ou en fin de la série et le système d'injection est systématiquement mis à laver après les analyses.

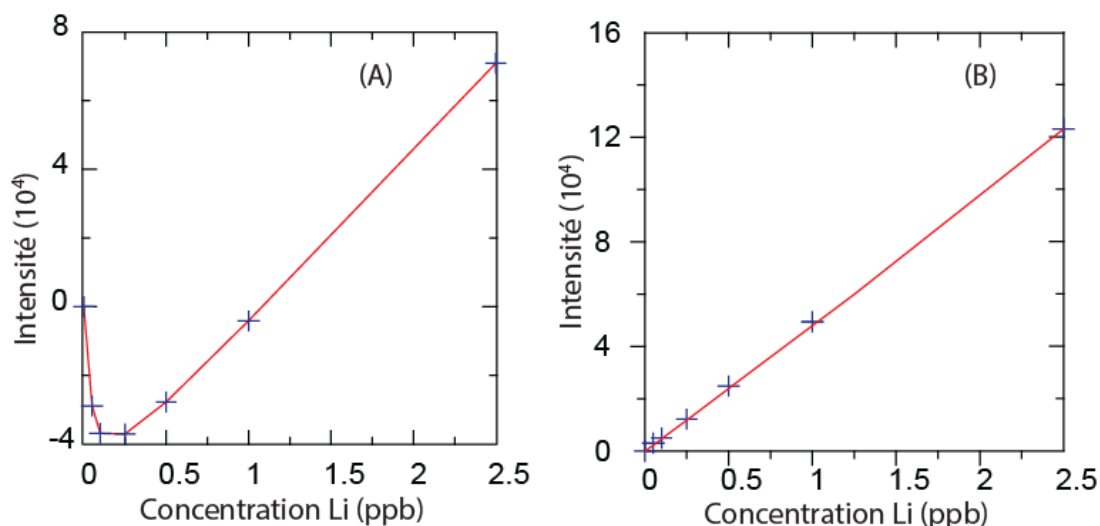


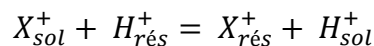
Figure 55 : Gammes de calibration obtenues pour (A) une intensité de blanc élevée et (B) une intensité de blanc normale (< 20000 coups). Les points bleus représentent les intensités obtenues en lithium pour différentes solutions standards corrigées du blanc (mesuré en acide HNO_3 2%).

5. Analyse de la composition isotopique en lithium

5.1. Analyse des isotopes du lithium par MC-ICP-MS

Le lithium est séparé de la matrice par chromatographie solide/liquide avec une colonne de résine échangeuse de cations AG50X12, d'après la méthode initialement développée par (James and Palmer, 2000) puis modifiée par (Vigier et al., 2008). La résine est composée de

billes de polymères sur lesquelles sont greffés des groupements fonctionnels sulfonates (R-SO_3^-). Ces groupements sont neutralisés électriquement par des ions H^+ . La séparation par chromatographie repose sur l'échange des ions entre une solution et les ions H^+ présent sur la résine. Ces échanges sont régis par l'équation :



Avec les termes « sol » et « rés » qui correspondent respectivement à solution et résine. La constante d'équilibre de cette réaction est

$$K = \frac{[X_{rés}^+][H_{sol}^+]}{[X_{sol}^+][H_{rés}^+]}$$

Un coefficient de partage K_d est défini et il reflète l'affinité de l'ion à la résine et dépend du type d'éluant et de sa molarité

$$K_d = \frac{[X_{rés}^+]}{[X_{sol}^+]}$$

Chaque élément possède un K_d différent ce qui implique une migration plus ou moins rapide sur la colonne. Un K_d faible est caractérisé par une élution rapide. Dans notre cas, le premier cation à sortir de la colonne est le lithium, qui est suivi par le sodium (Figure 56). Plus l'acide est concentré plus le K_d sera petit et plus les ions traversent rapidement la résine (Figure 57 ; (Strelow, 1960; Strelow et al., 1965)). Il faut toutefois noter que certains éléments voient leur K_d augmenter lorsque la concentration de l'acide devient supérieure à 6N. Mais, une molarité

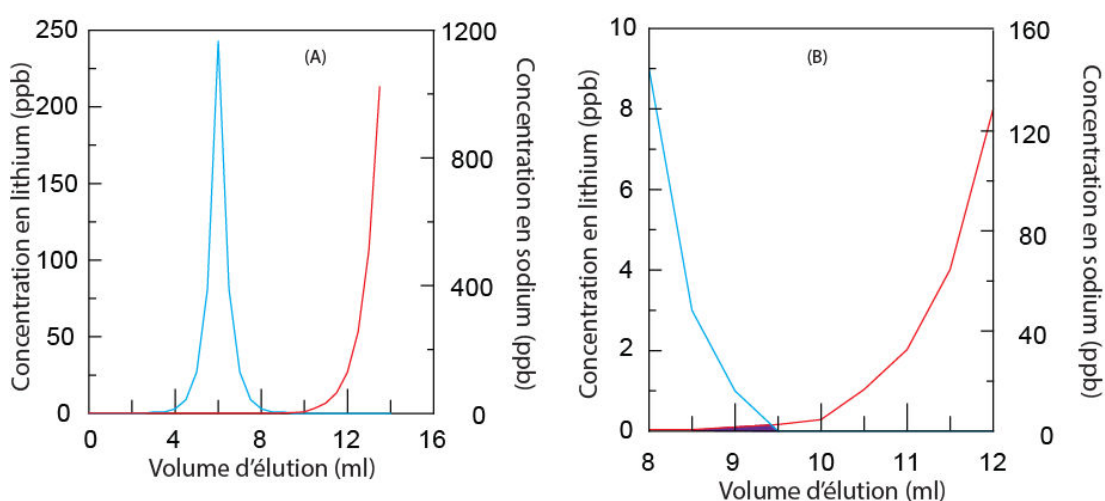


Figure 56 : (A) Courbes d'élutions du lithium (bleu) et du sodium (rouge) en fonction du volume d'élution en HCl 1M. (B) Zoom sur les volumes d'élutions allant de 8 à 12 ml pour illustrer la zone de chevauchement entre les deux courbes (zone violette). 3% du sodium se retrouve avec le lithium lors de cette séparation, ainsi deux séparations sont nécessaires pour éviter les biais isotopiques lors de l'analyse par MC-ICP-MS.

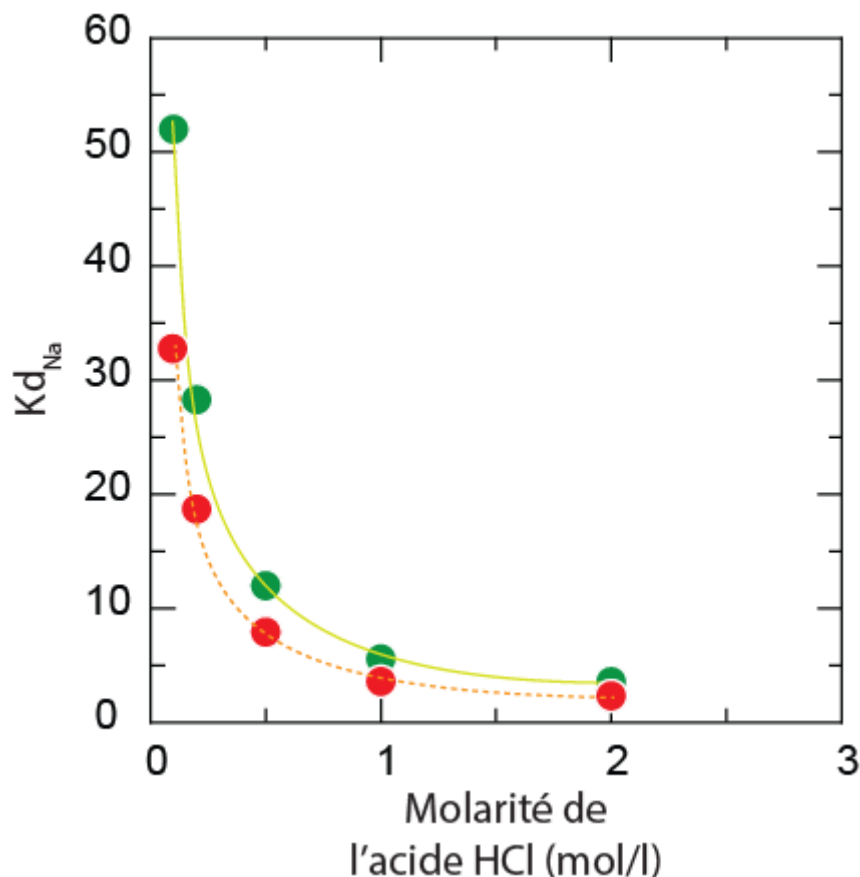


Figure 57 : Coefficient de partage du lithium (rouge) et du sodium (vert) en fonction de la molarité de l'acide. Valeur pour une résine AG50W-X8 et de l'acide chlorhydrique. D'après Strelow et al., (1965).

importante ne permet pas une bonne séparation du lithium et abime la résine. Ainsi, il faut effectuer la purification chimique avec une molarité d'acide faible, ce qui permet d'avoir une différence de Kd suffisante entre les éléments pour bien les séparer. Dans notre cas, la molarité de l'acide chlorhydrique est de 1.00 N pour avoir une séparation correcte du Li et Na tout en utilisant un volume faible d'acide (8.5 ml). La purification chimique est cependant effectuée deux fois pour permettre une bonne séparation du lithium et du sodium. En effet, le pic d'élution du sodium est très proche de celui du lithium, ce qui provoque une « contamination » (Figure 56). Cette dernière induit des biais lors de l'analyse isotopique car nous normalisons les rapports isotopiques mesurés à un standard de lithium purifié. Il est donc primordial de bien séparer le lithium du sodium et des autres cations.

Avant la purification chimique, les colonnes sont préalablement lavées avec 35 ml de HCl 6N pour désorber les éléments présent sur la résine. L'acidité de la résine est tamponnée avec 8 ml d'eau Milli-Q®, puis les colonnes sont conditionnées avec 8 ml de HCl 1.00 N titrée. Un volume de 0.5 ml d'échantillon est introduit sur la colonne et les anions puis le lithium sont

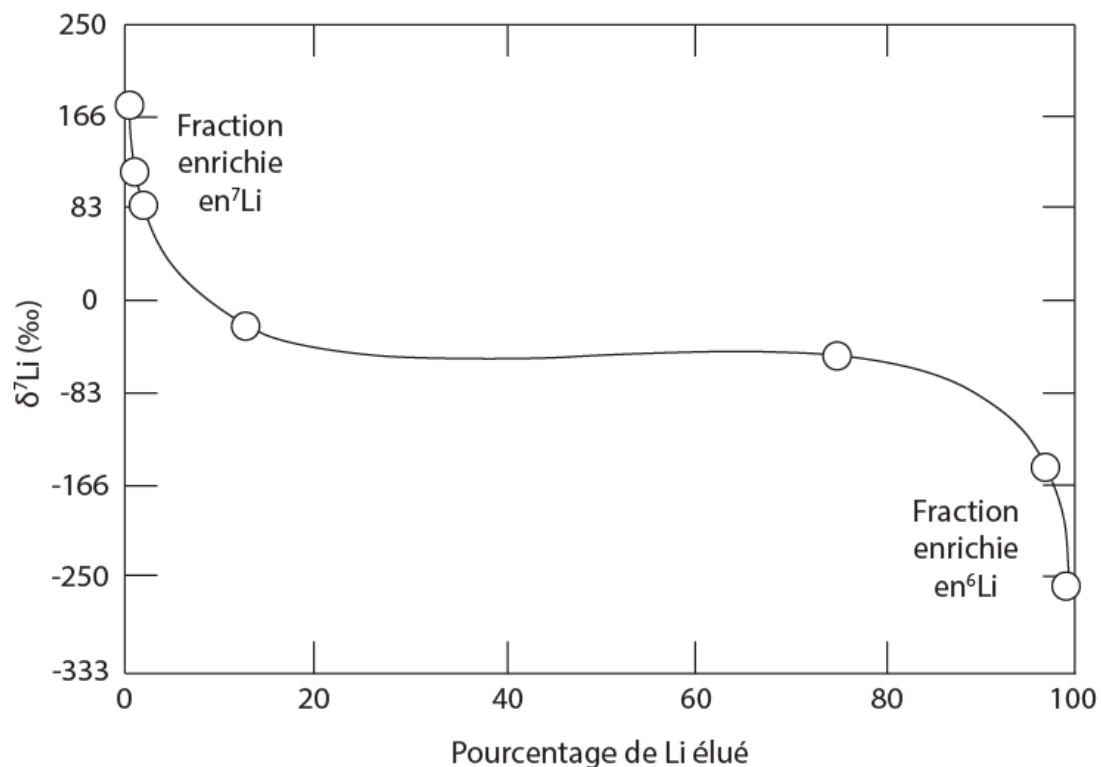


Figure 58 : Rapport isotopique d'une solution en fonction du pourcentage de lithium élué (d'après (Jeffcoate et al., 2004)).

élués avec 0,5, 2 et 6 ml d'acide HCl 1.00 N. Seuls les derniers 6 ml sont récupérés et contiennent l'intégralité du lithium. Cette solution est mise à évaporée durant une nuit à 65°C. Le résidu est repris dans 0.5 ml de HCl 1.00 N tiré pour effectuer une seconde purification afin d'avoir une séparation optimal du lithium et du sodium. La solution récupérée lors de la seconde purification est mise à évaporer puis gardée sous forme solide jusqu'à l'analyse isotopique. Les échantillons purifiés sont conservés sous forme solide pour éviter toutes variations isotopiques des solutions dans les béchers en liaison avec des effets d'adsorption/désorption. Avant l'analyse isotopique, les échantillons sont repris avec 7 μ l de HNO₃ 7N puis dilués avec 1 ml d'eau Milli-Q pour obtenir une solution à 0.05N HNO₃. L'échantillon est ensuite chauffé à reflux durant une à deux heures pour dissoudre totalement le résidu.

Le rendement de la purification chimique doit être de 100%, car les isotopes du lithium fractionnent significativement sur la colonne lors de la purification (Figure 58). L'isotope léger, ⁶Li, est préférentiellement retenu par la colonne par rapport à l'isotope lourd, ⁷Li (Figure 58). Ainsi, les premières gouttes de lithium éluées auront des $\delta^7\text{Li}$ très élevées jusqu'à 170 ‰, alors que les dernières auront des $\delta^7\text{Li}$ très faible de l'ordre de -250 ‰. Si l'on considère une perte de 0.5% du lithium (au début ou à la fin) la déviation par rapport à la valeur vrai est de 0.7‰.

Cette valeur étant très proche de l'erreur obtenue, il est nécessaire d'avoir des rendements très proches de 100% lors de la purification chimique du lithium. Ce rendement de 100% nécessite entre autre l'utilisation d'un acide d'élution ayant une concentration précisément estimée à 1.00 N (± 0.01).

La Figure 59 montre pour nos échantillons des concentrations en lithium similaires avant (ICP-OES) et après purification chimique (MC-ICP-MS). Les barres d'erreurs habituellement obtenues sur les concentrations en Li mesurées par ICP AOS ou MC-ICP-MS ne permettent pas de distinguer une perte ou une contamination significative de lithium au cours du protocole de séparation chromatographique. Une autre façon de vérifier la justesse des mesures isotopiques en lithium consiste à analyser systématiquement différents matériaux de références de $\delta^7\text{Li}$ connu et possédant une matrice proche ou identique à celle de nos échantillons. Enfin, une quantité non négligeable d'échantillons, et en particulier les échantillons critiques (issus de périodes particulières), ont été purifiés plusieurs fois sur colonne ou ont été analysés plusieurs fois par MC-ICP-MS, afin de s'assurer de la

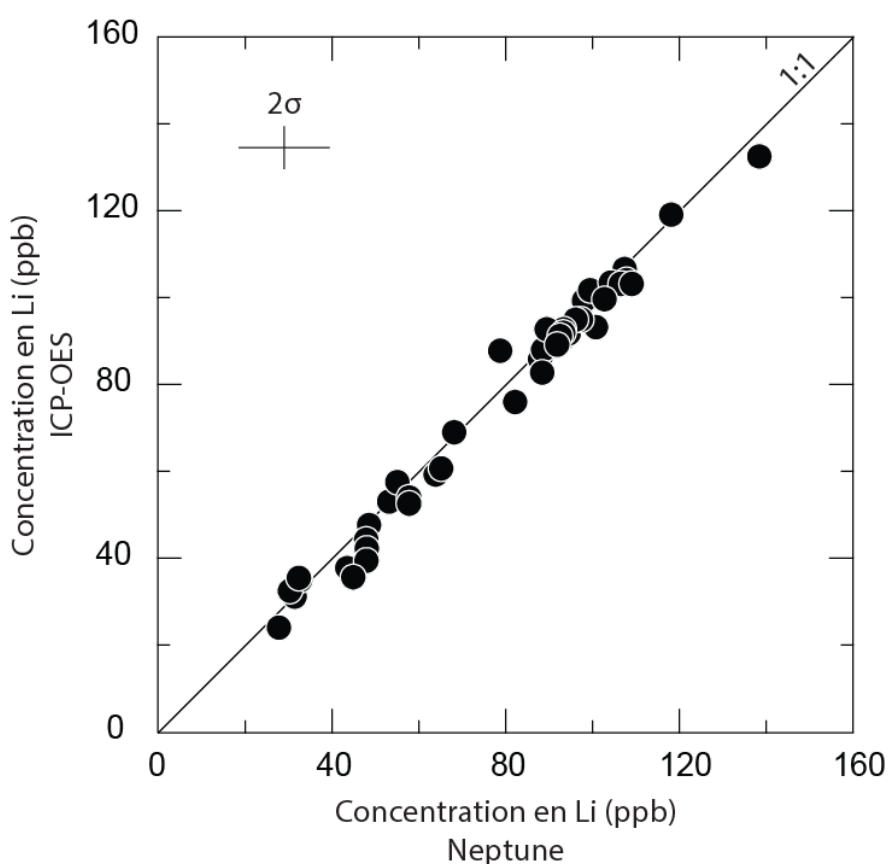


Figure 59 : Concentrations en lithium obtenues par ICP-OES en fonction de celle déterminée à partir des intensités obtenues par MC-ICP-MS.

représentativité des valeurs obtenues, et déterminer la reproductibilité des mesures, et l'homogénéité isotopique des échantillons (Figure 52).

Des « blancs » (sans échantillon) sont également effectués régulièrement pour s'assurer qu'il n'y a pas de contamination en lithium au cours du protocole. On effectue deux types de blanc, un blanc de « chimie », qui comprend uniquement à l'étape de purification (colonne chromatographique), et un blanc de « procédure » qui comprend l'intégralité des étapes allant de la minéralisation à la purification. Ils sont mesurés par MC-ICP-MS en début de session. Entre 2015 et 2017, 7 blancs de « procédure » ont été déterminés. Leurs valeurs s'échelonnent de 1.9 pg à 10.9 pg avec une moyenne de 5.2 pg. Pour comparaison, les échantillons passés sur colonne contiennent une quantité de 1 ng pour les carbonates à 100 ng de Li pour les argiles et les roches. Ainsi la contamination maximum est estimée à 0.1 ‰ et 0.001 ‰ respectivement pour les échantillons de carbonates et d'argiles.

L'analyse isotopique du lithium est effectuée avec un spectromètre de masse de type MC-ICP-MS (Multi Collector – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry), « Neptune Plus » de ThermoFisher. Il est situé à l'ENS Lyon dans le cadre du service analytique de l'INSU (responsable P. Telouk).

La spectrométrie de masse permet la séparation des isotopes en fonction de leurs rapports masse sur charge (m/q). Le MC-ICP-MS permet une ionisation efficace des éléments grâce à un plasma d'argon. La multicollecion permet d'avoir une mesure simultanée des deux isotopes, ce qui minimise les erreurs analytiques liées aux instabilités du plasma. Le système d'injection des échantillons est le désolvateur Aridus II. Il permet de transformer la solution en aérosols secs avant son introduction dans la torche à plasma. L'échantillon est aspiré dans le nébulisateur où il est transformé en aérosol liquide, c'est-à-dire un nuage de très fines gouttelettes. Ce nuage est ensuite aspiré dans l'Aridus II, dans une chambre en téflon chauffée où les aérosols sont désolvatés. Les aérosols secs traversent une membrane semi-perméable avant d'être injectés dans la torche par un flux d'argon. Cette méthode de désolvatation permet, par rapport à l'utilisation d'une chambre cyclonique, d'augmenter significativement la sensibilité du signal (moins de perte en amont). De plus elle permet pour certains éléments, une diminution des interférences isobariques, par rapport aux méthodes d'injection qui se font sous forme liquide. L'échantillon est ensuite ionisé dans le plasma d'argon au niveau de la torche. Cette dernière (Figure 54), se compose de trois tubes de quartz imbriqués. Le tube

central achemine l'échantillon. Le second tube achemine de l'argon, ce qui stabilise le plasma. Le tube le plus externe est également traversé par un flux d'argon qui permet de refroidir les parois de la torche pour éviter que le plasma ne fasse fondre le quartz. Dans le plasma, les atomes Li sont vaporisés et ionisés, ce qui produit des ions positifs, dans notre cas Li^+ . Après ajustements des gaz d'argon et d'azote de l'Aridus II, la position de la torche est ajustée afin d'optimiser la transmission des ions. L'ionisation dans la torche s'effectue à pression atmosphérique alors que toute la partie « spectrométrie » est sous ultra-vide ($< 10^{-7}$ atm). Le passage entre les deux ne pouvant se faire directement une interface est nécessaire. Cette dernière est composée de deux cônes en nickel, le « sampler » cône et le « skimmer » cône (Figure 60). Entre ces deux cônes, dans la chambre d'expansion, une pompe permet d'obtenir un vide primaire ($< 10^{-4}$ atm) qui conduit à la formation d'un jet d'expansion des ions. Après le second cône, des lentilles ayant un potentiel électrique négatif permettent d'accélérer les ions vers le système de spectrométrie de masse. Les potentiels des lentilles d'extractions peuvent être ajustés pour optimiser la transmission. Avant l'entrée des ions dans le champ magnétique du spectromètre de masse, un sélecteur électromagnétique permet d'exfiltrer les ions n'ayant pas la bonne énergie cinétique. Le faisceau d'ions ainsi obtenu passe alors par une fente (de basse résolution pour le lithium) qui sélectionne à nouveau un domaine d'énergie défini. Puis le faisceau d'ions entre dans le sélecteur magnétique qui va séparer les

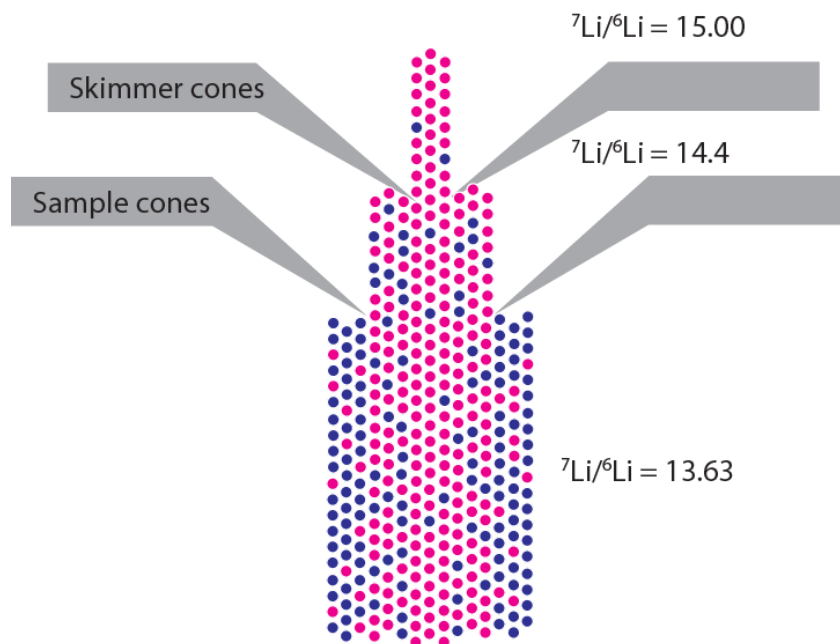


Figure 60 : Illustration simplifiée du fractionnement isotopique instrumental qui correspond à l'enrichissement en ^7Li (rose) au centre du plasma. Les points bleus représentent le ^6Li .

ions en fonction de leur rapport m/q (masse/charge). Les deux isotopes ^6Li et ^7Li sont alors collectés simultanément dans des cages de Faraday respectivement L4 et H4. Au niveau des cages de Faraday, un système d'amplification permet d'augmenter le signal et des résistances transforment le signal « ionique » en un signal électrique.

Une bonne configuration de l'appareil permet d'obtenir une sensibilité de l'ordre de 1 Volt de ^7Li pour une solution de 1 ppb de lithium. Du fait de cette très bonne sensibilité, due principalement à l'utilisation conjointe des « jet cones » et de l'Aridus II, il est possible d'analyser des échantillons très pauvrement concentrés en lithium comme les carbonates, de faibles quantités d'argiles ou encore de la matière organique (Balter and Vigier, 2014). Par comparaison, en 2000 la quantité de lithium requise pour la purification était de l'ordre de plusieurs centaines de nanogrammes (James and Palmer, 2000) avec une erreur analytique de l'ordre de 1%. En 2011, (Verney-Carron et al., 2011) analyse le lithium avec une sensibilité de 3 volt pour 30 ppb sur Neptune et Nu instruments. Leurs erreurs analytiques sont en moyenne de 0.4 %. En plasma froid (Choi et al., 2013) obtiennent une sensibilité de 1 V pour 10 ppb et une erreur analytique de l'ordre de 0.45 %.

Le rapport isotopique mesuré pour un échantillon est normalisé au rapport isotopique d'un standard et est donné sous la notation δ (delta):

$$\delta^7\text{Li} = \left(\left(\frac{^7\text{Li}}{^6\text{Li}} \right)_{\text{ech}} / \left(\frac{^7\text{Li}}{^6\text{Li}} \right)_{\text{std}} - 1 \right) \times 1000$$

Le standard utilisé pour normaliser l'ensemble des données est le L-SVEC qui est un carbonate de lithium (LiCO_3) dont le rapport isotopique a été estimé à 12.0192. Le rapport isotopique mesuré par MC-ICP-MS ne correspond pas au rapport vrai de l'échantillon. Pour le L-SVEC le rapport isotopique moyen mesuré sur l'ensemble des sessions est de 14.84. Cette différence entre rapport vrai et rapport mesuré est principalement due au fractionnement instrumental qui a lieu au niveau des cônes (Figure 60 ; (He et al., 2016)). En effet, la répartition des isotopes ionisés n'est pas homogène dans la torche. Les isotopes les plus lourds ayant une énergie cinétique forte sont concentrés dans le centre du flux d'ions. Les isotopes plus légers avec une énergie cinétique plus faible sont majoritairement présents en périphérie du flux. Ainsi, après la traversé des cônes le flux d'ion présente plus d'ions lourds (^7Li) qu'à l'entrée et donc un rapport isotopique plus élevé. Afin de corriger, de ce fractionnement instrumental, sa dérive dans le temps, nous utilisons la technique de « standard-bracketing » qui consiste à

normaliser le rapport ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ de l'échantillon à celui du standard LSVEC, passé juste avant et juste après celui-ci.

Ainsi, une séquence d'analyses pour un échantillon est le suivant : Blanc1 – LSVEC1 – Blanc2 – Echantillon – Blanc3 – LSVEC2 – Blanc3. Le Blanc est une mesure de l'intensité en ${}^7\text{Li}$ et ${}^6\text{Li}$ de l'acide HNO_3 0.05 M, qui est utilisé pour dissoudre ou diluer nos échantillons et nos standards. L'équation du rapport isotopique (en notation delta) devient ainsi à temps équivalent entre les standards et les blancs:

$$\delta^7\text{Li} = \left(\frac{\frac{{}^7\text{Li}_{ech} - ({}^7\text{Li}_{Blc2} + {}^7\text{Li}_{Blc3})/2}{{}^6\text{Li}_{ech} - ({}^6\text{Li}_{Blc2} + {}^6\text{Li}_{Blc3})/2}}{\frac{{}^7\text{Li}_{std1} - ({}^7\text{Li}_{Blc1} + {}^7\text{Li}_{Blc2})/2}{{}^6\text{Li}_{std1} - ({}^6\text{Li}_{Blc1} + {}^6\text{Li}_{Blc2})/2} + \frac{{}^7\text{Li}_{std2} - ({}^7\text{Li}_{Blc3} + {}^7\text{Li}_{Blc4})/2}{{}^6\text{Li}_{std2} - ({}^6\text{Li}_{Blc3} + {}^6\text{Li}_{Blc4})/2}} - 1 \right) \times 1000$$

La différence relative du rapport ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ de deux standards LSVEC encadrant un échantillon reste généralement faible (< 0.2 ‰). Si cette différence est supérieure à 0.5 ‰ (en valeur absolue), l'échantillon encadré est ré-analysé lors d'une autre séquence. La Figure 61 illustre ce point avec un exemple de dérive du rapport ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ du LSVEC au cours d'une session d'analyses, ainsi que l'intensité en ${}^7\text{Li}$ du « blanc », mesuré dans l'acide HNO_3 0.05M. Lors de cette session, le drift à long terme était négligeable, Ce qui n'est pas toujours le cas. En

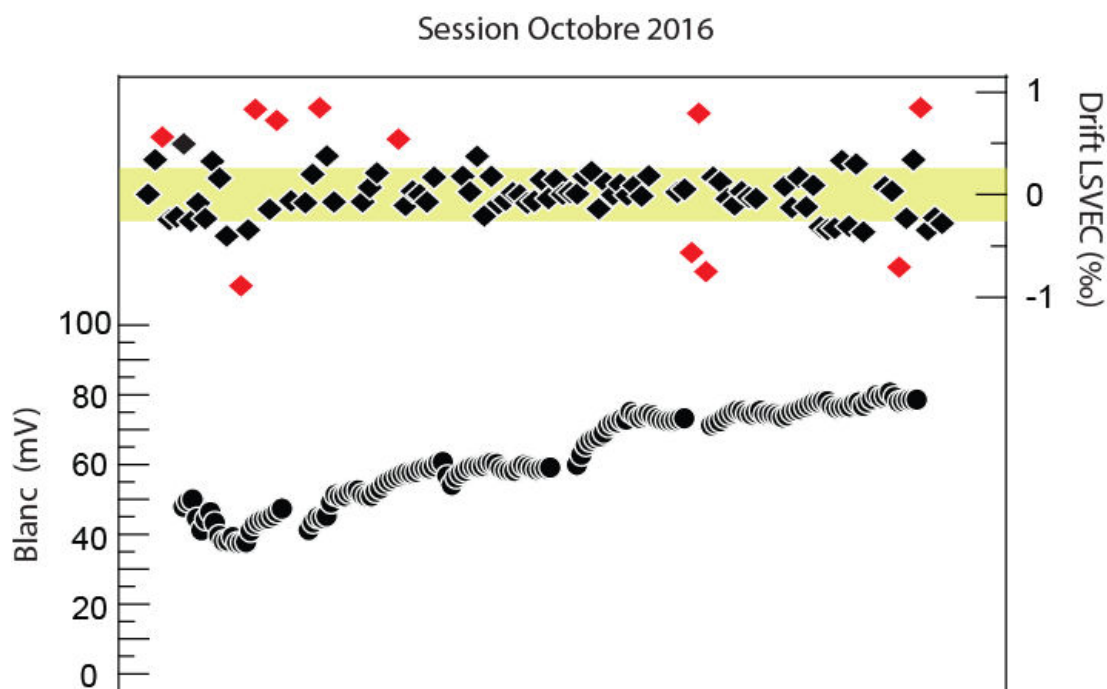


Figure 61 : Représentation du DRIFT et du « blanc » (HNO_3 0.05M) lors d'une session d'analyses. Le blanc a son voltage en ${}^7\text{Li}$ qui augmente régulièrement à cause d'un effet de mémoire lié au passage des échantillons. Cet effet de mémoire est difficile à supprimer, mais il peut être minimisé (voir texte). Les points rouges correspondent au DRIFT pour lesquelles les échantillons ont été ré-analysés.

moyenne, nous avons obtenu un drift de 1‰ maximum par session de 3-4 jours. Cette figure illustre également que l'effet de mémoire peut être élevé en fin de session (50-70mV ^7Li environ). Cet effet de mémoire est propre au Neptune Plus et à la configuration choisie (Aridus II + jet cônes). Il est possible de le minimiser en rallongeant les temps de lavage ou avec certains paramètres de focalisation (position torche, nébulisateur). Les blancs sont systématiquement déduits et aucun biais isotopique significatif n'est mis en évidence avec cette méthode pour les analyses de sédiments ou de roches (la propagation d'erreur liée à la soustraction du blanc reste inférieure à la reproductibilité externe des échantillons).

Afin de valider le protocole chimique, des solutions standards de compositions connues, avec et sans passage sur colonne, ont été analysées et comparées aux valeurs publiées. La valeur moyenne pour les solutions pré-purifiées ($\delta^7\text{Li} = 30.3 \pm 0.4 \text{ ‰}$, $n=19$) est similaire (dans l'erreur) à celles obtenues pour des solutions pures ($\delta^7\text{Li} = 30.2 \pm 0.4 \text{ ‰}$, $n=36$; Figure 62). Cela démontre que la purification chimique (sur colonnes cationiques) n'introduit pas de biais isotopique. L'influence de la différence d'intensité, et par analogie de concentration, entre l'échantillon et le standard « de bracketting » sur la valeur du $\delta^7\text{Li}$ de l'échantillon a également été testée. Pour cela, plusieurs standard Li7-N (Carignan et al., 2007) de dilutions différentes ont été mesurés alors que la concentration en LSVEC était maintenue constante (4.5 ppb). La Figure 63 illustre que les valeurs de $\delta^7\text{Li}$ des standards Li7-N ne sont pas affectées par des différences de voltage avec le LSVEC de l'ordre de 50%. Au-delà, les $\delta^7\text{Li}$ présentent une légère

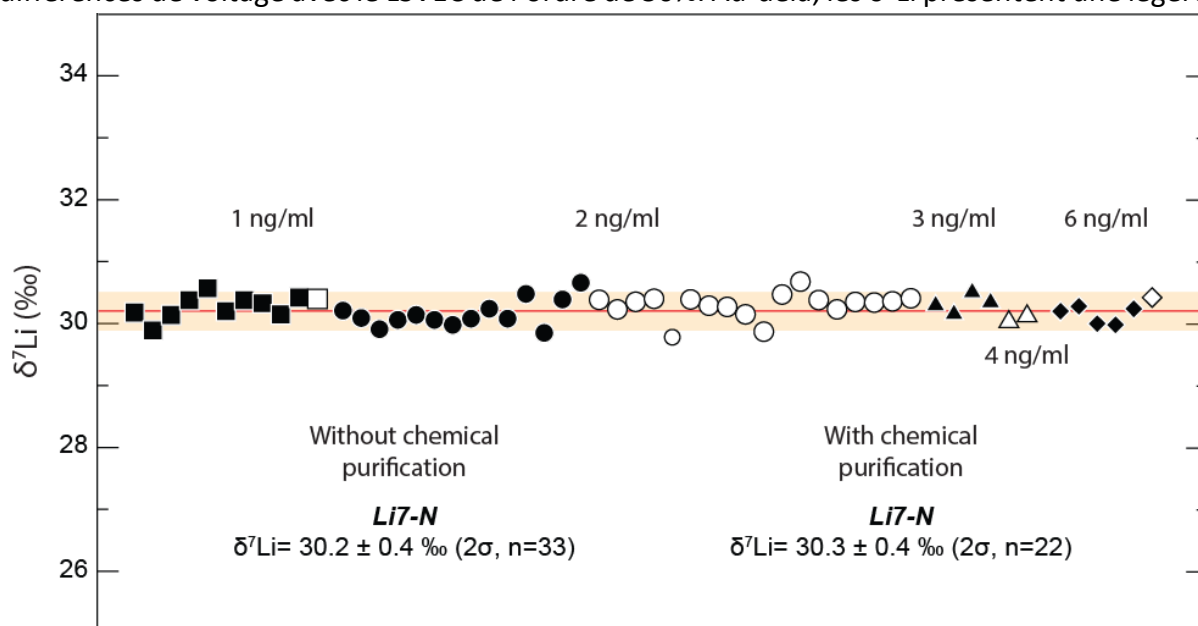


Figure 62 : $\delta^7\text{Li}$ de différentes solutions de Li7-N mesuré à différentes concentrations. Les symboles plein et ouvert correspondent respectivement à des solutions pures et purifiées sur colonne. La ligne rouge correspond à la valeur moyenne déterminée par (Carignan et al., 2007).

diminution. Pour l'ensemble des sessions, la concentration du standard et celle de l'échantillon ont été ajustées avec un écart inférieur à 20%.

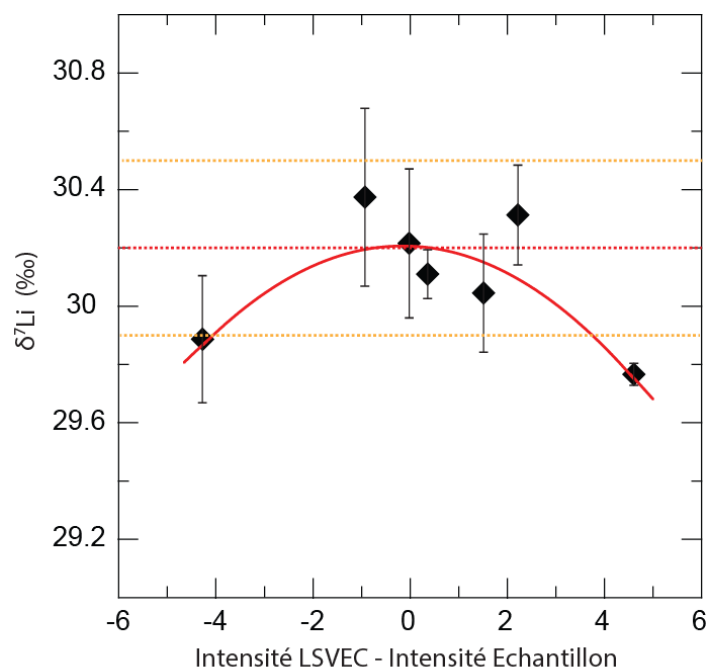


Figure 63 : $\delta^7\text{Li}$ déterminés pour des solutions de Li7-N en fonction de la différence d'intensité entre le standard (LSVEC) et l'échantillon. L'intensité du standard était en moyenne de 4.5 Volts.

6. Analyse de la composition isotopique en Nd

De nombreuses études ont montré le potentiel des isotopes 143 et 144 du néodyme en tant que traceurs de sources des sédiments (Grousset et al., 1998; S Weldeab et al., 2002). Les purifications chimiques et analyses isotopiques en néodyme ont été effectuées à l'IFREMER de Brest par Germain Bayon à partir d'un aliquote des solutions de minéralisation. Les échantillons sont séchés et repris dans 1 ml de HCl 4 N. La procédure de purification du néodyme s'effectue en deux étapes. Une première colonne (AG50W-X8) est utilisée pour récupérer l'intégralité des terres rares (REE). Comme pour toutes purifications chimiques, la résine est nettoyée, ici avec du HNO₃ 6M, puis conditionnée avec l'acide d'élution, HCl 4N. Une fois la colonne conditionnée, l'échantillon est introduit et l'élution s'effectue avec 5 ml d'HCl 4N puis 10 ml de HNO₃ 6M. Les terres rares sont collectées dans les 8 derniers millilitres d'élution. Cette solution est mise à évaporer et reprise dans 200 μl de HCl 0.25N. Ce volume est introduit dans une seconde colonne spécifique au Nd, Eichrom Ln-resin, préalablement lavée et conditionnée. Le néodyme est élué avec 6.3 ml de HCl 0.25N où seuls les trois derniers

millilitres sont collectés, évaporés et repris dans 500 µl de HNO₃ 2% pour leur analyse par MC-ICP-MS. Comme pour le lithium l'analyse s'effectue avec un spectromètre Neptune. Il est également utilisé la méthode de standard bracketing en utilisant la solution JNd-1 comme standard dont la valeur moyenne ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd sur les différentes séquences d'analyses est de 0.512113 ± 0.000047 (2SD, n=52). Plusieurs solutions standards SPEX et JNDi-1 ont été analysées et donnent respectivement des valeurs moyennes de εNd = -18.07 ± 0.09 (2SD, n=5) et εNd = -10.46 ± 0.55 (2SD, n=3). Les valeurs de εNd sont calculées en utilisant un rapport ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd de 0.512636.

7. Perspectives

Le temps entre le prélèvement et la fin de la procédure de purification est conditionnée par la durée :

- (i) Du prélèvement et du tamisage
- (ii) Le séchage du sédiment tamisé
- (iii) La procédure de décarbonatation et de décantation
- (iv) Le broyage et la minéralisation de l'échantillon
- (v) La purification chimique
- (vi) La durée d'analyse et la disponibilité des appareils de mesure

Le Tableau 4 décrit ces différentes durées pour une série de 20 échantillons en séparant les durées effectives des manipulations et les durées réelles des manipulations. Ces dernières correspondent à la durée des manipulations exprimées en jour de travail. La procédure totale pour 20 échantillons entre le prélèvement et les analyses est d'environ 22 jours de travail soit 4 semaines calendaires. Cela est important puisque le temps de séchage des échantillons tamisés est long du fait de la capacité de séchage limité de l'étuve utilisée. Lors d'une session d'analyses isotopiques de 3 jours (68 heures), il est possible d'analyser entre 54 et 72 échantillons en tenant compte des reliquats. Il faut donc compter entre 10 à 14 semaines de travail entre l'échantillonnage et l'obtention de l'intégralité des résultats. Si l'on tient compte du temps consacré au choix des échantillons, la durée total de travail pour un set d'échantillon (60) est de 4 à 5 mois.

Tableau 4 : Récapitulatif de la durée des différentes étapes de la procédure de traitement des échantillons

	Durée effectives	Durée réelles en jour
Prélèvement	5 heures	2
Tamissage	10 heures	
Séchage	10 jours	10
Décarbonatation	4 heures	1
Attaque + lavage		
Décantation	6 heures 22 minutes	1
Prélèvement	30 minutes	
Séchage	2 jours	2
Broyage et pesée	5 heures	1
Attaque	2 jours	2
Dilution pour ICP-OES et analyses	5 heures	1
Purification chimique	2 jours	2
Repris pour MS-ICP-MS	30 minutes	
Procédure totale	16 jours 36 heures et 22 minutes	22

Cette durée de travail correspond à une durée maximale qui peut être en partie optimisée. Des discussions et des modifications ont été amenées à ce protocole lors du démarrage de la thèse de Mathis Neimard. La partie tamissage-décarbonatation-décantation-séchage a été revue. En effet, l'étape critique de séchage a été tout simplement supprimée dans le nouveau protocole. Pour cela, une masse minimale de sédiment est tamisée avec un minimum d'eau ($V < 100$ ml). Ce rationnement en eau permet d'effectuer une centrifugation pour récupérer le sédiment est non plus un séchage. De plus, étant donné que la masse de départ est faible il est possible d'effectuer la décarbonatation directement après centrifugation, sans passer par une étape de pesée. En ce qui concerne l'extraction des argiles à nouveau l'échantillon n'est pas séché après décantation. Plusieurs centrifugations à hautes vitesses sont effectuées pour permettre l'extraction d'un maximum d'eau. Enfin, après récupération d'un maximum d'eau l'échantillon est lyophilisé. Cette méthode est plus rapide que le séchage et permet d'obtenir immédiatement une poudre fine directement minéralisable sans passage par un broyage au mortier.

Une seconde amélioration est envisageable, dans le futur, au niveau de la purification chimique par chromatographie. En effet, comme détaillé ci-dessus, il est maintenant possible

d'analyser des solutions de très faible concentration ($[Li] \approx 1$ ppb) par MC-ICP-MS. Il est donc envisageable de réduire la taille des colonnes pour accélérer la purification et consommer moins d'acide. Cette nouvelle chimie devra néanmoins optimiser le nombre de meq présents dans les échantillons, qui peut être important pour les carbonates et les basaltes, riches en Ca et Mg. Enfin, l'automatisation de la chimie est une piste à explorer en mettant en place un protocole de flux continu. Cette chimie automatisée pourrait par ailleurs être directement couplée au spectromètre de masse.

Chapitre 6 : Développement de l'analyse isotopique en lithium des carbonates marins

L'analyse isotopique en lithium des carbonates marins (foraminifères, coraux) permet d'obtenir des informations paléo-environnementales sur l'état de l'océan au moment de leur formation (Misra and Froelich, 2012; Pogge von Strandmann et al., 2013). A ce jour, peu d'analyses isotopiques en lithium ont été publiées sur les coraux ou les foraminifères. De plus, il n'est pas clairement établi si ces carbonates permettent de remonter à la signature isotopique de l'océan ou bien à des paramètres physico-chimiques comme la température ou le pH. Des difficultés analytiques liées à leurs faibles concentrations en lithium et à des processus de contamination lors de la diagénèse (Ullmann and Korte, 2015; Ullmann and Pogge Von Strandmann, 2017) font qu'il est difficile d'évaluer la fiabilité des données publiées. En particulier, à ce jour, aucun matériaux de références carbonatés n'a été proposé, ou inter-calibrés. Ce chapitre se décompose en deux parties, la première traite de la mise en place de la méthode d'analyse des éléments majeurs et quelques traces dans des carbonates par ICP-OES et l'optimisation de l'analyse isotopique. La seconde partie présente un article soumis récemment à *Geostandards and Geoanalytical Research* qui propose et analyse des matériaux de référence et explore les difficultés liées à la diagénèse des carbonates marins.

1. Méthode d'analyse élémentaire des carbonates

L'analyse élémentaire et isotopique du lithium dans les échantillons de carbonates est rendue difficile par :

- (1) Les faibles teneurs en Li des carbonates : entre 0 et 2 ppm.
- (2) Les fortes teneurs en calcium.

Le premier point impose d'utiliser une quantité importante de carbonates pour avoir une quantité de lithium suffisante pour l'analyse. Cependant, le second point limite cette quantité puisqu'une trop grande quantité de calcium biaise la purification chimique par saturation des sites d'échanges. Cela induit une mauvaise séparation et un biais dans le résultat isotopique. La quantité maximale de carbonate pouvant être introduite sur la colonne en considérant le nombre de milliéquivalent de 0.3 meq pour la résine est de 15 mg, soit une quantité de 6 mg de calcium. Pour estimer le potentiel effet de matrice du calcium durant la chimie du lithium, cinq solutions de 1 ml de Li7-N dopées en calcium ont été fabriquées. Elles comprennent toutes 6 mg de calcium et des quantités croissantes en lithium (3 ng, 7 ng, 15 ng, 30 ng et 100

ng). Les résultats obtenus montrent une diminution du $\delta^7\text{Li}$ lorsque la quantité de lithium augmente. Ainsi, plus le rapport Li/Ca est faible plus le $\delta^7\text{Li}$ est petit (Figure 64). Les valeurs de $\delta^7\text{Li}$ des différentes solutions s'alignent sur une droite de mélange passant par le pôle de la solution pure de Li7-N ($\delta^7\text{Li} = 31.0 \text{ ‰}$). Le second pôle de cette droite de mélange est la solution de calcium qui contient environ 1.3 ppb de lithium. Il est étonnant de constater que la solution momo-élémentaire de calcium contient du lithium. En fait, les solutions mono-élémentaires contiennent d'infimes traces d'éléments différents de celui qu'elles contiennent de manière titrée. Cependant, elles ne sont pas utilisées habituellement pure ou faiblement diluée comme c'est le cas ici. Elles sont au minimum diluées 1000 fois, pour l'ICP-OES par exemple. Dans ce cas, les éléments présent sous forme de trace ($[X] < 5\text{ppb}$) auront des concentrations de l'ordre du ppt et ne seront plus visible lors des analyses. Ainsi, le biais

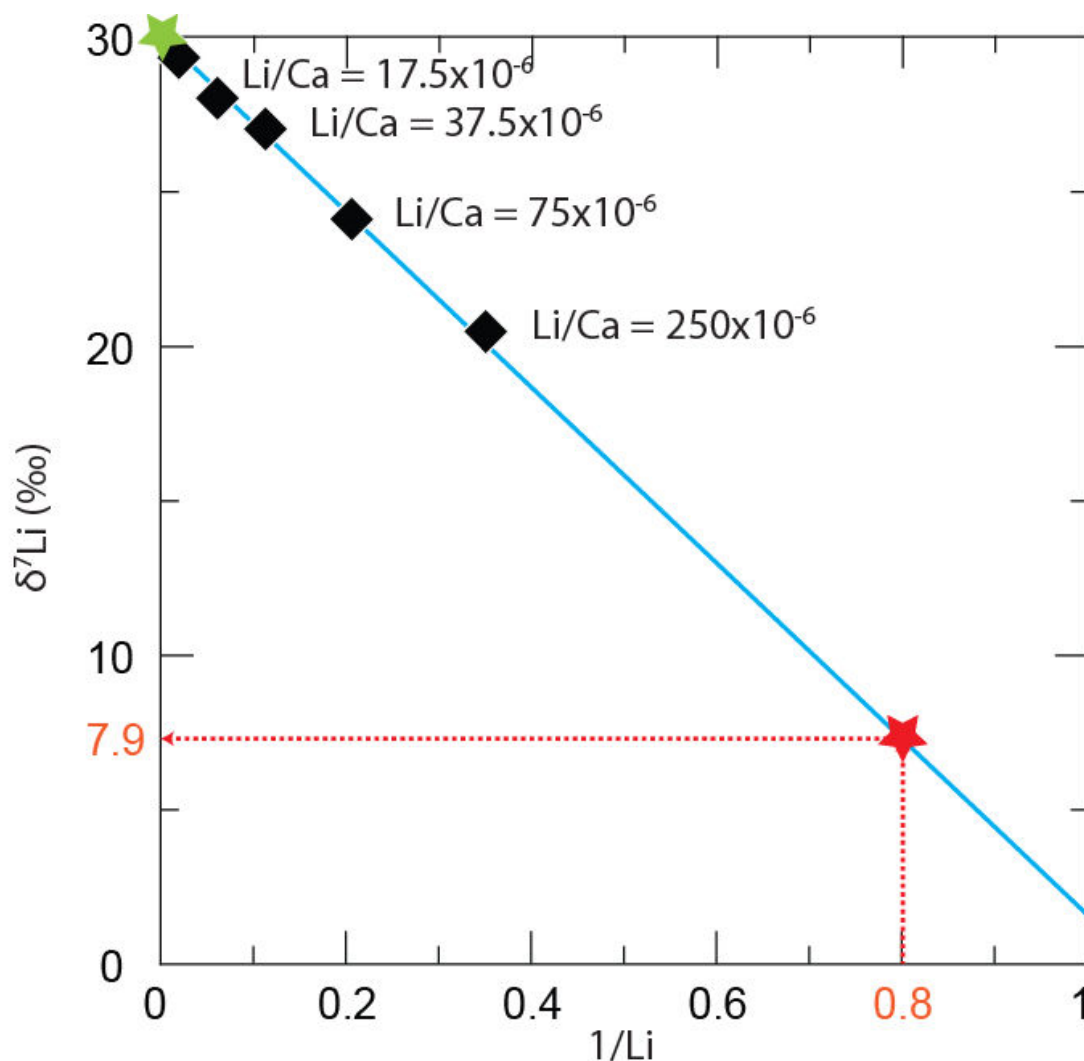


Figure 64 : $\delta^7\text{Li}$ en fonction du rapport $1/\text{Li}$ pour les solutions de Li7-N dopées en calcium. Les étoiles verte et rouge correspondent respectivement au pôle Li7-N pur et au pôle de la solution de calcium. Les rapports Li/Ca notés ne tiennent pas compte de la contamination en Li de la solution de Ca.

isotopique observé ne provient pas de la purification chimique. On ne peut donc pas utiliser cette méthode pour valider le protocole. A la place, nous avons caractérisé isotopiquement des matériaux de références carbonatés (chapitre 6).

Pour l'analyse élémentaire en lithium par ICP-ORS, des solutions composites ont également été fabriquées avec des concentrations en Li de 1 ppb et des concentrations croissantes en éléments majeurs (Ca, Na, Mg, Sr) et des mélanges d'éléments pour simuler la composition d'une roche. A nouveau, il est constaté que la concentration de lithium mesurée augmente fortement pour des concentrations importantes en éléments majeurs et particulièrement en calcium (Figure 65). Cette augmentation peut être due au changement de couleur du plasma, qui passe du vert à l'orange, lorsque la concentration en Ca est élevée. Or, si l'on tient compte de la quantité de Li apportée par la solution de calcium les concentrations mesurées

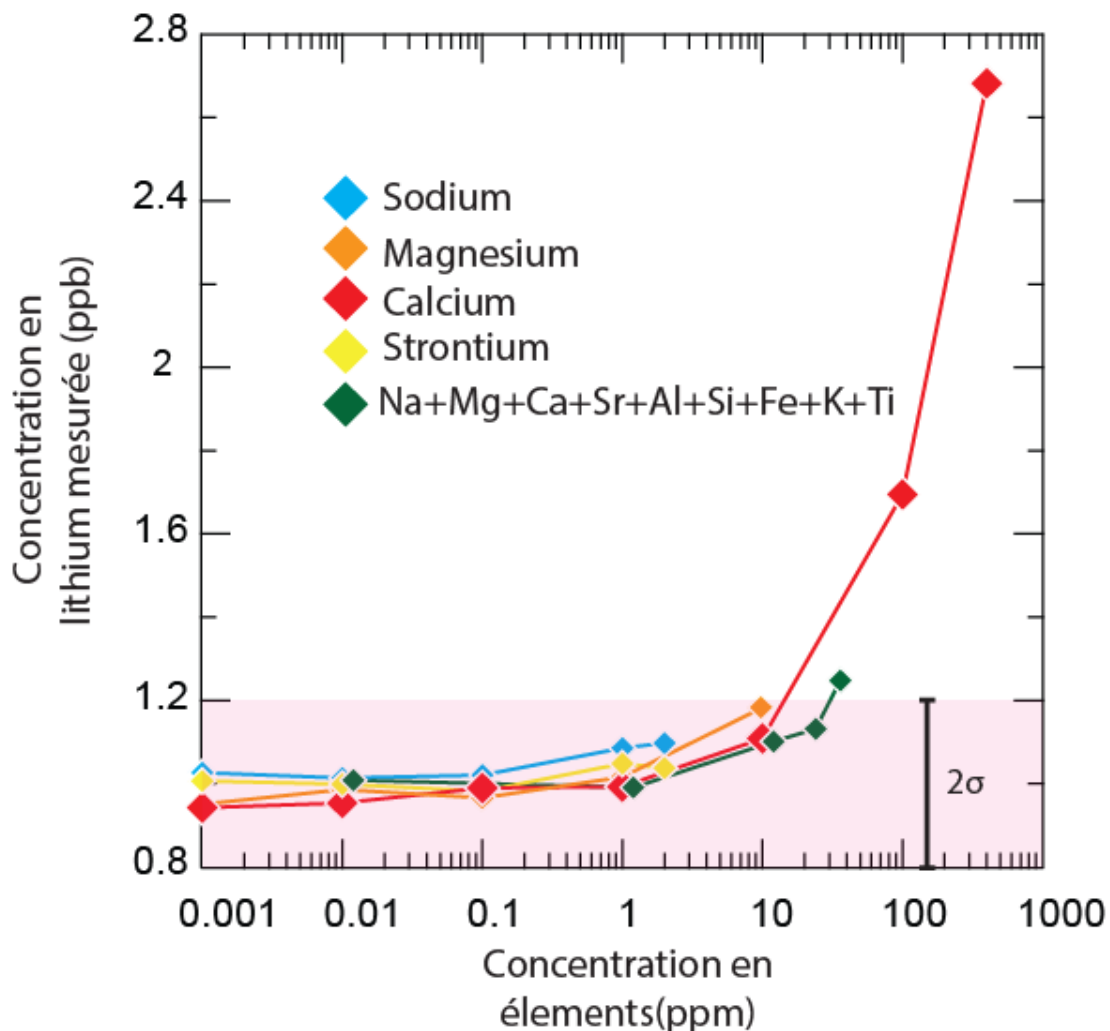


Figure 65 Concentrations en lithium mesurées par ICP-OES en fonction de la concentration en éléments majeurs. Il est constaté une augmentation significative de la concentration mesure lorsque les concentrations en élément augmentent.

correspondent aux concentrations réelles des solutions. A nouveau, le biais analytique

observé n'est que la conséquence de la présence d'une infime quantité de Li dans la solution élémentaire de calcium. Ainsi, ces résultats montrent que :

- (1) Le calcium ne perturbe pas l'analyse élémentaire et les purifications chimiques du lithium.
- (2) Les solutions mono-élémentaires ne sont pas des solutions pures à 100%, mais contiennent une certaine quantité d'autres éléments. Elles ne sont donc pas utilisables pour effectuer des dopages et valider nos protocoles.

2. Composition isotopique en lithium de carbonates marins et biogéniques et de matériaux de référence

Li isotope composition of marine and biogenic carbonates and related reference materials

Luc Bastian^{1,2,*}, Nathalie Vigier², Stéphanie Reynaud³, Marie-Emmanuelle Kerros², Marie Revel¹, Germain Bayon⁴

¹ Université de la Cote d'Azur, CNRS, OCA, IRD, Geoazur, 250 rue Albert Einstein, 06500 Valbonne, France

² Laboratoire d'Océanographie de Villefranche sur Mer (LOV, OOV) CNRS, UPMC, 181 chemin du Lazaret, 06320, Villefranche sur Mer, France

³ Centre Scientifique de Monaco (CSM), 8 Quai Antoine I^{er}, 98000 Monaco, Principality of Monaco

⁴ IFREMER, Unité de Recherche Géosciences Marines, 29280 Plouzané, France

*corresponding author: mail: bastian@geoazur.unice.fr; phone: +33 (0)4 83 61 85 20

Abstract

In this study, the accuracy and the precision corresponding to Li isotopic measurements of low level samples such as marine and coastal carbonates are estimated. To this end, we first performed a total of 55 analyses of a Li-pure reference material (Li7-N) at concentrations ranging from 1 to 6 ng/ml. The average $\delta^7\text{Li}$ values obtained for solutions with and without chemical purification were $30.3 \pm 0.4 \text{ ‰}$ (2σ , $n=19$) and $30.2 \pm 0.4 \text{ ‰}$ (2σ , $n=36$), respectively. These results show that the chosen lithium chemical extraction and purification procedure does not induce any significant isotope bias. Two available carbonate reference materials are analysed, JCT-1 and JCp-1, and yield mean $\delta^7\text{Li}$ values of $18.0 \pm 0.27 \text{ ‰}$ (2σ , $n=6$) and $18.8 \pm 1.8 \text{ ‰}$ (2σ , $n=9$), respectively. JCp-1 displays a strong isotope heterogeneity and we therefore advise to use JCT-1 for interlaboratory comparison.

The second part of this study concerns the determination of $\delta^7\text{Li}$ value for biogenic carbonate samples. We performed a total of 29 analyses on 7 different tropical coral species grown under controlled and similar conditions ($24.0 \pm 0.1 \text{ °C}$). Our sample treatment prior to Li extraction involved removal of organic matter before complete dissolution in diluted HCl. Our results show (i) a constant $\delta^7\text{Li}$ within each skeleton and between the different species ($\delta^7\text{Li} = 17.3 \pm 0.7 \text{ ‰}$), and (ii) a Li isotope fractionation of -2 ‰ compared to inorganic calcite grown under similar conditions. Comparison with literature coral data suggests a $\delta^7\text{Li}$ difference between samples living in aquarium and those grown in natural conditions. Finally, we focused on ancient (fossil) carbonate material and foraminifera extracted from marine sedimentary records. Different leaching procedures were tested using various HCl molarity. Results indicate that the carbonate preferential dissolution must be carried out at an acid molarity $<0.18 \text{ mol/l}$. Possible contamination from silicate minerals can be verified using Al/Ca, but the threshold value strongly depends on the carbonate $\delta^7\text{Li}$ value. When the silicate/carbonate ratio is too high in the sediment sample (typically > 2), silicate contamination cannot be avoided, even at very low HCl molarity ($\ll 0.1 \text{ mol/l}$). Finally, bulk carbonate and foraminifera extracted from the same sample exhibit significant discrepancy: foraminifera $\delta^7\text{Li}$ values are more reproducible but are significantly lower, and are associated with lower Sr/Ca and higher Mn/Ca ratios, suggesting a higher sensitivity to diagenesis although specific vital effects cannot be fully ruled out.

Key words: Lithium isotopes, marine carbonates, JCp, Jct, coral, foraminifera, carbonate reference materials

1. Introduction

Determining the evolution of the ocean Li isotopic composition through time can help further understanding the carbon cycle and the interplay between continental weathering and climate (Hathorne and James, 2006; Misra and Froelich, 2012; Pogge von Strandmann et al., 2013). In the ocean, due to its long residence time > 1.5 millions of years (Huh et al., 1998), lithium displays uniform concentration (200 µg/l) (Tomascak, 2004) and an homogeneous isotopic composition ($\delta^7\text{Li} = 31.0 \pm 0.5 \text{ ‰}$) (Carignan et al., 2007; Millot et al., 2010). The main inputs of lithium in the ocean are the hydrothermal fluids and river waters (Huh et al., 1998). These inputs are counterbalanced by formation of Li-rich clays at the seafloor and in marine sediments. Because a large isotopic fractionation occurs during this process (i.e. clays are enriched in ^6Li , (James and Palmer, 2000; Vigier et al., 2008; Millot et al., 2010), the ocean $\delta^7\text{Li}$ value (31‰) is significantly higher than its main sources (8 ‰ and 23 ‰ respectively for hydrothermal and rivers). Over the recent years, several studies have shown that past variations of continental weathering could have resulted in significant ocean $\delta^7\text{Li}$ changes (Misra and Froelich, 2012; Pogge von Strandmann et al., 2013), hence demonstrating the usefulness of this new proxy in past climate studies.

The lithium isotopic composition of past oceans is inferred from the analysis of marine biogenic carbonate and to date, only a few carbonate $\delta^7\text{Li}$ records have been published (Hathorne and James, 2006; Misra and Froelich, 2012; Pogge von Strandmann et al., 2013; P.A.E. Pogge von Strandmann et al., 2017). Indeed, during their formation, carbonate can incorporate seawater dissolved major and trace elements. However, several difficulties were highlighted when estimating the ocean composition from the analysis of biogenic material. First, “vital effects” or biological reactions, responsible for the passive or active transfer of elements through the cell membrane and to the biomineralization site may alter their isotope composition (Vigier et al., 2015). Second, diagenetic processes and calcite/aragonite recrystallization may affect the $\delta^7\text{Li}$ carbonate composition after burial within the sediment (Ullmann et al., 2015; Ullmann and Korte, 2015; Ullmann and Pogge Von Strandmann, 2017). Carbonates display low Li levels (Hall et al., 2005) and contamination by other mineral phases in the sediment or on the seafloor

can be greater than 80% (Vigier et al., 2007). Despite the high potential of this proxy, there is only one single data published for a carbonate reference material (Huang et al. (2010) and no laboratory intercalibration is performed yet. Thus there is a need to provide $\delta^7\text{Li}$ values for carbonate reference materials.

In published studies, two drastically different sample treatments have been used so far for determining the $\delta^7\text{Li}$ composition of marine carbonates. On one hand, following the classical method developed by (Boyle and Keigwin, 1985; Rosenthal et al., 1997), Misra and Froelich (2012) applied a sequence of oxidative/reductive/oxidative steps for cleaning sorted foraminifera tests. On the other hand Pogge von Strandmann et al., (2013) leached bulk sediment samples (rich in foraminifera) using diluted HCl (0.1 mol/l) and analyzed the leachates. In both cases, detrital contamination due to silicate minerals or Fe-Mn oxydes was assessed by measuring Mn/Ca (Misra and Froelich, 2012) and Al/Ca (Pogge von Strandmann et al., 2013), considering that these two ratios must remain below 20 $\mu\text{mol/mol}$ and 800 $\mu\text{mol/mol}$, respectively for a reliable carbonate $\delta^7\text{Li}$ value..

The mineralogy of the carbonate crystalline structure (calcite or aragonite), can also have an impact on measured $\delta^7\text{Li}$. Studied aragonitic corals are systematically enriched in ^6Li compared to seawater, but it remains unclear whether different species display different biological isotope fractionations or if temperature can also play a key role (Rollion-Bard et al., 2009). Concerning foraminifera, the large range of $\delta^7\text{Li}$ values measured on present-day, living, and core top foraminifera still remains to be explained, as well as their enrichment in ^7Li compared to inorganic calcite (Marriott, Henderson, Crompton, et al., 2004; Marriott, Henderson, Belshaw, et al., 2004; Vigier et al., 2015).

In this study, we analyse two biogenic carbonate standards (JCp-1 and Jct-1). We also investigate leaching procedures for determining the carbonate $\delta^7\text{Li}$ value from mixed (carbonate/silicate) sediment samples and from living corals. We use these results to propose a robust method and also discuss its limitation. Finally, we compare $\delta^7\text{Li}$ values obtained for bulk carbonate fractions and handpicked foraminifera separates from the same sample. .

2. Materials and methods

All acid solutions used in this study were made from ultra-pure concentrated acids (Sigma-Aldrich – TraceSelect – Fulka - suprapur) and Milli-Q[®] water (18.2 MΩ). Most of the sample treatment and chemical protocol were performed in an over-pressured and air conditioned clean laboratory, and using a laminated flow hood. Evaporations were also performed in the clean lab, using a calibrated acid resistant hot plate located in a closed extraction hood in which only filtered air enters.

2.1. Carbonate Reference Materials

The Li7-N standard solution was used to determine the uncertainties associated to Li isotope analyses by MC-ICP-MS. Li7-N solution is a lithium isotopic reference material created by Carignan et al., (2007), by mixing LSVEC and a ⁷Li spike, and has a nominal $\delta^7\text{Li}$ value of $30.2 \pm 0.3\%$. It has been analysed by different laboratories and different mass spectrometers, including ICP-MS and MC-ICP-MS (Carignan et al., 2007; Vigier et al., 2009; Millot et al., 2010; Verney-Carron et al., 2011; Balter and Vigier, 2014; Bastian et al., 2017). Before chemical purification the Li7-N solution was aliquoted in clean laboratory, dried at 60 °C and dissolved in 1.00 mol/l HCl to obtain solutions with targeted Li contents (1-7-15-30-100 ng/ml).

The JCp-1 reference material corresponds to a *Porites sp* coral sample collected at the north-eastern coast of Ishigaki Island (Japan). Jct-1 reference material is a fossil (mid-Holocene) carbonate *Tridacna gigas* (Giant Clam), collected in Kume Island in Japan (Inoue et al., 2004). For each material, about 10 mg of powder were dissolved into 0.5 ml of 1.00 mol/l hydrochloric acid, during 30 minutes in an ultrasonic bath. Solutions were then centrifuged during 10 minutes at 4000 rpm, in order to check for complete dissolution. After evaporation to dryness at 60°C on a hot plate, samples were dissolved in 0.5ml of 1.00 mol/l hydrochloric acid prior to subsequent chemical purification.

2.2. Corals

Seven tropical coral species were analysed : *Acropora sp*, *Turbinaria reniformis*, *Platigyra pini*, *Galaxea sp*, *Echinopora sp*, *Proties rus*, *Stulophoras sp*. They were provided by the Centre

Scientifique de Monaco (CSM) and had grown in the same aquarium, in filtered sea water with a controlled constant temperature of 24.0 ± 0.1 °C. For each of them, the most recent crystallised part was sampled. Associated organic matter was then leached away at room temperature for 48 h using 1.5 ml hydroxide peroxide 10 % (v/v), and with three rinses with milliQ water in ultrasonic bath (5 min each). All samples were aliquoted with different cutting diagrams, depending on the morphology of each species. Dried samples were then crushed to powder into an agate mortar prior to a new leaching with 1.5 ml of a mixed solution of 0.05N HNO₃: H₂O₂ 30 % (v/v) during 24h, followed by 5 min in ultrasonic bath. This leaching is carried out to remove any organic molecules present within the skeleton (Cuif et al., 2003). Afterwards, the powder was rinsed 3 times with MilliQ water and dried at 60°C. Finally, about 10-15 mg of sample were dissolved in 1 ml of 1.00 mol/l HCl. The solution was centrifuged 10 minutes at 4000 rpm to check for complete sample dissolution. The sample was separated in two 0.5 ml aliquots and dried at 60°C. These aliquots were further dissolved in 10ml 2% HNO₃ (v/v) and 0.5ml of 1.00 mol/l HCl, respectively, for elementary analyses by ICP-AES and lithium isotope composition analyses by MC-ICP-MS.

2.3. Sediment core samples

One way to determine the geochemical or isotope composition of marine carbonates, is to perform a gentle leaching, using weak molarity acids that favour calcite/aragonite dissolution while preserving detrital/silicate minerals (Pogge von Strandmann et al., 2013). However, some cations located in exchangeable sites of clays or in Fe-Mn oxides may be mobilised during acid leaching. In order to optimise the molarity of the acid used for dissolving carbonate phases, we analyzed two different sediment samples from marine sediment core MD04-2726, collected in the Nile deep-sea-fan in 2004 (Revel et al., 2015). The first sample (i.e. section I, 40-50 cm depth; with an age of 3400-4200 yr before present BP) was deposited during a period characterized by arid climate conditions in the Nile watershed. This sample displays a low silicate/carbonate ratio (1). The second sediment sample was deposited during a “humid period” and exhibits a greater abundance of detrital material (5200-5750 yr BP, section I, 60-70 cm depth, silicate/carbonate ratio = 2.9).

Each sample was sieved at 63 µm and dried at 65°C. We worked both on the <63µm and on the >63µm size-fractions. The < 63µm fraction was separated into different carefully weighed

aliquots of 500 mg each. Each aliquot was leached during 30 min with 10 ml HCl with a given molarity chosen to be between 0.05 mol/l and 1.00 mol/l HCl (see Table 4). Prior to analyses, all solutions were filtered at 0.2 μm . For major and trace element measurements by ICP-OES, solutions were dried and diluted 100 times with HNO_3 (down to 2% (v/v)). For lithium isotopic composition analyses, 2 ml of solution was dried at 60°C and dissolved in 0.5ml of 1.00 mol/l HCl before Li chemical purification (see part 2.4).

The >63 μm fraction was mixed manually and separated into two identical aliquots. The first one (named “bulk carbonate”) was treated by leaching with HCl 0.15 mol/l, as described above. From the second aliquot, foraminifera tests were picked and treated separately. For the “bulk carbonate” analyses, 10 mg sample were leached with 1 ml of 0.15 mol/l HCl during 30 minutes (in ultrasonic bath). The solution was then centrifuged and the solution was divided into two aliquots, and dried. One was dissolved in 10 ml of HNO_3 2% (v/v) (for ICP-OES) and the other one in 0.5ml of 1.00 mol/l HCl (for Li separation chemistry).

Foraminifera tests from aliquot #2 were first hand-picked under an optical microscope and checked again for eliminating any apparent detrital grain, and non-foraminifera carbonates (following Misra and Froelich, 2012). About 10 mg of foraminifera tests were dissolved with 1 ml of 0.15 mol/l HCl during 30 minutes. The solution was centrifuged and the solution was sampled in two aliquots of 0.5 ml. Each solution was dried and dissolved in 10 ml of HNO_3 2% (v/v) and 0.5ml of 1.00 mol/l HCl for elementary analyses and Li chemical purification respectively.

2.4 Elementary and isotopic analyses

Major and trace element abundances were determined using an ICP-OES Perkin-Elmer Optima 8000 DV at the Laboratoire Océanographique de Villefranche-sur-Mer. The calibration set includes 6 standard solutions and one blank (2% HNO_3) solution. During the analytical procedure, two reference materials (TM-28.4 - BEN) and blank solutions were also analysed. The analytical error is around 3% and the blank sample presents no contamination (see (Bastian et al., 2017) supplementary for more detail).

Before lithium isotopic analyses, the solution was purified on cationic column to recover the lithium and purify it from the matrix. A sample solution containing 5-20 ng Li was introduced

onto the AG50-X12 resin column and eluted further with 1.00 mol/l HCl, following the method published in Vigier et al.,(2008); Bastian et al., (2017). This separation was performed twice. Lithium isotope measurements were performed using a Neptune Plus (ThermoFisher) multi-collector inductively coupled plasma spectrometer (MC-ICP-MS) at the Ecole Nationale Supérieure de Lyon (France). The sample solution was desolvated before ionization with the Aridus II desolvating system in order to obtain high sensitivity (typically 1 Volt ^7Li / 1 ppb Li). We used the jet and X cones, as described in Balter and Vigier (2014). The instrumental mass bias was corrected by using the “standard-bracketing” technique with the LSVEC standard and a systematic blank subtraction.

3. Results and discussion

3.1. $\delta^7\text{Li}$ values of carbonate reference materials

For isotopic analyses, all samples and reference solutions were run at a given Li concentration of 4 ng/ml. While this sample/standard concentration match is required for Mg isotope (Bolou-Bi et al., 2009), this appears to be less critical for Li isotope analyses. Indeed, the $\delta^7\text{Li}$ values of different Li7N solutions do not vary significantly for a $\text{Intensity}_{\text{sample}}/\text{Intensity}_{\text{standard}}$ ratio that ranges from 0.4 ($\delta^7\text{Li} = 30.31 \pm 0.17\text{‰}$; 2SD, n= 10) to 1.3 ($\delta^7\text{Li} = 30.37 \pm 0.31\text{‰}$; 2SD, n= 5). During the course of this study, the memory effect during an analytical session evolved from 10 mV to 70 mV (in ^7Li) after 72 hours analyses. The total procedure blank was determined several times and was systematically lower than 10 pg Li , with a mean value of 5 ± 3 pg (n=7).

The accuracy of isotopic analyses was assessed by measuring repeatedly a Li7-N reference solution (Carignan et al., 2007), characterized by a $\delta^7\text{Li}$ value of $30.2 \pm 0.3\text{‰}$. Without chemical purification, the mean $\delta^7\text{Li}$ value obtained for Li7-N was $30.2 \pm 0.4\text{‰}$ (2SD, n=32), very similar to that obtained after chemical purification ($30.3 \pm 0.4\text{‰}$, 2SD, n=22) (Fig. 1 and Table 1). These values compare very well with the published values of e.g. (Carignan et al., 2007; Balter and Vigier, 2014), hence indicating that our analytical and chemical method does not induce any particular isotope bias.

The JcT-1 and JcP-1 carbonate reference materials display Li concentrations of 0.21 (± 0.06) ng/g and 0.38 ng/g (± 0.008) respectively measured by (Inoue et al., 2004). The $\delta^7\text{Li}$ values of

JCt-1 and JCp-1 measured in this study were $18.0 \pm 0.27 \text{ ‰}$ (2SD, n=6) and $18.8 \pm 1.8 \text{ ‰}$, (2SD, n=9), respectively (Fig. 2 and Table 2). The value for JCp-1 is a bit lower than the average value published by Huang et al., (2010) ($20.2 \pm 0.2 \text{ ‰}$, $2\sigma_n$, n=5) (Fig. 4).

The external error for JCt-1 is similar to the error obtained for Li7-N solution, either passed or not through the resin columns. In contrast, JCp-1 displays a significant variability for $\delta^7\text{Li}$. JCp-1 is a living *Porites sp* coral that was collected in Japan, while JCt-1 is a fossil clam. Since both carbonates were dissolved in HCl without a pre-leaching procedure such as the one we performed on living collected corals, the higher variability exhibited by JCp-1 is likely due to isotope heterogeneities related to organic matter located within the aragonite skeleton (Cuif et al., 2003)

3.2 Assessing coral Li isotope fractionation

The $\delta^7\text{Li}$ value of various skeleton parts of seven different species (*Acropora sp*, *Turbinjaria reniformis*, *Platigyra pini*, *Galaxea sp*, *Echinopora sp*, *Porites rus*, *Stylophora sp.*) were determined. As shown in Fig. 3, each species is characterized by a particular growth rate and shape. Some are flat and grow horizontally (*T. reniformis*), some are round (*P. pini*), or grow as a tree (*Acropora sp.* and *Porites rus*). The growth rates range from 0.26 %/day for *Acropora sp* (at 25 °C) to 0.53 %/day for *Stylophora sp* (at 25 °C) on average.

Strikingly, the measured $\delta^7\text{Li}$ composition for all these tropical coral species display a restricted range of values, between 16.7 and 18.0 ‰, with a mean value of $17.3 \pm 0.7 \text{ ‰}$ (2SD, n = 29) (Fig. 3, Table 3). Moreover, the $\delta^7\text{Li}$ values of both the external and internal parts of the sampled skeletons are similar to each other, within errors (see fig. 3). These results demonstrate that there is no species effect for tropical corals grown in laboratory, i.e. no significant influence of the growth rate and shape of the coral skeleton on their Li isotopic composition.

However, all coral species are largely enriched in ^6Li compared to present-day seawater (31.0‰, (Milot et al., 2004)), since the corresponding seawater-coral Li isotope fractionation is $-13.7 \pm 0.8 \text{ ‰}$ (2SD, n = 29). In order to demonstrate any particular biological effect, it is important to compare this result to an aragonite crystal that has grown under similar conditions. To the best of our knowledge, only one single study thus far has estimated the Li isotope fractionation related to an experimental inorganic aragonite formation. This experiment was

conducted using an artificial seawater solution obtained by mixing seawater with a LSVEC solution. After a phase of inorganic carbonate growth, for 9 hours at a temperature of 25°C, (Marriott et al., 2004), the measured solution-aragonite isotope fractionation was -11.7 ± 0.5 ‰ (Marriott et al., 2004). This is significantly lower (in absolute value) than for the tropical corals grown at CSM. This difference can relate to a “vital effect”, resulting in a ^6Li enrichment of -2 ‰ compared to inorganic aragonite, and that is similar for the seven species studied here.

The influence of physical parameters on coral-seawater Li isotope fractionation is not clear. When compiled, coral $\delta^7\text{Li}$ values (Fig. 6) do not allow us to demonstrate a simple relationship with temperature but the number of data is scarce. Based on these dataset, there seems to be a difference between corals grown at the laboratory and corals collected in the natural environment, in particular for *Acropora sp* and *Porites sp* (Fig. 6). This may be due to the fact that Li isotopes do fractionate during biological reactions and that part of this fractionation is sensitive to metabolism. Indeed, in the laboratory, it is particularly difficult for carbonate species to maintain a seawater-like metabolism. Also, interactions with other animals and plant species may play a role that would be also difficult to reproduce in an aquarium. More data would be necessary in order to refine the role of ecological interactions and that of the temperature on $\delta^7\text{Li}$ coral values..

3.3 $\delta^7\text{Li}$ of bulk carbonate and foraminifera: contamination issues and vital effects

As mentioned above, published reconstructions of paleo-ocean $\delta^7\text{Li}$ variations are based either on bulk carbonate, dissolved from sediment using diluted HCl, (Pogge von Strandmann et al., 2013)) or on separated foraminifera (Hathorne and James, 2006; Misra and Froelich, 2012). Contamination risks arise from the presence of clay-size particles accreted to the test, within foraminifera chambers, or within the calcite structure itself (Vigier et al., 2007). Indeed, while marine carbonates generally display Li concentration lower than 1-2 $\mu\text{g/g}$, detrital clays can contain more than 100 $\mu\text{g Li/g}$. Since detrital $\delta^7\text{Li}$ signatures are typically significantly lower (by more than 15‰) than carbonate value, it is critical to ensure quantitative removal of all detrital particles during sample preparation, or to avoid any significant dissolution of terrigenous matter during carbonate leaching.

As described in section 2, various leaching procedures were applied to two sediments containing contrasted carbonate/silicate ratios (Table 4). For the carbonate-rich sediment (#1), the results obtained when leaching the <63 μ m fraction (the clay-rich fraction) show that bulk carbonate $\delta^7\text{Li}$ increases when the acid molarity is reduced (Fig. 5). In contrast Fe/Ca and Al/Ca decrease. Al/Ca ratio remains near-zero when using weak HCl solutions (<0.18 mol/l), indicating negligible clay dissolution under these conditions (Table 4).

In contrast, the leachate $\delta^7\text{Li}$ values of sediment (#2) (rich in silicate) remain low, even at a very low molarity acid (down to 0.02 mol/l HCl). The minimum leachate Al/Ca ratio is 18.1 mmol/mol (0.02 mol/l HCl). This value is still higher than the most elevated one obtained by leaching the carbonate-rich sediment (1), using 0.9 mol/l HCl (Table 4). For comparison, the threshold value for Al/Ca determined by Pogge von Strandmann et al. (2013) for validating a negligible contribution from clay is 800 μ mol/mol. Thus, the leaching technique only works for carbonate rich samples.

Analysing the >63 μ m fractions is interesting because coarse-grained sediments are devoid of any clay particles, i.e. most susceptible to release Li from their exchangeable sites or their low crystallinity grains (Vigier et al 2008). All leachings were performed using 0.14 mol/l HCl. For the silicate rich sediment (#2), >63 μ m fraction leachates display relatively low $\delta^7\text{Li}$ values and high Al/Ca (20 mmol/mol). This value is higher than the most contaminated leachate of the <63 μ m fraction (Fig. 5). In contrast, for the carbonate-rich sediment (#1), the >63 μ m leachates display the highest $\delta^7\text{Li}$ values (25.1‰ – 27.6‰), higher than the weakest leachate $\delta^7\text{Li}$ value of the <63 μ m fraction ($\delta^7\text{Li}$ = 23.2‰). They also contain no measurable dissolved Fe and Al (Table 4, Fig. 5).

Overall, these results indicate that the carbonate $\delta^7\text{Li}$ value obtained after leaching is strongly influenced by the carbonate/silicate ratio of the bulk sediment, even in the absence of clays in the studied fraction since the coarse fraction leachate can be contaminated too (sediment #2).

Figure 6 illustrates the difficulty of defining a unique threshold value for Al/Ca for ensuring uncontaminated leachates, i.e. those that would be assumed to be representative of the pure carbonate phase, with no significant contamination from the co-existing detrital material. Indeed, the various leachates fit along mixing trends between two major endmembers: a “silicate” endmember with a low $\delta^7\text{Li}$ and high Al-Fe concentrations, and a “carbonate” endmember with a higher $\delta^7\text{Li}$ value and no Al and Fe. The Al/Ca limit (in red, Fig. 6) is higher when the carbonate $\delta^7\text{Li}$ is lower. Therefore, it seems particularly difficult to determine if a low

$\delta^7\text{Li}$ value measured in the leachate is truly representative of the carbonate phase, or if it is impacted by Li released from silicate material.

Li/Ca ratios can also be used to determine the contaminated leachates since most of the solutions containing high Al/Ca and Fe/Ca ratios also display high Li/Ca ratios. However, high Li/Ca are also found in <63 μm fraction leachates with only small amounts of Al and Fe, and with elevated $\delta^7\text{Li}$ value (Table 4, Fig 7a).

Working on picked foraminifera separates does help minimizing the Li contamination from detrital grains. Indeed, 0.14 mol/l HCl dissolution of sorted foraminifera fractions from sediment (#1) and (#2) are not associated to significant amount of Al or Fe (Table 4, Fig. 5) and their Li/Ca are systematically low (~17-24 $\mu\text{mol/mol}$). For the silicate-rich sediment (#2) (blue symbols), handpicked foraminifera exhibit a $\delta^7\text{Li}$ value higher than leachates, in agreement with minor silicate contamination. However, this value is still low compared to the seawater composition ($\delta^7\text{Li} = 31,0 \pm 0,3 \text{ ‰}$) while published studies highlight negligible isotope fractionation during foraminifera growth. In sediment (#1), sorted foraminifera exhibit $\delta^7\text{Li}$ values systematically lower than for the leachates of the >63 μm fraction, despite similar Li/Ca ratios. As a first approximation, this difference can be explained by the fact that different types of carbonates may display various “vital effects”, i.e. various degrees of Li isotope fractionation upon their formation. Additional experimental data would be required to further test this hypothesis. However, it is already known that aragonite can be significantly fractionated from seawater, while biogenic calcite displays lower or negligible isotope fractionation, even though the corresponding magnitude and control is debated (Misra and Froelich, 2012; Vigier et al., 2015). In the last case, one would expect the opposite effect, i.e. that foraminifera tests display higher $\delta^7\text{Li}$ values than bulk carbonates potentially containing aragonitic phases.

Exploring the relationships of $\delta^7\text{Li}$ with Sr/Ca and Mn/Ca ratios can also provide interesting information for assessing the potential role of diagenesis on the $\delta^7\text{Li}$ carbonate chemical and isotopic composition. The 7‰ variation observed among the low Li/Ca samples correlates inversely with Sr/Ca and positively with Mn/Ca (Fig. 7 B and C). Such Sr depletion and Mn enrichment is typical of what happens during diagenetic dissolution and recrystallization of calcite (e.g. Ullmann and Korte, 2015; Ullmann and Pogge Von Strandmann, 2017). Figure 7 suggest that increasing diagenetic impact may result in decreasing carbonate $\delta^7\text{Li}$ values. It also appears that sorted foraminifera tests are more impacted by diagenesis than bulk carbonate

phases extracted by HCl leaching. This could be explained by the small thickness of their calcite walls compared to thicker or denser carbonate phases. If diagenetic reactions explain these trends, then a simple leaching with 0.14 mol/l HCl does not allow to fully remove this effect. Thus, for foraminifera, the Misra and Froelich, (2012) oxydising/reducing/oxidising cleaning procedure is required for removing superficial Mn and Sr located in metallic oxides.

IV. Conclusion

High precision ($<0.5\%$ at the 2σ level) Li isotope analyses of small amounts of carbonate (1-10 ngLi) are made possible by the combination of high sensitivity MC-ICP-MS and a low carry over desolvating system. The chemical procedure that consists in separating lithium from the sample matrix induces no additional error. Two carbonate reference materials have been dissolved using 1 mol/l HCl, passed through cationic resin columns, and display $\delta^7\text{Li}$ values of $18.0 \pm 0.27 \%$ (2σ , $n=6$) and $18.8 \pm 1.8 \%$ (2σ , $n=9$), respectively for JcT-1 and JcP-1.

Applying the same protocol to seven species of tropical coral skeletons, preceded by a specific leaching that removes organics, evidence the lack of specie effect and a -13.7% fractionation compared to seawater.

Bulk carbonate preferentially dissolved from Nile Deep Sea fan sediments show contamination issues that can be partly solved by focusing on the coarse fraction and low molarity acid (<0.18 mol/l HCl). However, high silicate/carbonate ratio (typically >2) are not appropriate for this technique. Comparing foraminifera and bulk carbonate from the same sample highlight difficulties related to (1) diagenetic effects, more important in foraminifera (2) vital effects related to different types of carbonates. More effort need to be done in order to determine why some carbonate samples display $\delta^7\text{Li}$ values lower than seawater while no contamination can be highlighted based on elementary ratios.

Acknowledgments

This work was supported by a BQR Geoazur grant, by CNRS-INSU SYSTER and the ANR “INTOCC”. The MD04-2726 core was recovered during the VaNIL cruise. We thank Marine Oceane Guillermard for her help with the coral sampling, cutting and leaching. P. Telouk and E. Albalat (LGLTPE) are acknowledged for their assistance with the Neptune *Plus*.

References:

- Amaral P. G. C., Vincens a., Guiot J., Buchet G., Deschamps P., Doumnang J.-C. and Sylvestre F. (2013) Palynological evidence for gradual vegetation and climate changes during the African Humid Period termination at 13°N from a Mega-Lake Chad sedimentary sequence. *Clim. Past* **9**, 223–241. Available at: <http://www.clim-past.net/9/223/2013/> [Accessed December 11, 2014].
- Ayalew D., Barbey P., Marty B., Reisberg L., Yirgu G. and Pik R. (2002) Source, genesis, and timing of giant ignimbrite deposits associated with Ethiopian continental flood basalts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 1429–1448.
- 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. and Friedrich O. (2015) Persistent monsoonal forcing of mediterranean outflow water dynamics during the late Pleistocene. *Geology* **43**, 951–954.
- Balter V. and Vigier N. (2014) Natural variations of lithium isotopes in a mammalian model. *Metallomics* **6**, 582–6. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24419487>.
- Bastian L., Revel M., Bayon G., Dufour A. and Vigier N. (2017) Abrupt response of chemical weathering to Late Quaternary hydroclimate changes in northeast Africa. *Sci. Rep.* **7**, 44231. Available at: <http://www.nature.com/articles/srep44231>.
- Bayon G., Dennielou B., Etoubleau J., Ponzevera E., Toucanne S. and Bermell S. (2012) Intensifying Weathering and Land Use in Iron Age Central Africa. *Science (80-.)*. **335**, 1219–1222.
- Bayon G., Skonieczny C., Delvigne C., Toucanne S., Bermell S., Ponzevera E. and André L. (2016) Environmental Hf-Nd isotopic decoupling in World river clays. *Earth Planet. Sci. Lett.* **438**, 25–36. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2016.01.010>.
- Bayon G., Toucanne S., Skonieczny C., André L., Bermell S., Cheron S., Dennielou B., Etoubleau J., Freslon N., Gauchery T., Germain Y., Jorry S. J., Ménot G., Monin L., Ponzevera E., Rouget M. L., Tachikawa K. and Barrat J. A. (2015) Rare earth elements and neodymium isotopes in world river sediments revisited. *Geochim. Cosmochim. Acta* **170**, 17–38.
- Beaulieu E., Goddérès Y., Donnadiou Y., Labat D. and Roelandt C. (2012) High sensitivity of the continental-weathering carbon dioxide sink to future climate change. *Nat. Clim. Chang.* **2**, 346–349. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/nclimate1419>.
- Blanchet C. L., Contoux C. and Leduc G. (2015) Runoff and precipitation dynamics in the Blue and White Nile catchments during the mid-Holocene: A data-model comparison. *Quat. Sci. Rev.* **130**, 222–230. Available at:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.quascirev.2015.07.014>.

- Blanchet C. L., Frank M. and Schouten S. (2014) Asynchronous Changes in Vegetation, Runoff and Erosion in the Nile River Watershed during the Holocene. *PLoS One* **9**, e115958. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25551633>.
- Blanchet C. L., Tjallingii R., Frank M., Lorenzen J., Reitz A., Brown K., Feseker T. and Brückmann W. (2013) High- and low-latitude forcing of the Nile River regime during the Holocene inferred from laminated sediments of the Nile deep-sea fan. *Earth Planet. Sci. Lett.* **364**, 98–110. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X13000174> [Accessed December 10, 2014].
- von Blanckenburg F., Bouchez J., Wittmann H., Bourles D., Raisbeck G. M., Yiou F., Graly J. a., Bierman P. R., Reusser L. J., Pavich M. J., Johnsson M. J., Stallard R. F., Lundberg N., Maejima Y., Matsuzaki H., Higashi T., Pavich M. J., Brown L., Harden J., Klein J., Middleton R., Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M., von Blanckenburg F., Bouchez J., Ibarra D. E. and Maher K. (2015) Stable runoff and weathering fluxes into the oceans over Quaternary climate cycles. *Nat. Geosci.* **8**, 538–543. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.04.031><http://dx.doi.org/10.1038/ngeo2450><http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2009.10.008><http://www.nature.com/doi/finder/10.1038/ngeo2452><http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706104002551>.
- Böhm E., Lippold J., Gutjahr M., Frank M., Blaser P., Antz B., Fohlmeister J., Frank N., Andersen M. B. and Deininger M. (2015) Strong and deep Atlantic meridional overturning circulation during the last glacial cycle. *Nature* **517**, 73–76. Available at: <http://www.nature.com/doi/finder/10.1038/nature14059>.
- Bolou-Bi E. B., Vigier N., Brenot A. and Poszwa A. (2009) Magnesium isotope compositions of natural reference materials. *Geostand. Geoanalytical Res.* **33**, 95–109.
- Bond G., Broecker W., Johnsen S., McManus J., Labeyrie L., Jouzel J. and Bonani G. (1993) Correlations between climate record from North Atlantic sediments and Greenland ice. *Nature* **365**, 143–147.
- Bouchez J., Von Blanckenburg F. and Schuessler J. A. (2013) Modeling novel stable isotope ratios in the weathering zone. *Am. J. Sci.* **313**, 267–308.
- Bouvier A., Vervoort J. D. and Patchett P. J. (2008) The Lu-Hf and Sm-Nd isotopic composition of CHUR: Constraints from unequilibrated chondrites and implications for the bulk composition of terrestrial planets. *Earth Planet. Sci. Lett.* **273**, 48–57.
- Boyle E. A. and Keigwin L. D. (1985) Comparison of Atlantic and Pacific paleochemical records for the last 215,000 years: changes in deep ocean circulation and chemical inventories. *Earth Planet. Sci. Lett.* **76**, 135–150.
- Brady P. V and Carroll S. A. (1994) Direct effects of CO₂ and temperature on silicate weathering: Possible implications for climate control. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 1853–1856.
- Brady P. V, Dorn R. I., Brazel A., Clark J., Moore R. B. and Glidewell T. (1999) Direct measurement of the combined effects of lichen, rainfall, and temperature on silicate weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3293–3300.
- Burton K. W. and Vigier N. (2011) Lithium Isotopes as Traces in Marine and Terrestrial Environments. In *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry* (ed. M. Baskaran). Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. Available at:

- <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-10637-8> [Accessed July 16, 2014].
- Caley T., Malaizé B., Revel M., Ducassou E., Wainer K., Ibrahim M., Shoeaib D., Migeon S. and Marieu V. (2011) Orbital timing of the Indian, East Asian and African boreal monsoons and the concept of a “global monsoon.” *Quat. Sci. Rev.* **30**, 3705–3715. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379111002940> [Accessed December 3, 2014].
- Carignan J., Vigier N. and Millot R. (2007) Three secondary reference materials for lithium isotope measurements: Li7-N, Li6-N and LiCl-N solutions. *Geostand. Geoanalytical Res.* **31**, 7–12.
- Castañeda I. S., Schouten S., Pätzold J., Lucassen F., Kasemann S., Kuhlmann H. and Schefuß E. (2016) Hydroclimate variability in the Nile River Basin during the past 28,000 years. *Earth Planet. Sci. Lett.* **438**, 47–56. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2015.12.014>.
- Chadwick O. a, Derry L. a, Vitousek P. M., Huebert B. J. and Hedin L. O. (1999) Changing sources of nutrients during four million years of ecosystem development. *Nature* **397**, 491–497.
- Choi M. S., Ryu J.-S., Park H. Y., Lee K.-S., Kil Y. and Shin H. S. (2013) Precise determination of the lithium isotope ratio in geological samples using MC-ICP-MS with cool plasma. *J. Anal. At. Spectrom.* **28**, 505. Available at: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2ja30293d>.
- Claussen M., Bathiany S., Brovkin V. and Kleinen T. (2013) Simulated climate–vegetation interaction in semi-arid regions affected by plant diversity. *Nat. Geosci.* **6**, 954–958. Available at: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/ngeo1962>.
- Clergue C., Dellinger M., Buss H. L., Gaillardet J., Benedetti M. F. and Dessert C. (2015) Influence of atmospheric deposits and secondary minerals on Li isotopes budget in a highly weathered catchment, Guadeloupe (Lesser Antilles). *Chem. Geol.* **414**, 28–41. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.08.015>.
- Collins J. A., Govin A., Mulitza S., Heslop D., Zabel M., Hartmann J., Röhl U. and Wefer G. (2013) Abrupt shifts of the Sahara-Sahel boundary during Heinrich stadials. *Clim. Past* **9**, 1181–1191.
- Conway D. (2009) A water balance model of the Upper Blue Nile in Ethiopia. *Hydrol. Sci. J.* **42**, 265–286. Available at: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02626669709492024> [Accessed December 11, 2014].
- Cornuault M., Vidal L., Tachikawa K., Licari L., Rouaud G., Sonzogni C. and Revel M. (2016) Deep water circulation within the eastern Mediterranean Sea over the last 95 kyr: New insights from stable isotopes and benthic foraminiferal assemblages. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **459**, 1–14.
- Costa K., Russell J., Konecky B. and Lamb H. (2014) Isotopic reconstruction of the African Humid Period and Congo Air Boundary migration at Lake Tana, Ethiopia. *Quat. Sci. Rev.* **83**, 58–67. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379113004319> [Accessed December 11, 2014].
- Cuif J. P., Dauphin Y. Y., Doucet J., Salome M. and Susini J. (2003) XANES mapping of organic sulfate in three scleractinian coral skeletons. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 75–83.

- 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. and Bond G. (1993) Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature* **364**, 218–220.
- Das A., Krishnaswami S., Sarin M. M. M. and Pande K. (2005) Chemical weathering in the Krishna Basin and Western Ghats of the Deccan Traps, India: Rates of basalt weathering and their controls. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 2067–2084. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703704008257> [Accessed January 11, 2015].
- Davtian N., Ménot G., Bard E., Poulénard J. and Podwojewski P. (2016) Consideration of soil types for the calibration of molecular proxies for soil pH and temperature using global soil datasets and Vietnamese soil profiles. *Org. Geochem.* **101**, 140–153. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.09.002>.
- Defrance D., Ramstein G., Charbit S., Vrac M., Famién A. M., Sultan B., Swingedouw D., Dumas C., Gemenne F., Alvarez-Solas J. and Vanderlinden J.-P. (2017) Consequences of rapid ice sheet melting on the Sahelian population vulnerability. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **114**, 6533–6538. Available at: <http://www.pnas.org/lookup/doi/10.1073/pnas.1619358114>.
- Dellinger M., Bouchez J., Gaillardet J., Faure L. and Moureau J. (2017) Tracing weathering regimes using the lithium isotope composition of detrital sediments. *Geology* **45**, 411–414.
- Dellinger M., Gaillardet J., Bouchez J., Calmels D., Galy V., Hilton R. G., Louvat P. and France-Lanord C. (2014) Lithium isotopes in large rivers reveal the cannibalistic nature of modern continental weathering and erosion. *Earth Planet. Sci. Lett.* **401**, 359–372. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2014.05.061>.
- Dellinger M., Gaillardet J., Bouchez J., Calmels D., Louvat P., Dosseto A., Gorge C., Alanoca L. and Maurice L. (2015) Riverine Li isotope fractionation in the Amazon River basin controlled by the weathering regimes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **164**, 71–93. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703715002483>.
- deMenocal P., Ortiz J., Guilderson T., Adkins J., Sarnthein M., Baker L. and Yarusinsky M. (2000) Abrupt onset and termination of the African Humid Period : rapid climate responses to gradual insolation forcing. *Quat. Sci. Rev.* **19**, 347–361.
- DeMenocal P. and Tierney J. E. (2012) Green Sahara: African Humid Periods Paced by Earth's Orbital Changes. *Nat. Educ. Knowl.* **3**, 12. Available at: <http://www.nature.com/scitable/knowledge/library/green-sahara-african-humid-periods-paced-by-82884405>.
- Dessert C., Dupré B., François L. M., Schott J., Gaillardet J., Chakrapani G. and Bajpai S. (2001) Erosion of Deccan Traps determined by river geochemistry : impact on the global climate and the $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ ratio of seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.* **188**, 459–474.
- Dessert C., Dupré B., Gaillardet J., François L. M. and Allègre C. J. (2003) Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chem. Geol.* **202**, 257–273. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000925410300247X> [Accessed January 15, 2015].
- Dixon J. L. and von Blanckenburg F. (2012) Soils as pacemakers and limiters of global silicate weathering. *Comptes Rendus - Geosci.* **344**, 597–609. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.crte.2012.10.012>.

- Dosseto A., Vigier N., Joannes-Boyau R., Moffat I., Singh T. and Srivastava P. (2015) Rapid response of silicate weathering rates to climate change in the Himalaya. *Geochemical Perspect. Lett.* **1**, 10–19. Available at: <http://www.geochemicalperspectivesletters.org/article1502>.
- Ducassou E. (2006) Evolution du système turbiditique profond du Nil au cours du Quaternaire récent. .
- Ducassou E., Capotondi L., Murat a., Bernasconi S. M., Mulder T., Gonthier E., Migeon S., Duprat J., Giraudeau J. and Mascle J. (2007) Multiproxy Late Quaternary stratigraphy of the Nile deep-sea turbidite system — Towards a chronology of deep-sea terrigenous systems. *Sediment. Geol.* **200**, 1–13. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0037073807000462> [Accessed December 11, 2014].
- Ducassou E., Migeon S., Mulder T., Murat A., Capotondi L., Bernasconi S. M. and Mascle J. (2009) Evolution of the Nile deep-sea turbidite system during the late quaternary: Influence of climate change on fan sedimentation. *Sedimentology* **56**, 2061–2090.
- Ducassou E., Mulder T., Migeon S., Gonthier E., Murat A., Revel M., Capotondi L., Bernasconi S. M., Mascle J. and Zaragosi S. (2008) Nile floods recorded in deep Mediterranean sediments. *Quat. Res.* **70**, 382–391. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003358940800029X> [Accessed December 3, 2014].
- Dupré B., Viers J., Dandurand J. L., Polve M., Bénézech P., Vervier P. and Braun J. J. (1999) Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: Ultrafiltration of natural and spiked solutions. *Chem. Geol.* **160**, 63–80.
- Dupuis R., Benoit M., Tuckerman M. E. and Méheut M. (2017) Importance of a Fully Anharmonic Treatment of Equilibrium Isotope Fractionation Properties of Dissolved Ionic Species As Evidenced by Li+(aq). *Acc. Chem. Res.* **50**, 1597–1605.
- Dykoski C., Edwards R., Cheng H., Yuan D., Cai Y., Zhang M., Lin Y., Qing J., an Z. and Revenaugh J. (2005) A high-resolution, absolute-dated Holocene and deglacial Asian monsoon record from Dongge Cave, China. *Earth Planet. Sci. Lett.* **233**, 71–86. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X05000865> [Accessed December 11, 2014].
- Edmond J. M., Palmer M. ., Measures C. I., Grand B. and Stallard R. . (1995) The fluvial geochemistry and denudation rate of the Guayana Shield in Venezuela, Colombia, and Brazil. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 3301–3325.
- Ehrmann W., Schmiedl G., Seidel M., Krüger S. and Schulz H. (2015) A distal 145 ka sediment record of Nile discharge and East African monsoon variability. *Clim. Past Discuss.* **11**, 4273–4308. Available at: <http://www.clim-past-discuss.net/11/4273/2015/>.
- Elliott T., Thomas A., Jeffcoate A. and Niu Y. (2006) Lithium isotope evidence for subduction-enriched mantle in the source of mid-ocean-ridge basalts. *Nature* **443**, 565–568.
- Emberson R., Hovius N., Galy A. and Marc O. (2015) Chemical weathering in active mountain belts controlled by stochastic bedrock landsliding. *Nat. Geosci.* **9**, 42–45. Available at: <http://www.nature.com/doi/10.1038/ngeo2600>.
- Emberson R., Hovius N., Galy A. and Marc O. (2016) Oxidation of sulfides and rapid weathering in recent landslides. *Earth Surf. Dyn.* **4**, 727–742.
- Emeis K.-C., Schulz H., Struck U., Rossignol-Strick M., Erlenkeuser H., Howell M. W.,

- Kroon D., Mackensen a., Ishizuka S., Oba T., Sakamoto T. and Koizumi I. (2003) Eastern Mediterranean surface water temperatures and $\delta^{18}\text{O}$ composition during deposition of sapropels in the late Quaternary. *Paleoceanography* **18**, n/a-n/a. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/2000PA000617> [Accessed December 11, 2014].
- Fielding L., Najman Y., Millar I., Butterworth P., Ando S., Padoan M., Barfod D. and Kneller B. (2017) A detrital record of the Nile River and its catchment. *J. Geol. Soc. London*. **174**, 301–317. Available at: <http://jgs.lyellcollection.org/lookup/doi/10.1144/jgs2016-075>.
- Forman S. L., Wright D. K. and Bloszies C. (2014) Variations in water level for Lake Turkana in the past 8500 years near Mt. Porr, Kenya and the transition from the African Humid Period to Holocene aridity. *Quat. Sci. Rev.* **97**, 84–101. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379114001747> [Accessed December 11, 2014].
- Foucault A. and Stanley J. D. (1989) Late Quaternary paleoclimatic oscillations in East Africa recorded by heavy minerals in the Nile delta. *Nature* **339**, 44–46.
- Gabet E. J. (2007) A theoretical model coupling chemical weathering and physical erosion in landslide-dominated landscapes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **264**, 259–265. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X07006115> [Accessed December 11, 2014].
- Gabet E. J. and Mudd S. M. (2009) A theoretical model coupling chemical weathering rates with denudation rates. *Geology* **37**, 151–154. Available at: <http://geology.gsapubs.org/cgi/doi/10.1130/G25270A.1>.
- Gaillardet J., Dupre B. and Allegre C. J. (1995) A global geochemical mass budget applied to the Congo Basin rivers : Erosion rates and continental crust composition. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 3469–3485.
- Gaillardet J., Dupre B., Louvat P. and Allegre C. J. (1999) Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem. Geol.* **159**, 3–30.
- Ganor E., Foner H. A., Brenner S., Neeman E., Lavi N., St M. Y. and Ganor E. (1991) The chemical composition of aerosols setting in Israel following dust storms. *Atmos. Environ.* **25**, 2665–2670.
- Garcin Y., Junginger A., Melnick D., Olago D. O., Strecker M. R. and Trauth M. H. (2009) Late Pleistocene–Holocene rise and collapse of Lake Suguta, northern Kenya Rift. *Quat. Sci. Rev.* **28**, 911–925. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379108003557> [Accessed November 24, 2014].
- Garcin Y., Melnick D., Strecker M. R., Olago D. and Tiercelin J.-J. (2012) East African mid-Holocene wet–dry transition recorded in palaeo-shorelines of Lake Turkana, northern Kenya Rift. *Earth Planet. Sci. Lett.* **331–332**, 322–334. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X12001306> [Accessed December 11, 2014].
- Garzanti E., Andò S., Padoan M., Vezzoli G. and El Kammar A. (2015) The modern Nile sediment system: Processes and products. *Quat. Sci. Rev.* **130**, 9–56.
- Gasse F. (2000) Hydrological changes in the African tropics since the Last Glacial Maximum. *Quat. Sci. Rev.* **19**, 189–211. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S027737919900061X>.
- Genske F. S., Turner S. P., Beier C., Chu M. F., Tonarini S., Pearson N. J. and Haase K. M.

- (2014) Lithium and boron isotope systematics in lavas from the Azores islands reveal crustal assimilation. *Chem. Geol.* **373**, 27–36. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.02.024>.
- Ghilardi M. and Boraik M. (2011) Reconstructing the holocene depositional environments in the western part of Ancient Karnak temples complex (Egypt): a geoarchaeological approach. *J. Archaeol. Sci.* **38**, 3204–3216. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0305440311001944> [Accessed December 11, 2014].
- Gislason S. R. and Oelkers E. H. (2003) Mechanism, rates, and consequences of basaltic glass dissolution: II. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of pH and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3817–3832.
- Gislason S. R., Oelkers E. H., Eiriksdottir E. S., Kardjilov M. I., Gisladottir G., Sigfusson B., Snorrason A., Elefsen S., Hardardottir J., Torssander P. and Oskarsson N. (2009) Direct evidence of the feedback between climate and weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* **277**, 213–222. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2008.10.018>.
- Goddéris Y., Brantley S. L., François L. M., Schott J., Pollard D., Déqué M. and Dury M. (2013) Rates of consumption of atmospheric CO₂ through the weathering of loess during the next 100 yr of climate change. *Biogeosciences* **10**, 135–148.
- Godderis Y., Roelandt C., Schott J., Pierret M.-C. and Francois L. M. (2009) Towards an Integrated Model of Weathering, Climate, and Biospheric Processes. *Rev. Mineral. Geochemistry* **70**, 411–434. Available at: <http://ring.geoscienceworld.org/cgi/doi/10.2138/rmg.2009.70.9>.
- Goldich S. (1938) A study in Rock-Weathering. *J. Geol.* **46**, 17–58.
- Grauel A. L., Hodell D. A. and Bernasconi S. M. (2016) Quantitative estimates of tropical temperature change in lowland Central America during the last 42 ka. *Earth Planet. Sci. Lett.* **438**, 37–46. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2016.01.001>.
- Grousset F. E., Parra M., Bory a., Martinez P., Bertrand P., Shimmield G. and 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. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379197000486>.
- Hall J. M., Chan L.-H. H., McDonough W. F. and Turekian K. K. (2005) Determination of the lithium isotopic composition of planktic foraminifera and its application as a paleo-seawater proxy. *Mar. Geol.* **217**, 255–265. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025322705000526> [Accessed December 11, 2014].
- Hamann Y., Ehrmann W., Schmiedl G. and Kuhnt T. (2009) Modern and late Quaternary clay mineral distribution in the area of the SE Mediterranean Sea. *Quat. Res.* **71**, 453–464. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0033589409000027> [Accessed December 3, 2014].
- Hathorne E. C. and James R. H. (2006) Temporal record of lithium in seawater: A tracer for silicate weathering? *Earth Planet. Sci. Lett.* **246**, 393–406.
- He M., Jin Z., Lu H., Deng L. and Luo C. (2016) The different cones combination enhanced sensitivity on MC-ICP-MS: The results from boron isotope analysis. *Int. J. Mass Spectrom.* **408**, 33–37. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijms.2016.08.010>.
- Hély C., Braconnot P., Watrin J. and Zheng W. (2009) Climate and vegetation: Simulating the

- African humid period. *Comptes Rendus Geosci.* **341**, 671–688. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1631071309001394> [Accessed December 11, 2014].
- Hemming S. R. (2004) HEINRICH EVENTS : MASSIVE LATE PLEISTOCENE DETRITUS LAYERS OF THE NORTH ATLANTIC AND THEIR GLOBAL CLIMATE IMPRINT. *Rev. Geophys.* **42**, 1–43.
- Hoelzmann P., Schwalb a., Roberts N., Cooper P. and Burgess a. (2010) Hydrological response of an east-Saharan palaeolake (NW Sudan) to early-Holocene climate. *The Holocene* **20**, 537–549. Available at: <http://hol.sagepub.com/cgi/doi/10.1177/0959683609356584> [Accessed November 27, 2014].
- Hofmann C., Courtillot V., Féraud G., Rochette P., Yirgus G., Ketefo E. and Pik R. (1997) Timing of the Ethiopian flood basalt event and implications for plume birth and global change. *Nat. Geosci.* **389**, 838–841.
- Hu Z. and Gao S. (2008) Upper crustal abundances of trace elements: A revision and update. *Chem. Geol.* **253**, 205–221.
- Huang K.-F., You C.-F., Liu Y.-H., Wang R.-M., Lin P.-Y. and Chung C.-H. (2010) Low-memory, small sample size, accurate and high-precision determinations of lithium isotopic ratios in natural materials by MC-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* **25**, 1019–1024. Available at: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b926327f>.
- Huh Y., Chan L. H. and Chadwick O. a. (2004) Behavior of lithium and its isotopes during weathering of Hawaiian basalt. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* **5**.
- Huh Y., Chan L. H. and Chadwick O. A. (2002) Lithium isotopes as a probe of weathering processes: Orinoco River. *Geochim. Cosmochim. Acta* v. **66**, 346.
- Huh Y., Chan L. H., Zhang L. and Edmond J. M. (1998) Lithium and its isotopes in major world rivers: implications for weathering and the oceanic budget. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2039–2051.
- Inoue M., Nohara M., Okai T., Suzuki A. and Kawahata H. (2004) Concentrations of Trace Elements in Carbonate Reference Materials Coral JCp-1 and Giant Clam JCt-1 by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Geostand. Geoanalytical Res.* **28**, 411–416. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1751-908X.2004.tb00759.x>.
- IPCC (2013) Climate Change 2013 The Physical Science Basis Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.
- Jackson L. C., Kahana R., Graham T., Ringer M. A., Woollings T., Mecking J. V. and Wood R. A. (2015) Global and European climate impacts of a slowdown of the AMOC in a high resolution GCM. *Clim. Dyn.* **45**, 3299–3316. Available at: <http://dx.doi.org/10.1007/s00382-015-2540-2>.
- James R. H. and Palmer M. R. (2000) The lithium isotope composition of international rock standards. *Chem. Geol.* **166**, 319–326.
- Jeffcoate A. B., Elliott T., Thomas A. and Bouman C. (2004) Precise , Small Sample Size Determinations of Lithium Isotopic Compositions of Geological Reference Materials and Modern Seawater by MC-ICP-MS. *Geostand. Geoanalytical Res.* **28**, 161–172. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1751-908X.2004.tb01053.x>.
- Jung S. J. a., Davies G. R., Ganssen G. M. and Kroon D. (2004) Stepwise Holocene

- aridification in NE Africa deduced from dust-borne radiogenic isotope records. *Earth Planet. Sci. Lett.* **221**, 27–37. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X04000950> [Accessed October 22, 2014].
- Kim J. H., Romero O. E., Lohmann G., Donner B., Laepple T., Haam E. and Sinninghe Damsté J. S. (2012) Pronounced subsurface cooling of North Atlantic waters off Northwest Africa during Dansgaard-Oeschger interstadials. *Earth Planet. Sci. Lett.* **339–340**, 95–102.
- Kisakürek B., Widdowson M. and James R. H. (2004) Behaviour of Li isotopes during continental weathering: The Bidar laterite profile, India. *Chem. Geol.* **212**, 27–44.
- Korecha D. and Barnston A. G. (2007) Predictability of June–September Rainfall in Ethiopia. *Mon. Weather Rev.* **135**, 628–650. Available at: <http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/MWR3304.1>.
- Krom M. ., Cliff R. ., Eijsink L. ., Herut B. and Chester R. (1999) The characterisation of Saharan dusts and Nile particulate matter in surface sediments from the Levantine basin using Sr isotopes. *Mar. Geol.* **155**, 319–330. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025322798001303>.
- Kuper R. and Kröpelin S. (2006) Climate-controlled Holocene occupation in the Sahara: motor of Africa's evolution. *Science* **313**, 803–807.
- Lai Y. J., Pogge von Strandmann P. A. E., Dohmen R., Takazawa E. and Elliott T. (2015) The influence of melt infiltration on the Li and Mg isotopic composition of the Horoman Peridotite Massif. *Geochim. Cosmochim. Acta* **164**, 318–332. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2015.05.006>.
- Lamb H. F., Bates C. R., Coombes P. V., Marshall M. H., Umer M., Davies S. J. and Dejen E. (2007) Late Pleistocene desiccation of Lake Tana, source of the Blue Nile. *Quat. Sci. Rev.* **26**, 287–299. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379106003349> [Accessed December 1, 2014].
- Laskar J., Robutel P., Joutel F., Gastineau M., Correia A. C. M. and Levrard B. (2004) A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth. *Astron. Astrophys.* **428**, 261–285. Available at: <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361:20041335>.
- Lefebvre V., Donnadiou Y., Goddérés Y., Fluteau F. and Hubert-Théou L. (2013) Was the Antarctic glaciation delayed by a high degassing rate during the early Cenozoic? *Earth Planet. Sci. Lett.* **371–372**, 203–211. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2013.03.049>.
- Leuschner D. C. and Sirocko F. (2000) The low-latitude monsoon climate during Dansgaard–Oeschger cycles and Heinrich Events. *Quat. Sci. Rev.* **19**, 243–254. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379199000645>.
- Lewis S. C., Gagan M. K., Ayliffe L. K., Zhao J. xin, Hantoro W. S., Treble P. C., Hellstrom J. C., LeGrande A. N., Kelley M., Schmidt G. A. and Suwargadi B. W. (2011) High-resolution stalagmite reconstructions of Australian-Indonesian monsoon rainfall variability during Heinrich stadial 3 and Greenland interstadial 4. *Earth Planet. Sci. Lett.* **303**, 133–142.
- Lézine A. (1989) Late Quaternary Vegetation and Climate of the Sahel. *Quat. Res.* **32**, 317–334.
- Lézine A.-M., Hély C., Grenier C., Braconnot P. and Krinner G. (2011) Sahara and Sahel

- vulnerability to climate changes, lessons from Holocene hydrological data. *Quat. Sci. Rev.* **30**, 3001–3012. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379111002101> [Accessed December 11, 2014].
- Li G. and Elderfield H. (2013) Evolution of carbon cycle over the past 100 million years. *Geochim. Cosmochim. Acta* **103**, 11–25. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2012.10.014>.
- Li G., Hartmann J., Derry L. A., West A. J., You C. F., Long X., Zhan T., Li L., Li G., Qiu W., Li T., Liu L., Chen Y., Ji J., Zhao L. and Chen J. (2016) Temperature dependence of basalt weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* **443**, 59–69. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2016.03.015>.
- Li G. and West a. J. (2014) Evolution of Cenozoic seawater lithium isotopes: Coupling of global denudation regime and shifting seawater sinks. *Earth Planet. Sci. Lett.* **401**, 284–293. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X14003884> [Accessed November 18, 2014].
- Li S., Lu X. X. and Bush R. T. (2014) Chemical weathering and CO₂ consumption in the Lower Mekong River. *Sci. Total Environ.* **472**, 162–177.
- Liu X., Rendle-Bühring R., Kuhlmann H. and Li A. (2017) Two phases of the Holocene East African Humid Period: Inferred from a high-resolution geochemical record off Tanzania. *Earth Planet. Sci. Lett.* **460**, 123–134. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2016.12.016>.
- Louvat P. and Allegre C. J. (1998) Riverine erosion rates on Sao Miguel volcanic island , Azores archipelago. *Chem. Geol.* **148**, 177–200.
- Louvat P. and Allègre C. J. (1997) Present denudation rates on the island of Réunion determined by river geochemistry : Basalt weathering and mass budget between chemical and mechanical erosions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 3645–3669.
- Lüthi D., Le Floch M., Bereiter B., Blunier T., Barnola J.-M., Siegenthaler U., Raynaud D., Jouzel J., Fischer H., Kawamura K. and Stocker T. F. (2008) High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present. *Nature* **453**, 379–382. Available at: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nature06949>.
- Marriott C. S., Henderson G. M., Belshaw N. S. and Tudhope A. W. (2004) Temperature dependence of $\delta^{7}\text{Li}$, $\delta^{44}\text{Ca}$ and Li/Ca during growth of calcium carbonate. *Earth Planet. Sci. Lett.* **222**, 615–624.
- Marriott C. S., Henderson G. M., Crompton R., Staubwasser M. and Shaw S. (2004) Effect of mineralogy, salinity, and temperature on Li/Ca and Li isotope composition of calcium carbonate. *Chem. Geol.* **212**, 5–15.
- Marshall M. H., Lamb H. F., Huws D., Davies S. J., Bates R., Bloemendal J., Boyle J., Leng M. J., Umer M. and Bryant C. (2011) Late Pleistocene and Holocene drought events at Lake Tana, the source of the Blue Nile. *Glob. Planet. Change* **78**, 147–161. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921818111000968> [Accessed December 11, 2014].
- Martrat B., Grimalt J. O., Shackleton N. J., de Abreu L., Hutterli, M A. and Stocker T. F. (2007) Four Climate Cycles of Recurring Deep and Surface Water Destabilizations on the Iberian Margin. *Science (80-.)*. **317**, 502–507.
- Martrat B., Jimenez-Amat P., Zahn R. and Grimalt J. O. (2014) Similarities and dissimilarities between the last two deglaciations and interglaciations in the North Atlantic region.

- Quat. Sci. Rev.* **99**, 122–134. Available at:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.quascirev.2014.06.016>.
- Masclé J. (2014) *The Nile continental margin , a compendium compiled by Jean Masclé.*,
Masclé J., Mary F., Praeg D., Brosolo L., Camera L., Ceramicola S. and Dupré S. (2014)
Distribution and geological control of mud volcanoes and other fluid/free gas seepage
features in the Mediterranean Sea and nearby Gulf of Cadiz. *Geo-Marine Lett.* **34**, 89–
110.
- McGee D., deMenocal P. B., Winckler G., Stuut J. B. W. and Bradtmiller L. I. (2013) The
magnitude, timing and abruptness of changes in North African dust deposition over the
last 20,000yr. *Earth Planet. Sci. Lett.* **371–372**, 163–176. Available at:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X13001817> [Accessed December
11, 2014].
- Mélières M. A. and Chloé Maréchal B. (2015) *Climats Passé, présent, futur Marie Antoinette
Mélières et Chloé Maréchal Belin.* Belin.,
- Migeon S., Ducassou E., Le Gonidec Y., Rouillard P., Masclé J. and Revel-Rolland M. (2010)
Lobe construction and sand/mud segregation by turbidity currents and debris flows on
the western Nile deep-sea fan (Eastern Mediterranean). *Sediment. Geol.* **229**, 124–143.
Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sedgeo.2010.02.011>.
- Millot R., Gaillardet J., Dupré B. and Allègre C. J. (2002) The global control of silicate
weathering rates and the coupling with physical erosion : new insights from rivers of the
Canadian Shield. *Earth Planet. Sci. Lett.* **196**, 83–98.
- Millot R., Guerrot C. and Vigier N. (2004) Accurate and high-precision measurement of
lithium isotopes in two reference materials by MC-ICP-MS. *Geostand. Geoanalytical
Res.* **28**, 153–159. Available at: [http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-
s2.0-9644261524&partnerID=40](http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-9644261524&partnerID=40).
- Millot R., Vigier N. and Gaillardet J. (2010) Behaviour of lithium and its isotopes during
weathering in the Mackenzie Basin, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 3897–3912.
Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703710002103> [Accessed
December 8, 2014].
- Misra S. and Froelich P. N. (2012) Lithium isotope history of Cenozoic seawater: changes in
silicate weathering and reverse weathering. *Science* **335**, 818–23. Available at:
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22282473> [Accessed November 18, 2014].
- Mohr. P Z. B. (1988) The Ethiopian flood basalt province. *McDougall, J.D. _Ed., Cont. flood
basalts. Kluwer Acad. Publ., Dordr.*, 63–110.
- Niedermeyer E. M., Schefuß E., Sessions A. L., Mulitza S., Mollenhauer G., Schulz M. and
Wefer G. (2010) Orbital- and millennial-scale changes in the hydrologic cycle and
vegetation in the western African Sahel: insights from individual plant wax δD and
 $\delta 13C$. *Quat. Sci. Rev.* **29**, 2996–3005. Available at:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379110002337> [Accessed December 11,
2014].
- Nyssen J., Vandenreyken H., Poesen J., Moeyersons J., Deckers J., Haile M., Salles C. and
Govers G. (2005) Rainfall erosivity and variability in the Northern Ethiopian Highlands.
J. Hydrol. **311**, 172–187.
- Pausata F. S. R., Battisti D. S., Nisancioglu K. H. and Bitz C. M. (2011) Chinese stalagmite
 $\delta 18O$ controlled by changes in the Indian monsoon during a simulated Heinrich event.
Nat. Geosci. **4**, 474–480. Available at:

<http://www.nature.com/doi/10.1038/ngeo1169>.

- Petit-maire N. (1999) Variabilité naturelle des environnements terrestres : les deux derniers extrêmes climatiques. *Académie des Sci.*, 273–279.
- Pik R., Deniel C., Coulon C., Yirgu G., Hofmann C. and Ayalew D. (1998) The northwestern Ethiopian Plateau flood basalts: Classification and spatial distribution of magma types. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **81**, 91–111. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0377027397000735>.
- Pik R., Deniel C., Coulon C., Yirgu G. and Marty B. (1999) Isotopic and trace element signatures of Ethiopian flood basalts : Evidence for plume – lithosphere interactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2263–2279.
- Pik R., Marty B., Carignan J. and Lavé J. (2003) Stability of the Upper Nile drainage network (Ethiopia) deduced from (U-Th)/He thermochronometry: Implications for uplift and erosion of the Afar plume dome. *Earth Planet. Sci. Lett.* **215**, 73–88.
- Pistiner J. S. and Henderson G. M. (2003) Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **214**, 327–339.
- Pogge von Strandmann P. A. E., Desrochers A., Murphy M. J., Finlay A. J., Selby D. and Lenton T. M. (2017) Global climate stabilisation by chemical weathering during the Hirnantian glaciation. *Geochemical Perspect. Lett.*, 230–237. Available at: <http://www.geochemicalperspectivesletters.org/article1726>.
- Pogge von Strandmann P. A. E., Jenkyns H. C. and Woodfine R. G. (2013) Lithium isotope evidence for enhanced weathering during Oceanic Anoxic Event 2. *Nat. Geosci.* **6**, 668–672. Available at: <http://www.nature.com/doi/10.1038/ngeo1875>.
- Pogge von Strandmann P. a. E., Porcelli D., James R. H., van Calsteren P., Schaefer B., Cartwright I., Reynolds B. C. and Burton K. W. (2014) Chemical weathering processes in the Great Artesian Basin: Evidence from lithium and silicon isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **406**, 24–36. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X1400569X> [Accessed December 4, 2014].
- Pogge von Strandmann P. A. E., Vaks A., Bar-Matthews M., Ayalon A., Jacob E. and Henderson G. M. (2017) Lithium isotopes in speleothems: Temperature-controlled variation in silicate weathering during glacial cycles. *Earth Planet. Sci. Lett.* **469**, 64–74. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2017.04.014>.
- Pogge von Strandmann P. a E., Opfergelt S., Lai Y. J., Sigfússon B., Gíslason S. R. and Burton K. W. (2012) Lithium, magnesium and silicon isotope behaviour accompanying weathering in a basaltic soil and pore water profile in Iceland. *Earth Planet. Sci. Lett.* **339–340**, 11–23.
- Pogge von Strandmann P., Burton K. W., James R. H., van Calsteren P., Gíslason S. R. and Mokadem F. (2006) Riverine behaviour of uranium and lithium isotopes in an actively glaciated basaltic terrain. *Earth Planet. Sci. Lett.* **251**, 134–147.
- Pokrovsky O. S. S., Schott J., Kudryavtzev D. I. I. and Dupré B. (2005) Basalt weathering in Central Siberia under permafrost conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 5659–5680. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001670370500668X> [Accessed January 15, 2015].
- Porder S., Hilley G. E. and Chadwick O. A. (2007) Chemical weathering, mass loss, and dust inputs across a climate by time matrix in the Hawaiian Islands. *Earth Planet. Sci. Lett.* **258**, 414–427.

- Prospero J. M., Ginoux P., Torres O., Nicholson S. E. and Gill T. E. (2002) Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the NIMBUS 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product. *Rev. Geophys.* **40**, 1–31. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/2000RG000095>.
- Rahmstorf S. (2006) Thermohaline Ocean Circulation. *Encycl. Quat. Sci.*, 1–10. Available at: <http://www.mendeley.com/research/thermohaline-ocean-circulation/>.
- Reimer P. J., Edouard Bard B., Alex Bayliss B., Warren Beck B. J., Paul Blackwell B. G. and Christopher Bronk Ramsey B. (2013) Intcal13 and Marine13 Radiocarbon Age Calibration Curves 0–50,000 Years Cal Bp. *Radiocarbon* **55**, 1869–1887. Available at: www.radiocarbon.org.
- Revel M., Colin C., Bernasconi S., Combourieu-Nebout N., Ducassou E., Grousset F. E., Rolland Y., Migeon S., Bosch D., Brunet P., Zhao Y. and 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. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s10113-014-0588-x> [Accessed December 11, 2014].
- Revel M., Ducassou E., Grousset F. E., Bernasconi S. M., Migeon S., Revillon S., Mascle J., Murat a., Zaragosi S. and Bosch D. (2010) 100,000 Years of African monsoon variability recorded in sediments of the Nile margin. *Quat. Sci. Rev.* **29**, 1342–1362. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379110000387> [Accessed December 11, 2014].
- Revel M., Ducassou E., Skonieczny C., Colin C., Bastian L., Bosch D., Migeon S. and Mascle J. (2015) 20,000 years of Nile River dynamics and environmental changes in the Nile catchment area as inferred from Nile upper continental slope sediments. *Quat. Sci. Rev.* **130**, 200–221. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379115301517>.
- Riebe C. S., Kirchner J. W. and Finkel R. C. (2004) Erosional and climatic effects on long-term chemical weathering rates in granitic landscapes spanning diverse climate regimes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **224**, 547–562.
- Rochette P., Tamrat E., Féraud G., Pik R., Courtillot V., Ketefo E., Coulon C., Hoffmann C., Vandamme D. and Yirgu G. (1998) Magnetostratigraphy and timing of the Oligocene Ethiopian traps. *Earth Planet. Sci. Lett.* **164**, 497–510.
- Roelandt C., Godderis Y., Bonnet M. P. and Sondag F. (2010) Coupled modeling of biospheric and chemical weathering processes at the continental scale. *Global Biogeochem. Cycles* **24**, 1–18.
- Rohling E. J., Grant K., Bolshaw M., Roberts A. P., Siddall M., Hemleben C. and Kucera M. (2009) Antarctic temperature and global sea level closely coupled over the past five glacial cycles. *Nat. Geosci.* **2**, 500–504. Available at: <http://www.nature.com/doi/10.1038/ngeo557>.
- Rohling E. J., Marino G. and Grant K. M. (2015) Mediterranean climate and oceanography, and the periodic development of anoxic events (sapropels). *Earth-Science Rev.* **143**, 62–97. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2015.01.008>.
- Rollion-Bard C., Vigier N., Meibom A., Blamart D., Reynaud S., Rodolfo-Metalpa R., Martin S. and Gattuso J. P. (2009) Effect of environmental conditions and skeletal ultrastructure on the Li isotopic composition of scleractinian corals. *Earth Planet. Sci. Lett.* **286**, 63–70. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2009.06.015>.
- Rosenthal Y., Boyle E. A. and Slowey N. (1997) Temperature control on the incorporation of

- magnesium, strontium, fluorine, and cadmium into benthic foraminiferal shells from Little Bahama Bank: Prospects for thermocline paleoceanography. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 3633–3643.
- Rossignol-Strick M. (1983) African monsoons, an immediate climate response to orbital insolation. *Nature* **304**, 46–49.
- Rouillard P. (2010) Modèle architectural et lithologique du système de Rosetta (Delta du Nil, Méditerranée Orientale): implication pour un analogue actuel de réservoir pétrolier. .
- Ryu J.-S., Vigier N., Decarreau A., Lee S.-W., Lee K.-S., Song H. and Petit S. (2016) Experimental investigation of Mg isotope fractionation during mineral dissolution and clay formation. *Chem. Geol.* Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009254116300523>.
- Ryu J.-S., Vigier N., Lee S.-W., Lee K.-S. and Chadwick O. A. (2014) Variation of lithium isotope geochemistry during basalt weathering and secondary mineral transformations in Hawaii. *Geochim. Cosmochim. Acta* **145**, 103–115. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703714005250>.
- Salemi E., Tessari U., Colombani N. and Mastrocicco M. (2010) Improved gravitational grain size separation method. *Appl. Clay Sci.* **48**, 612–614. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2010.03.014>.
- Sanchez Goñi M. F. and Harrison S. P. (2010) Millennial-scale climate variability and vegetation changes during the Last Glacial: Concepts and terminology. *Quat. Sci. Rev.* **29**, 2823–2827.
- Sánchez Goñi M. F., Landais A., Fletcher W. J., Naughton F., Desprat S. and Duprat J. (2008) Contrasting impacts of Dansgaard–Oeschger events over a western European latitudinal transect modulated by orbital parameters. *Quat. Sci. Rev.* **27**, 1136–1151. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379108000759> [Accessed December 11, 2014].
- Schefuß E., Schouten S. and Schneider R. R. (2005) Climatic controls on central African hydrology during the past 20,000 years. *Nature* **437**, 1003–1006. Available at: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nature03945>.
- Scheuvs D., Schütz L., Kandler K., Ebert M. and Weinbruch S. (2013) Bulk composition of northern African dust and its source sediments - A compilation. *Earth-Science Rev.* **116**, 170–194. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2012.08.005>.
- Shanahan T. M., McKay N. P., Hughen K. A., Overpeck J. T., Otto-bliesner B., Heil C. W., King J., Scholz C. A. and Peck J. (2015) The time-transgressive termination of the African Humid Period. *Nat. Geosci.* **2**, 1–5.
- Skonieczny C., Paillou P., Bory A., Bayon G., Biscara L., Crosta X., Eynaud F., Eacute B. M., Revel M., Aleman N., Barusseau J. P., Vernet R., Lopez S. and Grousset F. (2015) African humid periods triggered the reactivation of a large river system in Western Sahara. *Nat. Commun.* **6**, 1–6. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms9751%5Cnpapers3://publication/doi/10.1038/ncomms9751>.
- Stallard R. F. and Edmond J. M. (1983) Geochemistry of the Amazon 2. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load. **88**, 9671–9688.
- Strandmann. P. von, Frings P. J. and Murphy M. J. (2017) Lithium isotope behaviour during weathering in the Ganges Alluvial Plain. *Geochim. Cosmochim. Acta* **198**, 17–31. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2016.11.017>.

- von Strandmann P. a E. P., Burton K. W., James R. H., van Calsteren P. and Gislason S. R. (2010) Assessing the role of climate on uranium and lithium isotope behaviour in rivers draining a basaltic terrain. *Chem. Geol.* **270**, 227–239. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.12.002>.
- Strelow F. W. E. (1960) An Ion Exchange Selectivity Scale of Cations Based on Equilibrium Distribution Coefficients. *Anal. Chem.* **32**, 1185–1188. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60165a042>.
- Strelow F. W. E., Ruthild R. and Bothma C. J. C. (1965) Ion Exchange Selectivity Scales for Cations in Nitric Acid and Sulfuric Acid Media with a Sulfonated Polystyrene Resin. *Anal. Chem.* **37**, 106–110.
- Stuiver M., Robinson S. W., Östlund G. H. and Dorsey G. H. (1974) CARBON-14 CALIBRATION BETWEEN THE UNIVERSITY OF WASHINGTON AND THE UNIVERSITY OF MIAMI GEOSECS LABORATORIES. *Earth Planet. Sci. Lett.* **23**, 65–68.
- Tachikawa K., Vidal L., Cornuault M., Garcia M., Pothin A., Sonzogni C., Bard E., Menot G. and Revel M. (2014) Eastern Mediterranean Sea Circulation inferred from the conditions of S1 sapropel.
- 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. and Dragusanu C. (2000) JNdi-1: A neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chem. Geol.* **168**, 279–281.
- Teng F. Z., McDonough W. F., Rudnick R. L., Dalpé C., Tomascak P. B., Chappell B. W. and Gao S. (2004) Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4167–4178.
- Teng F. Z., Rudnick R. L., McDonough W. F., Gao S., Tomascak P. B. and Liu Y. (2008) Lithium isotopic composition and concentration of the deep continental crust. *Chem. Geol.* **255**, 47–59.
- Tierney J. E. and deMenocal P. B. (2013) Abrupt Shifts in Horn of Africa Hydroclimate Since the Last Glacial Maximum. *Science (80-.)*. **342**, 843–846. Available at: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1240411>.
- Tierney J. E., Russell J. M., Huang Y., Damste J. S. S., Hopmans E. C. and Cohen A. S. (2008) Northern Hemisphere Controls on Tropical Southeast African Climate During the Past 60,000 Years. *Science (80-.)*. **322**, 252–255. Available at: http://apps.webofknowledge.com.ezp-prod1.hul.harvard.edu/full_record.do?product=UA&search_mode=MarkedList&qid=27&SID=2CM4Y6GnnjaRTJGbViE&page=1&doc=2&colName=WOS.
- Tierney J. E., Russell J. M., Sinninghe Damsté J. S., Huang Y. and Verschuren D. (2011) Late Quaternary behavior of the East African monsoon and the importance of the Congo Air Boundary. *Quat. Sci. Rev.* **30**, 798–807. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379111000321> [Accessed December 11, 2014].
- Tierney J. E., Smerdon J. E., Anchukaitis K. J. and Seager R. (2013) Multidecadal variability in East African hydroclimate controlled by the Indian Ocean. *Nature* **493**, 389–92. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23325220> [Accessed December 10, 2014].

- Tomascak P. B. (2004) Developments in the Understanding and in the Earth and Planetary Sciences. **55**, 153–195.
- Tuenter E., Weber S. L., Hilgen F. J. and Lourens L. J. (2003) The response of the African summer monsoon to remote and local forcing due to precession and obliquity. *Glob. Planet. Change* **36**, 219–235. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921818102001960> [Accessed December 11, 2014].
- Ullmann C. V., Frei R., Korte C. and Hesselbo S. P. (2015) Chemical and isotopic architecture of the belemnite rostrum. *Geochim. Cosmochim. Acta* **159**, 231–243. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.034>.
- Ullmann C. V. and Korte C. (2015) Diagenetic alteration in low-Mg calcite from macrofossils: A review. *Geol. Q.* **59**, 3–20.
- Ullmann C. V. and Pogge Von Strandmann P. A. E. (2017) The effect of shell secretion rate on Mg/Ca and Sr/Ca ratios in biogenic calcite as observed in a belemnite rostrum. *Biogeosciences* **14**, 89–97.
- Vance D., Teagle D. a H. and Foster G. L. (2009) Variable Quaternary chemical weathering fluxes and imbalances in marine geochemical budgets. *Nature* **458**, 493–6. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/nature07828>.
- Verney-Carron a., Vigier N. and Millot R. (2011) Experimental determination of the role of diffusion on Li isotope fractionation during basaltic glass weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 3452–3468. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2011.03.019>.
- Verschuren D., Sinninghe Damsté J. S., Moernaut J., Kristen I., Blaauw M., Fagot M. and Haug G. H. (2009) Half-precessional dynamics of monsoon rainfall near the East African Equator. *Nature* **462**, 637–41. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19956257> [Accessed December 2, 2014].
- Vigier N., Bourdon B., Lewin E., Dupré B., Turner S., Chakrapani G. J., van Calsteren P. and Allègre C. J. (2005) Mobility of U-series nuclides during basalt weathering: An example from the Deccan Traps (India). *Chem. Geol.* **219**, 69–91.
- Vigier N., Burton K. W., Gislason S. R., Rogers N. W., Duchene S., Thomas L., Hodge E. and Schaefer B. (2006) The relationship between riverine U-series disequilibria and erosion rates in a basaltic terrain. *Earth Planet. Sci. Lett.* **249**, 258–273.
- Vigier N., Decarreau a., Millot R., Carignan J., Petit S. and France-Lanord C. (2008) Quantifying Li isotope fractionation during smectite formation and implications for the Li cycle. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 780–792. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703707006680> [Accessed December 11, 2014].
- Vigier N., Gislason S. R., Burton K. W., Millot R. and Mokadem F. (2009) The relationship between riverine lithium isotope composition and silicate weathering rates in Iceland. *Earth Planet. Sci. Lett.* **287**, 434–441. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X09004993> [Accessed December 11, 2014].
- Vigier N. and Goddérès Y. (2015) A new approach for modeling Cenozoic oceanic lithium isotope paleo-variations: The key role of climate. *Clim. Past* **11**, 635–645.
- Vigier N., Rollion-Bard C., Levenson Y. and Erez J. (2015) Lithium isotopes in foraminifera shells as a novel proxy for the ocean dissolved inorganic carbon (DIC). *Comptes Rendus*

- *Geosci.* **347**, 43–51.

- Vigier N., Rollion-Bard C., Spezzaferri S. and Brunet F. (2007) In situ measurements of Li isotopes in foraminifera. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* **8**.
- Walker J. C. G., Hays P. B. and Kasting J. F. (1981) A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of earth's surface temperature. *J. Geophys. Res.* **86**, 9776–9782.
- Wang Y. J. (2001) A High-Resolution Absolute-Dated Late Pleistocene Monsoon Record from Hulu Cave, China. *Science* (80-.). **294**, 2345–2348. Available at: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1064618>.
- Weldeab S., Emeis K. C., Hemleben C., Vennemann T. W. and Schulz H. (2002) Sr and Nd isotope composition of Late Pleistocene sapropels and nonsapropelic sediments from the Eastern Mediterranean Sea: Implications for detrital influx and climatic conditions in the source areas. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3585–3598. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703702009547>.
- Weldeab S., Emeis K., Hemleben C. and Siebel W. (2002) Provenance of lithogenic surface sediments and pathways of riverine suspended matter in the Eastern Mediterranean Sea : evidence from 143 Nd / 144 Nd and 87 Sr / 86 Sr ratios. *Chem. Geol.* **186**, 139–149.
- Weldeab S., Frank M., Stichel T., Haley B. and Sangen M. (2011) Spatio-temporal evolution of the West African monsoon during the last deglaciation. *Geophys. Res. Lett.* **38**, 1–5.
- Weldeab S., Menke V. and Schmiedl G. (2014) The pace of East African monsoon evolution during the Holocene. *Geophys. Res. Lett.* **41**, 1724–1731.
- West A. J., Galy A. and Bickle M. (2005) Tectonic and climatic controls on silicate weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* **235**, 211–228.
- White A. F. and Brantley S. L. (2003) The effect of time on the weathering of silicate minerals: Why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chem. Geol.* **202**, 479–506.
- Williams M. A. J., Adamson D., Prescott J. R. and Williams F. M. (2003) New light on the age of the White Nile. *Geology* **31**, 1001–1004.
- Williams M. A. J., Usai D., Salvatori S., Williams F. M., Zerboni A., Maritan L. and Linseele V. (2015) Late Quaternary environments and prehistoric occupation in the lower White Nile valley, central Sudan. *Quat. Sci. Rev.* **130**, 72–88. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.quascirev.2015.03.007>.
- Williams M., Talbot M., Aharon P., Abdl Salaam Y., Williams F. and Inge Brendeland K. (2006) Abrupt return of the summer monsoon 15,000 years ago: new supporting evidence from the lower White Nile valley and Lake Albert. *Quat. Sci. Rev.* **25**, 2651–2665. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379106000357> [Accessed December 11, 2014].
- Wimpenny., James R. H., Burton K. W., Gannoun A., Mokadem F. and Gíslason S. R. (2010) Glacial effects on weathering processes: New insights from the elemental and lithium isotopic composition of West Greenland rivers. *Earth Planet. Sci. Lett.* **290**, 427–437. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2009.12.042>.
- Wimpenny J., Gíslason S. R., James R. H., Gannoun A., Pogge Von Strandmann P. a E. and Burton K. W. (2010) The behaviour of Li and Mg isotopes during primary phase dissolution and secondary mineral formation in basalt. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 5259–5279.
- Wolfenden E., Ebinger C., Yirgu G., Deino A. and Ayalew D. (2004) Evolution of the

- northern Main Ethiopian rift: Birth of a triple junction. *Earth Planet. Sci. Lett.* **224**, 213–228.
- Woodward J., Macklin M., Fielding L., Millar I., Spencer N., Welsby D. and Williams M. (2015) Shifting sediment sources in the world's longest river: A strontium isotope record for the Holocene Nile. *Quat. Sci. Rev.* **130**, 124–140. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.quascirev.2015.10.040>.
- Wu J., Liu Z., Stuu J. B. W., Zhao Y., Schirone A. and de Lange G. J. (2017) North-African paleodrainage discharges to the central Mediterranean during the last 18,000 years: A multiproxy characterization. *Quat. Sci. Rev.* **163**, 95–113.
- Zakharova E. A., Pokrovsky O. S., Dupré B., Zaslavskaya M. B., Dupre B. and Zaslavskaya M. B. (2005) Chemical weathering of silicate rocks in Aldan Shield and Baikal Uplift: Insights from long-term seasonal measurements of solute fluxes in rivers. *Chem. Geol.* **214**, 223–248. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000925410400422X> [Accessed January 15, 2015].
- Zhao Y., Liu Z., Colin C., Paterne M., Siani G., Cheng X., Duchamp-Alphonse S. and Xie X. (2011) Variations of the Nile suspended discharges during the last 1.75Myr. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **311**, 230–241. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0031018211004615> [Accessed December 11, 2014].
- Zorzi C., Sanchez Goñi M. F., Anupama K., Prasad S., Hanquiez V., Johnson J. and Giosan L. (2015) Indian monsoon variations during three contrasting climatic periods: The Holocene, Heinrich Stadial 2 and the last interglacial-glacial transition. *Quat. Sci. Rev.* **125**, 50–60.

Figures

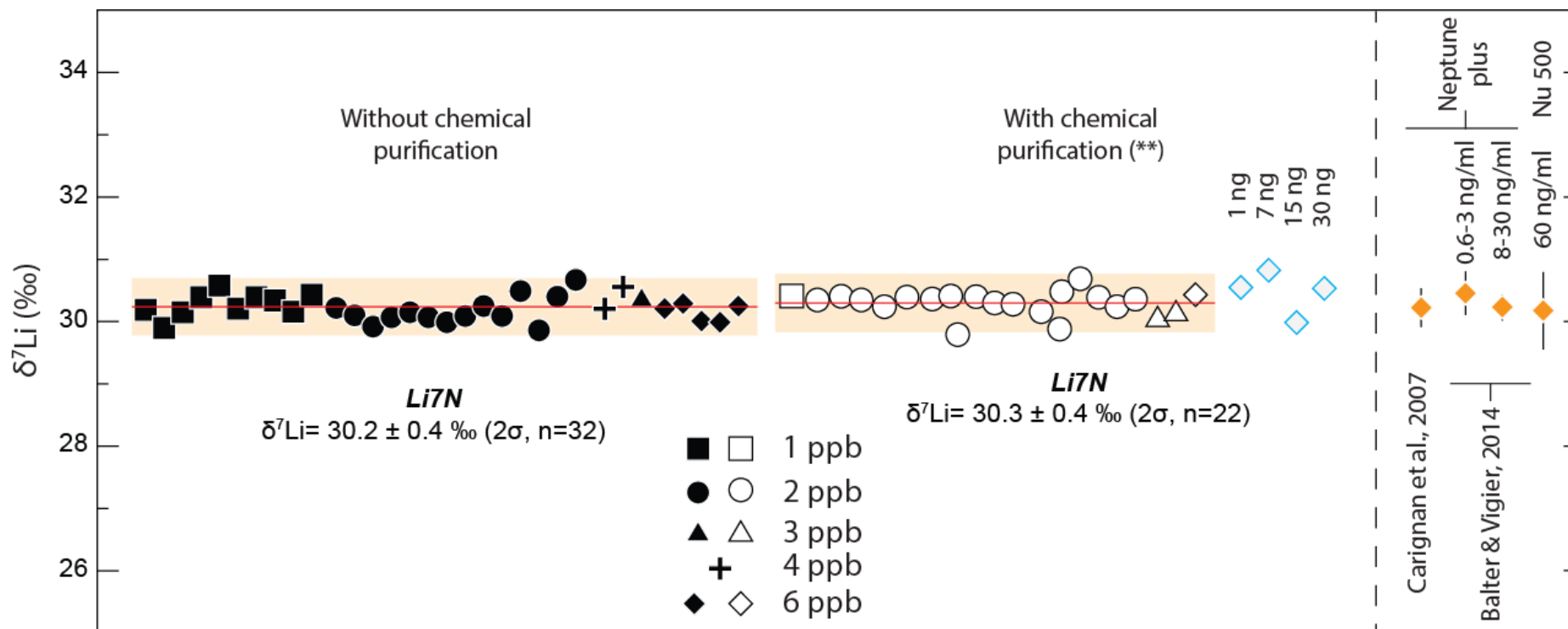


Figure 66: $\delta^7\text{Li}$ of Li7N standard solution analysed with different lithium concentration. The open symbols correspond to chemical purified sample since full symbols correspond to pure solution. The blue diamond correspond on different Li7N solution for different lithium quantity for chemical purification. Literature values are present to compare our values.

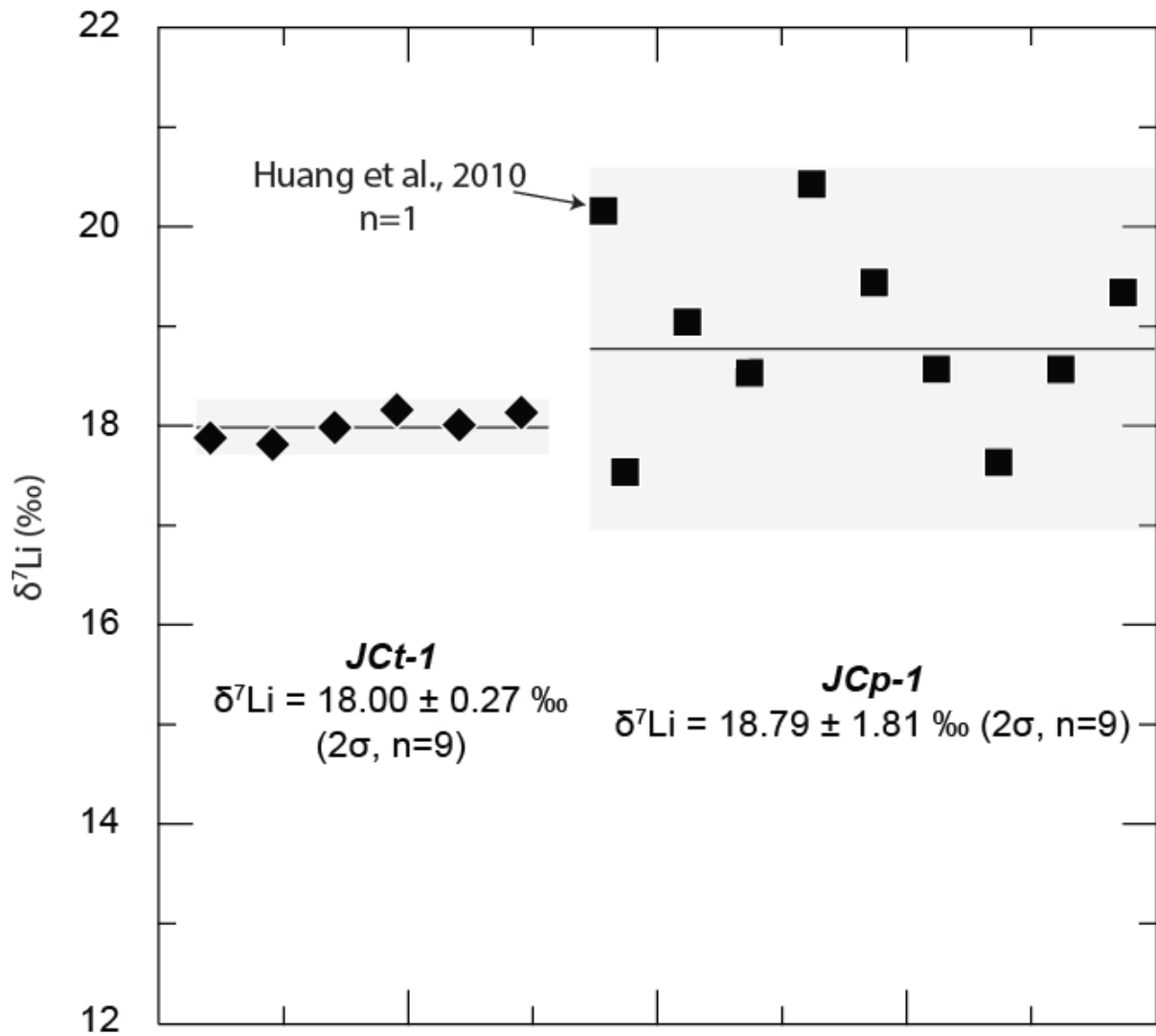


Figure 2: $\delta^7\text{Li}$ values determined for Jct-1 and Jcp-1 reference materials. The grey band correspond to the 2SD. The value published by (Huang et al., 2010) for Jcp-1 is presented for comparison.

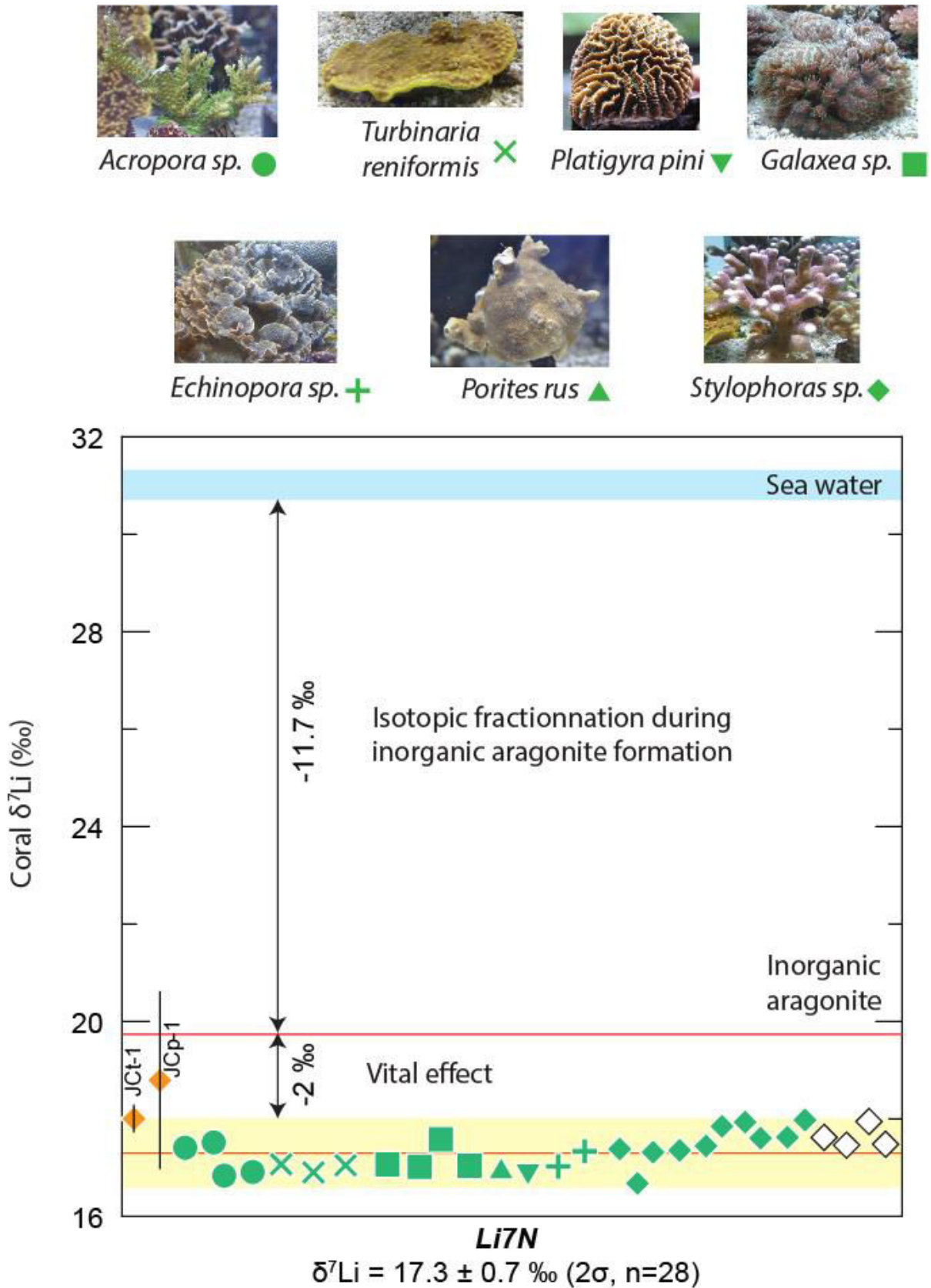


Figure 3: $\delta^7\text{Li}$ value of seven tropical coral species grown at CSM aquarium at 25°C (in green). Carbonate reference materials which are corals too are shown for comparison (in orange). The inorganic aragonite $\delta^7\text{Li}$ value comes from (Marriott, et al., 2004). The white and green symbol correspond respectively on external and middle part of the skeleton.

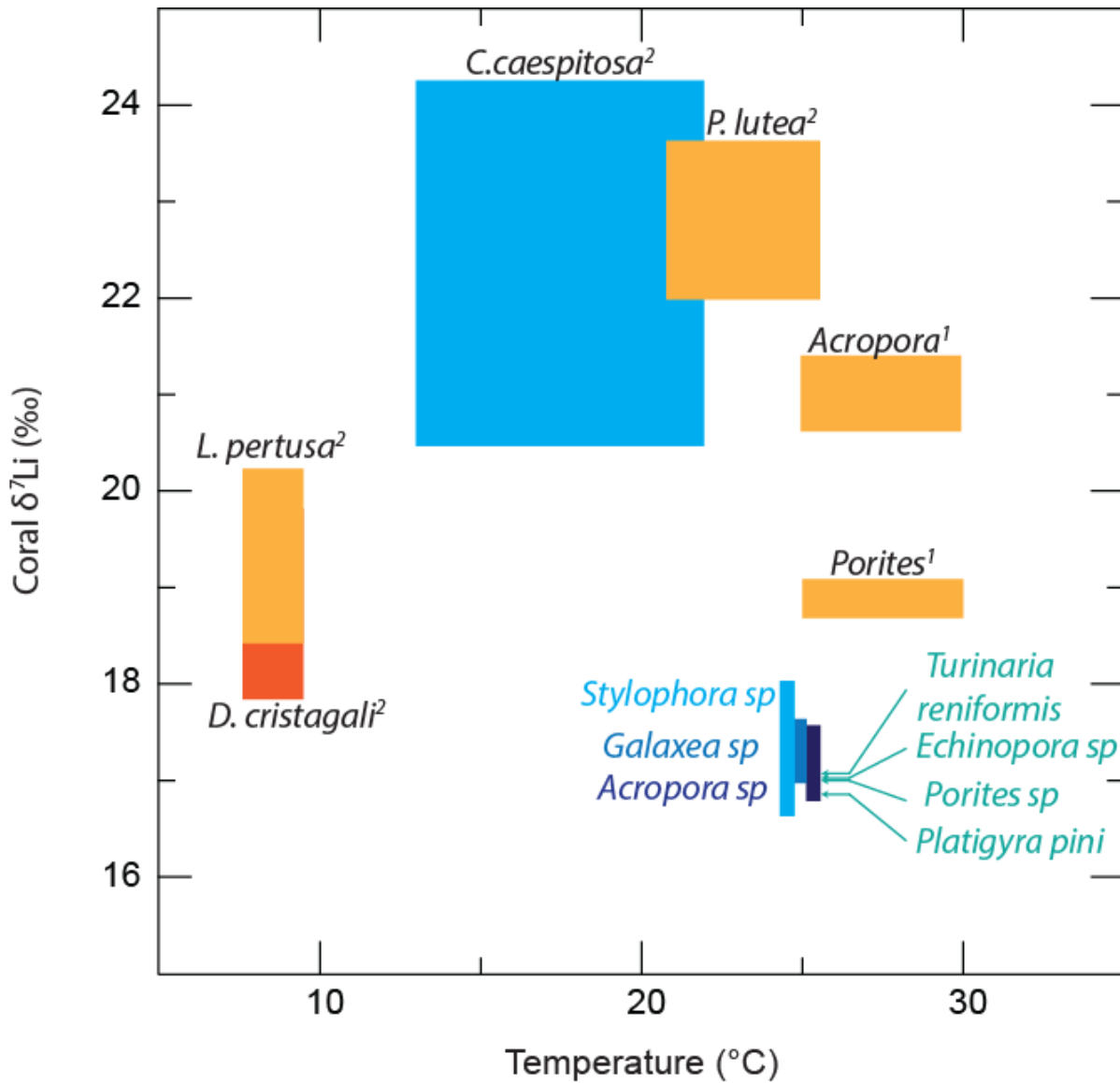


Figure 4: Compilation of coral $\delta^7\text{Li}$ values as a function of temperature. The data come from this study and (¹Marriott et al., 2004a; ²Rollion-Bard et al., 2009). The orange and blue symbols correspond respectively to natural and cultured corals.

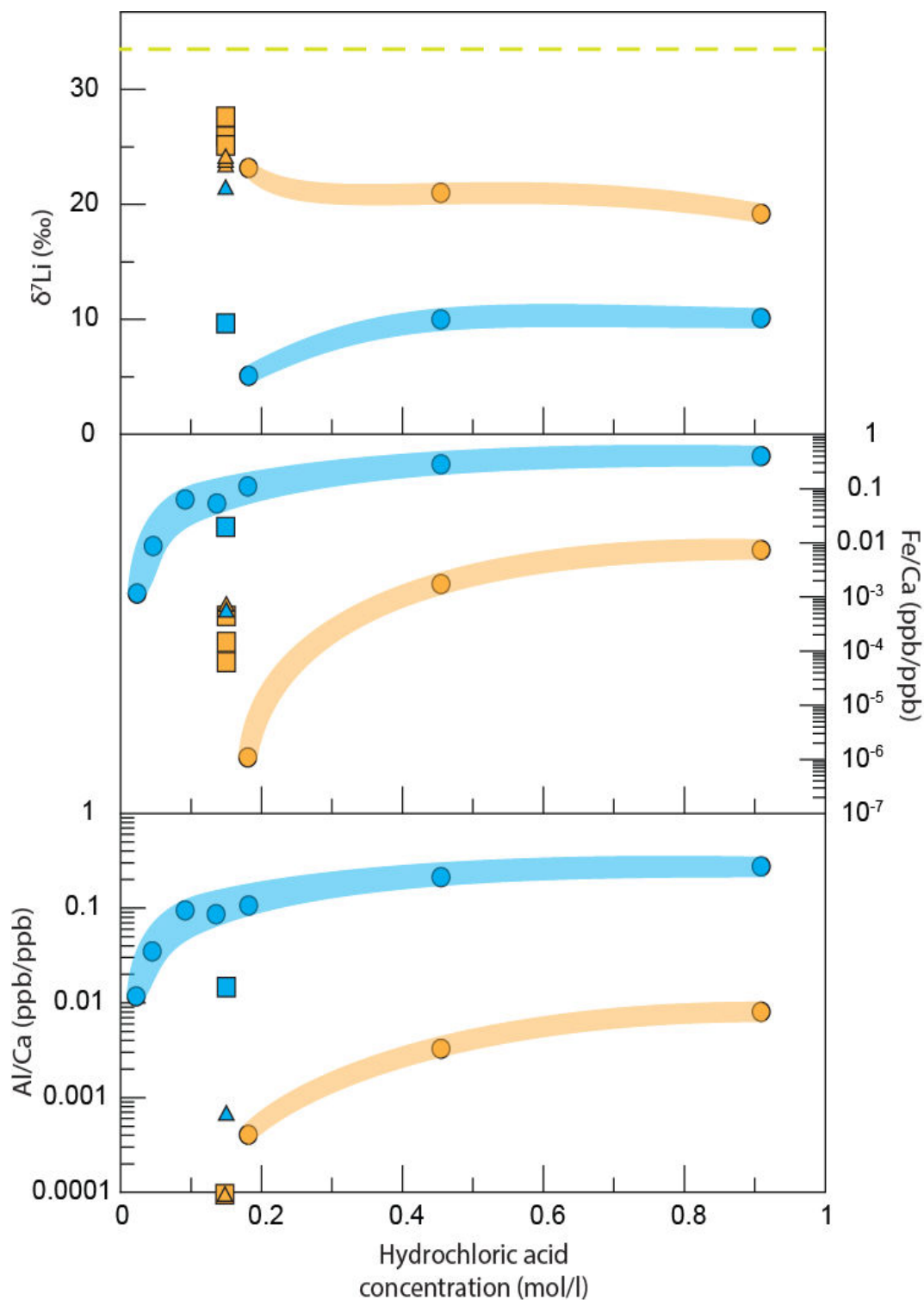


Figure 5: $\delta^7\text{Li}$, Fe/Ca ratio and Al/Ca ratio measured in the leachates as a function of acid molarity (see text for more details). The blue and orange symbols correspond to sediments (#1) (carbonate-rich) and (#2) (silicate-rich) respectively. Circles are for $>63\ \mu\text{m}$ fractions, squares for $<63\ \mu\text{m}$ fraction and triangle for the sorted foraminifera.

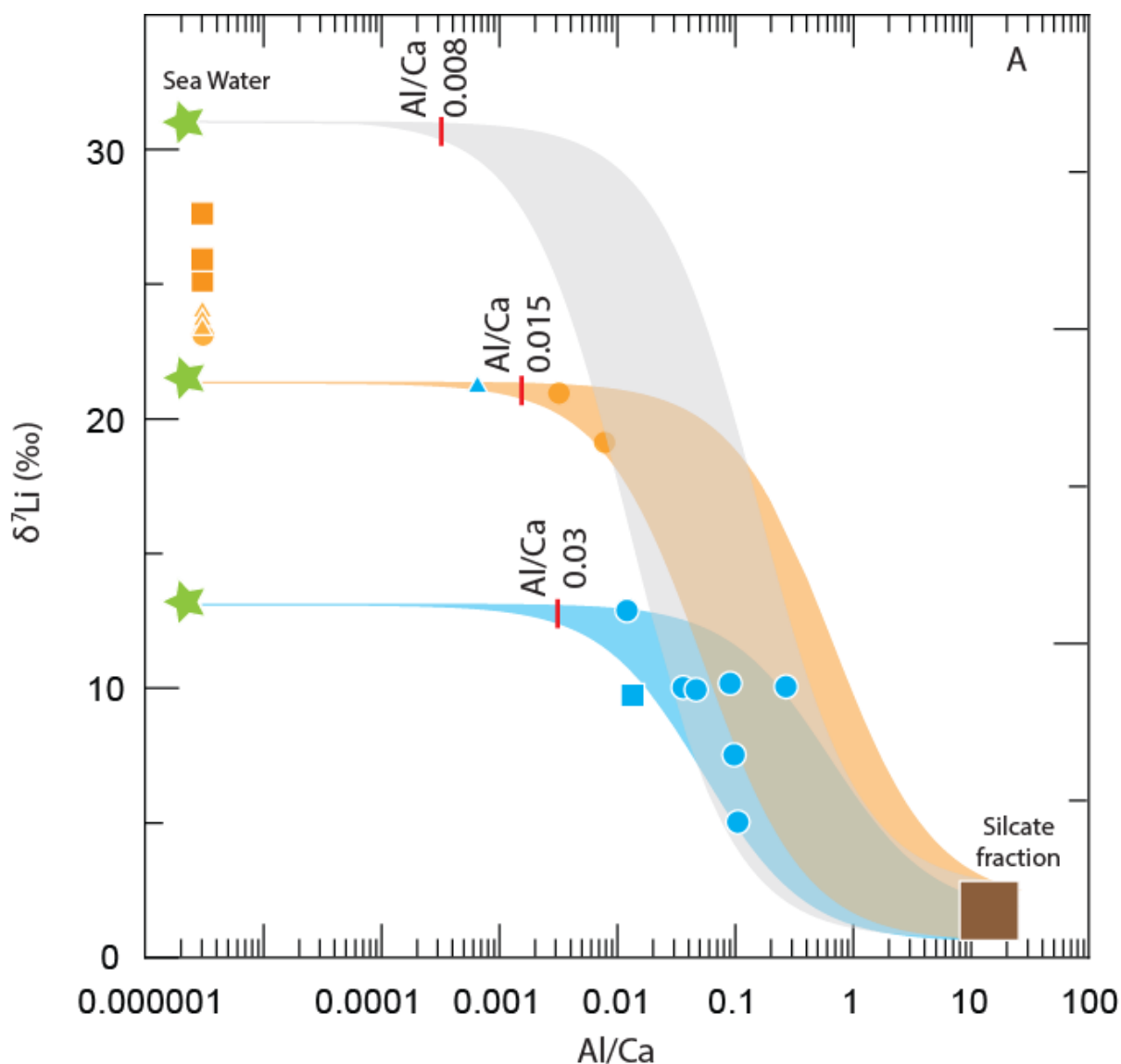


Figure 6: $\delta^7\text{Li}$ as a function of Al/Ca ratio for the various leachates and foraminifera analysed in this study. Same symbols as in figure 5. The orange and blue shades correspond to the mixing curves (with errors) between foraminifera endmember of composition displayed by a green star and silicate end-member (brown square). $\delta^7\text{Li}$ of carbonate endmembers are 31.2 ‰, 21 ‰ and 13 ‰ and Al/Ca ratio value is 0.000002. The silicate endmember has a $\delta^7\text{Li} = 0.74$ to 2.67 ‰ and a Al/Ca = 8.46 to 25.36. The Al/Ca limit (red lines) are determined when the deviation from the initial –carbonate endmember becomes higher than 0.4 ‰.

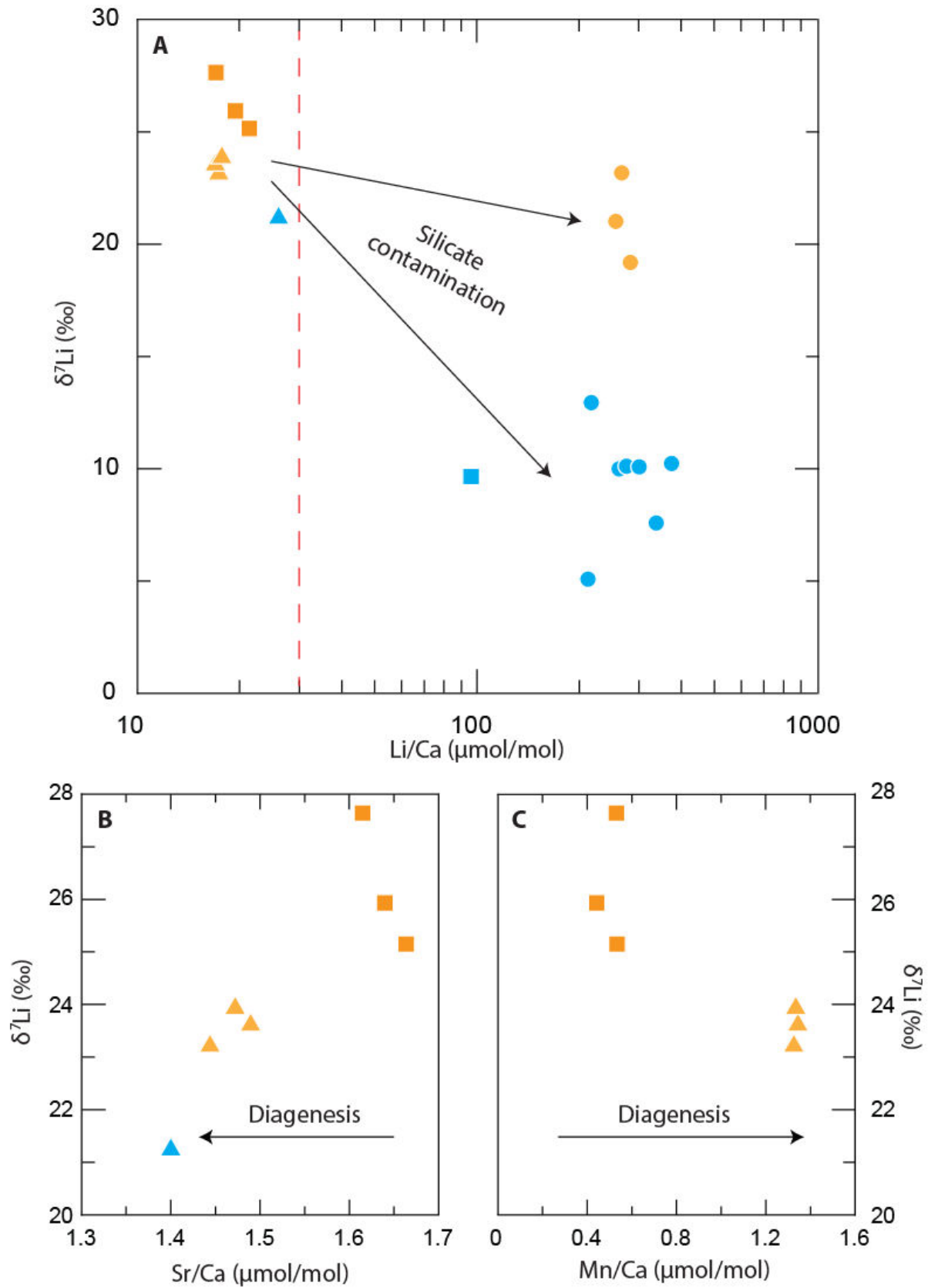


Figure 7: $\delta^7\text{Li}$ as a function of Li/Ca for the leachates and the foraminifera analysed in this study (same symbols as in figure 5) ; $\delta^7\text{Li}$ as a function of Sr/Ca (B) and Mn/Ca (C) for carbonate displaying Li/Ca lower than 30 $\mu\text{mol/mol}$.

Table 1. Lithium isotopic analyses of two carbonate reference materials (JCt-1 and JCp-1). Each value corresponds to a single aliquot of powder dissolved in 1mHCl and passed through the columns for chemical purification. () 2σ correspond to the internal error after 30 cycles of 8 second each.*

JCt-1	δ7Li (‰)	2σ*
	17.88	0.06
	17.82	0.04
	17.98	0.05
	18.16	0.05
	18.01	0.04
	18.14	0.04
Mean	18.00 ± 0.27	
JCp-1	δ7Li (‰)	2σ*
	17.54	0.04
	19.04	0.05
	18.53	0.03
	20.43	0.05
	19.44	0.07
	18.57	0.03
	17.63	0.04
	18.57	0.04
	19.34	0.04
Mean	18.79 ± 1.8	

Table 3. $\delta^7\text{Li}$ values determined for the tropical corals from the CSM aquarium (25°C). (*) $2\sigma_n$ correspond to the internal error after 30 cycles of 8 second each

Sample number	Species	$\delta^7\text{Li}$ (‰)	$2\sigma_n^*$	Cutting position
1	<i>Acropora sp.</i>	17.4	0.03	Ext
2	<i>Acropora sp.</i>	17.5	0.04	Ext
3	<i>Acropora sp.</i>	16.8	0.04	Ext
4	<i>Acropora sp.</i>	16.9	0.04	Ext
5	<i>Turbinaria reniformis</i>	17.1	0.04	Ext
6	<i>Turbinaria reniformis</i>	16.9	0.04	Ext
7	<i>Turbinaria reniformis</i>	17.1	0.03	Ext
11	<i>Galaxea sp.</i>	17.1	0.03	Ext
12	<i>Galaxea sp.</i>	17.0	0.04	Ext
13	<i>Galaxea sp.</i>	17.6	0.05	Ext
14	<i>Galaxea sp.</i>	17.0	0.04	Ext
16	<i>Porites rus</i>	17.0	0.06	Ext
17	<i>Platigyra pini</i>	16.9	0.03	Ext
18	<i>Echinopora sp</i>	17.0	0.04	Ext
20	<i>Echinopora sp</i>	17.3	0.04	Ext
22	<i>Stylophora sp.</i>	17.6	0.04	Mid
23	<i>Stylophora sp.</i>	17.4	0.04	Ext
24	<i>Stylophora sp.</i>	16.7	0.03	Ext
25	<i>Stylophora sp.</i>	17.5	0.04	Mid
26	<i>Stylophora sp.</i>	17.3	0.04	Ext
27	<i>Stylophora sp.</i>	17.4	0.04	Ext
28	<i>Stylophora sp.</i>	18.0	0.06	Mid
29	<i>Stylophora sp.</i>	17.5	0.03	Ext
30	<i>Stylophora sp.</i>	17.9	0.04	Ext
31	<i>Stylophora sp.</i>	17.9	0.04	Ext
32	<i>Stylophora sp.</i>	17.5	0.03	Mid
33	<i>Stylophora sp.</i>	17.6	0.03	Ext
34	<i>Stylophora sp.</i>	17.6	0.03	Ext
35	<i>Stylophora sp.</i>	18.0	0.09	Ext

Table 4. $\delta^7\text{Li}$ values and elementary ratios determined for the leachates and foraminifera of two sediment samples from MD04-2726 core, in the Nile Delta. Sediment (#1) is carbonate rich and was collected at a depth of 40-50cm (3.4-4.2 kyrs) .sediment (#2) is rich in silicate and was collected at 60-70 cm depth (5.2-5.75 kyrs). These sediments are contrasted in mineralogy: sediment (#1) was deposited during an arid period, and has a Ca/Si ratio of 17.3. Sediment (#2) was deposited during a humid period, when Nile runoff was high and contains more detrital material coming from the Nile (Bastian et al., 2017) Its Ca/Si ratio is lower (6.3). () 2σ correspond to the internal error after 30 cycles of 8 second each*

Sample fraction	Sample name	Hydrochloric acid concentration (mol/l)	$\delta^7\text{Li}$ (‰)	$2\sigma^*$	K/Ca (mmol/mol)	Mg/Ca (mmol/mol)	Na/Ca (mmol/mol)	Fe/Ca (mmol/mol)	Mn/Ca (mmol/mol)	Al/Ca (mmol/mol)	Sr/Ca (mmol/mol)	Ba/Ca (mmol/mol)	Li/Ca ($\mu\text{mol/mol}$)	
< 63 μm fraction	sediment #1	0.91	19.2	0.03	10.4	145.3	117.8	5.3	3.4	11.7		4.1	283.2	
		0.45	21.0	0.07	9.3	139.4	88.1	1.1	3.3	4.8		9.9	256.4	
		0.18	23.2	0.04	23.0	148.9	381.3	0.0	2.9	b.d.l		b.d.l	267.0	
	sediment #2	0.91	10.1	0.06	443.6	1702.7	4145.1	295.7	24.9	403.3		1.8	275.6	
		0.45	10.0	0.05	357.4	1415.4	2869.8	250.0	25.0	349.0		1.9	262.1	
		0.18	5.1	0.06	326.2	1227.0	3057.4	72.3	19.4	157.3		3.2	212.3	
		0.14	10.2	0.02	321.2	1228.3	4550.3	43.9	13.2	135.5		2.2	374.1	
		0.09	7.6	0.02	214.0	983.9	2365.1	51.7	14.7	146.3		2.2	337.2	
		0.05	10.1	0.04	214.2	920.5	2807.0	7.4	11.3	54.2		4.7	300.4	
		0.02	12.9	0.06	262.9	1039.0	4951.1	0.9	6.2	18.1		10.0	217.1	
	> 63 μm fraction	sediment #1	0.14	25.9	0.04	0.7	34.1	8.9	0.1	0.4	b.d.l	1.6	b.d.l	19.4
			0.14	27.6	0.04	0.8	39.0	8.8	0.4	0.5	b.d.l	1.6	b.d.l	17.1
			0.14	25.2	0.04	0.8	34.5	9.5	0.4	0.5	b.d.l	1.7	b.d.l	21.4
		sediment #2	0.14	9.7	0.03	8.2	37.7	20.7	12.8	0.9	20.6	1.9	2.3	96.1
Sorted foraminifera from > 63 μm fraction		sediment #1	0.14	23.3	0.05	0.5	64.0	6.3	0.5	1.3	b.d.l	1.4	b.d.l	17.4
			0.14	23.7	0.03	0.5	63.8	6.4	0.5	1.3	b.d.l	1.5	b.d.l	17.0
	0.14		24.0	0.03	0.5	64.3	6.9	0.5	1.3	b.d.l	1.5	b.d.l	17.7	
sediment #2	0.14	21.3	0.03	1.8	7.3	7.9	0.0	b.d.l	1.0	1.4	b.d.l	24.3		

Partie IV : Résultats et discussions

Chapitre 7 : Réponses de l'altération aux variations climatiques en Afrique du Nord-Est depuis 32.000 ans

Ce chapitre correspond à l'article publié dans la revue « *Scientific Reports* » et qui s'intitule : **Abrupt response of chemical weathering to Late Quaternary hydroclimate changes in northeast Africa.**

Les liens étroits entre le climat et l'altération sont aujourd'hui toujours débattus. En particulier, il n'existe pas de consensus sur la vitesse et l'amplitude de réponse de l'altération à des changements climatiques sur des échelles de temps courtes. La plupart des études s'intéressent à l'impact de l'altération sur les variations à long terme (>1 million d'années) et sur de grandes échelles de temps (e.g. Misra and Froelich, 2012 ; Li and West, 2014) ou à la période actuelle (e.g. Gaillardet et al., 1999). Seules quelques études se sont intéressées aux variations rapides de l'altération et présentent des résultats contradictoires (Bayon et al., 2012; Beaulieu et al., 2012; von Blanckenburg et al., 2015; Dosseto et al., 2015). Toutefois, ce temps de réponse est important pour prédire l'évolution à court terme du cycle du carbone et des ressources des sols. C'est ce que nous proposons de faire dans cet article où nous discutons des variations de l'altération dans le bassin versant du Nil depuis 32.000 ans en relation avec les variations d'intensité de la mousson.

Le bassin versant du Nil a été choisi pour sa lithologie exclusivement silicatée, et puisque l'une de ses régions sources est soumise à la mousson africaine. En effet, les trapps d'Ethiopie présentent des conditions climatiques où les précipitations sont essentiellement concentrées sur les mois estivaux. Cette étude a été effectuée avec l'analyse géochimique de la carotte sédimentaire MS27PT prélevée à proximité de l'embouchure du Nil (90 km). Cette proximité permet d'obtenir un recouvrement temporel très complet par rapport à d'autres enregistrements continentaux, de type lacustre, où les hiatus sont courants. Ainsi, les variations de l'intensité de la mousson, en réponse à des forçages orbitaux, et les

modifications qui en ont résulté, ont été enregistrés finement dans cette archive sédimentaire.

Des études préliminaires (Revel et al., 2010; Revel et al., 2014; Revel et al., 2015) basées sur les isotopes du néodyme ont montré que la majeure partie des apports clastiques des sédiments du Nil provenait de l'érosion des trapps éthiopiennes. Cela se caractérise par des signatures isotopiques (ϵNd) de l'ordre de -3 à -5. De plus, l'étude minéralogique des fractions argileuses montre une prédominance des smectites (70 à 95 %) par rapport à l'illite ou la kaolinite. La smectite se formant abondamment sur les roches basaltiques, cette carotte nous permet d'envisager la reconstruction des variations de l'altération continentale au niveau des trapps éthiopiennes. L'originalité de notre approche a été d'avoir analysé les isotopes du néodyme, du lithium ainsi que d'autres traceurs géochimiques sur la fraction argileuse ($<2 \mu\text{m}$). Cette fraction est plus appropriée à l'étude de l'altération que les sédiments plus grossiers qui sont enrichis en minéraux primaires non altérés. Elle nous a franchi également de façon significative des effets de tri granulométrique et minéralogique qui ont lieu durant le transport. En effet, la faible densité et la petite taille des argiles conduit à un transport plus efficace entre les sources et la zone de dépôts que pour les particules plus grossières. Cet aspect sera ensuite confirmé dans le chapitre 8.

Nos résultats montrent que l'évolution temporelle du ϵNd est en phase avec la courbe de l'insolation. Cela se traduit par des valeurs élevées durant les périodes de forte insolation et donc d'intensité de mousson élevée. Cela démontre que, sur les derniers 30.000 ans, le mécanisme principal de la mousson Africaine est l'insolation. Les différents traceurs d'altérations ($\delta^7\text{Li}$, Mg/Ti , K/Ti) sont également en phase avec l'insolation et les variations d'intensité de la mousson en Afrique de l'Est. Ainsi durant les périodes de faible activité de mousson les traceurs de l'altération montrent que cette dernière est faible. Durant les périodes plus humides, le lessivage est plus fort. Ces corrélations permettent d'écarter tous décalages temporels entre les modifications climatiques et la réponse de l'altération chimique. Cette dernière répond donc « rapidement » aux variations de précipitations liées à la mousson en Afrique du Nord. Les données isotopiques en lithium ($\delta^7\text{Li}$) et en néodyme (ϵNd) ne présentent pas de corrélation entre elles et confirment que le $\delta^7\text{Li}$ n'est pas un traceur de source et qu'il n'est pas, dans notre cas, dépendant de l'origine ou du type des argiles.

Nous mettons en évidence des augmentations significatives du $\delta^7\text{Li}$ et donc des réductions importantes de l'altération sur des périodes de temps courtes, correspondant aux Heinrich stadials 1,2 et 3. Ces derniers correspondent à des périodes « froides » en Atlantique Nord qui sont documentées comme des périodes plus arides en Afrique (Collins et al., 2013; Castañeda et al., 2016). La résolution temporelle des échantillons, de 100 à 1300 ans lors de ces évènements, permet de donner une indication sur le temps de réponse du système à des modifications hydro-climatiques.

Nos résultats indiquent donc que l'altération de roches silicatées peut répondre tout aussi rapidement à des modifications hydro-climatiques que l'érosion physique. La réactivité rapide des sols du bassin du Nil suggère que les futures variations de précipitations prédites pour l'Afrique du Nord, pourraient avoir un impact sur l'altération et les ressources en nutriments des sols. De plus, puisque l'altération des roches silicatées est un puit majeur de CO_2 atmosphérique, nous émettons l'hypothèse que les variations de l'altération chimique, si elles sont vérifiables à l'échelle globale, pourraient affecter de façon significative les changements climatiques futurs.

SCIENTIFIC REPORTS

OPEN

Abrupt response of chemical weathering to Late Quaternary hydroclimate changes in northeast Africa

Received: 06 September 2016
Accepted: 06 February 2017
Published: 14 March 2017

Luc Bastian^{1,2}, Marie Revel¹, Germain Bayon^{3,4}, Aurélie Dufour² & Nathalie Vigier²

Chemical weathering of silicate rocks on continents acts as a major sink for atmospheric carbon dioxide and has played an important role in the evolution of the Earth's climate. However, the magnitude and the nature of the links between weathering and climate are still under debate. In particular, the timescale over which chemical weathering may respond to climate change is yet to be constrained at the continental scale. Here we reconstruct the relationships between rainfall and chemical weathering in northeast Africa for the last 32,000 years. Using lithium isotopes and other geochemical proxies in the clay-size fraction of a marine sediment core from the Eastern Mediterranean Sea, we show that chemical weathering in the Nile Basin fluctuated in parallel with the monsoon-related climatic evolution of northeast Africa. We also evidence strongly reduced mineral alteration during centennial-scale regional drought episodes. Our findings indicate that silicate weathering may respond as quickly as physical erosion to abrupt hydroclimate reorganization on continents. Consequently, we anticipate that the forthcoming hydrological disturbances predicted for northeast Africa may have a major impact on chemical weathering patterns and soil resources in this region.

Erosion processes on continents include mechanical erosion and chemical weathering, both of which shape the Earth's surface and contribute to substantial drawdown of atmospheric carbon via export of organic-rich clay fractions and alteration of silicate minerals. However, while the links between climate and physical erosion rates have been well documented from river chemistry data¹ and sedimentary records², the response of continental chemical weathering to climate change is not well understood and requires further investigation. At the large scale, the relative importance of physical erosion, temperature, rainfall, vegetation and lithology on chemical weathering over both long ($>10^5$ yr) and short ($\ll 10^4$ yr) periods of time is still under debate. Most studies that have established links between climate and silicate weathering were based on the analysis of dissolved phases in modern river basins³ or on the reconstruction of past ocean chemistry during the Cenozoic⁴ from marine carbonates or deep-sea ferromanganese deposits. To date, only a few studies have investigated past variations in silicate weathering over short timescales and these have yielded contradictory results⁵⁻⁹. However, this information is important for predicting the evolution of the short-term carbon cycle and its impact on the Earth's vital resources. Sediments formed in weathering profiles, exported by large rivers and accumulated on margins, can provide invaluable information on the short-term evolution of weathering at the sub-continental scale.

To provide constraints on the links between hydro-climate and weathering, we have reconstructed the Late Quaternary evolution of rock chemical weathering in the Nile basin, using a marine sediment record recovered from the Nile deep-sea fan, off the coast of Egypt (Fig. 1). Tropical Africa is known to have experienced major hydrological changes during the Quaternary period, which dramatically affected fluvial discharge and particle delivery to the surrounding ocean margins¹⁰⁻¹². The onset of past humid periods was related to increased summer insolation in the Northern Hemisphere associated with northward migration of the Inter Tropical Convergence

¹Université Côte d'Azur, CNRS, Observatoire de la Côte d'Azur, IRD, Geoazur, 250 rue Albert Einstein, Sophia Antipolis 06560 Valbonne, France. ²Laboratoire Océanographique de Villefranche sur Mer (LOV, OOV), CNRS, UPMC Univ Paris 06, 181 chemin du Lazaret, 06230, Villefranche sur Mer, France. ³FREMER, Unité de Recherche Géosciences Marines, 29280 Plouzané, France. ⁴Department of Earth Sciences - Royal Museum for Central Africa, Leuvensesteenweg, 13, B-3080 Tervuren, Belgium. Correspondence and requests for materials should be addressed to L.B. (email: bastian@geoazur.unice.fr)

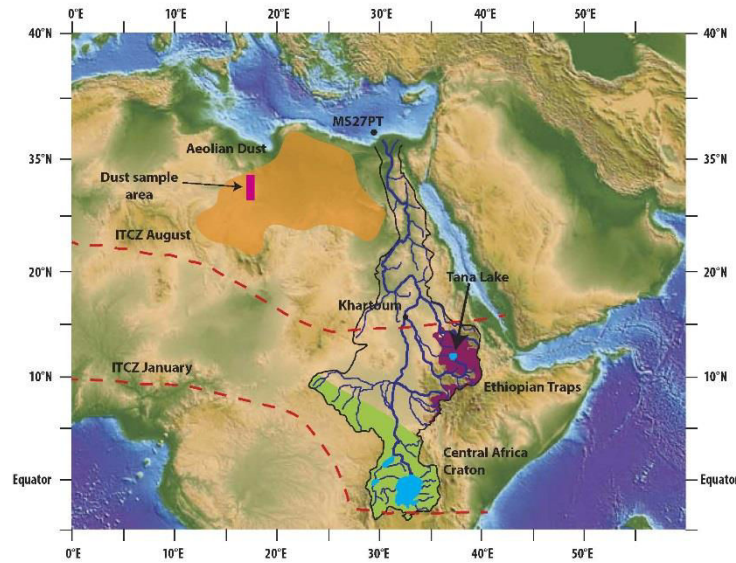


Figure 1. Map of the Nile catchment and location of core MS27PT (N31°47.90'; E29°27.70', 1389 m water depth) (From Revel *et al.*^{15,17,22}; Copyright given to Editor). The Blue Nile tributary drains the Ethiopian Traps (Highlands), which are mostly composed of basaltic rocks (purple). The Equatorial tributary of the Nile drains the African Craton from Victoria Lake to Khartoum. Rocks are Precambrian metamorphics (in green)³⁶. The orange area represents the source region of most aeolian dust^{56,57}. The rectangle corresponds to the localization of the analyzed dust samples. In summer, solar radiation causes the North African landmass to heat up, inducing a low-pressure zone (ITCZ, red dashed lines) that attracts moist air from Atlantic and Indian Oceans (monsoon).

Zone (ITCZ), which led to enhanced monsoon precipitations in northeast Africa¹³. In the Nile Basin, the past humid periods of the Pleistocene were systematically characterized by substantial export of Fe-rich sediments to the Mediterranean Sea, essentially reflecting enhanced physical erosion and transport processes from the Ethiopian Highlands¹⁴ (see also Sup. Mat.). In this region, located about 3000 km upstream from the Nile river mouth, the combination of high altitudes (>3000 m) and heavy monsoonal rains created favorable conditions for continental erosion. The sedimentary sequences that were accumulated at the Nile margin can be used to provide high-resolution temporal information on the links between hydro-climate, erosion and weathering processes on continents.

We focused on a well-dated and well-studied sediment sequence (core MS27PT; chrono-stratigraphy based on 24 ¹⁴C AMS dated samples; see Fig. 1 and Table S3) that provides a continuous record of terrigenous particles exported from the Nile river basin over the last 32 kyr¹⁵. The core site lies directly under the influence of the Nile freshwater discharge¹⁵ (Fig. 1). We studied the finest (<2 μm) clay-size detrital fraction of the sediment for several reasons. Clay minerals form in weathering profiles and are more appropriate than coarser size-fractions, enriched in primary minerals, for investigating past silicate chemical weathering in watersheds. Also, granulometric or mineralogical sorting processes during clay transport are minimized. Due to their small size and density, clays are expected to be delivered from source to sink with minimal transport time. This is supported by previous studies of Nile delta sites^{13–18}, which show that the sedimentation rates and major elements concentrations co-vary with climate proxies with no detectable time lag. Nile river discharge is strongly influenced by the monsoonal floods^{15–18} and the maximal floods are systematically concentrated within a restricted season in the year, thus limiting the size of the alluvial plain. Diagenetic processes including reverse weathering in deltaic waters may also result in clay formation^{19,20} in marine environment. However studies of cores from the Nile Delta (e.g. refs 14, 21) all indicate that the main driver of temporal variations in the sedimentation rate is the rate of physical erosion in the Nile Basin. This might be explained by the massive amounts of terrigenous material deposited by the Nile River in the deep sea fan, which reduce the interaction time between water and minerals. In addition, these sediments contain low level in organic matter (0–1.5% in MS27PT sediments²²), in contrast to e.g. the Amazon sediments, in which reverse weathering has been evidenced¹⁹.

In order to reconstruct past variations in chemical weathering and discriminate any potential source effects, we used a combination of weathering proxies, including lithium (Li) isotopes and major element abundances, and sediment provenance tracers such as neodymium (Nd) isotopes. Neodymium isotopic ratios remain largely unaffected by weathering and transport processes, and clay-sized sediments faithfully preserve the Nd isotopic

composition of their parent rocks^{23,24}. In contrast, experimental and field studies have demonstrated significant fractionation of Li isotopes during silicate weathering, with preferential incorporation of ⁶Li in neoformed clay minerals²⁵. Recent works illustrate the potential of $\delta^7\text{Li}$ ($\delta^7\text{Li} = (\text{Li}^7/\text{Li}^6)_{\text{sample}}/(\text{Li}^7/\text{Li}^6)_{\text{LSEVC}} - 1) \times 1000$) as a proxy for determining the intensity or the regime of chemical weathering^{7,26}. Li in river waters and particles is essentially derived from alteration of silicate lithologies^{27,28}. In igneous provinces, both river-water and sediment $\delta^7\text{Li}$ signatures are usually lower in areas with thick soil sequences (i.e. in transport-limited regimes)^{7,26}. In contrast, mountainous or glaciated regions (weathering-limited regimes²⁹) are usually characterized by high $\delta^7\text{Li}$ signatures, except for regions underlain by shales³⁰. On continents, the key controls of clay $\delta^7\text{Li}$ value are the leaching rates of silicate source rocks and the amounts and Li concentrations of neoformed clays. Recent clay data compilation⁴ indicates that the clay-water Li isotope fractionation factor mainly depends on the Li crystalline site, and not on clay chemical composition or clay type.

In core MS27PT sediments, during the last 32kyrs, clay Li concentrations are high (51 ± 18 ppm) compared to igneous rocks (6 ppm in basalts and 22 ppm in granites on average²⁵). Most recent clays (i.e. <5 kyr) display an average concentration of $59 \text{ ppm} \pm 17 \text{ ppm}$, which is close to the Li content of clays sampled in the Blue Nile watershed downstream ($45 \text{ ppm} \pm 22 \text{ ppm}$, Fig. S3). This supports a small impact of reverse weathering during mineral alteration/neoformation, in the mixing zone or after sediment deposition. Elevated Li contents in the clay fractions are mainly due to the dominance of smectite (>75%, Fig. S3). Kaolinite and illite can contain similar amounts of Li as smectite but their abundance remains low (<20%) in this core. Clay fractions could contain some Fe oxy-hydroxides, although their greater density would favor their physical separation (see Sup. Mat. Fig. S3). Their contribution to the clay Li budget is expected to be negligible also because, when formed at low-T, they contain low Li levels ($\approx 1 \text{ ppm}$)³¹. The role of Fe- oxyhydroxide phases onto the $\delta^7\text{Li}$ is mostly significant in rivers draining areas with limited soil sequences, such as in those encountered at high latitude regions^{3,32}. During clay crystallization, experimental smectite syntheses show that Li is rapidly “locked” into the octahedral sites during clay crystallization²⁵, and that negligible Li adsorption on smectite grains is expected in the marine and subseafloor environments^{25,34}. Nevertheless, we have developed a chemical procedure that, prior to clay digestion, achieves quantitative removal of any exchangeable Li. Therefore, the Li concentrations and isotope compositions determined during the course of this study correspond to “structural” Li, i.e. Li ions located within clay octahedral sites²⁵.

In core MS27PT, clay ϵNd ($\epsilon\text{Nd} = (\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144})_{\text{sample}}/(\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144})_{\text{std}} - 1) \times 10000$) display significant variations between 32 and 0.5kyr BP (Table S2, Figs 2 and 3), that follow the curve for 15°N summer insolation intensity, the main forcing mechanism for rainfall in northeast Africa³⁵. Downcore ϵNd variations can be explained by changes in the relative proportions of clays originating from the Ethiopian Traps ($\epsilon\text{Nd} \approx 0$), the Equatorial craton ($\epsilon\text{Nd} \approx -30$), and the Saharan region ($\epsilon\text{Nd} \approx -10$)³⁶. During the two humid periods (from ~15 to 7 kyr BP for the African Humid Period, and ~32 to 25 kyr BP), clay ϵNd are similar to the Ethiopian Traps rock values. When combined with evidence for correspondingly high sedimentation rates, this observation points towards enhanced delivery (>90%) of detrital material issued from the Ethiopian Highlands (Figs 1 and 2). In contrast, the lowest ϵNd values recorded during arid periods indicate larger proportions of clays derived from the Saharan region and/or the central African cratons. In addition, the clay ϵNd profile follows the $\delta\text{D}_{\text{max}}$ -based precipitation signal reconstructed from Lake Tana³⁵, in the northern part of the Ethiopian Traps, which indicates a substantial increase of rainfall in this area during the African Humid Period. Overall, the tight coupling between clay provenance and precipitation signals over the last 30 thousand years indicates a rapid response of physical erosion to increased or decreased monsoon rainfall intensity, thus confirming the high transport efficiency of clays within the Nile river basin.

Three different proxies for chemical weathering intensity (clay $\delta^7\text{Li}$, K/Ti, Mg/Ti) also exhibit climate-related downcore variations (Fig. 2), with lower, and broadly similar, values during the two humid periods, and distinct signatures during the arid ones. Titanium is an immobile element and is incorporated into secondary minerals, including clays. In contrast, potassium is highly mobile during weathering processes, and hence is usually depleted in soils. Mg and Li concentrations are usually positively correlated in clays (Li substitutes to Mg in octahedral sites) and both elements are sensitive to leaching and neoformation processes. In core MS27PT, the low K/Ti and Mg/Ti ratios measured during humid periods may reflect more intense leaching in soils due to enhanced precipitation. Part of the observed variations could, however, also be explained by changes in sediment source, as inferred from the Nd isotope data. For instance, low K/Ti ratios could be inherited, at least in part, from the K-poor geochemical signature of the Ethiopian basalts. However, K/Ti correlates positively with Mg/Ti in core MS27PT. Because basalts are typically enriched in Mg, the co-variation between K/Ti and Mg/Ti observed downcore (Fig. S4) most likely indicates that these variations are controlled mainly by changes in weathering conditions, rather than shifts in sediment sources. The lower K/Ti values recorded during humid periods indicate that the corresponding sediments experienced a more intensive leaching process during their formation. In contrast, during arid periods, high Mg/Ti ratios support the hypothesis that clay neoformation was favored in the Ethiopian Traps, possibly due to a higher residence time of these particles within the watershed, in agreement with the lower physical erosion rates highlighted by other studies¹⁷.

Clay $\delta^7\text{Li}$ also displays small but significant variations between arid and humid periods. During the two humid periods covered by our sediment record, exported clays are characterized by low (1.7‰ on average) and constant ($2\sigma = 0.6\%$) $\delta^7\text{Li}$ values. In contrast, during the 25–15 kyr arid period, clay $\delta^7\text{Li}$ values are higher (2.7‰ on average) and exhibit greater variability ($2\sigma = 1.4\%$). Compared to dominant silicate rocks that outcrop in the Nile Basin (see Fig. S4), clays are preferentially enriched in ⁶Li, as expected for secondary phases formed on continents⁷. The particular behavior for Li isotopes during arid versus humid periods is consistent with K/Ti and Mg/Ti variations, reflecting mitigated effects of leaching processes in weathering profiles, which release dissolved Li to the surrounding waters, and clay neoformation, which immobilizes Li (and Mg) in specific soil horizons³⁷. To further support this hypothesis, we use a simple model of alteration considering (1) homogenous

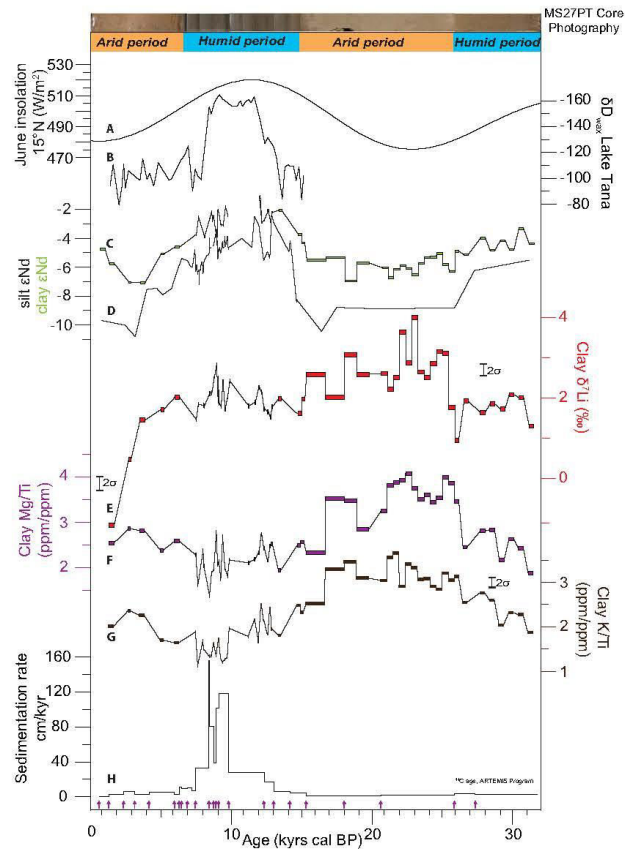


Figure 2. Paleo-variations in (A) June insolation at 15°N⁵⁸; (B) the hydrogen isotopic composition of leaf wax extracted from a sedimentary core in Lake Tana³⁵; (C) and (D) the Nd isotope compositions of the clay fraction (green, this study) and the silt fractions (black¹⁵) in MS27PT; (E) the Li isotope composition of the MS27PT clay fraction; (F) and (G) the K/Ti and Mg/Ti ratios of the MS27PT clay fractions, and (H) the sedimentation rate in cm/year^{15,17,22}. A photograph of the MS27PT core is shown for comparison, with the humid periods characterized by brown/grey sediments, enriched in Fe-rich silicate minerals, and the arid period characterized by paler sediments due to a dominance of biogenic carbonates (foraminifera).

$\delta^7\text{Li}$ at the scale of the source region, and (2) that all of the Li released by dissolution of the source rocks is either incorporated into secondary phases in soils or is transported to river water^{38,39} (Fig. S5). Using this model, it can be shown that clay $\delta^7\text{Li}$ is an inverse function of $F_{\text{bed}}/F_{\text{sp}}$; the ratio of the Li flux related to bedrock leaching (F_{bed}), to the Li flux associated with secondary phase formation (F_{sp}). Thus, our model indicates that the low and rather constant value of 1.7‰ during humid periods is best explained by (1) a small isotope fractionation factor during clay formation and (2) high $F_{\text{bed}}/F_{\text{sp}}$ ratios (Fig. S5). Conversely, the low and highly variable clay $\delta^7\text{Li}$ values during arid periods are consistent with lower leaching (dissolution) rates and/or higher clay formation rates. Taken altogether, the observed concomitant temporal variations in $\delta^7\text{Li}$, K/Ti and Mg/Ti from arid to humid periods suggest that mineral leaching and/or clay formation rates responded rapidly (without any apparent delay) and significantly to changes in rainfall intensity over the Nile basin. Another possibility could be that, during humid periods, clays come from deeper soil horizons (because high physical denudation have removed the top layers) with lower $\delta^7\text{Li}$ values. Previous investigations have shown indeed that $\delta^7\text{Li}$ of bulk soil samples can vary as a function of depth^{37,40–43}. However, when compiling all the published soil data, no clear $\delta^7\text{Li}$ systematics appears between the upper and deeper soil horizons at the scale of river catchments: some soils exhibit constant $\delta^7\text{Li}$ as a function of depth while others may display variable compositions with enrichment or depletion in ^7Li ³⁷. Despite

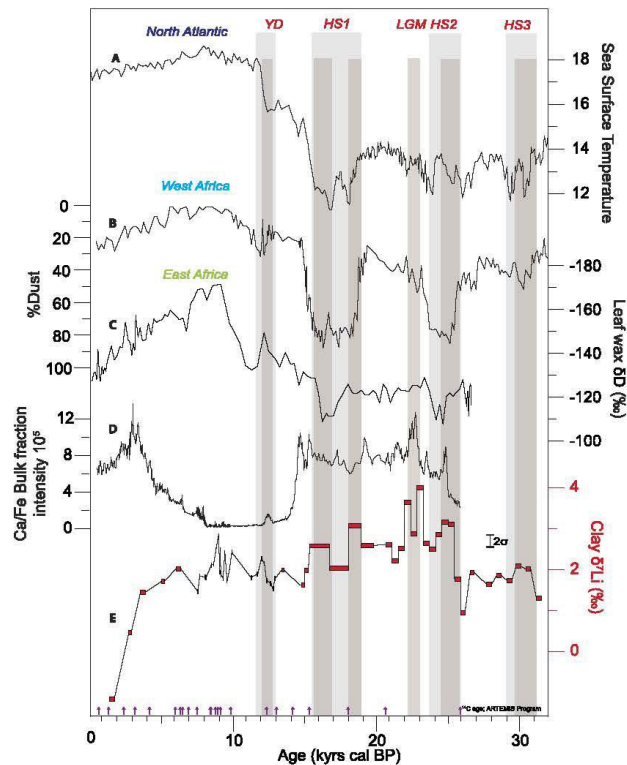


Figure 3. Paleo-variations in (A) Sea Surface Temperature (SST, °C) reconstructed for the North Atlantic⁵⁹; (B) the estimated percentage of dust in core GeoB9508, close to Gibraltar⁴⁶; (C) the hydrogen isotopic composition of leaf wax in core GeoB7702-3, close to Sinai²¹; (D) the Ca/Fe ratio in the MS27PT bulk fractions, measured by XRF core scanner¹⁵; and (E) the Li isotopic composition of the MS27PT clay fractions. HS: Heinrich stadials; LGM: Last Glacial Maximum; YD: Younger Dryas. Light grey bars show YD and HS based on Atlantic records only. Dark grey bars highlight the short characterized by a systematic increase of the clay $\delta^7\text{Li}$ value. Since 3 kyr, clay $\delta^7\text{Li}$ decrease is potentially due to anthropic activity in the Nile Basin and is not discussed in this study.

this uncertainty, both interpretations are consistent with thinner soils during humid periods, and production of new secondary phases during the following arid times.

Interestingly, our three weathering proxies (clay $\delta^7\text{Li}$, K/Ti and Mg/Ti) also appear to exhibit some variability at shorter millennial to centennial timescales, in particular during the so-called Heinrich stadial, which correspond to “cold” periods in the Northern Hemisphere^{44,45}, and which have been documented as arid events in tropical Africa^{21,46} (Fig. 3). In core MS27PT, Heinrich stadial 1, 2 and 3 (HS1, HS2 and HS3), the Last Glacial Maximum (LGM) and the Younger Dryas (YD) are all characterized by higher Ca/Fe ratios of bulk sediments¹⁵ (reflecting marine/terrestrial ratio at a high resolution) and a significant increase in clay $\delta^7\text{Li}$. As shown in Fig. 3, the timing of these episodes matches the extreme arid events recently documented in marine sediments from Western Africa⁴⁶ and from the Nile delta²¹. The onset of arid conditions in northern Africa during these periods is generally attributed to a weakening of the Atlantic Meridional Overturning Circulation (AMOC) and to a southward ITCZ migration, which led to severely reduced inputs of Atlantic-derived moisture in the Nile basin. During these arid episodes, clay $\delta^7\text{Li}$ increase in phase with the export of dust to sites in West Africa⁴⁶. Except for HS3, Nd isotopes do not appear to have varied significantly during these events suggesting that sediment provenance did not change significantly. According to our model, high clay $\delta^7\text{Li}$ values during arid events are consistent with lower leaching rates (F_{le2}). Similarly, clay Mg/Ti and K/Ti ratios both exhibit an increase during HS1 and HS2, supporting a reduction in the release rate of mobile elements during rock alteration. The two highest clay $\delta^7\text{Li}$ values (4.0‰ and 3.6‰, at 22.7 and 21.4 kyr cal BP respectively) were measured during the LGM. This could be due to extreme aridity associated with extended glaciers in Equatorial East Africa⁴⁷.

Taken together, our proxies indicate that chemical weathering responded abruptly to past climate change in the Nile Basin in the last 32,000 years, most particularly during the short periods that corresponded to punctual arid events in northern Africa. These results thus strongly suggest that past climatic changes over centennial to millennial timescales had an impact on erosion processes, demonstrating a tight coupling between short-term hydroclimatic oscillations, physical erosion and silicate weathering on continents. The chosen sample size (1 cm) in the MS27PT core corresponds to a resolution of ~400 to ~1300 yrs during arid periods, when the $\delta^7\text{Li}$ signal is the most variable. This age range gives an approximate order of magnitude for the minimum response time of silicate weathering to climate change in the Nile Basin. This result may seem small compared to the expected residence of soil in a watershed as large as the Nile River Basin. Previous studies have shown that large tropical catchments in Africa (e.g. the Congo Basin) have soils that are in steady-state (i.e. with a constant thickness) over a long residence time (probably > 1 Ma)⁴⁹. However, in the Congo Basin, rapid responses of chemical weathering to climate change have been highlighted for the last 20 kyrs⁵, suggesting that young soils are reactive and can imprint the chemical signature of clay-rich sediment carried by the river and deposited offshore. In the Nile Basin, during the period studied, most clays come from the Ethiopian Traps (based on ϵNd), and it is possible that the soil residence time in this mountainous and volcanic region is short on average, due to high physical erosion rates. The temporal correlation observed between weathering and climate proxies suggests that time lags are negligible, within uncertainties. Thus, the rapid response of alteration in this region suggests that Ethiopian soils are in transient state during arid periods, and/or that the return to steady-state can be reached quickly after a change in climate conditions, such as it has been shown for other basaltic regions impacted by the last glaciation⁴⁹.

The strong reactivity of soils in the Nile basin suggests that the future variations in rainfall intensity predicted for northern Africa⁵⁰ will have a concomitant impact on its soil resources because weathering processes control the recycling and release of key macro- and micro- nutrients to soils and freshwaters. Since continental alteration can be a significant CO_2 sink over short timescales⁵¹, our results also suggest that rapid variations in chemical weathering at large scale should be included in the modeling of the impact of future climate change.

Methods

Each sample of the MS27PT core analyzed in this study corresponds to a 1-cm cut along the width of the core, i.e. about 1 g of bulk sediment. The collected sediment was sieved at 63 μm and then leached for a few minutes using ultra-pure 1N hydrochloric acid in order to remove carbonates, following the method described in ref. 15. The leaching removed less than 4% lithium from the <63 μm fraction, in agreement with experimental results showing that the proportion of exchangeable Li of smectite in marine environments is negligible³⁴. The residue was washed three or four times with 50 ml of ultra-pure water (Milli-Q®). The clay fraction was then extracted by decantation of the de-carbonated sediments in 50 ml of ultra-pure water with 60 μl of sodium hexametaphosphate. This procedure resulted in a good separation of the clay fraction in samples from both the arid and humid periods, as highlighted by the numerous granulometry measurements that we performed (see example shown in Fig. S1). The clay fraction was finely crushed in an agate mortar and 10 mg of the powder was then completely mineralized using a concentrated $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{HCl}$ solution. This enabled total dissolution of the silicate and organic phases, as demonstrated by the absence of residue after 20 min of centrifuging at 4000 rpm. For two of the samples, residue was observed, extracted and dissolved with HNO_3 and/or HF before being mixed with the rest of the solution and centrifuged again. The solution was evaporated and the residue dissolved in HCl 1N. For major and trace element analyses, an aliquot of the solution was diluted 300 times and analyzed by ICP-AES. For the lithium isotope analyses, the solution was purified beforehand to allow recovery of only the lithium. For this, a solution containing ≈ 60 ng of Li was introduced on a cationic resin column and eluted with HCl 1N, following the method published in ref. 25. This separation was performed twice. Total cationic concentration for each sample (in meq) was constrained to be less than 10% of the total cationic capacity of the column resin.

Lithium isotope measurements were performed using a Neptune Plus (ThermoFisher) multi-collector inductively coupled plasma spectrometer (MC-ICP-MS) at the Ecole Normale Supérieure de Lyon (National Facilities). The Aridus II desolvating system was added before ionization for an increased sensitivity. We used the jet and X cones, as described in ref. 52. To correct for instrumental mass bias, we used the standard bracketing technique with the LSVEC standard. The sensitivity was 1 Volt/ppb, and the solution was diluted to 5 ppb for analysis. The total procedure blank was systematically small (<0.02%), of 10 pg maximum. The accuracy of the isotopic analysis was verified several times during each measurement session using $\text{Li}^7\text{-N}$, $\text{Li}^6\text{-N}$ pure Li solutions⁵³, seawater and rock reference materials. Without separation chemistry, mean $\delta^7\text{Li}$ values of $30.2\text{‰} \pm 0.1\text{‰}$ ($2\sigma_n$, $n = 18$), $-7.8\text{‰} \pm 0.2\text{‰}$ ($2\sigma_n$, $n = 3$) were obtained for $\text{Li}^7\text{-N}$ and $\text{Li}^6\text{-N}$ respectively, which compare well with published and theoretical values⁵³. After chemical purification, the mean values for $\delta^7\text{Li}$ were $30.3\text{‰} \pm 0.3\text{‰}$ (2SD , $n = 13$), $31.0\text{‰} \pm 0.4\text{‰}$ (2SD , $n = 5$) and $4.6\text{‰} \pm 0.2\text{‰}$ (2SD , $n = 2$) for $\text{Li}^7\text{-N}$, Seawater and BE-N basaltic rock, respectively, which also compare well with published values. One clay sample was analyzed 14 times (14 different powder aliquots) and a second clay sample was analyzed five times with five different chemical separation (same aliquot), yielding values of $5.7\text{‰} \pm 0.2\text{‰}$ (2SD) and $1.60\text{‰} \pm 0.3\text{‰}$ (2SD), respectively (Fig. S2 and Table S1).

Neodymium was purified by conventional ion chromatography⁵. Isotopic measurements were performed at the Pôle Spectrométrie Océan (Brest, France) using a Thermo Scientific Neptune multi-collector ICP-MS. Nd isotopic compositions were determined using sample-standard bracketing, by analysing JNdi-1 standard solutions every two samples. Mass bias corrections were made using the exponential law and using $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$. Mass-bias corrected values for $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ were normalized to a JNdi-1 value of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512115$ ⁵⁴. Repeated analyses of bracketed JNdi-1 standard solutions during the course of this study yielded $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ of 0.512117 ± 0.000012 (2SD , $n = 16$), corresponding to an external reproducibility of $\pm 0.23\text{‰}$ (2SD). Epsilon Nd values (ϵ_{Nd}) were calculated using $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512630$ ⁵⁵.

References

1. Millot, R., Gaillardet, J., Dupré, B. & Allègre, C. J. The global control of silicate weathering rates and the coupling with physical erosion : new insights from rivers of the Canadian Shield. *Earth Planet. Sci. Lett.* **196**, 83–98 (2002).
2. Burbank, D. W. *et al.* Decoupling of erosion and precipitation in the Himalayas. *Nature* **426**, 652–655 (2003).
3. Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P. & Allegre, C. J. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem. Geol.* **159**, 3–30 (1999).
4. Li, G. & West, A. J. Evolution of Cenozoic seawater lithium isotopes: Coupling of global denudation regime and shifting seawater sinks. *Earth Planet. Sci. Lett.* **401**, 284–293 (2014).
5. Bayon, G. *et al.* Intensifying Weathering and Land Use in Iron Age Central Africa. *Science* **335**, 1219–1222 (2012).
6. Beaulieu, E., Goddérès, Y., Donnadiéu, Y., Labat, D. & Roelandt, C. High sensitivity of the continental-weathering carbon dioxide sink to future climate change. *Nat. Clim. Chang.* **2**, 346–349 (2012).
7. Dosseto, A. *et al.* Rapid response of silicate weathering rates to climate change in the Himalaya. *Geochemical Perspect. Lett.* **1**, 10–19 (2015).
8. von Blanckenburg, F. *et al.* Stable runoff and weathering fluxes into the oceans over Quaternary climate cycles. *Nat. Geosci.* **8**, 538–543 (2015).
9. Vance, D., Teagle, D. A. H. & Foster, G. L. Variable Quaternary chemical weathering fluxes and imbalances in marine geochemical budgets. *Nature* **458**, 493–6 (2009).
10. Shanahan, T. M. *et al.* The time-transgressive termination of the African Humid Period. *Nat. Geosci.* **2**, 1–5 (2015).
11. Skonieczny, C. *et al.* African humid periods triggered the reactivation of a large river system in Western Sahara. *Nat. Commun.* **6**, 1–6 (2015).
12. deMenocal, P. *et al.* Abrupt onset and termination of the African Humid Period : rapid climate responses to gradual insolation forcing. *Quat. Sci. Rev.* **19**, 347–361 (2000).
13. Tierney, J. E., Smerdon, J. E., Anchukaitis, K. J. & Seager, R. Multidecadal variability in East African hydroclimate controlled by the Indian Ocean. *Nature* **493**, 389–92 (2013).
14. Blanchet, C. L., Frank, M. & Schouten, S. Asynchronous Changes in Vegetation, Runoff and Erosion in the Nile River Watershed during the Holocene. *PLoS One* **9**, e115958 (2014).
15. Revel, M. *et al.* 20,000 years of Nile River dynamics and environmental changes in the Nile catchment area as inferred from Nile upper continental slope sediments. *Quat. Sci. Rev.* **130**, 200–221 (2015).
16. Blanchet, C. L. *et al.* High- and low-latitude forcing of the Nile River regime during the Holocene inferred from laminated sediments of the Nile deep-sea fan. *Earth Planet. Sci. Lett.* **364**, 98–110 (2013).
17. Revel, M. *et al.* 100,000 Years of African monsoon variability recorded in sediments of the Nile margin. *Quat. Sci. Rev.* **29**, 1342–1362 (2010).
18. Hennekam, R., Jilbert, T., Schnetger, B. & De Lange, G. J. Solar forcing of Nile discharge and sapropel S1 formation in the early to middle Holocene eastern Mediterranean. *Paleoceanography* **29**, 343–356 (2014).
19. Michalopoulos, P. & Aller, R. C. Rapid Clay Mineral Formation in Amazon Delta Sediments - Reverse Weathering and Oceanic Elemental Cycles. *Science* **270**, 614–617 (1995).
20. Pogge von Strandmann, P. A. E., James, R. H., van Calsteren, P., Gislason, S. R. & Burton, K. W. Lithium, magnesium and uranium isotope behaviour in the estuarine environment of basaltic islands. *Earth Planet. Sci. Lett.* **274**, 462–471 (2008).
21. Castañeda, L. S. *et al.* Hydroclimate variability in the Nile River Basin during the past 28,000 years. *Earth Planet. Sci. Lett.* **438**, 47–56 (2016).
22. Revel, M. *et al.* 21,000 Years of Ethiopian African monsoon variability recorded in sediments of the western Nile deep-sea fan. *Reg. Environ. Chang.* **14**, 1685–1696 (2014).
23. Bayon, G. *et al.* Rare earth elements and neodymium isotopes in world river sediments revisited. *Geochim. Cosmochim. Acta* **170**, 17–38 (2015).
24. Goldstein, S. L., Onions, R. K. & Hamilton, P. J. A Sm-Nd isotopic study of atmospheric dusts and particulates from major river systems. *Earth Planet. Sci. Lett.* **70**, 221–236 (1984).
25. Vigier, N. *et al.* Quantifying Li isotope fractionation during smectite formation and implications for the Li cycle. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 780–792 (2008).
26. Burton, K. W. & Vigier, N. In *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry* (ed. Baskaran, M.) (Springer Berlin Heidelberg, 2011). doi: 10.1007/978-3-642-10637-8
27. Millot, R., Gaillardet, J., Dupré, B. & Allègre, C. J. Northern latitude chemical weathering rates: clues from the Mackenzie River Basin, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 1305–1329 (2003).
28. Huh, Y., Chan, L. H. & Chadwick, O. A. Behavior of lithium and its isotopes during weathering of Hawaiian basalt. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* **5** (2004).
29. Stallard, R. F. & Edmond, J. M. Geochemistry of the Amazon 2. *The influence of geology and weathering environment on the dissolved load*. **88**, 9671–9688 (2000).
30. Dellinger, M. *et al.* Riverine Li isotope fractionation in the Amazon River basin controlled by the weathering regimes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **164**, 71–93 (2015).
31. Chan, L. H. & Hein, J. R. Lithium contents and isotopic compositions of ferromanganese deposits from the global ocean. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* **54**, 1147–1162 (2007).
32. Millot, R., Vigier, N. & Gaillardet, J. Behaviour of lithium and its isotopes during weathering in the Mackenzie Basin, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 3897–3912 (2010).
33. Wimpenny, J. *et al.* Glacial effects on weathering processes: New insights from the elemental and lithium isotopic composition of West Greenland rivers. *Earth Planet. Sci. Lett.* **290**, 427–437 (2010).
34. Decarreau, A. *et al.* Partitioning of lithium between smectite and solution: An experimental approach. *Geochim. Cosmochim. Acta* **85**, 314–325 (2012).
35. Costa, K., Russell, J., Konecny, B. & Lamb, H. Isotopic reconstruction of the African Humid Period and Congo Air Boundary migration at Lake Tana, Ethiopia. *Quat. Sci. Rev.* **83**, 58–67 (2014).
36. Garzanti, E., Andò, S., Padoan, M., Vezzoli, G. & El Kammar, A. The modern Nile sediment system: Processes and products. *Quat. Sci. Rev.* **130**, 9–56 (2015).
37. Ryu, I.-S., Vigier, N., Lee, S.-W., Lee, K.-S. & Chadwick, O. A. Variation of lithium isotope geochemistry during basalt weathering and secondary mineral transformations in Hawaii. *Geochim. Cosmochim. Acta* **145**, 103–115 (2014).
38. Bouchez, J., Von Blanckenburg, F. & Schuessler, J. A. Modeling novel stable isotope ratios in the weathering zone. *Am. J. Sci.* **313**, 267–308 (2013).
39. Vigier, N. & Goddérès, Y. A new approach for modeling Cenozoic oceanic lithium isotope paleo-variations: The key role of climate. *Clim. Past* **11**, 635–645 (2015).
40. Pistiner, J. S. & Henderson, G. M. Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **214**, 327–339 (2003).
41. Schmitt, A.-D. *et al.* Processes controlling the stable isotope compositions of Li, B, Mg and Ca in plants, soils and waters: A review. *Comptes Rendus Geosci.* **344**, 704–722 (2012).

42. Clergue, C. *et al.* Influence of atmospheric deposits and secondary minerals on Li isotopes budget in a highly weathered catchment, Guadeloupe (Lesser Antilles). *Chem. Geol.* **414**, 28–41 (2015).
43. Pogge von Strandmann, P. a. E. *et al.* Lithium, magnesium and silicon isotope behaviour accompanying weathering in a basaltic soil and pore water profile in Iceland. *Earth Planet. Sci. Lett.* **339–340**, 11–23 (2012).
44. Heinrich, H. Origin and Consequences of Cyclic Ice Rafting in the Northeast Atlantic Ocean during the Past 130, 000 Years. *Quat. Res.* **29**, 142–152 (1988).
45. Sánchez Goñi, M. F. *et al.* Contrasting impacts of Dansgaard–Oeschger events over a western European latitudinal transect modulated by orbital parameters. *Quat. Sci. Rev.* **27**, 1136–1151 (2008).
46. Collins, J. A. *et al.* Abrupt shifts of the Sahara-Sahel boundary during Heinrich stadials. *Clim. Past* **9**, 1181–1191 (2013).
47. Kelly, M. a. *et al.* Expanded glaciers during a dry and cold last glacial maximum in equatorial East Africa. *Geology* **42**, 519–522 (2014).
48. Gaillardet, J., Dupré, B. & Allègre, C. J. A global geochemical mass budget applied to the Congo basin rivers: Erosion rates and continental crust composition. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 3469–3485 (1995).
49. Vigier, N., Gislason, S. R., Burton, K. W., Millot, R. & Mokadem, F. The relationship between riverine lithium isotope composition and silicate weathering rates in Iceland. *Earth Planet. Sci. Lett.* **287**, 434–441 (2009).
50. Wagena, M. B. *et al.* Climate change in the Blue Nile Basin Ethiopia: implications for water resources and sediment transport. *Clim. Change* **139**, 229–243, doi:10.1007/s10584-016-1785-z (2016).
51. Goddéris, Y. *et al.* Rates of consumption of atmospheric CO₂ through the weathering of loess during the next 100 yr of climate change. *Biogeosciences* **10**, 135–148 (2013).
52. Balter, V. & Vigier, N. Natural variations of lithium isotopes in a mammalian model. *Metalomics* **6**, 582–6 (2014).
53. Carignan, J., Vigier, N. & Millot, R. Three secondary reference materials for lithium isotope measurements: Li7-N, Li6-N and LiCl-N solutions. *Geostand. Geoanalytical Res.* **31**, 7–12 (2007).
54. Tanaka, T. *et al.* JNd1-1: A neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chem. Geol.* **168**, 279–281 (2000).
55. Bouvier, A., Vervoort, J. D. & Patchett, P. J. The Lu-Hf and Sm-Nd isotopic composition of CHUR: Constraints from unequilibrated chondrites and implications for the bulk composition of terrestrial planets. *Earth Planet. Sci. Lett.* **273**, 48–57 (2008).
56. Scheuven, D., Schütz, L., Kandler, K., Ebert, M. & Weinbruch, S. Bulk composition of northern African dust and its source sediments - A compilation. *Earth-Science Rev.* **116**, 170–194 (2013).
57. Prospero, J. M., Ginoux, P., Torres, O., Nicholson, S. E. & Gill, T. E. Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the NIMBUS 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product. *Rev. Geophys.* **40**, 1–31 (2002).
58. Berger, A. & Loutre, M. F. Insolation values for the climate of the last 10 million years. *Quat. Sci. Rev.* **10**, 297–317 (1991).
59. Martrat, B., Jimenez-Amat, P., Zahn, R. & Grimalt, J. O. Similarities and dissimilarities between the last two deglaciations and interglaciations in the North Atlantic region. *Quat. Sci. Rev.* **99**, 122–134 (2014).

Acknowledgements

This work was supported by BQR IRD-Geoazur, BQR OCA, CNRS INSU-SYSTER grants, INSU Mistrals-Paleomex grants and ANR INTOCC. The MS27PT core was recovered during the MIMES cruise. We thank K. Costa for giving access to the deuterium isotopic composition of Lake Tana and P. Telouk (CNRS-INSU National Facilities at ENS-Lyon), E. Albalat (LGLTPE) and E. Ponzevera (IFREMER) for their assistance during isotopic analyses. M. Zanti is thanked for her help in the sedimentology laboratory at Geoazur. Alice Williams is thanked for English corrections.

Author Contributions

M.R. and N.V. conceived the project. L.B. conducted the laboratory work and the data analysis. G.B. performed neodymium isotopic analyses. A.D. contributed to the elementary analysis. L.B. wrote the manuscript with interpretation and contribution from all authors.


Additional Information

Supplementary information accompanies this paper at <http://www.nature.com/srep>

Competing Interests: The authors declare no competing financial interests.

How to cite this article: Bastian, L. *et al.* Abrupt response of chemical weathering to Late Quaternary hydroclimate changes in northeast Africa. *Sci. Rep.* **7**, 44231; doi: 10.1038/srep44231 (2017).

Publisher's note: Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

 This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in the credit line; if the material is not included under the Creative Commons license, users will need to obtain permission from the license holder to reproduce the material. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

© The Author(s) 2017

1 **Abrupt response of chemical weathering to**
2 **Late Quaternary hydroclimate changes in**
3 **northeast Africa**

4 **Luc Bastian^{1,2*}, Marie Revel¹, Germain Bayon^{3,4}, Aurélie Dufour², Nathalie Vigier²**

5

6 ¹ Geoazur, Université de la Côte d'Azur, CNRS, OCA, IRD, Geoazur, 250 rue Albert Einstein,
7 06500 Valbonne, France

8 ² Laboratoire d'Océanographie de Villefranche sur Mer (LOV, OOV) CNRS, UPMC, 181
9 chemin du Lazaret, 06320, Villefranche sur Mer, France

10 ³ IFREMER, Unité de Recherche Géosciences Marines, 29280 Plouzané, France

11 ⁴ Department of Earth Sciences - Royal Museum for Central Africa, Leuvensesteenweg, 13, B-
12 3080 Tervuren, Belgium

13

14 *corresponding author: bastian@geoazur.unice.fr

15

16 **SUPPLEMENTARY MATERIAL**

17

18 Nile basin study area and Sampling

19

20 The Nile River is located in north-eastern Africa and is the longest river in the world. It flows
21 over 6700 km, over 31° of latitude, and has a watershed with an area of 3,000,000 km²¹. The
22 Nile watershed is essentially composed of two main catchments, both of silicate lithology²: the
23 Ethiopian highlands, or traps, are mainly composed of basaltic volcanic rocks and are drained
24 by the Blue Nile and the Atbara rivers. The Equatorial craton is mainly composed of gneiss and
25 granulite rock and is drained by the Bahr el Jabel River. This river joins the Sobat River to form
26 the White Nile³. The main Nile River flows towards the Mediterranean Sea, to the Nile delta in
27 the North of Egypt^{1,4}.

28 At its mouth, the Nile River has a unimodal discharge curve over a year, with summer floods
29 essentially linked to the seasonal monsoonal circulation over the Ethiopian highland sources².
30 Thus, the tropical climate of the Nile Basin is marked by monsoon precipitation. The seasonal
31 change in monsoon precipitation in the Nile Basin is controlled by the convergence of winds
32 from both hemispheres in the InterTropical Convergence Zone (ITCZ). Much of the rainfall
33 over North-East Africa originates in the tropical Atlantic and southern/western Indian
34 Ocean^{5,6}. Mean annual precipitation greater than 3.2mm/day was recorded by the Tropical
35 Rainfall Measuring Mission at Lake Tana for the period 1998-2010⁷. At present, the
36 monsoon occur during the summer in Northern hemisphere, but the location of ITCZ is linked
37 to the maximal insolation and oscillates north-south during the year. In the past, because long-
38 term changes in the insolation maxima are modulated by changes in the Earth's
39 precessional and obliquity cycles, the north-south migration of the African monsoonal rain
40 belt follows the precessional cycles, with further northward ITCZ penetration during
41 precessional minima⁸. High summer insolation in the early and mid-Holocene enhanced
42 the thermal contrast between land and sea, producing higher rainfall than at present
43 across North Africa, leading to the African Humid Period (AHP) between ~15 and 6 ka⁷.
44 The AHP is evidenced in several sedimentary records^{9,10} and mostly concerned the Ethiopian
45 Traps region^{4,11}.

46 The MS27PT core was collected in 2004 during the Mediflux MIMES oceanographic cruise, in
47 the Nile deep-sea-fan. The core was collected on along the continental slope at a depth of 1389
48 meters, from a non-channelized slope located 90km outward from the mouth of the Rosetta Nile
49 branch^{11,12}. The ability of this sediment core to monitor past hydrology and weathering changes

2

50 in the Nile basin has been demonstrated in previous sedimentology and geochemistry
51 studies^{13,14}. The core site is located adjacent to Rosetta river outflow, resulting in high
52 accumulation rates of terrigenous sediment at the site. Detailed bathymetric and high resolution
53 seismic profiles (eight oceanographic cruises¹⁵) demonstrated that the Rosetta branch has been
54 active since 115 ka and that this western part of the delta has continuously received sediments
55 from the Nile River^{12,13,16}. The sediment loads of each tributary have a distinct Nd isotopic
56 composition reflecting the geology of the catchments. Thus, temporal changes in both Nd
57 signature and sedimentation rate have allowed changes in the terrigenous contribution in
58 relation to spatial precipitation changes to be quantified¹¹⁻¹⁴.

59 The MS27PT core is characterized by continuous hemipelagic sedimentation over 7m (100
60 kyr). The present study focuses on the uppermost part of this sediment sequence (433cm), which
61 covers the last 32,000 years. The published age models for the period studied are based on 22
62 AMS¹⁴C dates^{11,13} (Table S3). The age models as deduced from radiocarbon dating were
63 calibrated to calendar ages using the CALIB 7.0 program¹⁷ and were corrected for a marine
64 reservoir age difference of 400 years for the Holocene, 560 years for the Bølling/Allerød
65 and 800 years during the deglaciation¹⁸.

66

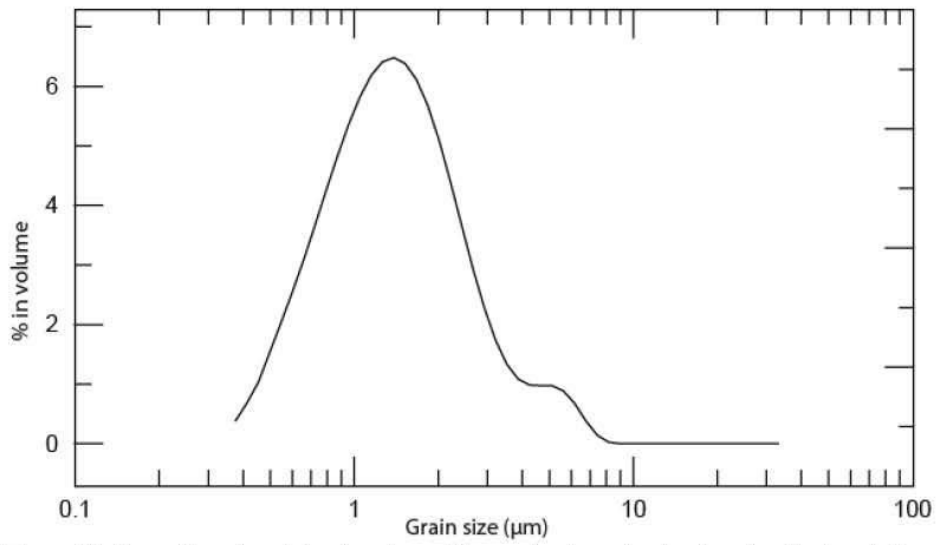
67 *Heinrich Events*

68 Rapid climate changes are associated with the Dansgaard–Oeschger (D-O) cycles or Heinrich
69 Stadial (HS) and were superimposed on the longer-term orbital climate trends^{19,20}. Among them,
70 Heinrich events are recorded at the end of coldest stadial periods of the D-O cycle in the North
71 Atlantic Ocean and were accompanied by massive iceberg formation and extension of the sea
72 ice in North Atlantic^{19,20}. Such disturbances of the hydrological conditions of surface waters
73 reduced deep water formation and thus modified Atlantic meridional overturning circulation²¹.
74 In tropical Africa, the impact of these events is still under debate but they are expressed as the
75 dustiest periods of the last glacial due to rapid increases in aridity and wind strength in the
76 Sahel^{22,23}.

77

78 **Methods**

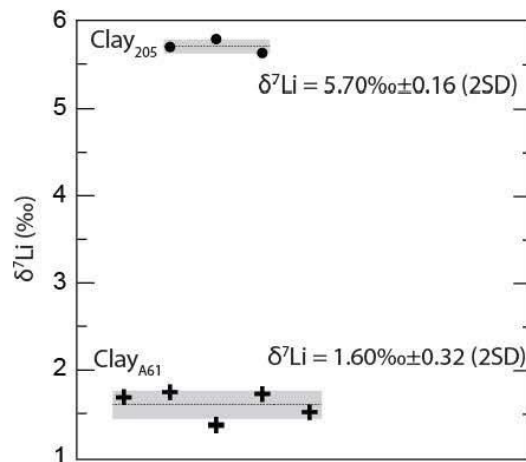
79



80 **Figure S1:** Proportion of particles (in volume %) as a function of grain size after the decantation
 81 procedure. All clay fraction grain size measurements were performed using a LS2000 Beckman Coulter
 82 granulometer.

83

84



85 **Figure S2:** Repeatability of Li isotope measurements performed for two clay samples.

86

87 **Table S1:** $\delta^7\text{Li}$ values measured on various standard solutions

	Without chemical purification		With chemical	
	Li^7N	Li^8N	Li^7N	Seawater
	30.27	-7.65	30.46	31.08
	30.22	-7.77	30.09	31.22
	30.35	-8.05	30.18	31.10
	29.84		30.4	30.77
	30.01		30.3	31.04
	30.43		30.28	
	30.24		30.16	
	30.31		29.88	
	29.97		30.48	
	30.29		30.39	
	29.93		30.24	
	30.18		30.36	
	30.42		30.41	
	29.93			
	30.04			
	30.48			
	30.34			
	30.36			
Mean	30.2	-7.82	30.2	31.0
2 σ	0.1	0.2	0.1	0.1

88

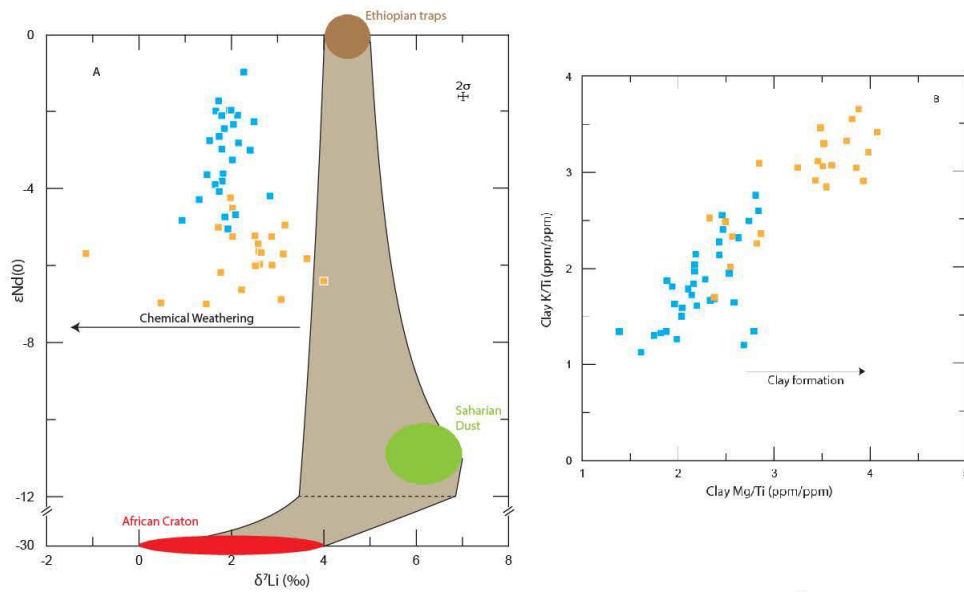
89

90 Neodymium was purified by conventional ion chromatography²⁴. Isotopic measurements were
 91 performed at the Pôle Spectrométrie Océan using a Thermo Scientific Neptune multi-collector
 92 ICPMS. Nd isotopic compositions were determined using sample-standard bracketing, by
 93 analysing JNdi-1 standard solutions every two samples. Mass bias corrections were made using
 94 the exponential law and using $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$. Mass-bias corrected values for
 95 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ were normalized to a JNdi-1 value of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512115^{25}$. Repeated analyses
 96 of bracketed JNdi-1 standard solutions during the course of this study yielded $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ of
 97 0.512117 ± 0.000012 (2 SD, n=16), corresponding to an external reproducibility of $\sim \pm 0.23\epsilon$ (2
 98 SD). Epsilon Nd values (ϵ_{Nd}) were calculated using $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512630^{26}$.

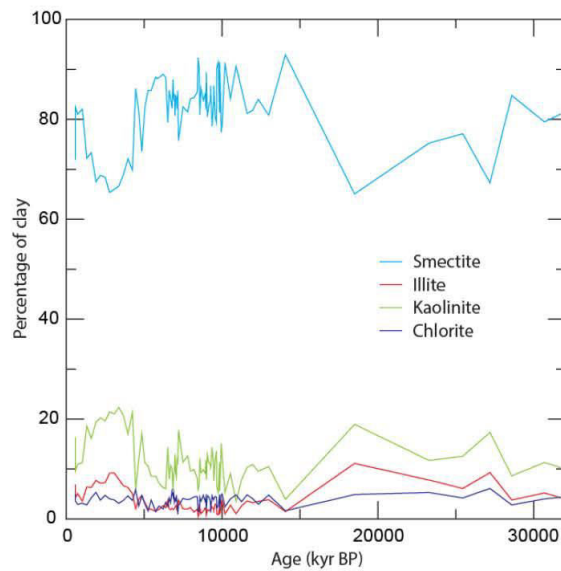
99

100 Clay Analyses

101



102 **Figure S3** Percentage of clay estimated by XRD as a function of time after¹⁴.



103

104

105

106 **Figure S4:** (A) Clay lithium isotope composition as a function of clay neodymium isotope
 107 composition (MS27PT). The grey zone corresponds to the mixing zone for source rocks from
 108 the Ethiopian Traps, the African craton and the Saharan Dust (based on measured values

6

109 (Table S1) and published average values for each endmember). Clay $\delta^{6}\text{Li}$ are systematically
 110 enriched in ${}^6\text{Li}$ compared to fresh source rocks due to isotope fractionation during the clay
 111 formation process; (B) Clay K/Ti ratios as a function of clay Mg/Ti (MS27PT). The blue squares
 112 and orange squares correspond to humid and arid periods, respectively.

113

114

115 **Modeling**

116

117 All published studies indicate significant lithium isotopic fractionation during secondary phase
 118 formation, in particular clay formation. This isotopic fractionation is always in favor of the light
 119 isotope (${}^6\text{Li}$) and does not depend on the clay type. In contrast, rock or mineral leaching is not
 120 associated with significant isotope fractionation at low temperature. Several studies have
 121 modeled the behavior of Li isotopes at the scale of a watershed or of a continent according to
 122 the following equations²⁷⁻³⁰:

123

$$124 \quad F_{lea}^{Li} \delta_{lea} = F_{sp}^{Li} \delta_{sp} + F_{riv}^{Li} \delta_{riv} \quad \text{equation (1)}$$

125

$$126 \quad \delta_{sp} = \delta_{riv} - \Delta_{land} \quad \text{equation (2)}$$

127

$$128 \quad \delta_{lea} = \delta_{BR} \quad \text{equation (3)}$$

129

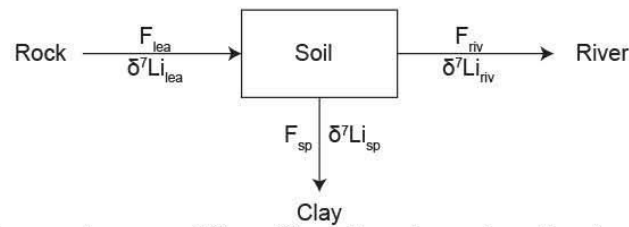
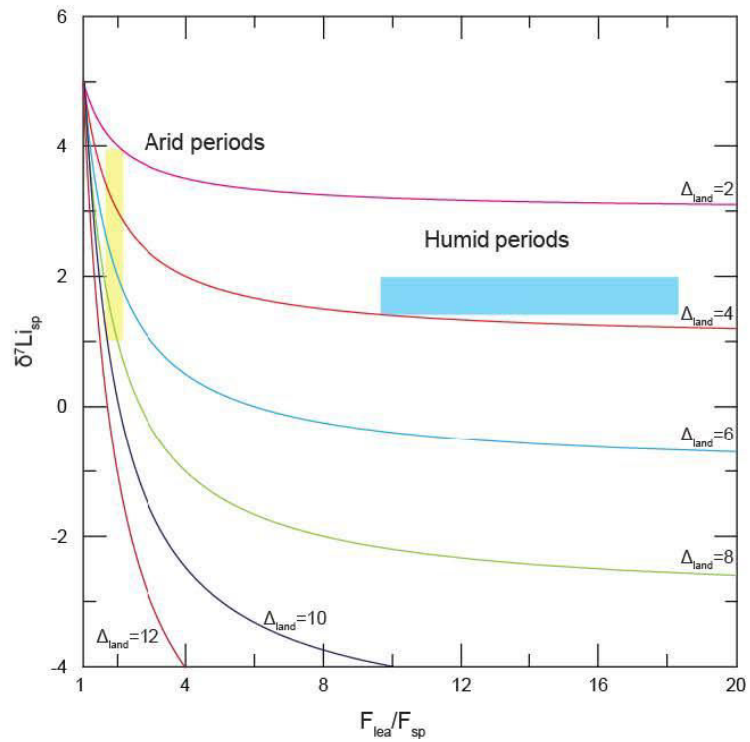
$$130 \quad \delta_{sp} = \frac{\Delta_{land}}{F_{lea}^{Li} / F_{sp}^{Li}} + \delta_{BR} - \Delta_{land} \quad \text{equation (4)}$$

131

132 where F_{lea}^{Li} , F_{sp}^{Li} , and F_{riv}^{Li} are the flux of lithium during dissolution, in the secondary phase and
 133 in the river water, respectively, and δ_{lea} , δ_{sp} , δ_{riv} and δ_{BR} are the isotopic signature of the
 134 dissolved water, the secondary phase, the river water and the bedrock, respectively. In this
 135 model, the Li released by the dissolution/leaching of the source rocks is either incorporated into
 136 secondary minerals during their neoformation or released into the rivers, as shown in the box

7

137 model in Figure S5. The bedrock leaching is assumed to be isotopically congruent while the
138 clay neof ormation is isotopically fractionated (Δ_{land})^{28,29}. Theoretical modelling curves are
139 reported in Figure S5 for various clay-water isotope fractionation factors. As shown in this
140 graph, during humid periods, the clay $\delta^7\text{Li}$ values (δ_{sp}) measured in the MS27PT core are in
141 general low and homogeneous. This is consistent with the modelling and is best explained by a
142 high $F_{\text{lea}}^{\text{Li}}/F_{\text{sp}}^{\text{Li}}$ ratio and a low clay-water isotope fractionation factor. During arid periods, the
143 clay $\delta^7\text{Li}$ values (δ_{sp}) are much more variable, increasing to higher values at specific times
144 such as during the LGM. According to the model, this corresponds to lower $F_{\text{lea}}^{\text{Li}}/F_{\text{sp}}^{\text{Li}}$ ratios.
145 When the $F_{\text{lea}}^{\text{Li}}/F_{\text{sp}}^{\text{Li}}$ ratio is low, the slope of the curve is steeper, and therefore clay $\delta^7\text{Li}$ values
146 are more sensitive to small variations in the alteration regime ($F_{\text{lea}}/F_{\text{sp}}$). In contrast, during
147 humid periods (blue rectangles), fluctuations in the alteration regime do not affect significantly
148 the clay $\delta^7\text{Li}$ values. This is consistent with the differences in the variability of our data between
149 humid and arid periods (see text for more details).



150 **Figure S5:** Theoretical curves of $\delta^7\text{Li}_{sp}$ ($\delta^7\text{Li}$ value of secondary phases) as a function of
 151 F_{lea}/F_{sp} , where F_{lea} and F_{sp} are the dissolved Li flux and the flux of Li incorporated into
 152 secondary phase, respectively. Δ_{land} is the clay-water isotope fractionation. The yellow and blue
 153 shaded fields represent the range of clay $\delta^7\text{Li}$ values determined for the arid and humid periods,
 154 respectively.

155 **Table S2:** Li and Nd isotopic data and major/trace element data measured on the clay fraction
 156 of core MS27PT. Depth corresponds to the distance from the top of the core, and represents 1
 157 cm of core sample. The age was determined by interpolation between two calculated ¹⁴C ages
 158 (Table S2 from ¹¹), under the assumption that the sedimentary rate has not varied. The errors
 159 for K, Ca, Mg, Fe, Mn, Al, Ti, Sr, and Ba are 3.5% 3.4%, 3.4%, 1.6%, 5.3%, 2.3%, 2.8% and
 160 2.9 %, respectively.

161

Depth (cm)	Age (years)	δ7Li (%)	2σ	εNd	2σ	K (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Al (ppm)	Ti (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)
2	1258	-1.15	0.01	-5.69	0.10	10435	6825	13161	58063	468	83496	5178	99	118
7	2640	0.47	0.06	-6.97	0.14	9462	5593	11442	48771	406	74363	4004	86	107
11	3449	1.45	0.01	-7.00	0.20	10085	7900	12547	49196	650	75360	4460	84	90
17	4923	1.72	0.01	-5.01	0.12	8345	7419	11648	55481	1345	80416	4911	74	81
22	5925	2.02	0.06	-4.51	0.16	8809	6125	13807	62372	2837	86411	5353	117	252
34.5	7430	1.47	0.02	-3.64	0.18	8389	7569	10136	48903	230	76140	4449	102	265
39	7582	1.85	0.02	-2.45	0.14	6962	2312	9987	56083	261	83422	6196	43	94
51.5	7946	1.82	0.02	-3.62	0.17	6415	8341	9053	38324	220	62691	3814	84	594
53.5	8007	1.80	0.01	-3.81	0.12	8011	1855	10854	54539	250	87305	5338	41	175
70	8403	2.11	0.06			2699	683	2789	20011	74	25328	2013	22	72
82	8551	2.14	0.01	-2.10	0.13	7276	2140	10143	51683	241	79639	5413	43	91
95	8712	2.47	0.04			10340	2639	13154	65099	267	100518	6710	90	187
102	8891	2.83	0.02	-4.20	0.19	4637	2170	9598	32073	207	48923	3444	46	104
113.5	8999	2.49	0.01	-2.27	0.12	7825	2754	10646	49649	256	77660	4858	44	116
120	9068	1.88	0.08			10607	2927	13182	63673	289	95435	6158	68	151
136.5	9203	1.79	0.01	-2.98	0.17	6509	2582	8734	46204	234	75645	5001	61	114
152	9338	2.41	0.02	-3.01	0.23	2729	998	6099	21531	114	33565	2274	23	52
171.5	9498	1.72	0.01	-1.73	0.17	6640	2765	10416	44685	199	73400	5251	60	108
193.5	9683	2.04	0.01	-2.34	0.27	7820	1721	10735	59852	257	86246	5908	45	101
206	9820	2.43	0.06			11950	3456	13159	68776	307	91734	6068	2	2
243	11165	1.81	0.05			10816	2839	12732	69625	312	91808	6054	87	159
255	11601	1.89	0.06			13414	2741	13641	74538	397	92617	6248	127	273
263	11892	2.27	0.02	-0.98	0.17	6953	2843	9738	48456	339	60775	4174	51	88
268.5	12074	2.15	0.01	-2.82	0.20	12553	11335	13754	54371	410	76112	5031	93	127
273.5	12256	1.73	0.01	-2.65	0.23	12537	4342	14230	65449	322	90769	5862	76	131
278	12522	1.66	0.02	-1.99	0.12	10692	5139	12533	61840	316	83253	5806	72	121
281	12695	1.53	0.02	-2.76	0.11	13116	5430	13444	65636	378	85482	5451	92	162
283	12810	1.79	0.02	-2.11	0.15	10838	4141	14068	70606	382	80655	5559	62	99
288.5	13309	1.99	0.02	-1.97	0.20	11872	3253	12705	67458	286	92166	6559	89	157
295.5	14588	1.62	0.02	-3.65	0.14	13727	4547	13765	59401	281	85995	5524	99	156
296	14934	1.98	0.04	-4.24	0.12	13352	8779	14661	57803	337	83886	5726	100	123
298	15280	2.58	0.02	-5.44	0.17	12504	3860	11508	48161	210	75342	4954	74	115
299.5	16635	2.03	0.02	-5.25	0.16	13222	6947	14097	44666	272	71637	4008	108	144
300	17989	3.08	0.02	-6.88	0.14	16766	6817	16858	56043	294	89104	4842	99	137
301	18855	2.59	0.01	-5.63	0.22	14297	5036	13137	51575	274	82681	4623	93	144
303	20588	2.61	0.02	-5.97	0.15	15128	16233	16098	53555	429	83988	4966	145	149
304	21024	2.22	0.03	-6.63	0.31	19571	7884	20968	69762	379	106095	5502	109	156
305	21461	2.52	0.04	-6.01	0.14	19954	7058	21161	71853	388	107552	5459	123	177
306	21897	3.63	0.01	-5.82	0.16	5985	4543	8080	25019	184	37725	2056	60	55
307	22334	2.88	0.04	-5.99	0.14	18428	8853	21972	72584	430	104919	5396	121	166
308	22770	4.00	0.03	-6.40	0.23	18886	6742	21309	73860	385	112993	5679	85	133
309.5	23207	2.65	0.01	-5.66	0.18	14487	17469	16560	50266	416	80330	4727	95	101
310	23643	2.51	0.03	-5.23	0.12	15381	22738	18010	54098	662	80417	5004	138	167
311	24079	2.87	0.03	-5.25	0.12	13407	23702	15773	54185	649	79622	4600	163	134
312	24516	3.16	0.04	-4.95	0.08	15861	26783	19724	60148	345	88750	5571	173	203
313	24952	3.12	0.04	-5.70	0.14	14771	42122	18343	51323	1033	78292	4605	81	124
314	25389	1.77	0.08	-6.18	0.16	16059	8943	20345	64657	742	93881	5275	197	128
315.5	25825	0.93	0.01	-4.83	0.18	15025	13890	16667	59873	481	84287	4823	94	105
317	26411	1.92	0.01	-5.05	0.16	13742	4293	13213	62907	305	91155	5386	67	120
321	27630	1.65	0.04	-3.90	0.16	14988	4251	15207	80426	366	96004	5426	93	167
323	28312	1.86	0.04	-4.74	0.27	15271	4348	16659	79788	376	104102	5880	75	143
325	28994	1.74	0.01	-4.08	0.33	8514	2887	9038	48445	265	66676	4172	98	180
327	29677	2.09	0.03	-4.68	0.45	13396	10921	15181	78665	396	98034	5779	89	127
329	30359	2.02	0.02	-3.26	0.12	14354	4242	15286	83886	364	108094	6307	80	151
331	31041	1.30	0.01	-4.29	0.18	11904	3095	11938	65601	303	93432	6354	66	134

10

162 *Table S3: Radiocarbon chronology of core MS27PT after ¹¹. Radiocarbon dating was*
 163 *performed at the Laboratoire de Mesure du Carbone 14-Saclay (Paris, France) by the national*
 164 *facility in the framework of INSU ARTEMIS call-for-proposal.*

Depth (cm)	Lab code	Species	Corrected age (yr BP)	¹⁴ C _{error}	Age cal. 1s	Age cal. 1s	Cal Bp age median probability
0.5	SacA005001	G. ruber alba	1060	35	564	589	577
2.5	SacA31699	G. ruber alba	1695	30	1238	1278	1258
5.5	SacA22673	G. ruber alba	2670	30	2306	2344	2325
10.5	SacA22674	G. ruber alba	3345	30	3064	3161	3113
13.5	SacA16511	G. ruber alba	4160	30	4084	4157	4121
22	SacA16513	G. ruber alba	5570	30	5908	5941	5925
23.5	SacA22675	G. ruber alba	5795	30	6235	6274	6255
25	SacA16514	G. ruber alba	6055	30	6406	6466	6436
29.5	SacA005003	G. ruber alba	6415	50	6791	6913	6852
34.5	SacA31700	G. ruber alba	6900	30	7415	7444	7430
65	SacA10935	G. ruber alba	7945	30	8352	8389	8371
70	SacA11797	G. ruber alba	8010	30	8388	8417	8403
95.5	SacA11798	G. ruber alba	8330	30	8644	8779	8712
102	SacA11799	G. ruber alba	8385	30	8861	8921	8891
120	SacA11800	G. ruber alba	8520	30	9049	9086	9068
205.5	SacA10936	G. ruber alba	9185	35	9735	9832	9784
274	SacA16516	G. ruber alba	10835	40	12234	12349	12292
284	SacA16517	G. ruber alba	11495	40	12913	13050	12982
293.5	SacA10937	G. ruber alba	12795	45	14056	14198	14127
298	SacA31702	Bulk forams?	13630	60	15172	15388	15280
300.5	SacA31703	Bulk forams?	15590	60	17898	18080	17989
303	SacA16518	G. ruber alba	17470	70	20484	20691	20588
315	SacA10938	G. ruber alba	21920	80	25742	25907	25825
333	SacA11801	G. ruber alba	27760	130	31128	31329	31229

165

166

167

168 **Supplementary Material References**

169

- 170 1. Ghilardi, M. & Boraik, M. Reconstructing the holocene depositional environments in
171 the western part of Ancient Karnak temples complex (Egypt): a geoarchaeological
172 approach. *J. Archaeol. Sci.* **38**, 3204–3216 (2011).
- 173 2. Garzanti, E., Andò, S., Padoan, M., Vezzoli, G. & El Kammar, A. The modern Nile
174 sediment system: Processes and products. *Quat. Sci. Rev.* **130**, 9–56 (2015).
- 175 3. Williams, M. A. J. *et al.* Late Quaternary environments and prehistoric occupation in
176 the lower White Nile valley, central Sudan. *Quat. Sci. Rev.* **130**, 72–88 (2015).
- 177 4. Williams, M. *et al.* Abrupt return of the summer monsoon 15,000 years ago: new
178 supporting evidence from the lower White Nile valley and Lake Albert. *Quat. Sci. Rev.*
179 **25**, 2651–2665 (2006).
- 180 5. Verschuren, D. *et al.* Half-precessional dynamics of monsoon rainfall near the East
181 African Equator. *Nature* **462**, 637–41 (2009).
- 182 6. Costa, K., Russell, J., Konecky, B. & Lamb, H. Isotopic reconstruction of the African
183 Humid Period and Congo Air Boundary migration at Lake Tana, Ethiopia. *Quat. Sci.*
184 *Rev.* **83**, 58–67 (2014).
- 185 7. Shanahan, T. M. *et al.* The time-transgressive termination of the African Humid Period.
186 *Nat. Geosci.* **2**, 1–5 (2015).
- 187 8. Tuenter, E., Weber, S. L., Hilgen, F. J. & Lourens, L. J. The response of the African
188 summer monsoon to remote and local forcing due to precession and obliquity. *Glob.*
189 *Planet. Change* **36**, 219–235 (2003).
- 190 9. DeMenocal, P. & Tierney, J. E. Green Sahara: African Humid Periods Paced by
191 Earth's Orbital Changes. *Nat. Educ. Knowl.* **3**, 12 (2012).
- 192 10. deMenocal, P. *et al.* Abrupt onset and termination of the African Humid Period : rapid
193 climate responses to gradual insolation forcing. *Quat. Sci. Rev.* **19**, 347–361 (2000).
- 194 11. Revel, M. *et al.* 20,000 years of Nile River dynamics and environmental changes in the
195 Nile catchment area as inferred from Nile upper continental slope sediments. *Quat. Sci.*
196 *Rev.* **130**, 200–221 (2015).
- 197 12. Ducassou, E. *et al.* Nile floods recorded in deep Mediterranean sediments. *Quat. Res.*
198 **70**, 382–391 (2008).
- 199 13. Revel, M. *et al.* 100,000 Years of African monsoon variability recorded in sediments of
200 the Nile margin. *Quat. Sci. Rev.* **29**, 1342–1362 (2010).
- 201 14. Revel, M. *et al.* 21,000 Years of Ethiopian African monsoon variability recorded in
202 sediments of the western Nile deep-sea fan. *Reg. Environ. Chang.* **14**, 1685–1696
203 (2014).
- 204 15. Migeon, S. *et al.* Lobe construction and sand/mud segregation by turbidity currents and
205 debris flows on the western Nile deep-sea fan (Eastern Mediterranean). *Sediment. Geol.*
206 **229**, 124–143 (2010).

12

- 207 16. Blanchet, C. L. *et al.* High- and low-latitude forcing of the Nile River regime during
208 the Holocene inferred from laminated sediments of the Nile deep-sea fan. *Earth Planet.*
209 *Sci. Lett.* **364**, 98–110 (2013).
- 210 17. Reimer, P. J. *et al.* Intcal13 and Marine13 Radiocarbon Age Calibration Curves 0–
211 50,000 Years Cal Bp. *Radiocarbon* **55**, 1869–1887 (2013).
- 212 18. Siani, G. *et al.* Mediterranean Sea surface radiocarbon reservoir age changes since the
213 last glacial maximum. *Science (80-.)*. **294**, 1917–1920 (2001).
- 214 19. Labeyrie, L., Sinko, J. A., Bond, G., Duprat, J. & Cortijo, E. Patterns of IceRafted
215 Detritus in the Glacial North Atlantic (40-55°N). *Paleoceanography* **8**, 175–192
216 (1993).
- 217 20. Bond, G. *et al.* Correlations between climate record from North Atlantic sediments and
218 Greenland ice. *Nature* **365**, 143–147 (1993).
- 219 21. Martrat, B., Jimenez-Amat, P., Zahn, R. & Grimalt, J. O. Similarities and
220 dissimilarities between the last two deglaciations and interglaciations in the North
221 Atlantic region. *Quat. Sci. Rev.* **99**, 122–134 (2014).
- 222 22. Collins, J. A. *et al.* Abrupt shifts of the Sahara-Sahel boundary during Heinrich
223 stadials. *Clim. Past* **9**, 1181–1191 (2013).
- 224 23. Naughton, F. *et al.* Wet to dry climatic trend in north-western Iberia within Heinrich
225 events. *Earth Planet. Sci. Lett.* **284**, 329–342 (2009).
- 226 24. Bayon, G. *et al.* Intensifying Weathering and Land Use in Iron Age Central Africa.
227 *Science (80-.)*. **335**, 1219–1222 (2012).
- 228 25. Tanaka, T. *et al.* JNdi-1: A neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla
229 neodymium. *Chem. Geol.* **168**, 279–281 (2000).
- 230 26. Bouvier, A., Vervoort, J. D. & Patchett, P. J. The Lu-Hf and Sm-Nd isotopic
231 composition of CHUR: Constraints from unequilibrated chondrites and implications for
232 the bulk composition of terrestrial planets. *Earth Planet. Sci. Lett.* **273**, 48–57 (2008).
- 233 27. Vigier, N., Gislason, S. R., Burton, K. W., Millot, R. & Mokadem, F. The relationship
234 between riverine lithium isotope composition and silicate weathering rates in Iceland.
235 *Earth Planet. Sci. Lett.* **287**, 434–441 (2009).
- 236 28. Bouchez, J., Von Blanckenburg, F. & Schuessler, J. A. Modeling novel stable isotope
237 ratios in the weathering zone. *Am. J. Sci.* **313**, 267–308 (2013).
- 238 29. Vigier, N. & Goddérès, Y. A new approach for modeling Cenozoic oceanic lithium
239 isotope paleo-variations: The key role of climate. *Clim. Past* **11**, 635–645 (2015).
- 240 30. Li, G. & West, a. J. Evolution of Cenozoic seawater lithium isotopes: Coupling of
241 global denudation regime and shifting seawater sinks. *Earth Planet. Sci. Lett.* **401**,
242 284–293 (2014).

243

244

Chapitre 8 : Impact du climat Nord-Atlantique sur les sols et les sédiments du Nil depuis 100.000 ans.

1. Introduction

The tropical Africa is strongly impacted by monsoon precipitation in relation with high insolation in summer. During the last 100 kyrs the monsoon intensity fluctuates between low and high precipitation periods in relation with the astronomic parameters in particular the precession (21 kyr periods). The onset of past humid periods is related to increased summer insolation in the Northern Hemisphere associated with northward migration of the Inter Tropical Convergence Zone (ITCZ), which enhances monsoon precipitations in northeast Africa (Tierney et al., 2013). This migration has dramatically affected fluvial discharge and particle delivery to the surrounding ocean margins (deMenocal et al., 2000; Shanahan et al., 2015; Skonieczny et al., 2015). In the Nile Basin, the past humid periods of the Pleistocene were systematically characterized by substantial export of Fe-rich sediments to the Mediterranean Sea, essentially reflecting enhanced physical erosion and transport processes from the Ethiopian Highlands (Revel et al., 2010; Blanchet et al., 2014; Revel et al., 2014; Revel et al., 2015). During the last 100 kyrs, to this monsoon intensity long term oscillations is added more rapid variations in response to North Atlantic climate variations. Indeed, during the last glacial period the climate was more unstable than during the Holocene. Greenland ice core show rapid variations in $\delta^{18}\text{O}$ in planktonic foraminifera (*Globigerinoides Ruber alba*) interpreted as rapid cooling (stadial) and warming (interstadial) of atmospheric and Sea Surface Temperature (SST). One cycle stadial-interstadial is called a Dansgaard-Oeschger (D-O) oscillation. Between 100 kyrs and 20 kyrs twenty-one D-O were identified. During the D-O stadial the decrease of SST lead to an extension of the ice cap and a reduction of the Atlantic Meridional Overturning Circulation (AMOC). Some studies indicate than during these events the AMOC was totally blocked. Some D-O stadials are characterized by the deposition of an Ice-Rafted Detritus (IRD) layer recorded in North Atlantic marine sediment, as the consequence of massive ice discharge (Hemming, 2004). These layers are called Heinrich events and correspond to a Heinrich stadial. The rapid cooling during D-O stadial impact directly the high latitudes with a modification of vegetation (Sánchez Goñi et al., 2008). Indeed, in Europe the vegetation has oscillated between steppe and forests during stadial and interstadial respectively (Sánchez Goñi et al., 2008). The decrease of North Atlantic SST has also led to a decrease of SST in lower Atlantic latitude (Kim et al., 2012; Martrat et al., 2014). The D-O and Heinrich stadial have also induced modification in the Mediterranean thermohaline circulation (Cornuault et al., 2016).

The D-O stadial has also some consequence in the tropical latitude, in response of the reduction of the AMOC. Indeed, the AMOC reduction induces a Southward migration of the ITCZ and also of the rain-belt monsoon zone. This lead to aridification in North Africa which is recorded by more dust deposits in marine cores in West Africa (Collins et al., 2013). This aridification is also described in the Arabian dessert (Leuschner and Sirocko, 2000).

At present, Atmosphere-Ocean General Circulation Models (GCM) predict a reduction of the AMOC in relation with the increase of greenhouse gas and ice melting for the next 100 years. Moreover, a recent study (Defrance et al., 2017) models a decrease of precipitation in Sahel in consequence of the ice melting in Greenland. Thus, it is particularly important to understand the impact of rapid climate changes, such as the Heinrich stadial, on the soils, on continental weathering in North and East Africa. Recent studies highlight that chemical erosion in large basins could respond quickly to rapid climate variations (Beaulieu et al., 2012; Goddérís et al., 2013). On the Nile basin (Bastian et al., 2017) show that the chemical weathering responded quickly to the monsoon intensity variations during the last 32 kyrs. The African tropical zone, in particular Sahel, Ethiopia, Soudan include abundant population which depend on precipitation rate and soil and water resources. This region was regularly affected by severe drought and famine during the last 100 years. Thus, understanding the impact of the North Atlantic rapid cooling on soils and physical erosion in North Africa may help to predict the future of this region.

In this aim, we applied source proxies and weathering proxies to sediments deposited since 110 kyrs in the Nile deep sea fan and in the Tana Lake (Ethiopia). We focused our efforts on several Heinrich stadials to determine at a high temporal resolution the impact of these events. The major part of the studies publish on deltaic core are based on the < 63 μm fraction. In this study, we focus on the clay fraction (<2 μm) to minimize granulometric and mineralogical sorting processes during the transport.

2. Regional setting

The Nile watershed with 30,000,000 km^2 is composed of two major catchments with different lithologies but both mostly silicate (Ghilardi and Boraik, 2011) (Figure 67). The Ethiopian traps are composed of basaltic rocks and is drained by the Blue Nile and its tributaries (Garzanti et

al., 2015). The equatorial craton is composed of gneiss drained by the Bahr el Jabel River (Garzanti et al., 2015) which is joined by the Sobat River to form the White Nile (Williams et al., 2015).

Over the year, at its mouth, the Nile River has a particular unimodal discharge curve : summer floods essentially caused by seasonal monsoonal circulation over the Ethiopian highlands (Garzanti et al., 2015). Indeed, the tropical climate of the Nile Basin is marked by African monsoon precipitation fluctuation. This seasonal variation is controlled by the convergence of winds from both hemispheres in the InterTropical Convergence Zone (ITCZ). Much of the rainfall over North-East Africa originates in the tropical Atlantic and southern/western Indian Ocean (Verschuren et al., 2009; Costa et al., 2014).

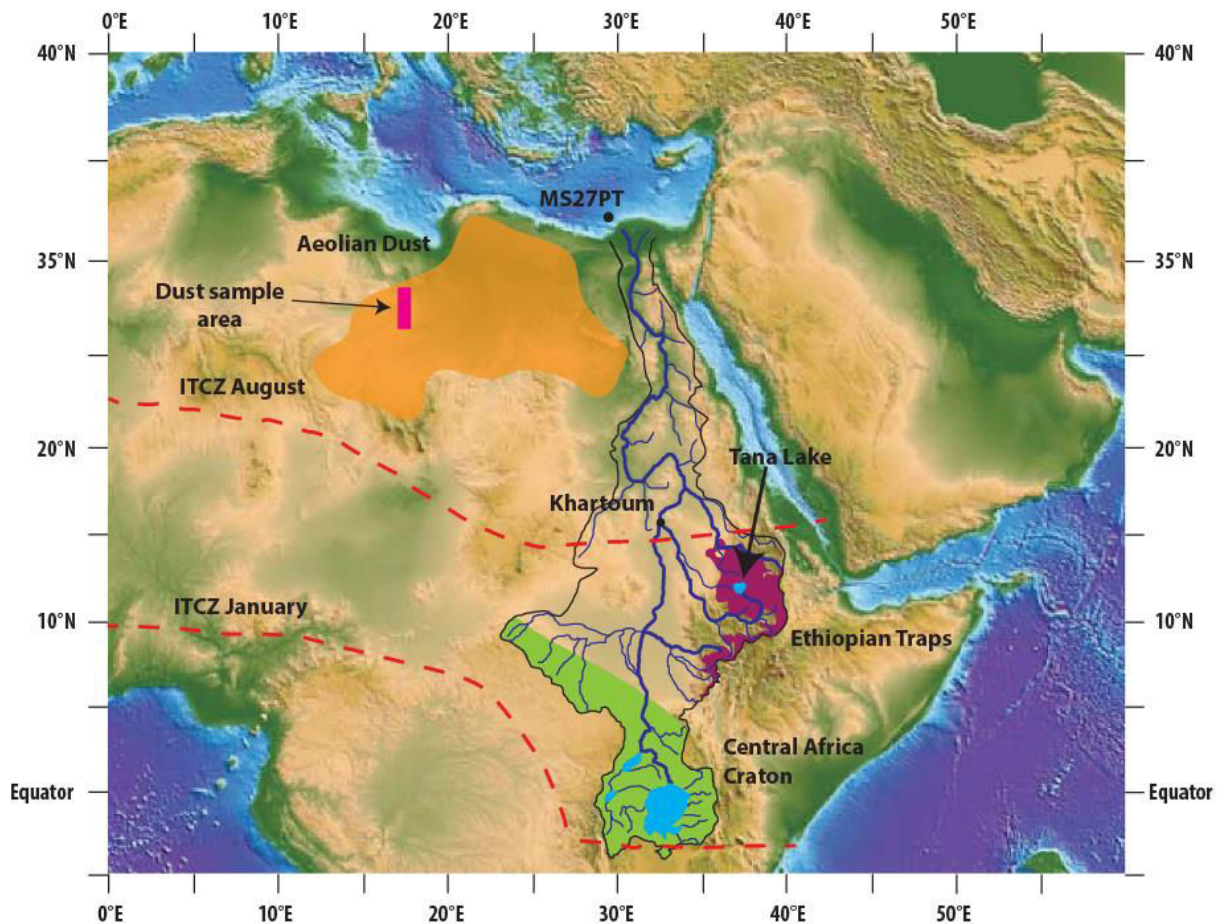


Figure 67 : Map of the Nile catchment and location of core MS27PT ($N31^{\circ}47.90'$; $E29^{\circ}27.70'$, 1389 m water depth) (From (Revel et al., 2010; Revel et al., 2014; Revel et al., 2015)). The Blue Nile tributary drains the Ethiopian Traps (Highlands), which are mostly composed of basaltic rocks (purple). The Equatorial tributary of the Nile drains the African Craton from Victoria Lake to Khartoum. Rocks are Precambrian metamorphics (in green on map) (Garzanti et al., 2015). The orange area represents the source region of most aeolian dust (Prospero et al., 2002; Scheuven et al., 2013). The rectangle correspond on the localization of the analyzed dust samples. In summer, radiation causes the North African landmass to heat up, inducing a low-pressure zone (ITCZ, red dashed lines) that attracts moist air from Atlantic and Indian Oceans (monsoon).

Mean annual precipitation greater than 3.2 mm/day was recorded by the Tropical Rainfall Measuring Mission at Lake Tana (source of the Blue Nile) for the period 1998-2010 (Shanahan et al., 2015). At present, the monsoon occurs during the summer in Northern hemisphere, and the location of ITCZ oscillates north-south during the year. In the past, because long-term changes in the insolation maxima are modulated by changes in the Earth's precessional and obliquity cycles, the north-south migration of the African monsoonal rain belt followed the precessional cycles, with further northward ITCZ penetration during precessional minima (Tuenter et al., 2003). High summer insolation in the early and mid-Holocene enhanced the thermal contrast between land and sea, producing higher rainfall than at present across North Africa, leading to the African Humid Period (AHP) between ~15 and 6 ka (Shanahan et al., 2015). The AHP was evidenced in several sedimentary records (deMenocal et al., 2000; DeMenocal and Tierney, 2012) and mostly concerned the steep Ethiopian Traps region from which most Nile sediments come from (Williams et al., 2006; Revel et al., 2015).

3. Materials

3.1. Sediment core MS27PT, Nile Delta

Sediment core MS27PT (N31°47'90, E29°27'70, 1389 m water depth) was collected in the Nile deep sea fan during the Mediflux MIMES cruise in 2004. This core has recorded the Nile sedimentary flux in relation with the Nile flood intensity directly correlated to the hydro-climate variations in the Nile basin during the last 110 kyrs (Revel et al., 2010) with no visual temporal hiatus. The age model of this 7.3m length core that is based on 29 old AMS ¹⁴C dating published in (Revel et al., 2010; Revel et al., 2015) and on 5 new AMS ¹⁴C dating. It was calibrated to calendar age using the Calib 7.0 program (Reimer et al., 2013) and corrected from marine reservoir age difference of 400 years. For the 110-46 kyrs BP we calibrate the age model with the oxygen isotopes record. The position of MIS4, MIS5b and sapropel S3 and S4 are used as tie-point. This different reference timescale are represented in the Figure 68. This age model give a good time correlation for the Heinrich stadial 4 and 5 recovered in the K/Ti ratio. All details concerning this core is given in the chapter 5.

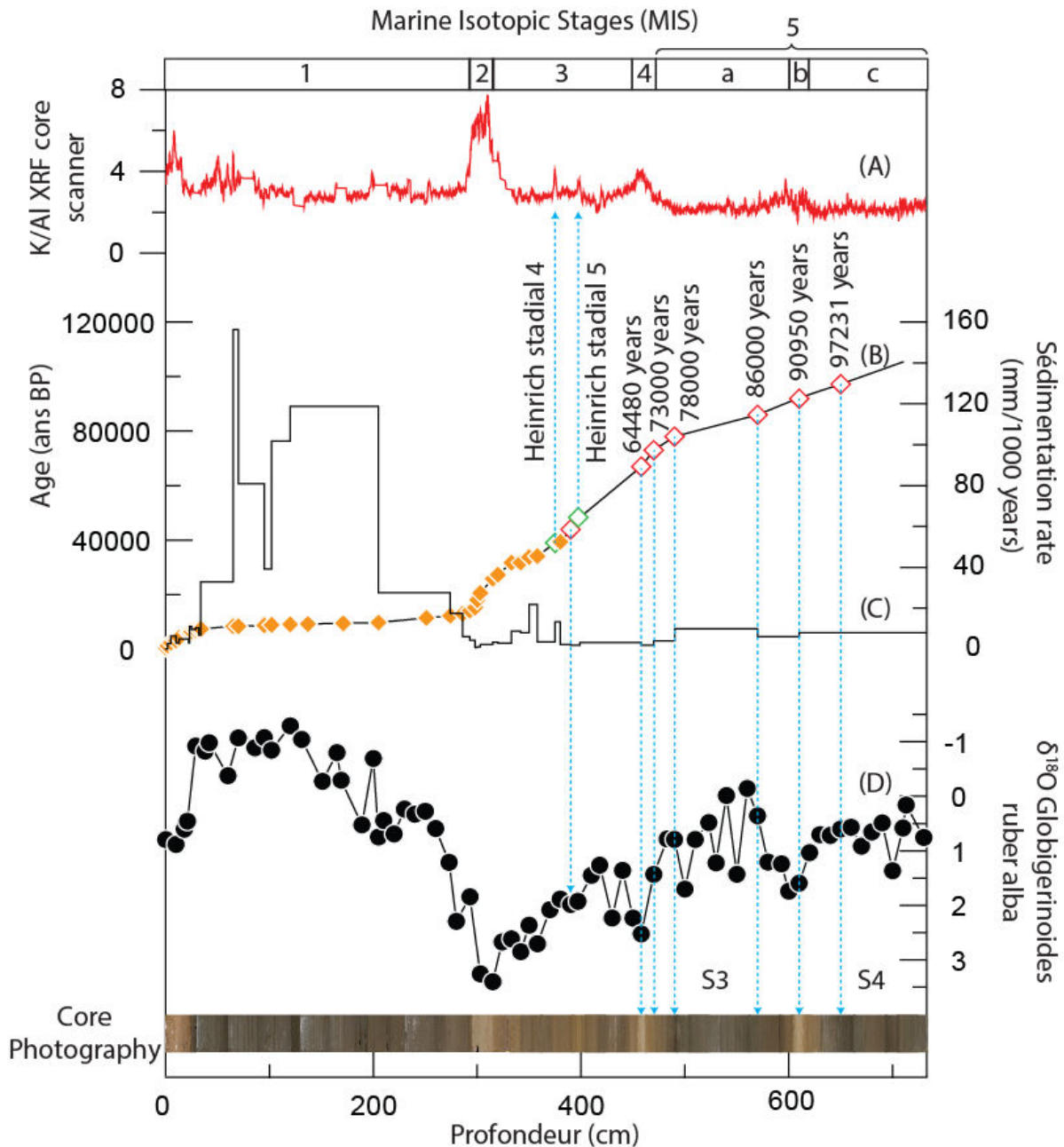


Figure 68 : (A) K/Al determine by XRF core scanner. (B) AMS ^{14}C ages in orange, calibrated age in red and in green the age of the Heinrich stadial 4 and 5. (C) Sedimentation rate. (D) $\delta^{18}\text{O}$ of *Globigerinoides ruber alba*. The blue arrow indicate the age calibration after 45000 years.

3.2. Sediment core 03TL3, Tana Lake

The Tana Lake (21°N, 37.25°E, 1830 elevation) is the largest lake in Ethiopia and is the major source of water of the Blue Nile River. The core 03TL3 was collected in 2003 in the center of the Tana Lake at 13.8 m depth. The age model of this core is based on 17 AMS ^{14}C dates interpolated using a locally weighted mixed effect regression (Marshall et al., 2011). This sedimentary record evidence geochemical, miennialalgal and isotope variations in relation with the oscillation of the monsoon activity (Lamb et al., 2007; Marshall et al., 2011; Costa et

al., 2014). For instance, (Costa et al., 2014) show that δD_{wax} decrease during the African Humid Period (14.800 to 5.000 years BP) which reflects the increase of water precipitation coming from the Atlantic Ocean due to intensification of the Monsoon in this region during this period of time.

4. Methods

4.1. Sampling, decarbonation and clay extraction

Each sediment sample corresponds to a 1 cm cut along the width of the core. Given the variation of sedimentation rate this 1c cut correspond to a range of 10 and 70 years and of 400 and 1000 years respectively during humid and arid periods. The bulk sample was beforehand sieved at 63 μm and the two collected fraction was dried at 65 °C. Before extraction of the clay fraction from the < 63 μm fraction, the sample is cleared of these carbonates. For this, the sample is leached with 1N ultra-pur hydrochloric acid during 30 minutes with ultrasonic. After this time the acid was neutralized with ultra-pure water (Milli-Q®) and centrifuged at 3000 rpm. The solid fraction was washed with 50 ml of ultra-pure water (Milli-Q®) until there is no further setting after 30 min of centrifugation at 3000 rpm. No setting indicate that all cations (principally Ca^{2+} and Mg^{2+}) coming from the carbonate dissolution are removed from the solution. We extracted the clay fraction (<0.2 μm) from ~1 g of bulk sediments. This fraction was then extracted by physical decantation in 50 ml of ultra-pure water mixed with 60 μl of sodium hexametaphosphate solution (100 mg/l). After drying clays were crushed in an agate mortar and around 10 mg of this powder was fully mineralized using a concentrated HF/HNO₃/HCl mixture. The solution was evaporated at low temperature and the residue dissolved in HCl 1.00 N for solid/liquid chromatography columns allowing lithium to be separated and purified (Vigier et al., 2009).

4.2. Measurement of major and trace element concentrations

Major (K, Ca, Mg, Mn, Fe, Al ,Ti) and some trace (Sr, Ba, Li) elements were analyzed using the ICP-OES at the LOV (see chapitre 5). Each sample solution was aliquoted and diluted 300 times before analyses. The accuracy of the elemental analysis was verified several times during each session using standard rock BEN and water standard TM 28.4. The 2 σ errors on concentrations

range between 1.6% and 3.5 % for major and traces elements (more details in Bastian et al., (2017).

4.3. Lithium isotope analyses

Similarly as described in chapter 5, a solution containing around 60 ng of lithium was introduced on a cationic resin column (AG50X12) and Li was eluted with HCl 1.00 N. This separation was performed twice for ensuring a good Li-Na separation. LiCl solution is then dried and dissolved in 0.05N HNO₃ for isotope analyses. Lithium isotope analyses were performed at the Ecole Normale Supérieure de Lyon (CNRS INSU National Facilities) using a Neptune Plus (ThermoFisher) multi-collector inductively coupled plasma spectrometer (MC-ICP-MS). We used jet and X cones, and the Aridus II desolvating system was added before ionization. In this configuration we obtain a sensitivity of 1Volt ⁷Li /ppb, and diluted the samples down to 5 ppb Li. The total procedure blank was systematically small (< 10 pg Li) and represents ~0.02% of the total Li for each sample. The accuracy of the isotopic analysis was verified several times during each measurement session using Li7-N pure Li solution (Carignan et al., 2007), and various rock reference materials (see chapter 7). Without separation chemistry, mean $\delta^7\text{Li}$ values of 30.2 ± 0.06 ($2\sigma_n$, $n=36$) were obtained for Li7-N, which compares well with published and nominal values (Carignan et al., 2007). After chemical purification, the mean values for $\delta^7\text{Li}$ were 30.3 ± 0.4 (2SD, $n=19$) and 5.45 ± 0.2 (2SD, $n=3$) for Li7-N and BE-N basaltic rock, respectively, which also compare well with published values. To verify the homogeneity of the clay fraction and the reproducibility of the clay separation, we have analysed various aliquots from 5 different clay separations (Figure 69). We show that clays are isotopically homogeneous ($\delta^7\text{Li} = 5.93 \pm 0.37$ ‰, 2SD $n=14$).

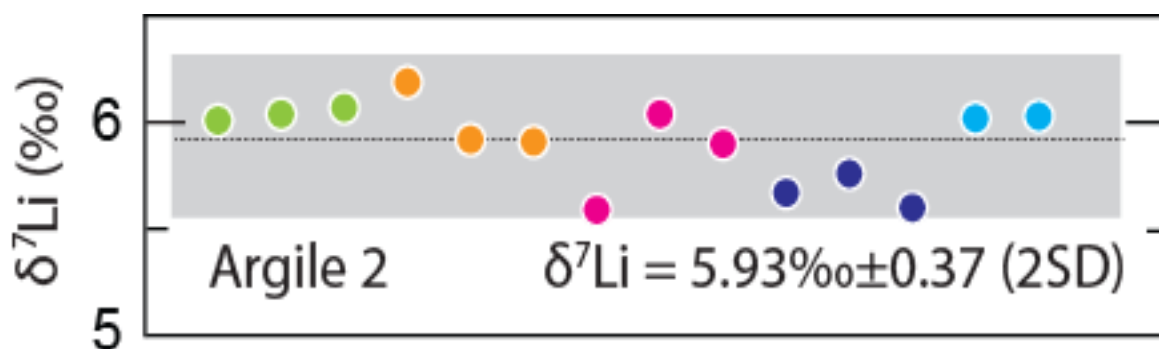


Figure 69 : Clay $\delta^7\text{Li}$ measured in different aliquots extracted from a single sediment sample of core MS27PT. Each colour corresponds to a single decantation. 2σ error is identical as for standard solutions and indicate a good isotope homogeneities of the clays and a good representative nature of our aliquoting and extraction.

4.4. Neodymium isotope analyses

Neodymium was purified by conventional ion chromatography (Bayon et al., 2012). Isotopic measurements were performed at the Pôle Spectrométrie Océan (Brest, France) using a Thermo Scientific Neptune multi-collector ICP-MS, following the method described in Chapter 5. Nd isotopic compositions were determined using sample-standard bracketing, by analysing JNdi-1 standard solutions every two samples. Mass bias corrections were made using the exponential law and using $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$. Mass-bias corrected values for $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ were normalized to a JNdi-1 value of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512115$ (Tanaka et al., 2000). Repeated analyses of bracketed JNdi-1 standard solutions during the course of this study yielded $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ of 0.512117 ± 0.000012 (2 SD, n=16), corresponding to an external reproducibility of $\sim \pm 0.23\epsilon$ (2 SD). Epsilon Nd values (ϵ_{Nd}) were calculated using $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512630$ (Bouvier et al., 2008).

4.5. Mixing model using Nd isotopes

In order to determine the different flux of each source for the clay fraction, we use ϵ_{Nd} values of clay fractions and their three potential endmembers (Blue Nile basin, Equatorial Nile basin, Saharian atmospheric dust), as well as the mineralogical abundances (given by XRD). We test the 3 following scenarios:

(S1) Blue Nile / Equatorial (White) Nile / Sahara

(S2) Blue Nile / Sahara

(S3) Blue Nile / White Nile

We apply a simple mass balance equation for ϵ_{Nd} values:

$$\epsilon_{\text{Nd}_T}[\text{Nd}]_T = F_{\text{BN}} \cdot \epsilon_{\text{Nd}_{\text{BN}}}[\text{Nd}]_{\text{BN}} + F_{\text{EN}} \cdot \epsilon_{\text{Nd}_{\text{EN}}}[\text{Nd}]_{\text{EN}} + F_{\text{SH}} \cdot \epsilon_{\text{Nd}_{\text{SH}}}[\text{Nd}]_{\text{SH}}$$

with BN = Blue Nile; EN = Equatorial Nile ; SH = Sahara and F is for the percent of the clay flux coming from each endmember (BN, EN, SH), such that:

$$F_{\text{BN}} + F_{\text{EN}} + F_{\text{SH}} = 1$$

The ϵNd values of the Equatorial Nile and of the Saharan dust are fixed respectively at -30 and -15 (Garzanti et al., 2015). The Nd concentrations are 44 ppm, 30 ppm and 25 ppm for Blue Nile, equatorial Nile and Sahara clays respectively. The mean values of neodymium concentration of the clay fraction coming from the MS27PT core is 34 ± 3 ppm ($n = 30$). In scenario (S1), all of the smectite is assumed to come from the Ethiopian traps only, such that the percentage of smectite in the clay sample directly reflects contribution from the Blue Nile..

5. Results

Core MS27PT

Bulk sediment $\log(\text{Ti}/\text{Ca})$ ratio, given by the XRF core scanner at a high resolution, is primarily sensitive to the relative proportion of marine (carbonate) versus terrestrial (silicate) input, and is low during low insolation periods, as shown in Figure 70. This strongly suggests that terrigenous fluxes were systematically lower during arid periods. Clay ϵNd values, which reflects their provenance, vary from -8 to -2 between low and high insolation periods. These variations are also recorded in the chemical composition of the clay fraction. Clay Mg/Ti also oscillate between ≈ 3.5 and 2.5 and clay K/Ti between $\approx 2.5-3$ and 1.5, with the lowest values associated to lowest insolation rate. Clay $\delta^7\text{Li}$ values range between 1 and 4 ‰ over the last 100.000 years. This is the same range of values as already exhibited for the last 35 kyr by Bastian et al., (2017). However, the low insolation periods are not systematically associated with high $\delta^7\text{Li}$ values as it was the case in this first publication. Moreover, clay $\delta^7\text{Li}$ display positive peaks during specific short-term periods that are unrelated in term of duration and intensity to the insolation curve. Some of these rapid excursions co-vary with elemental ratios and some do not (see arrows in Figure 70).

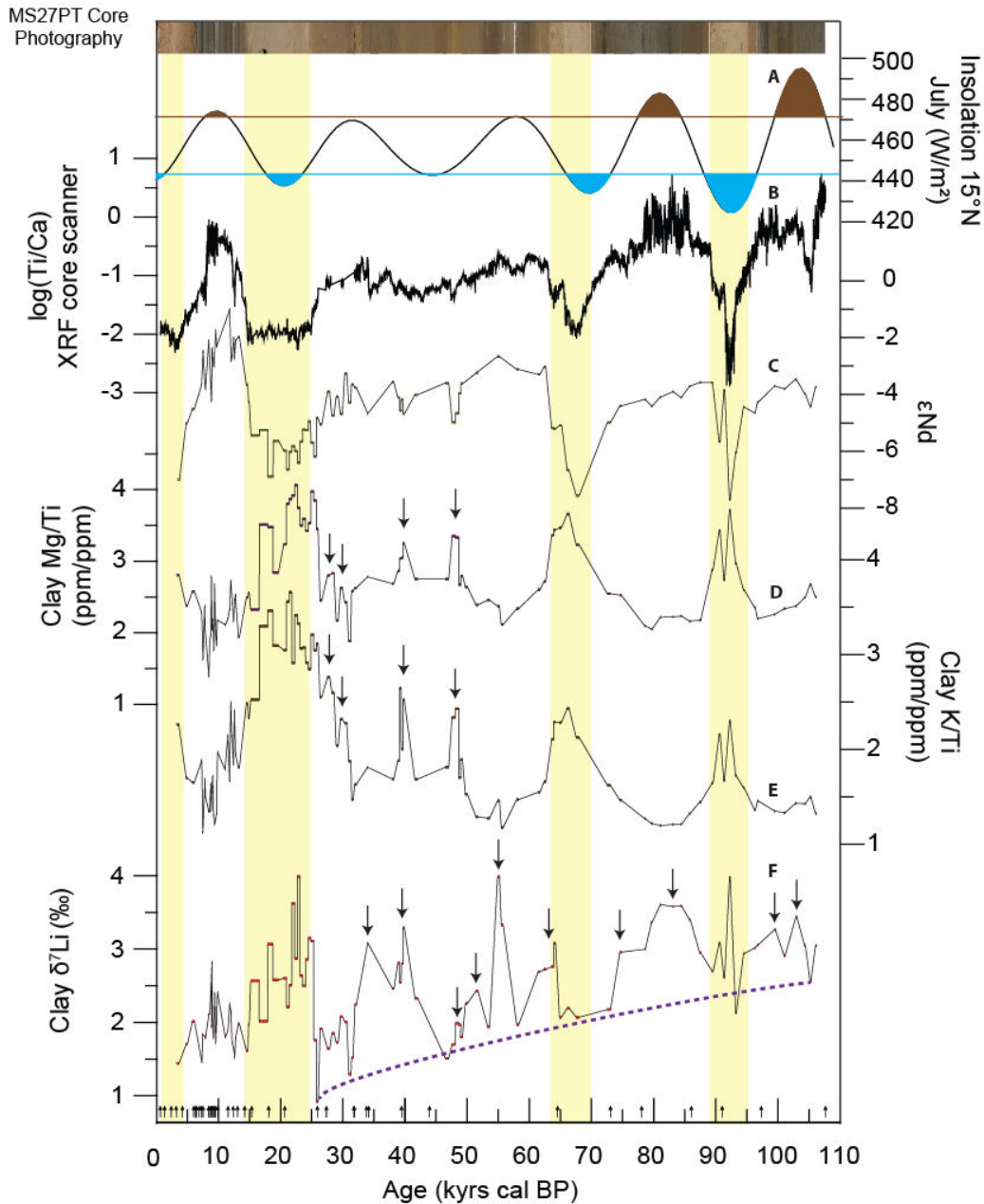


Figure 70 : Paleo-variations in (A) July insolation at 15°N, (B) $\log(\text{Ti}/\text{Ca})$ ratio in the MS27PT bulk fraction, (C), (D), (E) and (F) clay ϵNd , Mg/Ti ratio, K/Ti ratio and $\delta^7\text{Li}$. A photography of the MS27PT core is shown for comparison, with the humid and arid periods characterized respectively by dark and light sediments. The yellow bands correspond to the arid periods. Arrows show Mg/Ti, K/Ti and $\delta^7\text{Li}$ excursion during "humid periods". The purple dashed line correspond to the $\delta^7\text{Li}$ base line.

Core 03TL3 Tana Lake

Clay $\delta^7\text{Li}$ extracted from the core 03TL3 range between 0.80 and 2.87 ‰ over the last 15266 years BP, with a mean value of 1.72 ‰. These values are comparable, within errors, to the ones obtained in the core MS27PT clays for the same period (Figure 71).

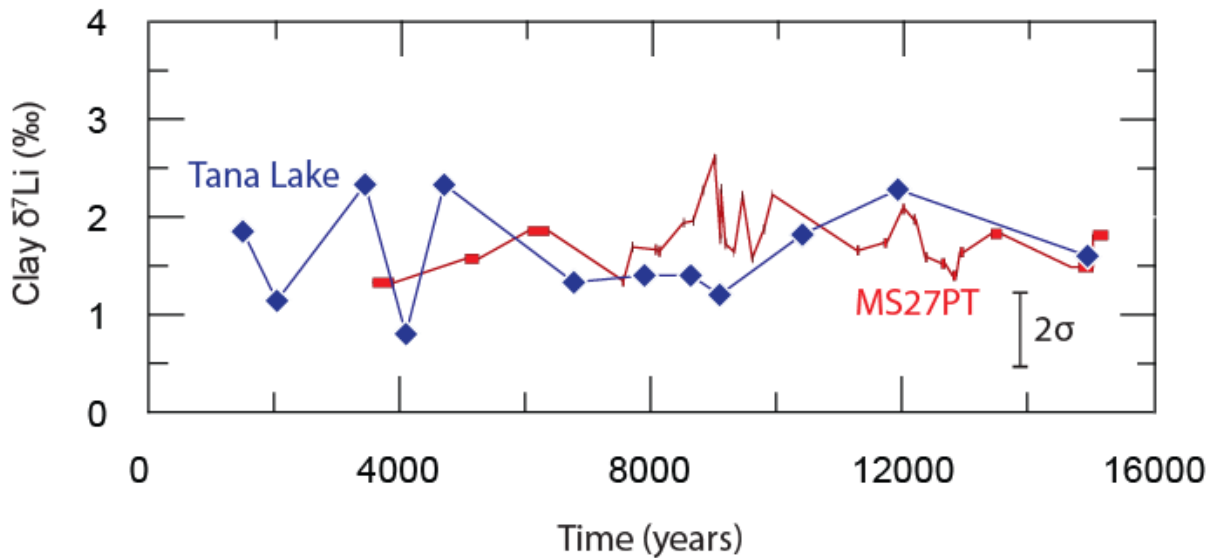


Figure 71 : Clay $\delta^{7}\text{Li}$ has a function of the sediment age in the Tana Lake in Ethiopia (in red) and for MS27PT Nile delta core downstream (blue).

6. Discussion

6.1. Source effect and provenance of clay fraction

One of the most important question is the provenance of the sediments and more specifically of the clays. ϵNd variations clearly indicate changes in the source provenance of the clay particles. Previous studies using neodymium and strontium isotopes of the silt fraction ($< 63\mu\text{m}$) during the last 100kyrs show that a large part of these sediments come from the Ethiopian traps and the Saharan desert (as dust). High silt ϵNd during more humid periods were interpreted by more important contribution from Ethiopia river sediments due to higher physical erosion rates. Conversely, low ϵNd values were interpreted by more Saharan Dust input and therefore lower sediments coming from Ethiopia, due to lower erosion rates during arid periods. A large part of published studies considered that the sedimentary contribution equatorial branch of the Nile (Equatorial Nile) remained very low. However, Blanchet et al., 2013, with a fine granulometric study, indicated that the Equatorial Nile was a non-negligible sediment contributor during the Holocene. At present the Equatorial Nile is estimated to contributes to only 3 % (± 2 %) of the total Nile sediment discharge (Garzanti et al., 2015). This low sediment flux is due to the Sudd marshes, in south Soudan, blocking a large part of the coarser particles coming from the equatorial region (Fielding et al., 2017). Thus, only the finest particles pass through the Sudd marshes and arrive in the main Nile branch. These

results suggest that in the past, the Equatorial Nile could have played a non-negligible role, mostly concerning the clays deposited in the delta and their isotope composition.

Nd isotopes measured in the clay fraction can bring more precise information on their provenance as a function of time. Indeed the different source region of these clays possess particularly isotope signatures. Over the last 100 kyrs, clay ϵNd values higher than -8 indicate that the Nile received significant amounts of clay particles coming from the Blue Nile and that the monsoon was intensive over the Ethiopian Traps, even during periods which are considered as “arid” following climate proxies (Mélières and Chloé Maréchal, 2015) or sediment rates infer from deltaic cores (Revel et al., 2010). Indeed, if the Blue Nile does not contribute to the deposited clay fraction, then their ϵNd must range between -15 and -30 (reflecting Equatorial craton and Sahara respectively). In our modeling S1 (section 4.5; (Figure 72a), in which we take into account the 3 endmembers and assume that all the smectite come from the Blue Nile, the amount of clays coming from the Sahara is very low or negligible (<10%) for the whole period.

The low contribution of the Saharan dust is also highlighted by the scenario (S2) (Figure 72B), in which only Blue Nile and Saharan dust are considered. In that case, a significant clay flux must come from the Sahara. However, this is in contradiction with the literature data which indicate that the Saharan dust which watering the Nile Delta does not contain smectite while smectite is the dominant phase in these sediments (Scheuven et al., 2013). In the scenario S3 (Figure 72c), in which only Blue Nile and Equatorial Nile can contribute to the clay discharge to the delta, the percentage of clays coming from the blue Nile is higher than that from the Equatorial Nile. It is also relatively close to the percentage of smectite measured in the clay fractions from the core MS27PT. This strongly suggests that most of the smectite observed in these sediments come from the Blue Nile basin. This also indicates that the equatorial Nile is the second contributor of clay to the Nile delta. An additional information is that we were not able to extract any clay (using the physical decantation and Stoke Law (described in Chapter 5) from the Saharan sediment samples given by Francis Grousset. This strongly suggests that, at least in the recent times, the proportion of clays coming from the Saharan dust is negligible.

Thus, our different scenarii indicate that the Equatorial Nile did contribute significantly to the clay flux arriving to the Nile Delta and that this contribution remained elevated, both in arid and in humid periods. This is corroborated by the high ϵNd values (> -8) measured in clays

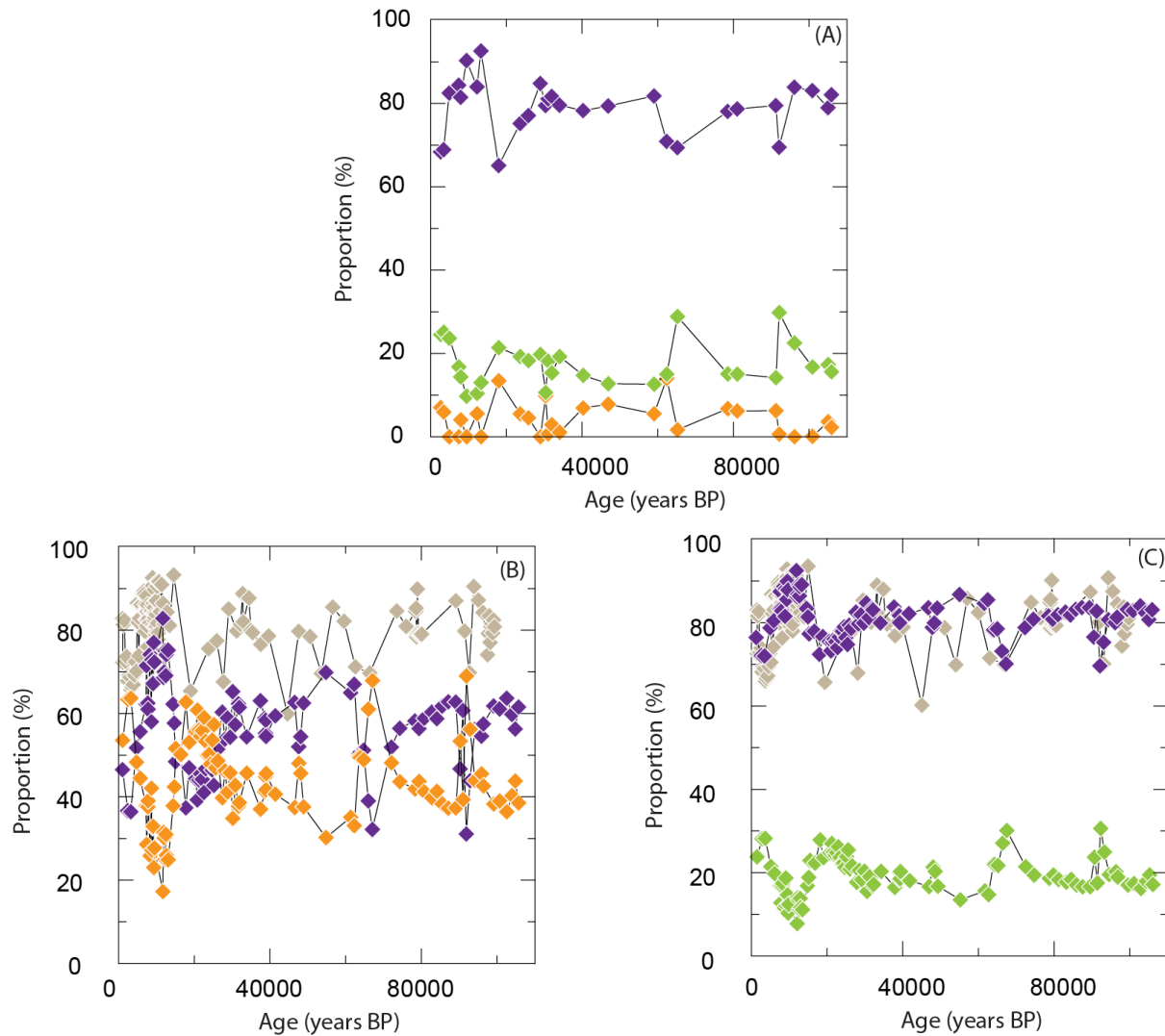


Figure 72 : Proportion of clays coming from the major source of Nile sediments for (A) scenario 1, (B) scenario (2), (C) scenario (3). (see section 4.5 for more details) Purple symbols correspond to the Blue Nile, green symbols for the Equatorial Nile, the orange symbols for the Sahara, and brown symbols for the percentage of smectite.

evidencing that the monsoon has always taken place in the Ethiopian Traps during the last 100.000 years even during the arid periods. This is also corroborated for the last 15kyrs by the remarkably similar $\delta^7\text{Li}$ values measured in the Tana Lake core and in the Nile deltaic core. Furthermore, this indicates no significant impact of diagenesis within the sediment, such as reverse weathering and authigenic clay formation.

6.2. Impact of an arid event on physical erosion and sediment transport

The study at high resolution of sediments deposited during the Younger Dryas illustrates well the impact of an arid event caused by North Atlantic climate variations and reduction of AMOC

circulation. The Younger Dryas corresponds in Africa to an arid climate period that lasted between 13 and 12 kyrs BP. In the MS27PT core, this acidification is recorded in the progressive decrease of the $\log(\text{Ca}/\text{Fe})$ ratio indicating lower terrestrial sedimentary flux from the Nile River (Figure 73), assuming that all the Fe comes from terrigenous oxides form in the Nile Basin upstream.

In the Figure 73, we show that the silt ($< 63 \mu\text{m}$) ϵNd decrease abruptly (of -3ϵ) while clay ϵNd remained constant and high. Thus there is no change in the source region of the clays

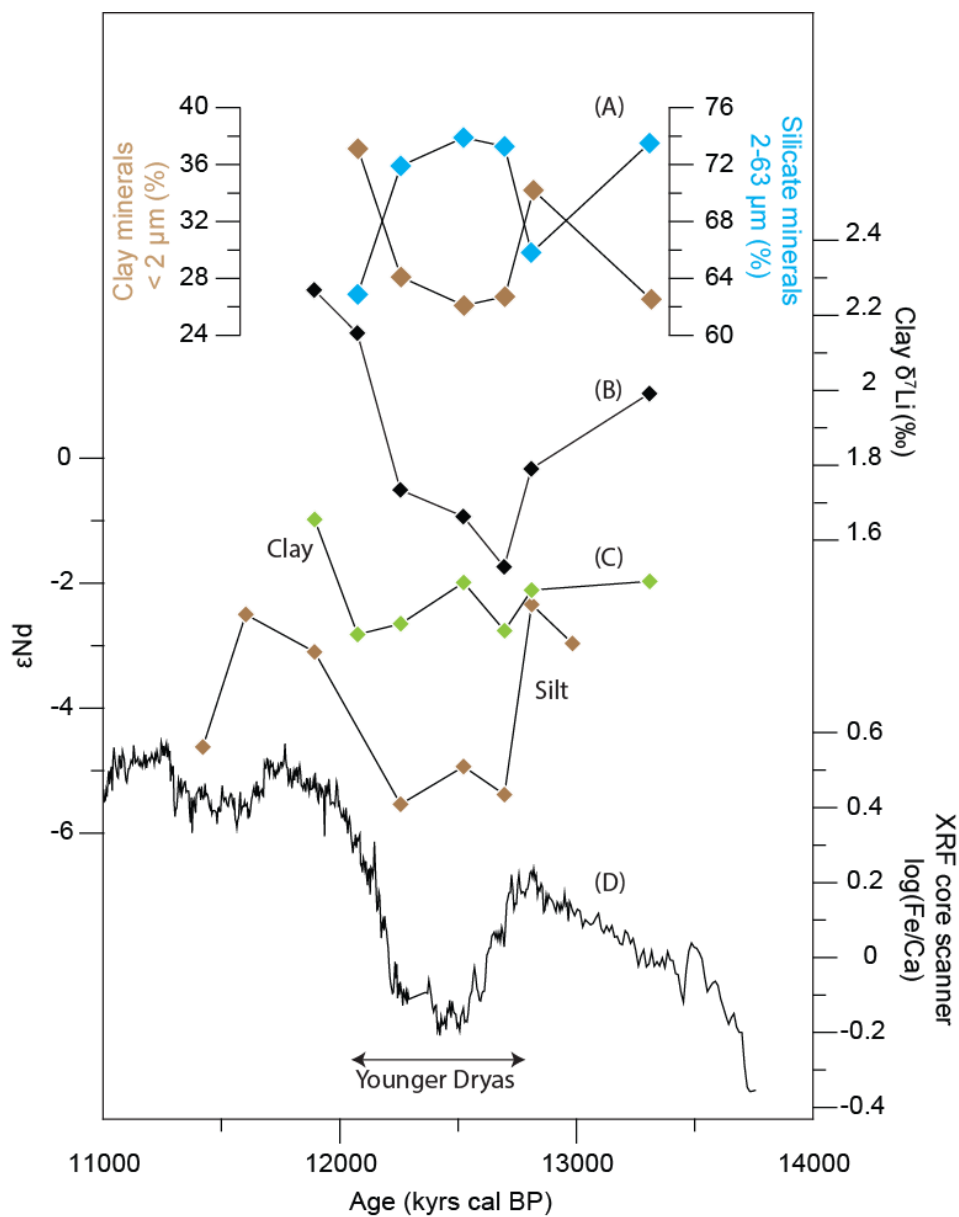


Figure 73 : Paleo-variations between 11 and 14 kyrs in (A) clay minerals proportion (brown) and silicate minerals proportion (blue), (B) clay $\delta^7\text{Li}$, (C) clay ϵNd (green) and silt ϵNd (brown), (D) $\log(\text{Fe}/\text{Ca})$ measured by XRF core scanner

deposited in the delta during this period of time, and most of them come from the Blue Nile region.

The net decrease in silt ϵNd suggest that less silt come from the Blue Nile region. Then it can be concluded that less clay and less silt come from the Blue Nile Region during the Younger Dryas. As a consequence, the clay ϵNd does not change since the only major source of clay is the Blue Nile, while silt ϵNd decrease, because of the higher proportion of silt coming from the Sahara (by simple mass balance effect). Thus the variations of the ϵNd of the silt and of the clay fraction is directly influenced by the transport efficiency of the Blue Nile and by the relative proportion of each endmember region (Blue Nile, Sahara and/or White Nile).

6.3. Threshold climate effects on sediment transport in the Nile Basin

The insolation curve is the main forcing parameter of the monsoon activity. Therefore the covariation between XRF core scanner Ti/Ca, the sediment mineralogy and insolation curve strongly suggest a major control of precipitation rate on physical and chemical erosion rate. However, from the clay point of view, their geochemical and isotope composition suggest a more complex story for their formation and weathering conditions within their source regions. In particular, as described in the previous section, the Blue Nile basin has likely always been impacted by the monsoon precipitation. Thus it seems necessary to better define the notion of “arid” and “humid” periods, extracted from the silt fraction study (e.g. deMenocal et al., 2000; Revel et al., 2010). For instance, at present, climate condition in the Nile Basin is considered as “arid” but mean precipitation is ~ 1000 mm in the Blue Nile basin.

More in details, the insolation curve exhibits a cyclic variation of 11 kyrs in relation with the precession parameter. This leads to a low insolation period every 21 kyrs, which should theoretically be characterized by systematic “arid periods” in North Africa. However, no significant variations of the silt deposition rates, the mineralogy (as Ti/Ca ratio) can be observed between 30 and 60 kyrs (Figure 74). This could indicate that the climate did not undertake a significant decrease of precipitation rates between 40 and 50 kyr, Moreover, the stable clay ϵNd indicate not significant variation of their source provenance.

We propose that the lack of evidence for an “arid climate” between 40 and 50 kyrs could be due to a threshold effect of the insolation factor. Indeed, the insolation minimum exhibited at this period of time is the highest one over the last 100 kyrs (Figure 74). Thus, the related decrease in monsoon intensity, could be not as strong as for the other similar contexts.

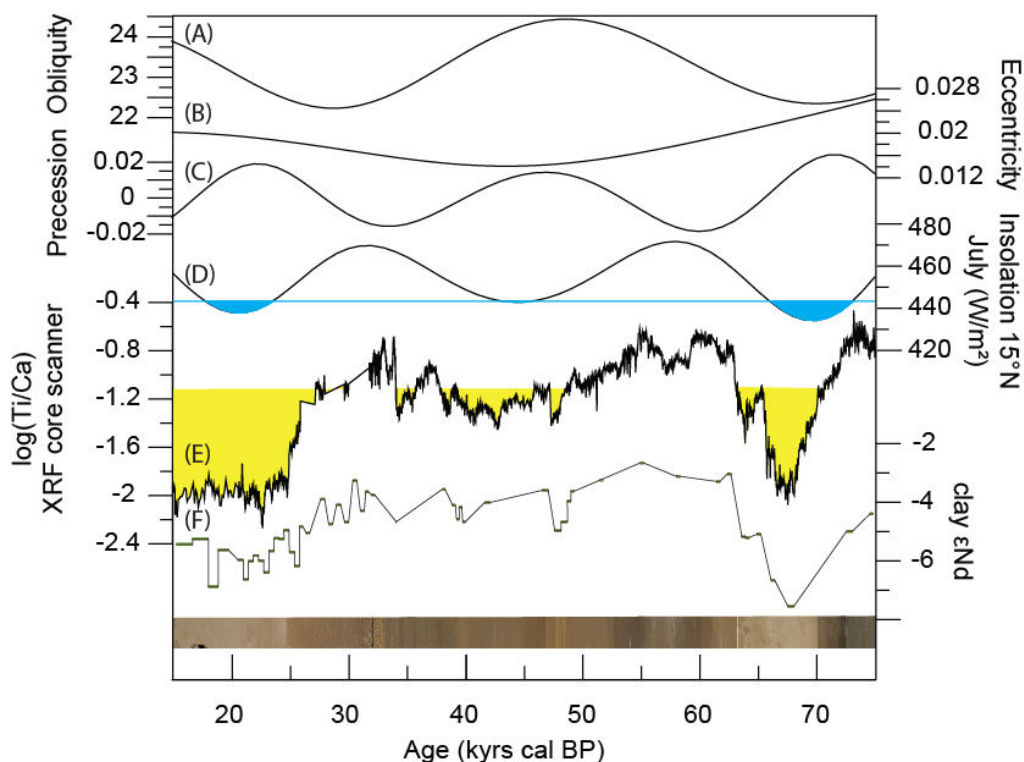


Figure 74 : Paleo-variations between 15 and 75 kyrs BP in (A) Obliquity (B) Eccentricity, (C) Precession, (D) insolation at 15°N in July (W/m^2), (E) $\log(Ti/Ca)$ measured by XRF core scanner in core MS27PT (F) clay ϵNd in core MS27PT. The blue band correspond to the minimum insolation rate of this period (45 kyrs BP). The yellow band highlight the degree of depletion in terrigenous materials deposited in the Nile delta during arid periods.(arbitrarily chosen)

In addition of this processes the astronomic parameters could be also play a role in the no presence of an arid period at 40 kyrs BP. The insolation values is principally controlled by the precession index, with a cycle of 21.000 years. However, the eccentricity play a key role in the modulation of the variability of the insolation. Indeed, when the eccentricity was low and the impact of precession on the insolation decrease which induce a decrease of the insolation variability. Conversely, the high variations in insolation is due to a high eccentricity if the Earth orbit. At 45 kyrs BP the eccentricity was low and contribute to this low decrease of insolation. Moreover, during this period the obliquity was high and contribute to a larger band of latitude for the monsoon rain belt. This contribute to higher precipitation in high tropical latitude ($\approx 25^\circ$) during this period that for low obliquity ($\approx 22^\circ$). This difference of 3° of latitude correspond to 333 km and could be accentuated the impact of the low decrease of insolation

with more precipitation in high tropical latitude. Thus, the no record of an arid period at 45 kyrs is principally due to a special astronomic configuration, with low eccentricity and high obliquity. These results indicate also that the arid period is not “real” but just the consequence of different transport and sources processes in direct relation with the astronomical parameters.

Therefore the decrease in local (15°N) insolation was not enough strong (i) to induce significantly decrease the transport efficiency in the Nile basin and (ii) to increase the proportion of particles coming from the other sources. Thus in the Nile delta system, and possibly in other region, the basic concept of “arid period” is closely linked on the particles which are analyzed. Moreover, this indicates that the recording of climatic events is closely linked to the grain size fraction which is used and the sensitivity of the proxy. This confirm also that the Blue Nile sediment transport was always active in the Ethiopian Traps, and only extremely arid events made it significantly decrease, such as during the Younger Drias.

6.4. Control of the North Atlantic climate on soil development in the Ethiopian Traps

The variation of the summer insolation lead to the decrease and the increase of monsoon precipitation respectively. This control can be seen not only through sedimentary discharge and provenance proxies but also through geochemical proxies of chemical erosion and soil development (figure 4). On the same core MS27PT, Bastian et al. (2017), show that over the last 32 ka, arid periods are characterized by higher Mg/Ti, and K/Ti ratio displayed by clays, compared to the African Humid Period, which is known for its particularly wet conditions. Between 10 and 70 kyrs, the same features can be observed, but are sometimes associated with small changes in ϵNd composition (Figure 75). However, the decrease in ϵNd indicate less contribution from the Ethiopian Traps and this cannot explain clay enrichment in Mg and depletion in K. The co-variation between Mg/Ti and K/Ti rather suggest that these variations are principally controlled by the chemical weathering conditions (different leaching rate or clay neoformation):

Thus, lower Mg/Ti and K/Ti ratios during humid periods are due to more intensive leaching caused by higher precipitation rates. Figure 75 illustrates well that each Heinrich Stadial arid event, except the Younger Drias, is associated to increase in clay Mg/Ti and K/Ti.

Lithium isotope composition of clays can give additional constraints on the regime and intensity of silicate weathering and its response time and degree to a climate change, as described in Chapter 3 and in Bastian et al., (2017) article and supplementary material as and is less dependent on source effects than other geochemical proxies. However, between 10 and 70 kyrs, the behavior of this proxy is more complicated than what has been inferred from the study of the 0-30 kyr period, from the same core. Indeed, the variations are of the same

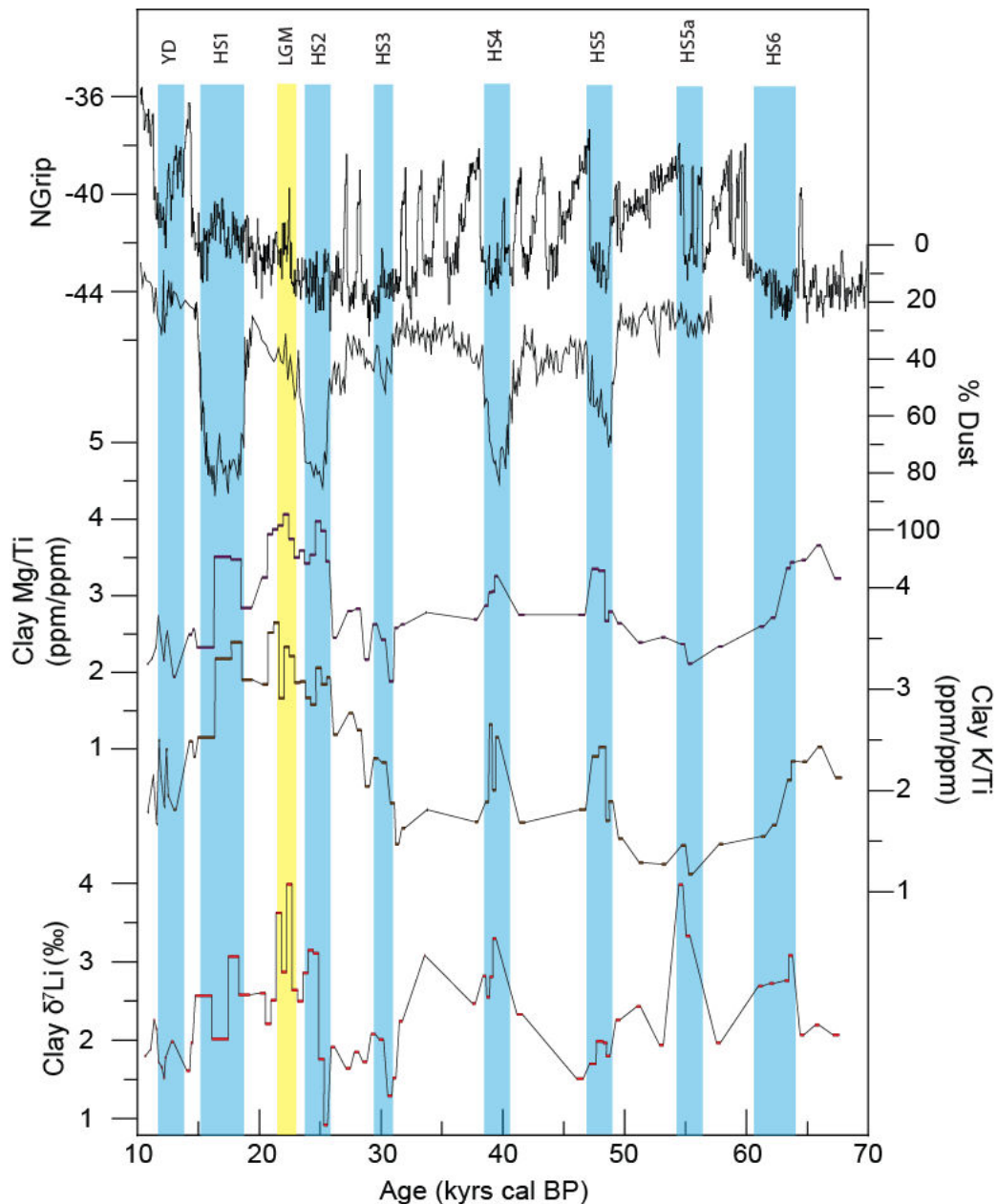


Figure 75 : Paleo-variations in (A) NGrip $\delta^{18}O$ (B) estimation of Dust in core CeoB9508 close to Gibraltar (Collins et al., 2013), (C), (D), (E) and (F) clay δ^7Li , clay epsNd, clay Mg/Ti ratio and clay K/Ti ratios. The blue band represents the Heinrich Stadial (HS) and the Younger Dryas (YD). The yellow band correspond to the LGM.

magnitude (2-3 ‰) but the base line increase downtime, probably in relation with the last glaciation. As a consequence, high $\delta^7\text{Li}$ values are less visible in the deep time.

Secondly, if high peaks are still observed almost for all Heinrich Stadials, and during the LGM, as shown in, the Younger Drias is rather associated with a net decrease of clay $\delta^7\text{Li}$ values.

Between 20 and 100 kyrs, clay $\delta^7\text{Li}$, Mg/Ti and K/Ti variations (outside 15N insolation oscillations) are clearly related to the global climate instability evidenced by rapid $\delta^{18}\text{O}$ in the ice cores. Heinrich Stadials correspond to colder periods in North latitude, and are characterized by a decrease of sea surface temperature (SST) in North Atlantic. Together with the significant ice discharge, led to a reduction of the deep water formation and thus a decrease, or a stop, of the Atlantic Meridional Overturning Circulation (AMOC). This has led to a southward migration of the monsoon rain belt and aridification in North Africa, as testified by increase in Saharah dust in the West African cores.

Thus geochemical proxies and lithium isotopes measured in clays indicate a decrease of the leaching rate during these periods, resulting in lower mobile elements concentrations in soils and in higher $\delta^7\text{Li}$ values (in agreement with our simple mass balance model (see figure S5 from Bastian et al., 2017 Sup Mat; and also Chapter 9 on Ethiopian Basins).

It is interesting to note that some D-O stadials also have an impact on continental weathering, as highlighted in Figure 75 at 35 kyrs. Similarly as the Heinrich, these DO are characterized by a decrease of North latitude temperature and a slow-down of AMOC. They are also associated to higher clay $\delta^7\text{Li}$ values in agreement with low chemical weathering rate during these events.

6.5. Atmospheric CO_2 and climate consequences

The North Atlantic climatic variations play a key role on the tropical climate. Its impact on the monsoon system is known for a long time (Overpeck et al., 1996, Schulz et al., 1998). Thus these North Atlantic oscillations, in particular Heinrich stadial, are recorded in the Lake Tanganyika or Challa with a decrease of δD in relation with lower precipitation (Tierney et al., 2008). Moreover the $\delta^{18}\text{O}$ in the speleothem of Hulu & Dongge cave in China recorded also a decrease of precipitation (Wang, 2001; Dykoski et al., 2005). A large number of studies show a decrease of monsoon intensity in relation with the North Atlantic cold periods. Thus these North Atlantic oscillations have impacted a large part of the inter-tropical zone, over all

continents, with lower precipitation in relation with the decrease of monsoon intensity (Lewis et al., 2011; Pausata et al., 2011; Zorzi et al., 2015; Grauel et al., 2016) . Our results as well as other studies (Bayon et al., 2012; Beaulieu et al., 2012; Bastian et al., 2017) show that the chemical weathering could response quickly and significantly to climate variations, even at the scale of a large continental region such as the Nile Basin. Since silicate weathering consume atmospheric CO₂ , which in turn controls the climate , it seems important now to verify this relationship at the global scale in order to quantify to what level the response of continental weathering could buffer , or not, the increase of atmospheric CO₂ levels. Thus it was possible that the tropical chemical weathering of basaltic rock (Ethiopia, Deccan, Indonesia, Parama) has an influence on the high climate variability in North latitudes. This could be confirm and explain the time lag, of 400 years, for the 8.2 kyrs events between Africa and North Atlantic (Blanchet et al., 2013).

7. Conclusions

In this study, we determine with a mass balance model that the major contributor of clay sediments on the Nile delta are the Blue and the Equatorial Nile. This indicate that the Sahara is not a clay contributor as for the silt fraction. Our results indicate that the “arid” period is principally controlled by a threshold climate effect of astronomic parameters. Thus, at 45.000 years the astronomic configuration induce low decrease of insolation at 15°N. This led to low monsoon intensity decrease and still high transport efficiency of the Blue Nile River. Our results show also a systematic decrease of chemical weathering during the Heinrich stadial. This indicate a large impact on North Atlantic climatic variations on chemical weathering in North-East Africa. This results and the systematic decrease of monsoon intensity during these periods suggest a possible feedback on tropical chemical weathering on the global climate.

Chapitre 9 : Altération et consommation de CO₂ actuelles dans le bassin versant du Nil Bleu

Ce chapitre correspond à l'article soumis à la revue « *Earth and Planetary Science Letters* » intitulé: « **Chemical erosion rates in the upper Blue Nile Basin and related atmospheric CO₂ consumption** »

L'altération des silicates peut avoir un contrôle important sur le climat (Walker et al., 1981; Brady and Carroll, 1994). Durant le Cénozoïque, l'importance relative des différentes zones continentales ayant impacté le climat reste vivement débattue. En effet, la surrection de l'Himalaya (Misra and Froelich, 2012) a pu jouer un rôle tout comme d'autres régions où les lithologies basaltiques prédominent (Li and Elderfield, 2013). En effet, l'altération des roches basaltiques représente aujourd'hui à lui seul plus de 30% de la consommation totale de CO₂. Cependant, seules certaines grandes régions basaltiques ont été largement étudiées, comme le Deccan (Dessert et al., 2001; Kiskürek et al., 2004; Vigier et al., 2005; Das et al., 2005) ou les trapps de Sibérie (e.g. Pokrovsky et al., 2005; Zakharova et al., 2005). D'autres, plus petites, ont été bien moins étudiées, et les trapps d'Ethiopie n'ont quant à elles pas été explorées, du point de vue de leur altération, malgré leur localisation dans la zone tropicale et leur âge Cénozoïque, de 30 millions d'années. Une étude récente montre que cette région aurait été la zone où l'altération chimique était la plus forte durant l'Oligocène (Lefebvre et al., 2013).

Dans ce chapitre, nous déterminons les taux actuels d'altération des basaltes et rhyolites de différents bassins versants en Ethiopie. Nous estimons la consommation de CO₂ correspondante et la comparons aux autres régions du monde. Nous proposons une extrapolation de ce taux de consommation de CO₂ à la dernière période humide Africaine (AHP : 15.000 à 8000 ans) et démontrons l'importance de reconstituer les paléo-variations du runoff. Ainsi, le flux d'altération chimique et la consommation de CO₂ sont respectivement de 8.2 t/km²/an et de 0.21.10⁶ mol/km²/an ou 0.17.10¹² mol/an. Ces valeurs sont bien plus faibles que pour d'autres régions basaltiques telles que le Deccan ou le Sud-Est Asiatique. Cependant,

l'extrapolation à l'AHP, avec des intensités de mousson plus fortes, montre que la consommation de CO₂ des trapps d'Ethiopie double durant cette période et correspond à la valeur actuelle des trapps du Deccan. Ainsi, les trapps d'Ethiopie ont pu avoir un impact important sur le climat passé comme l'ont modélisé (Lefebvre et al., 2013). Notre étude conforte l'idée que les régions basaltiques situées en zone tropicale présentent un potentiel important dans la régulation du climat au cours du Cénozoïque.

Dans ce chapitre, les signatures isotopiques en lithium et les teneurs en éléments majeurs de la fraction argileuse sont aussi utilisées pour identifier et quantifier les mécanismes d'altération. Les $\delta^7\text{Li}$ des argiles corrèlent avec leur rapport Mg/Ti, tout comme les sédiments du delta du Nil l'affichaient. Un modèle de bilan de masse similaire à celui développé dans Bastian et al., (2017) permet d'extraire de cette corrélation le rapport dissolution/néoformation et de discuter des contrôles de formation des sols dans cette région.

Chemical erosion rates in the upper Blue Nile Basin and related atmospheric CO₂ consumption

Luc Bastian^{1,2}, Nathalie Vigier², Marie Revel¹, Gezahegn Yirgu³, Dereje Ayalew³, Raphaël Pik⁴

¹ Geoazur, Université de la Cote d'Azur, CNRS, OCA, IRD, Geoazur, 250 rue Albert Einstein, 06500 Valbonne, France

² Laboratoire Océanographique de Villefranche sur Mer (LOV, OOV) CNRS, UPMC, 181 chemin du Lazaret, 06320, Villefranche sur Mer, France

³ School of Earth Sciences, Addis Ababa University, Addis Ababa, Ethiopia

⁴ Centre de Recherche Péetrographique et Géochimiques (CRPG), UMR 7358 CNRS-Université de Lorraine, 15 rue Notre Dame des Pauvres, BP20, Vandoeuvre-les-Nancy, Cedex, France

*corresponding author: bastian@geoazur.unice.fr

Abstract

Chemical weathering of basaltic rocks is a non-negligible sink of atmospheric CO₂ but the role it plays in the regulation of past and future global climate is still matter of debate. In this study, we evaluate chemical weathering rates for various sub-basins of the Ethiopian Traps, emplaced 30 Myrs ago, and we evaluate the corresponding atmospheric CO₂ consumption rates. For this, we combine major and trace elements measured in the dissolved phases and in the clay-rich particles carried by the main rivers flowing through this steep region. The lithium isotopes are also measured in the clay-rich particles. Results show that, on average, chemical weathering rate (8.2 tons/km²/year) and CO₂ consumption rate (0.17×10^{12} mol/year) are low when compared to other basaltic regions such as the Deccan Traps, or to some volcanically active islands located in the tropical zone. This is surprising since the concentrations of Total Dissolved Solids of the Ethiopian rivers are among the highest ones. With a 2D rainfall model that takes into account the detailed topography of the region, annual occurrence of the Monsoon, and monitoring station data, we show that runoff intensity is a key parameter that explains this difference. We determine that, at present, the Ethiopian Traps rock alteration plays a negligible role on the carbon cycle. However, a simple modelling, considering recent knowledge on weathering controls, illustrates that, in the Late Pleistocene, during the African Humid Period (14-8kyr), a significant increase of the precipitation rates due to African monsoon intensity variations, may have significantly increased local CO₂ consumption rates related to weathering. This study evidences therefore the potential impact of the African monsoon over large basaltic province on global silicate weathering rates and CO₂ atmospheric levels.

Key words

Ethiopian Traps, Blue Nile, silicate weathering rate, lithium isotopes, CO₂, basalt, African monsoon, climate

1. Introduction

Chemical and physical erosion, which describe respectively mineral dissolution and soil formation, rock cracking and particle transport are key processes in landscape evolution. Various parameters can control weathering (chemical erosion) at a watershed scale, among them lithology, tectonics, relief, soil thickness and age, vegetation cover and climate parameters (Louvat and Allègre, 1997; Louvat and Allegre, 1998; Dessert et al., 2001; Pokrovsky et al., 2005). Over geologic time scales ($>10^5$ years), silicate weathering, with organic matter burial, is a major sink of atmospheric carbon. Weathering of silicate rocks consumes atmospheric CO₂ and transforms it to dissolved HCO₃⁻ (Gaillardet et al., 1999), which further precipitates with calcium carbonate in the ocean. As CO₂ is a greenhouse gas, silicate rock weathering can be a critical feedback control on the climate (Walker et al., 1981; Brady and Carroll, 1994). However, at present, the relative importance of the various continental area and type of lithologies having played a key role in the carbon cycle is still debated, in particular over the Cenozoic. The emplacement of the Himalayas may have been critical but this is not consensual thus far. Other mountainous regions may have been of importance, in particular those rich in basaltic lithologies. Indeed, all silicate rocks do not present the same sensitivity to weathering. Among them, basaltic rocks can be weathered more easily than any other igneous ones (Dessert et al., 2003). At present, basalt weathering has thus been estimated as an important sink of CO₂ at the global scale (Dessert et al., 2003), since it represent 30% of the total CO₂ consumption (Zakharova et al., 2005). However, some large basaltic provinces have not been studied yet. The Deccan Traps were investigated in great details (Dessert et al., 2001; Kisakürek et al., 2004; Vigier et al., 2005; Das et al., 2005), as well as the Siberian Traps (e.g. (Zakharova et al., 2005; Pokrovsky et al., 2005)). In contrast, weathering of the Ethiopian Traps rocks (Blue Nile Basin) is not well constrained, despite the importance of this region in terms of climate, size, age (30 Ma) and tectonics. In particular, a recent carbon-climate modeling study highlights that the Ethiopian traps were the world-wide most important hotspot of silicate weathering during the Oligocene (Lefebvre et al., 2013).

The Ethiopian Traps are located in a tropical region submitted annually to the African monsoon. The monsoon intensity in the Blue Nile Basin fluctuated significantly during the late Quaternary, with high peaks during the African Humid period (14.5 to 8 ka, (Lamb et al., 2007; Shanahan et al., 2015)). Since runoff has a strong impact on basaltic weathering rates (Dessert et al., 2001; Dessert et al., 2003; Goddérís et al., 2013), and on the Nile sediments delivery to

the Mediterranean Sea (Revel et al., 2010; Revel et al., 2014; Revel et al., 2015), the impact of this region on the atmospheric-ocean carbon system deserves to be assessed. Indeed silicate weathering processes, leaching and soil formation rate, may respond significantly and rapidly to Monsoon fluctuations. This has been shown in the Himalayas (Dosseto et al., 2015) and in the Nile Basin (Bastian et al., 2017) and in the Congo Basin (Bayon et al., 2012).

The aim of this study is to provide chemical erosion rates and related CO₂ consumption rates in the Blue Nile Region and establish their principal controls. For this, we analyze the chemical compositions of water and particles of major rivers of the Blue Nile basin and we compared them with other basaltic region. We also use lithium isotopes a weathering tracer of measured in river bed clay-rich sediments, for soil processes to be assessed at the watershed scale.

2. Study area

The Ethiopian Continental Flood Basalt (CFB) province is located in the North and West Ethiopian highlands (Fig 1). It covers a surface of about 800,000 km² and has an estimated volume ranging between 1 and 1.5 million km³ (Rochette et al., 1998). They erupted 30 Ma ago over a short time period, 1-2 Ma (Hofmann et al., 1997). The lave pile thickness varies from 500 to 2000 m with maximum thickness of 3000 m in the northern part of the plateau (Mohr. P, 1988). This CFB province is mainly composed by transitional basalts of low-Ti and high-Ti affinities (Pik et al., 1998; Pik et al., 1999), and is covered by a rhyolitic terminal formation on the western part of the plateau, along the main escarpment (Ayalew et al., 2002).

The Ethiopian Traps exhibits a mean altitude of ~ 3000 m with flat under lying remnants of the original oligo-Miocene surface. The volcanoes emplaced on the plateau present a higher elevation up to 4600 meters. The Ethiopian Highlands have been uplifted since at least 25 Ma (Pik et al., 2003) with concomitant development of the two main basins of the Nile and Tekeze rivers. The plateau presents important border escarpments with steep slopes, especially along the roughly N-S marginal graben on its Eastern side (Fig. 1). These highlands have been dissected by rapid development and propagation of the Nile and Tekeze basins towards its most and early uplifted Eastern edge (Pik et al., 2003), which acted as the main tectonic drainage divide since oligo-Miocene times. This tectonic divides is separating the two large westward

basins (Nile and Tekeze) from the short and parallel eastward basins developed along the marginal grabben after initiation of extension 25 Ma ago (Wolfenden et al., 2004).

This region is located in a tropical climate region characterised by the African monsoon and a mean annual temperature around 21°C. Precipitations display an East-West gradient in Ethiopia: rainfall increase from 200 mm/year on the Indian Ocean to 1800 mm/year in the Highlands. Thus, 90% of the annual precipitations occur during the summer month (Korecha and Barnston 2007) (Fig 1). During the last 30 kyr the positioning and intensity of the monsoon rain belt has oscillated (Shanahan et al., 2015). This oscillation is caused by the insolation variation due to the astronomical tuning (Tuenner et al., 2003) which leads to stronger precipitation in Ethiopia every 21 kyrs.

These strong runoff variations are recorded in Lake sediments (Amaral et al., 2013) and in the sediments transported and deposited by the Nile River in its delta (Revel et al., 2010; Blanchet et al., 2014; Revel et al., 2015; Castañeda et al., 2016). At present, the upper Blue Nile basins are estimated to contribute to 57 % of the total water discharge of the main Nile and to 60 % of its terrigenous sediments (Nyssen et al., 2005; Garzanti et al., 2015; Fielding et al., 2017).

3. Sampling and methods

3.1. Sampling

Our samples were collected on the northern Ethiopian plateau (Fig 1) in the upper Blue Nile catchment. This sample set encompasses the large catchment of the Blue Nile (64 000 km²), several smaller sub-basins (1000 to 6000 km²), as well as small catchments emplaced directly on the top of the plateau (5 to 100 km²). Two sampling campaign have been carried out in June 2004 (ETH04) and in March 2005 (ETH05). For each river we have collected sand, mud and waters. Waters were filtered on the field with 0.2µm filters and immediately acidified with purified nitric acid. Sands and muds were sampled on the river banks after mixing 5 different aliquots of about 100g each. The difference between mud and sand is the visible granulometry: sand samples correspond to coarse sized mineral (> 2mm grain) rich-particles and the mud samples to the finest grain deposits. Clay-size fractions were extracted from the mud samples (see section 3.3.2) at the laboratory before chemical and isotope analyses.

3.2. Runoff Modeling

The hydrology of the Blue Nile upper basins is strongly controlled by seasonal precipitations with most of rains being distributed during the summer monsoon, from June to September (e.g. (Conway, 2009)). In order to be able to determine quantitative estimates of the discharge and runoff of each sampled sub-basin, we used a numerical model using the IDRISI © GIS software. This model was run using the plateau topography and available public rainfall data. In order to avoid unconstrained biases linked to evapotranspiration, the output has been convincingly calibrated with actual discharge data available for the upper Blue Nile basin (Conway, 2009). These calibrated discharge and runoff data for each sub-basin are presented in Table 1.

3.3. Analysis

3.3.1. Rivers waters and sediments

Major and trace elements were analyzed in waters and sediments using ICP-AES and ICP-MS respectively by the SARM National Facilities (<http://helium.crgp.cnrs-nancy.fr/SARM/index.html>). Corresponding uncertainties and detection limits are described in (<http://helium.crgp.cnrs-nancy.fr/SARM/pages/roches.html>).

3.3.2. Clay fractions

Clay were extracted from the mud samples, by decantation of the sediments in 50ml of ultra-pure water mixed with 20µl of sodium hexametaphosphate (100mg/l). The clay fraction was finely crushed into an agate mortar and 10 mg of the powder was fully mineralized using a concentrated HF/HNO₃/HCl solution. This enabled total dissolution of the silicate and organic phases, as demonstrated by the absence of residue after 20 min of centrifuging at 4000rpm. The solution was then evaporated and the residue dissolved in 1N HCl. For major and trace element

analyses, an aliquot of their solutions was diluted 100 times and analyzed by ICP-OES. For lithium isotope analyses, the solution was purified beforehand to allow recovery of 100% of the lithium only. Sample solution containing $\approx 60\text{ng}$ Li was introduced on a cationic resin column and eluted with 1N HCl, following the method published in (Vigier et al., 2008). This separation was performed twice. For all samples, the total cationic concentration of the sample was constrained to be less than 10% of the total cationic capacity of the column resin.

Lithium isotope measurements were performed using a Neptune Plus (ThermoFisher) multi-collector inductively coupled plasma spectrometer (MS-ICP-MS) at the Ecole Nationale Supérieure de Lyon (CNRS National Facilities). The Aridus II desolvating system was added before ionization to increase sensitivity (1V ^7Li / ppb Li). We used the jet and X cones, as described in (Balter and Vigier, 2014). To correct for instrumental mass bias, we used the standard bracketing technique, using the LSVEC standard. The total blank procedure is systematically lower than 10pg Li. The accuracy of isotopic analysis was verified by measuring Li7-N reference solution (Carignan et al., 2007) and two rock reference materials. Without chemical purification, an average $\delta^7\text{Li}$ value of $30.2 \pm 0.1\text{‰}$ (n=18) is obtained for the pure Li7-N standard, in agreement with published and theoretical value (Carignan et al., 2007). After chemical purification, mean $\delta^7\text{Li}$ values are $30.3 \pm 0.3\text{‰}$ (n=13), $5.12 \pm 0.9\text{‰}$ (n=5), $1.64 \pm 0.6\text{‰}$ (n=3), for Li7-N, BE-N basalt and GH granite respectively. This also compares well this published values (e.g. (Carignan et al., 2007)) and shows that the Li chemical separation induces no significant isotope bias.

4. Results

4.1. Runoffs and discharges

As described in section 3.2, we have estimated runoff and discharge using a specific numerical model including published data and topography. The runoff values estimated for 19 sub-basins range from 190 to 273 mm/year with a mean value of 242 mm/year. The corresponding discharges range from 11×10^5 to 18×10^9 m³/year with a mean value of 19×10^8 m³/year respectively (Table 1). The estimated average runoff value of 242 mm/year for the Ethiopian traps is in line with the value published in ((Dessert et al., 2003) 129 mm/year). This runoff is

two time lower than the estimated value for the Deccan Traps (463 mm/year) and is slightly lower than the one for the Siberian Traps region (324 mm/yr). These values are low compared to other tropical basaltic areas such as Hawaii (1612 mm/yr) and the Reunion Island (2433 mm/yr). In Iceland, high runoff (1883-2432 mm/yr) values are mostly due to ice melting, which introduces water in the riverine system during the summer season (Gislason et al., 2009). The high runoff in Hawaii and the Reunion Island are partly due to their small surface area compared to the Ethiopian traps (800,000 km² vs 16760 km² in Hawaii and 2512 km² in the Reunion Island). Moreover, these island are characterized by higher precipitation since they are subjected on an oceanic tropical climate regime, and particularly to the occurrence of frequent hurricanes and tropical storms which lead to strong precipitation over a small periods of time. These two small islands are however submitted present also a high relief which blocks the precipitations.

4.2. Major and trace elements

4.2.1 River waters

In waters, the dominant cations are, in increasing order, Si, Mg, Na, and Ca, with mean values of 12.9 (\pm 6.1), 14.9 (\pm 12.1), 16.2 (\pm 7.5) and 34.4 (\pm 16.7) mg/l respectively. On average, molar Ca/Na and Mg/Na ratio are 2.5 (\pm 0.9) and 0.4 (\pm 0.6), respectively (Table 2). For comparison, average Ca/Na and Mg/Na in Ethiopian basalts are 3.9 (\pm 1.3) and 3.2 (\pm 2.7) respectively, and in the Ethiopian rhyolite are 0.07 (\pm 0.06) and 0.03 (\pm 0.04). Ca/Na and Mg/Na ratios in river waters show values that are closer to basalt than to rhyolite. When reported with other regions of similar lithologies, river water chemical composition display roughly a single trend between basalts and rhyolites (Fig. 2). From this trend, assuming congruent release of Ca, Na and Mg during rock leaching, it can be estimated that the dissolved contribution coming from rhyolite weathering is low (<15%) compared to basaltic rocks.

4.2.1 River bed particles

Sands are enriched in SiO₂ compared to mud samples, (51.9 ± 10.6 % on average vs 43.2 ± 2.6 % for muds) and Na₂O (2.2 ± 0.8 % vs 1.1 ± 0.5 %), while depleted in Al₂O₃ (11.7 ± 3.4 % vs 13.0 ± 3.5 % in mud), CaO (7.0 ± 3.4 % vs 4.7 ± 2.1 % in mud) and Fe₂O₃ (11.4 ± 3.4 % vs 13.5 ± 1.5 %). The concentration in TiO₂ (3.1 ± 1.4 % vs 3.4 ± 1.2 %) and in MgO (5.7 ± 4.0 % vs 5.8 ± 3.1 %) are similar between sands and muds. These data are consistent with the large amounts of smectite and Fe-oxides rich secondary phases found in the mud fractions. Si/Al ratio is lower by 28% in muds compared to sands, which is consistent with an increase of aluminosilicate minerals (clays) in the collected muds. Indeed, the chemical composition of <2µm clay fraction extracted from mud samples, contains, on average, 24.2% (± 4.7 %) Al₂O₃, 22.2% (± 1.8 %) Fe₂O₃, and 15.1% (± 6.9 %) MgO. We note that the mud samples collected in river banks are not representative of the clay fraction separated at the laboratory and rather reflects a mixing between clays and primary phases. Thus, the separated clay fraction (<2µm) was preferentially used for assessing weathering processes in this region.

Some trace elements can be used to study chemical erosion degree or intensity (e.g. Louvat and Allegre, 1998; Louvat and Allègre, 1997). Sr and U are two mobile elements during silicate weathering and are therefore usually depleted in the solid phase, in contrast with Th, which is an immobile element, that can adsorb very easily, except in organic-rich environments where it can be found in the dissolved phase, attached to small colloids (Dupré et al., 1999). In the diagram Sr/Th versus U/Th (Fig 3, Table 2), when compared to bedrocks, Ethiopian river waters display elevated U/Th and Sr/Th ratios (respectively >2 and > 8405) while the solid phases display low U/Th and Sr/Th values (respectively <0.3 and <87.8). Fig 3 also indicates that the mineral phases transported by the rivers are principally derived from basaltic rock, as previously described and that the influence from rhyolite weathering is minimal, except for one sample (Nazero Wenz). This complementary nature of waters and sediments suggest that erosion conditions are not far from steady-state, ie close to a stable soil thickness, as it has been inferred for other basaltic or tropical regions (e.g. Gaillardet et al., 1995; Vigier et al., 2006).

4.3 Lithium isotope compositions of clay size (<2µm) fractions

Ethiopian bedrock samples display an average $\delta^7\text{Li}$ value of 5 ± 0.5 ‰ (n=3) (Fig. 4), which compares well with the range published for intraplate basalts. Compared to tholeiitic basalts (3.1 to 5.2 ‰ (Elliott et al., 2006)), or to OIB basalts (3.1 - 5.2 ‰ (Genske et al., 2014)) or even to

the BE-N standard ($5.1 \pm 0.9\%$ (n=5), this study), $\delta^7\text{Li}$ of Ethiopian clays are enriched in ^6Li . Indeed, Clay $\delta^7\text{Li}$ values range from $0.3 (\pm 0.5) \%$ to $4 (\pm 0.5) \%$, with a mean value of $2.0 (\pm 1.2) \%$. This is consistent with preferential enrichment in light lithium isotope during TO or TOT clay neoformation, as seen experimentally (Vigier et al., 2008) and in other basaltic regions (Pistiner and Henderson, 2003; Huh et al., 2004; Kısakürek et al., 2004; Ryu et al., 2014). A large range of $\delta^7\text{Li}$ values is observed in suspended particles of rivers draining basaltic regions e.g. in Iceland (with values from -1.3 to 7.5% ; (Pogge von Strandmann et al., 2006)) and in the Azores archipelago (3.5 to 9.5% ; (von Strandmann et al., 2010)). This range in Iceland and Azores is possibly due to mixing between clay and primary minerals, because the finest river fraction is not necessarily representative of clay pure endmember (Dellinger et al., 2014). Here, clays were separated to minimize the influence of primary minerals such that the range of values is more likely to be due to different weathering conditions in relation with different soil formation conditions in the various sub-regions. Another advantage of this method is that clays are less affected by mineralogical and granulometric sorting during transport.

5. Discussion

5.1. Assessing weathering processes at the basin scale

As described in section 4.2., chemical and isotopic compositions of the river waters and particles can give indications on weathering rates and intensity at the watershed scale. If some elements are particularly mobile during basalt alteration (e.g. Sr, K, Na) and fully lost from weathering profile after a short period of time (Chadwick et al., 1999; Ryu et al., 2014), other elements can be retained longer in the watershed, among them Mg and Li since they can be incorporated into secondary phases such as smectites, highly abundant in the Blue Nile Basin (Bayon et al., 2015; Garzanti et al., 2015).

Interestingly, Li and Mg concentrations often correlates in river waters (Huh et al., 1998), showing an intimate link between the cycles of these two elements. In the Ethiopian Traps, clay $\delta^7\text{Li}$ and Mg/Ti ratios display a positive correlation, suggesting that both proxies are impacted by similar processes during basalt weathering. Clay $\delta^7\text{Li}$ values have been shown to be essentially explained by the ratio of leaching vs clay formation rates (Pogge von Strandmann

et al., 2012; Bouchez et al., 2013; Bastian et al., 2017). A simple modelling of clay $\delta^7\text{Li}$ values can give quantitative information on these processes and provide a means to characterize the relative importance of these processes at the watershed scale. In this modelling, a simple mass balance between bedrock, rivers and soils, is assumed, as described in equation (1) and in (Bouchez et al., 2013; Vigier and Goddéris, 2015; Bastian et al., 2017). It is defined such that all the lithium released by rock dissolution is either incorporated into secondary phases formed in weathering profiles or is released into superficial waters and *in fine* in rivers.

$$F_{lea}\delta_{lea} = F_{sp}\delta_{sp} + F_{riv}\delta_{riv} \quad \text{equation (1)}$$

where F_{lea} , F_{sp} , and F_{riv} are the Li flux related to dissolution, secondary phase precipitation and soil water outflow respectively, and δ_{lea} , δ_{sp} , δ_{riv} the Li isotopic signature of the dissolved phase, the secondary phase, the river water and the bedrock, respectively. Since, the rock dissolution is isotopically congruent $\delta_{lea} = \delta_{Bedrock}$. The isotope fractionation between dissolved phase and the secondary phases is noted Δ_{land} . After simplification, the isotope composition of the secondary phases is given by:

$$\delta_{sp} = \frac{\Delta_{land}}{F_{lea}/F_{sp}} + \delta_{BR} - \Delta_{land} \quad \text{equation (2)}$$

This equation states that if F_{sp}^{Li} is close to F_{lea}^{Li} , then $\delta_{sp} = \delta_{BR}$ and if F_{sp}^{Li} is low compared to F_{lea}^{Li} , then $\delta_{sp} = \Delta_{land}$.

A similar mass balance equation can be used for Mg/Ti ratios, assuming that no Ti is released to water ($\text{Ti}_{riv} = 0$). Thus Mg/Ti ratio of the secondary phases is given by:

$$\left(\frac{\text{Mg}}{\text{Ti}}\right)_{sp} = \frac{1}{F_{lea}/F_{sp} \times T_{i_{clay}}^{mean} / Mg_{BedRock}} \quad \text{equation (3)}$$

In Fig. 4, clay Mg/Ti and $\delta^7\text{Li}$ values show a positive correlation whose slope depends on the clay-water lithium isotope fractionation factor (Δ_{land}). In order to fit de dataset, Δ_{land} needs to range between -3‰ and -15‰, with a mean value of -6.77 ± 1.4 ‰ (value estimated using a Error-Weighted X-Y regression). These values is a bit lower than the ones described in the literature, usually ranging between -10‰ and -25‰ (Pistiner and Henderson, 2003; Vigier et al., 2008; Li and West, 2014). This difference is perhaps due to the contribution of exchangeable Li or to the formation of phases that do not fractionate Li isotopes and which are formed in soils or in sedimentary deposits. More work is needed in order to identify these phases in weathering profiles.

In figure 4, some basins are characterized by low clay $\delta^7\text{Li}$ and Mg/Ti values, (ie Jara Wenz, Borkena Wenz, Robi Wenz, Meri Wenz, Tikur Wenz). In these small basins, the modeling indicates that soil formation rate (F_{sp}) are low compared to the leaching rate (Flea). Other areas display high $\delta^7\text{Li}$ and Mg/Ti values, (Ketching Abeba Wenz, Gereb Ara Wenz, Tekeze, Hormat Wenz, Ala-Wiha, Nazero Wenz). We find no convincing correlation between $\delta^7\text{Li}$ or Mg/Ti values and physical parameters such as the slope, runoff, vegetation and land use. This suggests that, at present, basalt alteration and soil production rate in the Blue Nile Basin is likely to be a complex function of several components (see following section). Another possibility is that these physical parameters are not determined with a great precision in these watersheds and a more detailed work would be necessary to investigate in order to refine their associated uncertainties.

5.2. Weathering rates and controls in the Upper Blue Nile Basin

The relatively large range of Mg/Ti ratio and in $\delta^7\text{Li}$ values likely reflects a large variation of weathering rates in the Ethiopian traps region while the lithology is relatively homogeneous. It is possible to use the chemical composition of river waters in order to quantify weathering rates (Table 3) at the scale of each corresponding watershed (Stallard and Edmond, 1983; Gaillardet

et al., 1995). The Total Dissolved Solid (TDS) is defined by the sum of major mobile cation Ca, Mg, K and Na. TDS values estimated from concentrations measurement in the dissolved phase of the Blue Nile Basin rivers range from 9.9 to 119.4 mg/l, with a mean value of 69 mg/l. In the diagram TDS versus temperature, the Blue Nile tributaries plot along the same trend defined by all other basaltic regions studied thus far (Fig. 5). This first indicates the good representative nature of our sampling and methods. The average Ethiopian river TDS mean value is as high as the one determined for the Deccan Traps rivers (54 mg/l) and the Java Island (43 mg/l) (Dessert et al., 2003; Li et al., 2016), which are also characterized by elevated regional temperature (27°C and 24.8 °C respectively). These three regions display river TDS values significantly greater than in Hawaii (7.4 mg/l) and in Iceland (8.8-10.3 mg/l), displaying both lower surface temperatures, respectively 16 and 2 °C. This trend confirms that, for basaltic basins, temperature is one of the principal parameter which controls river TDS (Dessert et al., 2003).

Using the TDS values, the estimated annual discharge, and the watershed area, it is possible to determine chemical erosion rates. These rates in the Ethiopian Traps range from 2.7 to 11.9 tons/km²/year with a mean value of 8.2 tons/km²/year (see Fig. 6, Table 3). When including the Blue Nile region, mean values of chemical erosion rate for all basaltic basins correlate positively with mean runoff. In contrast to TDS values, corresponding weathering rates in Ethiopia are low compared to the other regions. Weathering rate in the Deccan is 25.1 tons/km²/year on average, 48.4 tons/km²/year for La Reunion and 152 tons/km²/year for Java (Fig. 6, (Dessert et al., 2003)). Lower runoff in the Ethiopian Traps (242 mm/years) compared to these regions is certainly the dominant factor. However, other parameters may also play a role, in particular the formation of glassy material in volcanically active area (e.g. Java Island and Iceland) that can greatly enhance dissolution rates, even in cold areas (Gislason and Oelkers, 2003; Gislason et al., 2009; Vigier et al., 2009).

Both river particles and water composition can provide valuable information on chemical erosion rate in the various basins. However, no simple correlation are showed between the different chemical data of particles and dissolved phases. This suggests a recent decoupling between soil (or weathering profile) formation and what is carried now by the aqueous phase. Large soil reservoir may have encompassed different weathering conditions, issued from past climate variations, and may not be representative of the current state. Recent observations performed from Nile deltaic sediments show that both chemical and physical erosion responds rapidly to hydro-climate change in the last 30kyr (Bastian et al., 2017). This argues for a

residence time of clay-rich sediments in this region that is not above a few thousand years at most

5.3. Revisiting CO₂ consumption due to basalt weathering

In the aim to determine the CO₂ consumption caused by chemical erosion in this region, we consider that one mole of rock dissolved has consumed 1 mole of atmospheric CO₂. This one is equivalent as 1 mole of Ca²⁺ in the river water (Goddéris et al., 2013). Thus, specific CO₂ consumption rate due to basalt dissolution in Ethiopia varies from 0.04x10⁶ mol/yr/km² to 0.36 x10⁶ mol/yr/km², and is 0.21x10⁶ mol/yr/km² on average (Fig 7, Table 3). This value is close to the value published by (Dessert et al., 2003) for the Ethiopian Traps , i.e. 0.15x10⁶mol/year/km², calculated with a theoretical equation.

In Fig 8, this CO₂ consumption rate for the Ethiopian traps plots in the same trend displayed by other basaltic regions, as a function of the runoff. However, in agreement with Fig 9, the specific CO₂ consumption rate due to weathering in the Ethiopian traps is the lowest. For comparison, in the Deccan Traps it has been estimated to be 1.26 10⁶mol/year/km² and in the Java Island 6.41 10⁶mol/year/km² (Dessert et al., 2003). As described in the previous section, low runoff in the Ethiopian traps compared to the Deccan and Java is likely a dominant cause for lower weathering rates of the Ethiopian basalts (runoff are 463 mm/year and 4053 mm/year respectively in these two basaltic regions). However, precipitations are also low in Iceland and in the Azores where weathering rates are high on average (0.66 10⁶mol/year/km and (0.56 10⁶mol/year/km² respectively). We attribute this difference to the presence of active volcanoes in these regions (Iceland, Azores, Java and Reunion) and to the formation of glassy material, highly sensitive to chemical erosion (Vigier et al., 2009; Wimpenny. et al., 2010; Ryu et al., 2016). Another observation is that physical erosion rates in Iceland are higher than for the Ethiopian Traps, thus favouring fine particle grinding, exhumation of fresh rocks and leaching rates (REF ou data).

Specific CO₂ consumption rates are normalized to the surface area, and thus provide a means to compare the weathering potential of various regions to consume atmospheric CO₂. For this, one needs to estimate total CO₂ consumption flux in mol/year. The specific CO₂ consumption rates of the Ethiopian traps are estimated to consume 0.17x10¹² mol/year on

average. This is significantly higher than in Iceland (0.070×10^{12} mol/year), the Reunion Island (0.006×10^{12} mol/year) or the Azores (0.0004×10^{12} mol/year) (see Fig. 9a). However this value remains lower than for the Deccan (0.392×10^{12} mol/year) or SE Asia (1.033×10^{12} mol/year). In comparison with large river system of other – mixed - lithology (Gaillardet et al., 1999), the Ethiopian traps represent a CO₂ consumption close to the global average (see Fig. 9b), i.e. 3.5 % of the total CO₂ consumed by silicate weathering on Earth. This indicates that, at present, the Ethiopian Traps has a negligible impact on atmospheric CO₂ consumption and thus on climate.

This result could however be significantly different in the past. Based on published weathering models, it is possible to provide first rough extrapolation of these results to some critical periods of the Quaternary period. Indeed, recent studies illustrate that during this time, silicate weathering rates were able to respond rapidly to climate change (Dosseto et al., 2015; Bastian et al., 2017). This region has been submitted to large changes of the African Monsoon intensity (Shanahan et al., 2015) and runoff is expected to play a key role on silicate weathering and on specific CO₂ consumption rates ((Goddéris et al., 2013) and see Fig. 5). The North East African region is known to have been submitted to extreme variation of precipitation and runoff since 100kyr (Revel et al., 2010; Zhao et al., 2011). The monsoon rain belt oscillated with the precession cycle of 21.000 years. This induced succession of “humid” and “arid” periods. This is evidenced in the Lake sediment where arid periods are characterized by hiatus or paleo-soils in the sediment record and water level variations such as in lake Turkana, lake Abhé (Gasse, 2000; Garcin et al., 2009; Hoelzmann et al., 2010; Forman et al., 2014). This is also observed in the marine sediments deposited in the Nile deep-sea-fan, with high sedimentary rates during humid periods (Revel et al., 2010; Revel et al., 2015). Since 6 kyr, the climate in the Ethiopian traps is characterized by lower monsoonal precipitation. However, between 15 and 8 kyr, the African Humid Period was affected by much higher precipitation rates, as reflected by strong erosion recorded in various sediment cores from the Nile delta (Blanchet et al., 2013; Revel et al., 2014). Modelling studies also showed an increase of precipitation in the Ethiopian Traps of 1.4 to 2.5 time (Vadsaria and Ramztein, Pers. Comm.). Thus, modeled runoff during the African Humid Period ranges between 340 and 600 mm/years (red circle in the Fig. 8), even if these values are still associated to large uncertainties. By applying the correlation exhibited in Fig. 8, CO₂ consumption rate during this period may have increased up to values of 0.24 to 0.42×10^{12} mol/yr (brown bar in Fig. 9). Overall, these results indicate that Ethiopian traps could have played a non-negligible role in the past carbon cycle, compared to other regions, due to its particular lithology, and strong climate paleo-variations. Our estimations are in line with the

study of (Lefebvre et al., 2013), which show that the Ethiopian Traps is the most important region in terms of silicate weathering during the Oligocene. The CO₂ consumption during at this time is reported in the Fig. 9b, and indicates that the Ethiopian traps consumed as much CO₂ as during the African Humid Period.

Finally, recent paleo-reconstructions based on lithium isotopes indicate that silicate weathering rates can vary rapidly on short time scale (typically 400 - 1500 years, (Bastian et al., 2017)). As a consequence, if this is true at the global scale, climate models may consider rapid changes of biogeochemical cycles (including carbon cycle) due to continental weathering in response to precipitation variations in specific parts of the world. Tropical or equatorial basaltic regions represent therefore a high potential in climate regulation, both at long and short term.

Conclusion

This study examines the chemical composition of river water in the Ethiopian traps in order to characterize silicate weathering and corresponding CO₂ consumption in this region. Weathering rate (8.2 tons/km²/year) and CO₂ consumption rate (0.21 10⁶mol/year/km² or 0.17.10¹² mol/year) are lower than for other basaltic regions (e.g. Deccan or SE Asia). This can be explained by the low runoff values in Ethiopia (242 mm/year) at present, despite regular occurrence of the Monsoon. In the past, during higher precipitation periods, such as the African Humid Period (from 15.000 to 8.000 years BP), the runoff was much higher in North-East Africa, and thus weathering and CO₂ consumption rates were expected to be much greater. The estimated value, based on recent modelling of basalt weathering (Dessert et al., 2003a) is equivalent to the modern value for the Deccan traps basins.

This study also examines the chemical composition and the lithium isotopic composition of the clay fractions exported by the major tributaries of the Blue Nile. Clay δ⁷Li positively correlate with clay Mg/Ti ratios. We show that the corresponding Li isotopic fractionation factor is homogeneous for all this region, and relatively low (-6.77 ± 1.4 ‰).

Acknowledgments

This work was supported by BQR Geoazur, CNRS INSU-SYSTER grants and ANR INTOCC. We thank P. Telouk (LGLTPE) for their assistance during isotopic analyses. We thank also P.H Blard and Bernard Marty for their help during the field trip.

Author Contributions

R.P, N.V, G.Y and D.A. conceived the project and have performed the sampling. L.B. conducted the laboratory work and the data analysis on clay fraction. L.B. wrote the manuscript with interpretation and contribution from all authors.

References

- Amaral P. G. C., Vincens a., Guiot J., Buchet G., Deschamps P., Doumnang J.-C. and Sylvestre F. (2013) Palynological evidence for gradual vegetation and climate changes during the African Humid Period termination at 13°N from a Mega-Lake Chad sedimentary sequence. *Clim. Past* **9**, 223–241. Available at: <http://www.clim-past.net/9/223/2013/> [Accessed December 11, 2014].
- Ayalew D., Barbey P., Marty B., Reisberg L., Yirgu G. and Pik R. (2002) Source, genesis, and timing of giant ignimbrite deposits associated with Ethiopian continental flood basalts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 1429–1448.
- 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. and Friedrich O. (2015) Persistent monsoonal forcing of mediterranean outflow water dynamics during the late Pleistocene. *Geology* **43**, 951–954.
- Balter V. and Vigier N. (2014) Natural variations of lithium isotopes in a mammalian model. *Metallomics* **6**, 582–6. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24419487>.
- Bastian L., Revel M., Bayon G., Dufour A. and Vigier N. (2017) Abrupt response of chemical weathering to Late Quaternary hydroclimate changes in northeast Africa. *Sci. Rep.* **7**, 44231. Available at: <http://www.nature.com/articles/srep44231>.
- Bayon G., Dennielou B., Etoubleau J., Ponzevera E., Toucanne S. and Bermell S. (2012) Intensifying Weathering an Land Use in Iron Age Central Africa. *Science (80-.)*. **335**, 1219–1222.
- Bayon G., Skonieczny C., Delvigne C., Toucanne S., Bermell S., Ponzevera E. and André L. (2016) Environmental Hf-Nd isotopic decoupling in World river clays. *Earth Planet. Sci. Lett.* **438**, 25–36. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2016.01.010>.
- Bayon G., Toucanne S., Skonieczny C., André L., Bermell S., Cheron S., Dennielou B., Etoubleau J., Freslon N., Gauchery T., Germain Y., Jorry S. J., Ménot G., Monin L., Ponzevera E., Rouget M. L., Tachikawa K. and Barrat J. A. (2015) Rare earth elements and neodymium isotopes in world river sediments revisited. *Geochim. Cosmochim. Acta* **170**, 17–38.
- Beaulieu E., Goddérés Y., Donnadiou Y., Labat D. and Roelandt C. (2012) High sensitivity of the continental-weathering carbon dioxide sink to future climate change. *Nat. Clim. Chang.* **2**, 346–349. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/nclimate1419>.
- Blanchet C. L., Contoux C. and Leduc G. (2015) Runoff and precipitation dynamics in the Blue and White Nile catchments during the mid-Holocene: A data-model comparison. *Quat. Sci. Rev.* **130**, 222–230. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.quascirev.2015.07.014>.
- Blanchet C. L., Frank M. and Schouten S. (2014) Asynchronous Changes in Vegetation, Runoff and Erosion in the Nile River Watershed during the Holocene. *PLoS One* **9**, e115958. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25551633>.
- Blanchet C. L., Tjallingii R., Frank M., Lorenzen J., Reitz A., Brown K., Feseker T. and Brückmann W. (2013) High- and low-latitude forcing of the Nile River regime during the Holocene inferred from laminated sediments of the Nile deep-sea fan. *Earth Planet. Sci. Lett.* **364**, 98–110. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X13000174> [Accessed December 10, 2014].

- von Blanckenburg F., Bouchez J., Wittmann H., Bourles D., Raisbeck G. M., Yiou F., Graly J. a., Bierman P. R., Reusser L. J., Pavich M. J., Johnsson M. J., Stallard R. F., Lundberg N., Maejima Y., Matsuzaki H., Higashi T., Pavich M. J., Brown L., Harden J., Klein J., Middleton R., Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M., von Blanckenburg F., Bouchez J., Ibarra D. E. and Maher K. (2015) Stable runoff and weathering fluxes into the oceans over Quaternary climate cycles. *Nat. Geosci.* **8**, 538–543. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.04.031><http://dx.doi.org/10.1038/ngeo2450><http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2009.10.008><http://www.nature.com/doi/10.1038/ngeo2452><http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706104002551>
- Böhm E., Lippold J., Gutjahr M., Frank M., Blaser P., Antz B., Fohlmeister J., Frank N., Andersen M. B. and Deininger M. (2015) Strong and deep Atlantic meridional overturning circulation during the last glacial cycle. *Nature* **517**, 73–76. Available at: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nature14059>.
- Bolou-Bi E. B., Vigier N., Brenot A. and Poszwa A. (2009) Magnesium isotope compositions of natural reference materials. *Geostand. Geoanalytical Res.* **33**, 95–109.
- Bond G., Broecker W., Johnsen S., McManus J., Labeyrie L., Jouzel J. and Bonani G. (1993) Correlations between climate record from North Atlantic sediments and Greenland ice. *Nature* **365**, 143–147.
- Bouchez J., Von Blanckenburg F. and Schuessler J. A. (2013) Modeling novel stable isotope ratios in the weathering zone. *Am. J. Sci.* **313**, 267–308.
- Bouvier A., Vervoort J. D. and Patchett P. J. (2008) The Lu-Hf and Sm-Nd isotopic composition of CHUR: Constraints from unequilibrated chondrites and implications for the bulk composition of terrestrial planets. *Earth Planet. Sci. Lett.* **273**, 48–57.
- Boyle E. A. and Keigwin L. D. (1985) Comparison of Atlantic and Pacific paleochemical records for the last 215,000 years: changes in deep ocean circulation and chemical inventories. *Earth Planet. Sci. Lett.* **76**, 135–150.
- Brady P. V and Carroll S. A. (1994) Direct effects of CO₂ and temperature on silicate weathering: Possible implications for climate control. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 1853–1856.
- Brady P. V, Dorn R. I., Brazel A., Clark J., Moore R. B. and Glidewell T. (1999) Direct measurement of the combined effects of lichen, rainfall, and temperature on silicate weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3293–3300.
- Burton K. W. and Vigier N. (2011) Lithium Isotopes as Traces in Marine and Terrestrial Environments. In *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry* (ed. M. Baskaran). Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-10637-8> [Accessed July 16, 2014].
- Caley T., Malaizé B., Revel M., Ducassou E., Wainer K., Ibrahim M., Shoaib D., Migeon S. and Marieu V. (2011) Orbital timing of the Indian, East Asian and African boreal monsoons and the concept of a “global monsoon.” *Quat. Sci. Rev.* **30**, 3705–3715. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379111002940> [Accessed December 3, 2014].
- Carignan J., Vigier N. and Millot R. (2007) Three secondary reference materials for lithium isotope measurements: Li⁷-N, Li⁶-N and LiCl-N solutions. *Geostand. Geoanalytical Res.* **31**, 7–12.
- Castañeda I. S., Schouten S., Pätzold J., Lucassen F., Kasemann S., Kuhlmann H. and

- Schefuß E. (2016) Hydroclimate variability in the Nile River Basin during the past 28,000 years. *Earth Planet. Sci. Lett.* **438**, 47–56. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2015.12.014>.
- Chadwick O. a, Derry L. a, Vitousek P. M., Huebert B. J. and Hedin L. O. (1999) Changing sources of nutrients during four million years of ecosystem development. *Nature* **397**, 491–497.
- Choi M. S., Ryu J.-S., Park H. Y., Lee K.-S., Kil Y. and Shin H. S. (2013) Precise determination of the lithium isotope ratio in geological samples using MC-ICP-MS with cool plasma. *J. Anal. At. Spectrom.* **28**, 505. Available at: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2ja30293d>.
- Claussen M., Bathiany S., Brovkin V. and Kleinen T. (2013) Simulated climate–vegetation interaction in semi-arid regions affected by plant diversity. *Nat. Geosci.* **6**, 954–958. Available at: <http://www.nature.com/doi/10.1038/ngeo1962>.
- Clergue C., Dellinger M., Buss H. L., Gaillardet J., Benedetti M. F. and Dessert C. (2015) Influence of atmospheric deposits and secondary minerals on Li isotopes budget in a highly weathered catchment, Guadeloupe (Lesser Antilles). *Chem. Geol.* **414**, 28–41. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.08.015>.
- Collins J. A., Govin A., Mulitza S., Heslop D., Zabel M., Hartmann J., Röhl U. and Wefer G. (2013) Abrupt shifts of the Sahara-Sahel boundary during Heinrich stadials. *Clim. Past* **9**, 1181–1191.
- Conway D. (2009) A water balance model of the Upper Blue Nile in Ethiopia. *Hydrol. Sci. J.* **42**, 265–286. Available at: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02626669709492024> [Accessed December 11, 2014].
- Cornuault M., Vidal L., Tachikawa K., Licari L., Rouaud G., Sonzogni C. and Revel M. (2016) Deep water circulation within the eastern Mediterranean Sea over the last 95 kyr: New insights from stable isotopes and benthic foraminiferal assemblages. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **459**, 1–14.
- Costa K., Russell J., Konecky B. and Lamb H. (2014) Isotopic reconstruction of the African Humid Period and Congo Air Boundary migration at Lake Tana, Ethiopia. *Quat. Sci. Rev.* **83**, 58–67. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379113004319> [Accessed December 11, 2014].
- Cuif J. P., Dauphin Y. Y., Doucet J., Salome M. and Susini J. (2003) XANES mapping of organic sulfate in three scleractinian coral skeletons. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 75–83.
- Dansgaard W., Johnsen S. J., Clausen H. B., Dahl-Jensen D., Gunderstrup N. S., Hammer C. U., Hvidberg C. S., Steffensen J. P., Sveinbjörnsdottir A. E., Jouzel J. and Bond G. (1993) Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature* **364**, 218–220.
- Das A., Krishnaswami S., Sarin M. M. M. and Pande K. (2005) Chemical weathering in the Krishna Basin and Western Ghats of the Deccan Traps, India: Rates of basalt weathering and their controls. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 2067–2084. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703704008257> [Accessed January 11, 2015].
- Davtian N., Ménot G., Bard E., Poulénard J. and Podwojewski P. (2016) Consideration of soil

- types for the calibration of molecular proxies for soil pH and temperature using global soil datasets and Vietnamese soil profiles. *Org. Geochem.* **101**, 140–153. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.09.002>.
- Defrance D., Ramstein G., Charbit S., Vrac M., Famien A. M., Sultan B., Swingedouw D., Dumas C., Gemenne F., Alvarez-Solas J. and Vanderlinden J.-P. (2017) Consequences of rapid ice sheet melting on the Sahelian population vulnerability. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **114**, 6533–6538. Available at: <http://www.pnas.org/lookup/doi/10.1073/pnas.1619358114>.
- Dellinger M., Bouchez J., Gaillardet J., Faure L. and Moureau J. (2017) Tracing weathering regimes using the lithium isotope composition of detrital sediments. *Geology* **45**, 411–414.
- Dellinger M., Gaillardet J., Bouchez J., Calmels D., Galy V., Hilton R. G., Louvat P. and France-Lanord C. (2014) Lithium isotopes in large rivers reveal the cannibalistic nature of modern continental weathering and erosion. *Earth Planet. Sci. Lett.* **401**, 359–372. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2014.05.061>.
- Dellinger M., Gaillardet J., Bouchez J., Calmels D., Louvat P., Dosseto A., Gorge C., Alanoca L. and Maurice L. (2015) Riverine Li isotope fractionation in the Amazon River basin controlled by the weathering regimes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **164**, 71–93. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703715002483>.
- deMenocal P., Ortiz J., Guilderson T., Adkins J., Sarnthein M., Baker L. and Yarusinsky M. (2000) Abrupt onset and termination of the African Humid Period : rapid climate responses to gradual insolation forcing. *Quat. Sci. Rev.* **19**, 347–361.
- DeMenocal P. and Tierney J. E. (2012) Green Sahara: African Humid Periods Paced by Earth's Orbital Changes. *Nat. Educ. Knowl.* **3**, 12. Available at: <http://www.nature.com/scitable/knowledge/library/green-sahara-african-humid-periods-paced-by-82884405>.
- Dessert C., Dupré B., François L. M., Schott J., Gaillardet J., Chakrapani G. and Bajpai S. (2001) Erosion of Deccan Traps determined by river geochemistry : impact on the global climate and the 87 Sr / 86 Sr ratio of seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.* **188**, 459–474.
- Dessert C., Dupré B., Gaillardet J., François L. M. and Allègre C. J. (2003) Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chem. Geol.* **202**, 257–273. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000925410300247X> [Accessed January 15, 2015].
- Dixon J. L. and von Blanckenburg F. (2012) Soils as pacemakers and limiters of global silicate weathering. *Comptes Rendus - Geosci.* **344**, 597–609. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.crte.2012.10.012>.
- Dosseto A., Vigier N., Joannes-Boyau R., Moffat I., Singh T. and Srivastava P. (2015) Rapid response of silicate weathering rates to climate change in the Himalaya. *Geochemical Perspect. Lett.* **1**, 10–19. Available at: <http://www.geochemicalperspectivesletters.org/article1502>.
- Ducassou E. (2006) Evolution du système turbiditique profond du Nil au cours du Quaternaire récent. .
- Ducassou E., Capotondi L., Murat a., Bernasconi S. M., Mulder T., Gonthier E., Migeon S., Duprat J., Giraudeau J. and Mascle J. (2007) Multiproxy Late Quaternary stratigraphy of the Nile deep-sea turbidite system — Towards a chronology of deep-sea terrigenous systems. *Sediment. Geol.* **200**, 1–13. Available at:

- <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0037073807000462> [Accessed December 11, 2014].
- Ducassou E., Migeon S., Mulder T., Murat A., Capotondi L., Bernasconi S. M. and Mascle J. (2009) Evolution of the Nile deep-sea turbidite system during the late quaternary: Influence of climate change on fan sedimentation. *Sedimentology* **56**, 2061–2090.
- Ducassou E., Mulder T., Migeon S., Gonthier E., Murat A., Revel M., Capotondi L., Bernasconi S. M., Mascle J. and Zaragosi S. (2008) Nile floods recorded in deep Mediterranean sediments. *Quat. Res.* **70**, 382–391. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003358940800029X> [Accessed December 3, 2014].
- Dupré B., Viers J., Dandurand J. L., Polve M., Bénézech P., Vervier P. and Braun J. J. (1999) Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: Ultrafiltration of natural and spiked solutions. *Chem. Geol.* **160**, 63–80.
- Dupuis R., Benoit M., Tuckerman M. E. and Méheut M. (2017) Importance of a Fully Anharmonic Treatment of Equilibrium Isotope Fractionation Properties of Dissolved Ionic Species As Evidenced by Li+(aq). *Acc. Chem. Res.* **50**, 1597–1605.
- Dykoski C., Edwards R., Cheng H., Yuan D., Cai Y., Zhang M., Lin Y., Qing J., an Z. and Revenaugh J. (2005) A high-resolution, absolute-dated Holocene and deglacial Asian monsoon record from Dongge Cave, China. *Earth Planet. Sci. Lett.* **233**, 71–86. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X05000865> [Accessed December 11, 2014].
- Edmond J. M., Palmer M. ., Measures C. I., Grand B. and Stallard R. . (1995) The fluvial geochemistry and denudation rate of the Guayana Shield in Venezuela, Colombia, and Brazil. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 3301–3325.
- Ehrmann W., Schmiedl G., Seidel M., Krüger S. and Schulz H. (2015) A distal 145 ka sediment record of Nile discharge and East African monsoon variability. *Clim. Past Discuss.* **11**, 4273–4308. Available at: <http://www.clim-past-discuss.net/11/4273/2015/>.
- Elliott T., Thomas A., Jeffcoate A. and Niu Y. (2006) Lithium isotope evidence for subduction-enriched mantle in the source of mid-ocean-ridge basalts. *Nature* **443**, 565–568.
- Emberson R., Hovius N., Galy A. and Marc O. (2015) Chemical weathering in active mountain belts controlled by stochastic bedrock landsliding. *Nat. Geosci.* **9**, 42–45. Available at: <http://www.nature.com/doi/10.1038/ngeo2600>.
- Emberson R., Hovius N., Galy A. and Marc O. (2016) Oxidation of sulfides and rapid weathering in recent landslides. *Earth Surf. Dyn.* **4**, 727–742.
- Emeis K.-C., Schulz H., Struck U., Rossignol-Strick M., Erlenkeuser H., Howell M. W., Kroon D., Mackensen a., Ishizuka S., Oba T., Sakamoto T. and Koizumi I. (2003) Eastern Mediterranean surface water temperatures and $\delta^{18}\text{O}$ composition during deposition of sapropels in the late Quaternary. *Paleoceanography* **18**, n/a-n/a. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/2000PA000617> [Accessed December 11, 2014].
- Fielding L., Najman Y., Millar I., Butterworth P., Ando S., Padoan M., Barfod D. and Kneller B. (2017) A detrital record of the Nile River and its catchment. *J. Geol. Soc. London.* **174**, 301–317. Available at: <http://jgs.lyellcollection.org/lookup/doi/10.1144/jgs2016-075>.
- Forman S. L., Wright D. K. and Bloszies C. (2014) Variations in water level for Lake Turkana in the past 8500 years near Mt. Porr, Kenya and the transition from the African

- Humid Period to Holocene aridity. *Quat. Sci. Rev.* **97**, 84–101. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379114001747> [Accessed December 11, 2014].
- Foucault A. and Stanley J. D. (1989) Late Quaternary paleoclimatic oscillations in East Africa recorded by heavy minerals in the Nile delta. *Nature* **339**, 44–46.
- Gabet E. J. (2007) A theoretical model coupling chemical weathering and physical erosion in landslide-dominated landscapes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **264**, 259–265. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X07006115> [Accessed December 11, 2014].
- Gabet E. J. and Mudd S. M. (2009) A theoretical model coupling chemical weathering rates with denudation rates. *Geology* **37**, 151–154. Available at: <http://geology.gsapubs.org/cgi/doi/10.1130/G25270A.1>.
- Gaillardet J., Dupre B. and Allegre C. J. (1995) A global geochemical mass budget applied to the Congo Basin rivers : Erosion rates and continental crust composition. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 3469–3485.
- Gaillardet J., Dupre B., Louvat P. and Allegre C. J. (1999) Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem. Geol.* **159**, 3–30.
- Ganor E., Foner H. A., Brenner S., Neeman E., Lavi N., St M. Y. and Ganor E. (1991) The chemical composition of aerosols setting in israel following dust storms. *Atmos. Environ.* **25**, 2665–2670.
- Garcin Y., Junginger A., Melnick D., Olago D. O., Strecker M. R. and Trauth M. H. (2009) Late Pleistocene–Holocene rise and collapse of Lake Suguta, northern Kenya Rift. *Quat. Sci. Rev.* **28**, 911–925. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379108003557> [Accessed November 24, 2014].
- Garcin Y., Melnick D., Strecker M. R., Olago D. and Tiercelin J.-J. (2012) East African mid-Holocene wet–dry transition recorded in palaeo-shorelines of Lake Turkana, northern Kenya Rift. *Earth Planet. Sci. Lett.* **331–332**, 322–334. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X12001306> [Accessed December 11, 2014].
- Garzanti E., Andò S., Padoan M., Vezzoli G. and El Kammar A. (2015) The modern Nile sediment system: Processes and products. *Quat. Sci. Rev.* **130**, 9–56.
- Gasse F. (2000) Hydrological changes in the African tropics since the Last Glacial Maximum. *Quat. Sci. Rev.* **19**, 189–211. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S027737919900061X>.
- Genske F. S., Turner S. P., Beier C., Chu M. F., Tonarini S., Pearson N. J. and Haase K. M. (2014) Lithium and boron isotope systematics in lavas from the Azores islands reveal crustal assimilation. *Chem. Geol.* **373**, 27–36. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.02.024>.
- Ghilardi M. and Boraik M. (2011) Reconstructing the holocene depositional environments in the western part of Ancient Karnak temples complex (Egypt): a geoarchaeological approach. *J. Archaeol. Sci.* **38**, 3204–3216. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0305440311001944> [Accessed December 11, 2014].
- Gislason S. R. and Oelkers E. H. (2003) Mechanism, rates, and consequences of basaltic glass dissolution: II. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a

- function of pH and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3817–3832.
- Gislason S. R., Oelkers E. H., Eiriksdottir E. S., Kardjilov M. I., Gisladottir G., Sigfusson B., Snorrason A., Elefsen S., Hardardottir J., Torssander P. and Oskarsson N. (2009) Direct evidence of the feedback between climate and weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* **277**, 213–222. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2008.10.018>.
- Goddéris Y., Brantley S. L., François L. M., Schott J., Pollard D., Déqué M. and Dury M. (2013) Rates of consumption of atmospheric CO₂ through the weathering of loess during the next 100 yr of climate change. *Biogeosciences* **10**, 135–148.
- Godderis Y., Roelandt C., Schott J., Pierret M.-C. and Francois L. M. (2009) Towards an Integrated Model of Weathering, Climate, and Biospheric Processes. *Rev. Mineral. Geochemistry* **70**, 411–434. Available at: <http://ring.geoscienceworld.org/cgi/doi/10.2138/rmg.2009.70.9>.
- Goldich S. (1938) A study in Rock-Weathering. *J. Geol.* **46**, 17–58.
- Grauel A. L., Hodell D. A. and Bernasconi S. M. (2016) Quantitative estimates of tropical temperature change in lowland Central America during the last 42 ka. *Earth Planet. Sci. Lett.* **438**, 37–46. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2016.01.001>.
- Grousset F. E., Parra M., Bory a., Martinez P., Bertrand P., Shimmield G. and 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. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379197000486>.
- Hall J. M., Chan L.-H. H., McDonough W. F. and Turekian K. K. (2005) Determination of the lithium isotopic composition of planktic foraminifera and its application as a paleo-seawater proxy. *Mar. Geol.* **217**, 255–265. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025322705000526> [Accessed December 11, 2014].
- Hamann Y., Ehrmann W., Schmiedl G. and Kuhnt T. (2009) Modern and late Quaternary clay mineral distribution in the area of the SE Mediterranean Sea. *Quat. Res.* **71**, 453–464. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0033589409000027> [Accessed December 3, 2014].
- Hathorne E. C. and James R. H. (2006) Temporal record of lithium in seawater: A tracer for silicate weathering? *Earth Planet. Sci. Lett.* **246**, 393–406.
- He M., Jin Z., Lu H., Deng L. and Luo C. (2016) The different cones combination enhanced sensitivity on MC-ICP-MS: The results from boron isotope analysis. *Int. J. Mass Spectrom.* **408**, 33–37. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijms.2016.08.010>.
- Hély C., Braconnot P., Watrin J. and Zheng W. (2009) Climate and vegetation: Simulating the African humid period. *Comptes Rendus Geosci.* **341**, 671–688. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1631071309001394> [Accessed December 11, 2014].
- Hemming S. R. (2004) HEINRICH EVENTS : MASSIVE LATE PLEISTOCENE DETRITUS LAYERS OF THE NORTH ATLANTIC AND THEIR GLOBAL CLIMATE IMPRINT. *Rev. Geophys.* **42**, 1–43.
- Hoelzmann P., Schwalb a., Roberts N., Cooper P. and Burgess a. (2010) Hydrological response of an east-Saharan palaeolake (NW Sudan) to early-Holocene climate. *The Holocene* **20**, 537–549. Available at: <http://hol.sagepub.com/cgi/doi/10.1177/0959683609356584> [Accessed November 27,

2014].

- Hofmann C., Courtillot V., Féraud G., Rochette P., Yirgus G., Ketefo E. and Pik R. (1997) Timing of the Ethiopian flood basalt event and implications for plume birth and global change. *Nat. Geosci.* **389**, 838–841.
- Hu Z. and Gao S. (2008) Upper crustal abundances of trace elements: A revision and update. *Chem. Geol.* **253**, 205–221.
- Huang K.-F., You C.-F., Liu Y.-H., Wang R.-M., Lin P.-Y. and Chung C.-H. (2010) Low-memory, small sample size, accurate and high-precision determinations of lithium isotopic ratios in natural materials by MC-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* **25**, 1019–1024. Available at: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b926327f>.
- Huh Y., Chan L. H. and Chadwick O. a. (2004) Behavior of lithium and its isotopes during weathering of Hawaiian basalt. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* **5**.
- Huh Y., Chan L. H. and Chadwick O. A. (2002) Lithium isotopes as a probe of weathering processes: Orinoco River. *Geochim. Cosmochim. Acta* v. **66**, 346.
- Huh Y., Chan L. H., Zhang L. and Edmond J. M. (1998) Lithium and its isotopes in major world rivers: implications for weathering and the oceanic budget. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2039–2051.
- Inoue M., Nohara M., Okai T., Suzuki A. and Kawahata H. (2004) Concentrations of Trace Elements in Carbonate Reference Materials Coral JCp-1 and Giant Clam JCt-1 by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Geostand. Geoanalytical Res.* **28**, 411–416. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1751-908X.2004.tb00759.x>.
- IPCC (2013) Climate Change 2013 The Physical Science Basis Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.
- Jackson L. C., Kahana R., Graham T., Ringer M. A., Woollings T., Mecking J. V. and Wood R. A. (2015) Global and European climate impacts of a slowdown of the AMOC in a high resolution GCM. *Clim. Dyn.* **45**, 3299–3316. Available at: <http://dx.doi.org/10.1007/s00382-015-2540-2>.
- James R. H. and Palmer M. R. (2000) The lithium isotope composition of international rock standards. *Chem. Geol.* **166**, 319–326.
- Jeffcoate A. B., Elliott T., Thomas A. and Bouman C. (2004) Precise , Small Sample Size Determinations of Lithium Isotopic Compositions of Geological Reference Materials and Modern Seawater by MC-ICP-MS. *Geostand. Geoanalytical Res.* **28**, 161–172. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1751-908X.2004.tb01053.x>.
- Jung S. J. a., Davies G. R., Ganssen G. M. and Kroon D. (2004) Stepwise Holocene aridification in NE Africa deduced from dust-borne radiogenic isotope records. *Earth Planet. Sci. Lett.* **221**, 27–37. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X04000950> [Accessed October 22, 2014].
- Kim J. H., Romero O. E., Lohmann G., Donner B., Laepple T., Haam E. and Sinninghe Damsté J. S. (2012) Pronounced subsurface cooling of North Atlantic waters off Northwest Africa during Dansgaard-Oeschger interstadials. *Earth Planet. Sci. Lett.* **339–340**, 95–102.
- Kisakürek B., Widdowson M. and James R. H. (2004) Behaviour of Li isotopes during continental weathering: The Bidar laterite profile, India. *Chem. Geol.* **212**, 27–44.

- Korecha D. and Barnston A. G. (2007) Predictability of June–September Rainfall in Ethiopia. *Mon. Weather Rev.* **135**, 628–650. Available at: <http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/MWR3304.1>.
- Krom M. ., Cliff R. ., Eijssink L. ., Herut B. and Chester R. (1999) The characterisation of Saharan dusts and Nile particulate matter in surface sediments from the Levantine basin using Sr isotopes. *Mar. Geol.* **155**, 319–330. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025322798001303>.
- Kuper R. and Kröpelin S. (2006) Climate-controlled Holocene occupation in the Sahara: motor of Africa’s evolution. *Science* **313**, 803–807.
- Lai Y. J., Pogge von Strandmann P. A. E., Dohmen R., Takazawa E. and Elliott T. (2015) The influence of melt infiltration on the Li and Mg isotopic composition of the Horoman Peridotite Massif. *Geochim. Cosmochim. Acta* **164**, 318–332. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2015.05.006>.
- Lamb H. F., Bates C. R., Coombes P. V., Marshall M. H., Umer M., Davies S. J. and Dejen E. (2007) Late Pleistocene desiccation of Lake Tana, source of the Blue Nile. *Quat. Sci. Rev.* **26**, 287–299. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379106003349> [Accessed December 1, 2014].
- Laskar J., Robutel P., Joutel F., Gastineau M., Correia A. C. M. and Levrard B. (2004) A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth. *Astron. Astrophys.* **428**, 261–285. Available at: <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361:20041335>.
- Lefebvre V., Donnadieu Y., Goddérés Y., Fluteau F. and Hubert-Théou L. (2013) Was the Antarctic glaciation delayed by a high degassing rate during the early Cenozoic? *Earth Planet. Sci. Lett.* **371–372**, 203–211. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2013.03.049>.
- Leuschner D. C. and Sirocko F. (2000) The low-latitude monsoon climate during Dansgaard–Oeschger cycles and Heinrich Events. *Quat. Sci. Rev.* **19**, 243–254. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379199000645>.
- Lewis S. C., Gagan M. K., Ayliffe L. K., Zhao J. xin, Hantoro W. S., Treble P. C., Hellstrom J. C., LeGrande A. N., Kelley M., Schmidt G. A. and Suwargadi B. W. (2011) High-resolution stalagmite reconstructions of Australian-Indonesian monsoon rainfall variability during Heinrich stadial 3 and Greenland interstadial 4. *Earth Planet. Sci. Lett.* **303**, 133–142.
- Lézine A. (1989) LAte Quaternary Vegetation and Climate of the Sahel. *Quat. Res.* **32**, 317–334.
- Lézine A.-M., Hély C., Grenier C., Braconnot P. and Krinner G. (2011) Sahara and Sahel vulnerability to climate changes, lessons from Holocene hydrological data. *Quat. Sci. Rev.* **30**, 3001–3012. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379111002101> [Accessed December 11, 2014].
- Li G. and Elderfield H. (2013) Evolution of carbon cycle over the past 100 million years. *Geochim. Cosmochim. Acta* **103**, 11–25. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2012.10.014>.
- Li G., Hartmann J., Derry L. A., West A. J., You C. F., Long X., Zhan T., Li L., Li G., Qiu W., Li T., Liu L., Chen Y., Ji J., Zhao L. and Chen J. (2016) Temperature dependence of basalt weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* **443**, 59–69. Available at:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2016.03.015>.

- Li G. and West a. J. (2014) Evolution of Cenozoic seawater lithium isotopes: Coupling of global denudation regime and shifting seawater sinks. *Earth Planet. Sci. Lett.* **401**, 284–293. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X14003884> [Accessed November 18, 2014].
- Li S., Lu X. X. and Bush R. T. (2014) Chemical weathering and CO₂ consumption in the Lower Mekong River. *Sci. Total Environ.* **472**, 162–177.
- Liu X., Rendle-Bühning R., Kuhlmann H. and Li A. (2017) Two phases of the Holocene East African Humid Period: Inferred from a high-resolution geochemical record off Tanzania. *Earth Planet. Sci. Lett.* **460**, 123–134. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2016.12.016>.
- Louvat P. and Allegre C. J. (1998) Riverine erosion rates on Sao Miguel volcanic island , Azores archipelago. *Chem. Geol.* **148**, 177–200.
- Louvat P. and Allègre C. J. (1997) Present denudation rates on the island of Réunion determined by river geochemistry : Basalt weathering and mass budget between chemical and mechanical erosions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 3645–3669.
- Lüthi D., Le Floch M., Bereiter B., Blunier T., Barnola J.-M., Siegenthaler U., Raynaud D., Jouzel J., Fischer H., Kawamura K. and Stocker T. F. (2008) High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present. *Nature* **453**, 379–382. Available at: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nature06949>.
- Marriott C. S., Henderson G. M., Belshaw N. S. and Tudhope A. W. (2004) Temperature dependence of $\delta^{7}\text{Li}$, $\delta^{44}\text{Ca}$ and Li/Ca during growth of calcium carbonate. *Earth Planet. Sci. Lett.* **222**, 615–624.
- Marriott C. S., Henderson G. M., Crompton R., Staubwasser M. and Shaw S. (2004) Effect of mineralogy, salinity, and temperature on Li/Ca and Li isotope composition of calcium carbonate. *Chem. Geol.* **212**, 5–15.
- Marshall M. H., Lamb H. F., Huws D., Davies S. J., Bates R., Bloemendal J., Boyle J., Leng M. J., Umer M. and Bryant C. (2011) Late Pleistocene and Holocene drought events at Lake Tana, the source of the Blue Nile. *Glob. Planet. Change* **78**, 147–161. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921818111000968> [Accessed December 11, 2014].
- Martrat B., Grimalt J. O., Shackleton N. J., de Abreu L., Hutterli, M A. and Stocker T. F. (2007) Four Climate Cycles of Recurring Deep and Surface Water Destabilizations on the Iberian Margin. *Science (80-.)*. **317**, 502–507.
- Martrat B., Jimenez-Amat P., Zahn R. and Grimalt J. O. (2014) Similarities and dissimilarities between the last two deglaciations and interglaciations in the North Atlantic region. *Quat. Sci. Rev.* **99**, 122–134. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.quascirev.2014.06.016>.
- Masclé J. (2014) *The Nile continental margin , a compendium compiled by Jean Masclé.,*
- Masclé J., Mary F., Praeg D., Brosolo L., Camera L., Ceramicola S. and Dupré S. (2014) Distribution and geological control of mud volcanoes and other fluid/free gas seepage features in the Mediterranean Sea and nearby Gulf of Cadiz. *Geo-Marine Lett.* **34**, 89–110.
- McGee D., deMenocal P. B., Winckler G., Stuut J. B. W. and Bradtmiller L. I. (2013) The magnitude, timing and abruptness of changes in North African dust deposition over the

- last 20,000yr. *Earth Planet. Sci. Lett.* **371–372**, 163–176. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X13001817> [Accessed December 11, 2014].
- Mélières M. A. and Chloé Maréchal B. (2015) *Climats Passé, présent, futur Marie Antoinette Mélières et Chloé Maréchal Belin*. Belin.,
- Migeon S., Ducassou E., Le Gonidec Y., Rouillard P., Mascle J. and Revel-Rolland M. (2010) Lobe construction and sand/mud segregation by turbidity currents and debris flows on the western Nile deep-sea fan (Eastern Mediterranean). *Sediment. Geol.* **229**, 124–143. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sedgeo.2010.02.011>.
- Millot R., Gaillardet J., Dupré B. and Allègre C. J. (2002) The global control of silicate weathering rates and the coupling with physical erosion : new insights from rivers of the Canadian Shield. *Earth Planet. Sci. Lett.* **196**, 83–98.
- Millot R., Guerrot C. and Vigier N. (2004) Accurate and high-precision measurement of lithium isotopes in two reference materials by MC-ICP-MS. *Geostand. Geoanalytical Res.* **28**, 153–159. Available at: <http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-9644261524&partnerID=40>.
- Millot R., Vigier N. and Gaillardet J. (2010) Behaviour of lithium and its isotopes during weathering in the Mackenzie Basin, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 3897–3912. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703710002103> [Accessed December 8, 2014].
- Misra S. and Froelich P. N. (2012) Lithium isotope history of Cenozoic seawater: changes in silicate weathering and reverse weathering. *Science* **335**, 818–23. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22282473> [Accessed November 18, 2014].
- Mohr. P Z. B. (1988) The Ethiopian flood basalt province. *McDougall, J.D. _Ed., Cont. flood basalts. Kluwer Acad. Publ., Dordr.*, 63–110.
- Niedermeyer E. M., Schefuß E., Sessions A. L., Mulitza S., Mollenhauer G., Schulz M. and Wefer G. (2010) Orbital- and millennial-scale changes in the hydrologic cycle and vegetation in the western African Sahel: insights from individual plant wax δD and $\delta^{13}C$. *Quat. Sci. Rev.* **29**, 2996–3005. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379110002337> [Accessed December 11, 2014].
- Nyssen J., Vandenreyken H., Poesen J., Moeyersons J., Deckers J., Haile M., Salles C. and Govers G. (2005) Rainfall erosivity and variability in the Northern Ethiopian Highlands. *J. Hydrol.* **311**, 172–187.
- Pausata F. S. R., Battisti D. S., Nisancioglu K. H. and Bitz C. M. (2011) Chinese stalagmite $\delta^{18}O$ controlled by changes in the Indian monsoon during a simulated Heinrich event. *Nat. Geosci.* **4**, 474–480. Available at: <http://www.nature.com/doi/10.1038/ngeo1169>.
- Petit-maire N. (1999) Variabilité naturelle des environnements terrestres : les deux derniers extremes climatiques. *Académie des Sci.*, 273–279.
- Pik R., Deniel C., Coulon C., Yirgu G., Hofmann C. and Ayalew D. (1998) The northwestern Ethiopian Plateau flood basalts: Classification and spatial distribution of magma types. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **81**, 91–111. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0377027397000735>.
- Pik R., Deniel C., Coulon C., Yirgu G. and Marty B. (1999) Isotopic and trace element signatures of Ethiopian flood basalts : Evidence for plume – lithosphere interactions.

Geochim. Cosmochim. Acta **63**, 2263–2279.

- Pik R., Marty B., Carignan J. and Lavé J. (2003) Stability of the Upper Nile drainage network (Ethiopia) deduced from (U-Th)/He thermochronometry: Implications for uplift and erosion of the Afar plume dome. *Earth Planet. Sci. Lett.* **215**, 73–88.
- Pistiner J. S. and Henderson G. M. (2003) Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **214**, 327–339.
- Pogge von Strandmann P. A. E., Desrochers A., Murphy M. J., Finlay A. J., Selby D. and Lenton T. M. (2017) Global climate stabilisation by chemical weathering during the Hirnantian glaciation. *Geochemical Perspect. Lett.*, 230–237. Available at: <http://www.geochemicalperspectivesletters.org/article1726>.
- Pogge von Strandmann P. A. E., Jenkyns H. C. and Woodfine R. G. (2013) Lithium isotope evidence for enhanced weathering during Oceanic Anoxic Event 2. *Nat. Geosci.* **6**, 668–672. Available at: <http://www.nature.com/doi/10.1038/ngeo1875>.
- Pogge von Strandmann P. a. E., Porcelli D., James R. H., van Calsteren P., Schaefer B., Cartwright I., Reynolds B. C. and Burton K. W. (2014) Chemical weathering processes in the Great Artesian Basin: Evidence from lithium and silicon isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **406**, 24–36. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X1400569X> [Accessed December 4, 2014].
- Pogge von Strandmann P. A. E., Vaks A., Bar-Matthews M., Ayalon A., Jacob E. and Henderson G. M. (2017) Lithium isotopes in speleothems: Temperature-controlled variation in silicate weathering during glacial cycles. *Earth Planet. Sci. Lett.* **469**, 64–74. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2017.04.014>.
- Pogge von Strandmann P. a E., Opfergelt S., Lai Y. J., Sigfússon B., Gíslason S. R. and Burton K. W. (2012) Lithium, magnesium and silicon isotope behaviour accompanying weathering in a basaltic soil and pore water profile in Iceland. *Earth Planet. Sci. Lett.* **339–340**, 11–23.
- Pogge von Strandmann P., Burton K. W., James R. H., van Calsteren P., Gíslason S. R. and Mokadem F. (2006) Riverine behaviour of uranium and lithium isotopes in an actively glaciated basaltic terrain. *Earth Planet. Sci. Lett.* **251**, 134–147.
- Pokrovsky O. S. S., Schott J., Kudryavtzev D. I. I. and Dupré B. (2005) Basalt weathering in Central Siberia under permafrost conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 5659–5680. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001670370500668X> [Accessed January 15, 2015].
- Porder S., Hilley G. E. and Chadwick O. A. (2007) Chemical weathering, mass loss, and dust inputs across a climate by time matrix in the Hawaiian Islands. *Earth Planet. Sci. Lett.* **258**, 414–427.
- Prospero J. M., Ginoux P., Torres O., Nicholson S. E. and Gill T. E. (2002) Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the NIMBUS 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product. *Rev. Geophys.* **40**, 1–31. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/2000RG000095>.
- Rahmstorf S. (2006) Thermohaline Ocean Circulation. *Encycl. Quat. Sci.*, 1–10. Available at: <http://www.mendeley.com/research/thermohaline-ocean-circulation/>.
- Reimer P. J., Edouard Bard B., Alex Bayliss B., Warren Beck B. J., Paul Blackwell B. G. and Christopher Bronk Ramsey B. (2013) Intcal13 and Marine13 Radiocarbon Age Calibration Curves 0–50,000 Years Cal Bp. *Radiocarbon* **55**, 1869–1887. Available at:

www.radiocarbon.org.

- Revel M., Colin C., Bernasconi S., Combourieu-Nebout N., Ducassou E., Grousset F. E., Rolland Y., Migeon S., Bosch D., Brunet P., Zhao Y. and 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. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s10113-014-0588-x> [Accessed December 11, 2014].
- Revel M., Ducassou E., Grousset F. E., Bernasconi S. M., Migeon S., Revillon S., Mascle J., Murat a., Zaragosi S. and Bosch D. (2010) 100,000 Years of African monsoon variability recorded in sediments of the Nile margin. *Quat. Sci. Rev.* **29**, 1342–1362. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379110000387> [Accessed December 11, 2014].
- Revel M., Ducassou E., Skonieczny C., Colin C., Bastian L., Bosch D., Migeon S. and Mascle J. (2015) 20,000 years of Nile River dynamics and environmental changes in the Nile catchment area as inferred from Nile upper continental slope sediments. *Quat. Sci. Rev.* **130**, 200–221. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379115301517>.
- Riebe C. S., Kirchner J. W. and Finkel R. C. (2004) Erosional and climatic effects on long-term chemical weathering rates in granitic landscapes spanning diverse climate regimes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **224**, 547–562.
- Rochette P., Tamrat E., Féraud G., Pik R., Courtillot V., Ketefo E., Coulon C., Hoffmann C., Vandamme D. and Yirgu G. (1998) Magnetostratigraphy and timing of the Oligocene Ethiopian traps. *Earth Planet. Sci. Lett.* **164**, 497–510.
- Roelandt C., Godderis Y., Bonnet M. P. and Sondag F. (2010) Coupled modeling of biospheric and chemical weathering processes at the continental scale. *Global Biogeochem. Cycles* **24**, 1–18.
- Rohling E. J., Grant K., Bolshaw M., Roberts A. P., Siddall M., Hemleben C. and Kucera M. (2009) Antarctic temperature and global sea level closely coupled over the past five glacial cycles. *Nat. Geosci.* **2**, 500–504. Available at: <http://www.nature.com/doi/10.1038/ngeo557>.
- Rohling E. J., Marino G. and Grant K. M. (2015) Mediterranean climate and oceanography, and the periodic development of anoxic events (sapropels). *Earth-Science Rev.* **143**, 62–97. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2015.01.008>.
- Rollion-Bard C., Vigier N., Meibom A., Blamart D., Reynaud S., Rodolfo-Metalpa R., Martin S. and Gattuso J. P. (2009) Effect of environmental conditions and skeletal ultrastructure on the Li isotopic composition of scleractinian corals. *Earth Planet. Sci. Lett.* **286**, 63–70. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2009.06.015>.
- Rosenthal Y., Boyle E. A. and Slowey N. (1997) Temperature control on the incorporation of magnesium, strontium, fluorine, and cadmium into benthic foraminiferal shells from Little Bahama Bank: Prospects for thermocline paleoceanography. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 3633–3643.
- Rosignol-Strick M. (1983) African monsoons, an immediate climate response to orbital insolation. *Nature* **304**, 46–49.
- Rouillard P. (2010) Modèle architectural et lithologique du système de Rosetta (Delta du Nil, Méditerranée Orientale): implication pour un analogue actuel de réservoir pétrolier. .
- Ryu J.-S., Vigier N., Decarreau A., Lee S.-W., Lee K.-S., Song H. and Petit S. (2016) Experimental investigation of Mg isotope fractionation during mineral dissolution and

- clay formation. *Chem. Geol.* Available at:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009254116300523>.
- Ryu J.-S., Vigier N., Lee S.-W., Lee K.-S. and Chadwick O. A. (2014) Variation of lithium isotope geochemistry during basalt weathering and secondary mineral transformations in Hawaii. *Geochim. Cosmochim. Acta* **145**, 103–115. Available at:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703714005250>.
- Salemi E., Tessari U., Colombani N. and Mastrocicco M. (2010) Improved gravitational grain size separation method. *Appl. Clay Sci.* **48**, 612–614. Available at:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2010.03.014>.
- Sanchez Goñi M. F. and Harrison S. P. (2010) Millennial-scale climate variability and vegetation changes during the Last Glacial: Concepts and terminology. *Quat. Sci. Rev.* **29**, 2823–2827.
- Sánchez Goñi M. F., Landais A., Fletcher W. J., Naughton F., Desprat S. and Duprat J. (2008) Contrasting impacts of Dansgaard–Oeschger events over a western European latitudinal transect modulated by orbital parameters. *Quat. Sci. Rev.* **27**, 1136–1151. Available at:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379108000759> [Accessed December 11, 2014].
- Schefuß E., Schouten S. and Schneider R. R. (2005) Climatic controls on central African hydrology during the past 20,000 years. *Nature* **437**, 1003–1006. Available at:
<http://www.nature.com/doi/10.1038/nature03945>.
- Scheuven D., Schütz L., Kandler K., Ebert M. and Weinbruch S. (2013) Bulk composition of northern African dust and its source sediments - A compilation. *Earth-Science Rev.* **116**, 170–194. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2012.08.005>.
- Shanahan T. M., McKay N. P., Hughen K. A., Overpeck J. T., Otto-bliesner B., Heil C. W., King J., Scholz C. A. and Peck J. (2015) The time-transgressive termination of the African Humid Period. *Nat. Geosci.* **2**, 1–5.
- Skonieczny C., Paillou P., Bory A., Bayon G., Biscara L., Crosta X., Eynaud F., Eacute B. M., Revel M., Aleman N., Barusseau J. P., Vernet R., Lopez S. and Grousset F. (2015) African humid periods triggered the reactivation of a large river system in Western Sahara. *Nat. Commun.* **6**, 1–6. Available at:
<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms9751> [Accessed December 11, 2014].
- Stallard R. F. and Edmond J. M. (1983) Geochemistry of the Amazon 2. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load. **88**, 9671–9688.
- Strandmann P. von, Frings P. J. and Murphy M. J. (2017) Lithium isotope behaviour during weathering in the Ganges Alluvial Plain. *Geochim. Cosmochim. Acta* **198**, 17–31. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2016.11.017>.
- von Strandmann P. a E. P., Burton K. W., James R. H., van Calsteren P. and Gislason S. R. (2010) Assessing the role of climate on uranium and lithium isotope behaviour in rivers draining a basaltic terrain. *Chem. Geol.* **270**, 227–239. Available at:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.12.002>.
- Strelow F. W. E. (1960) An Ion Exchange Selectivity Scale of Cations Based on Equilibrium Distribution Coefficients. *Anal. Chem.* **32**, 1185–1188. Available at:
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60165a042>.
- Strelow F. W. E., Ruthild R. and Bothma C. J. C. (1965) Ion Exchange Selectivity Scales for Cations in Nitric Acid and Sulfuric Acid Media with a Sulfonated Polystyrene Resin.

Anal. Chem. **37**, 106–110.

- Stuiver M., Robinson S. W., Östlund G. H. and Dorsey G. H. (1974) CARBON-14 CALIBRATION BETWEEN THE UNIVERSITY OF WASHINGTON AND THE UNIVERSITY OF MIAMI GEOSECS LABORATORIES. *Earth Planet. Sci. Lett.* **23**, 65–68.
- Tachikawa K., Vidal L., Cornuault M., Garcia M., Pothin A., Sonzogni C., Bard E., Menot G. and Revel M. (2014) Eastern Mediterranean Sea Circulation inferred from the conditions of S1 sapropel.
- 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. and Dragusanu C. (2000) JNdi-1: A neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chem. Geol.* **168**, 279–281.
- Teng F. Z., McDonough W. F., Rudnick R. L., Dalpé C., Tomascak P. B., Chappell B. W. and Gao S. (2004) Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4167–4178.
- Teng F. Z., Rudnick R. L., McDonough W. F., Gao S., Tomascak P. B. and Liu Y. (2008) Lithium isotopic composition and concentration of the deep continental crust. *Chem. Geol.* **255**, 47–59.
- Tierney J. E. and deMenocal P. B. (2013) Abrupt Shifts in Horn of Africa Hydroclimate Since the Last Glacial Maximum. *Science (80-.)*. **342**, 843–846. Available at: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1240411>.
- Tierney J. E., Russell J. M., Huang Y., Damste J. S. S., Hopmans E. C. and Cohen A. S. (2008) Northern Hemisphere Controls on Tropical Southeast African Climate During the Past 60,000 Years. *Science (80-.)*. **322**, 252–255. Available at: http://apps.webofknowledge.com.ezp-prod1.hul.harvard.edu/full_record.do?product=UA&search_mode=MarkedList&qid=27&SID=2CM4Y6GnnjaRTJGbViE&page=1&doc=2&colName=WOS.
- Tierney J. E., Russell J. M., Sinninghe Damsté J. S., Huang Y. and Verschuren D. (2011) Late Quaternary behavior of the East African monsoon and the importance of the Congo Air Boundary. *Quat. Sci. Rev.* **30**, 798–807. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379111000321> [Accessed December 11, 2014].
- Tierney J. E., Smerdon J. E., Anchukaitis K. J. and Seager R. (2013) Multidecadal variability in East African hydroclimate controlled by the Indian Ocean. *Nature* **493**, 389–92. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23325220> [Accessed December 10, 2014].
- Tomascak P. B. (2004) Developments in the Understanding and in the Earth and Planetary Sciences. **55**, 153–195.
- Tuenter E., Weber S. L., Hilgen F. J. and Lourens L. J. (2003) The response of the African summer monsoon to remote and local forcing due to precession and obliquity. *Glob. Planet. Change* **36**, 219–235. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921818102001960> [Accessed December 11, 2014].
- Ullmann C. V., Frei R., Korte C. and Hesselbo S. P. (2015) Chemical and isotopic architecture of the belemnite rostrum. *Geochim. Cosmochim. Acta* **159**, 231–243.

Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.034>.

- Ullmann C. V. and Korte C. (2015) Diagenetic alteration in low-Mg calcite from macrofossils: A review. *Geol. Q.* **59**, 3–20.
- Ullmann C. V. and Pogge Von Strandmann P. A. E. (2017) The effect of shell secretion rate on Mg/Ca and Sr/Ca ratios in biogenic calcite as observed in a belemnite rostrum. *Biogeosciences* **14**, 89–97.
- Vance D., Teagle D. a H. and Foster G. L. (2009) Variable Quaternary chemical weathering fluxes and imbalances in marine geochemical budgets. *Nature* **458**, 493–6. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/nature07828>.
- Verney-Carron a., Vigier N. and Millot R. (2011) Experimental determination of the role of diffusion on Li isotope fractionation during basaltic glass weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 3452–3468. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2011.03.019>.
- Verschuren D., Sinninghe Damsté J. S., Moernaut J., Kristen I., Blaauw M., Fagot M. and Haug G. H. (2009) Half-precessional dynamics of monsoon rainfall near the East African Equator. *Nature* **462**, 637–41. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19956257> [Accessed December 2, 2014].
- Vigier N., Bourdon B., Lewin E., Dupré B., Turner S., Chakrapani G. J., van Calsteren P. and Allègre C. J. (2005) Mobility of U-series nuclides during basalt weathering: An example from the Deccan Traps (India). *Chem. Geol.* **219**, 69–91.
- Vigier N., Burton K. W., Gislason S. R., Rogers N. W., Duchene S., Thomas L., Hodge E. and Schaefer B. (2006) The relationship between riverine U-series disequilibria and erosion rates in a basaltic terrain. *Earth Planet. Sci. Lett.* **249**, 258–273.
- Vigier N., Decarreau a., Millot R., Carignan J., Petit S. and France-Lanord C. (2008) Quantifying Li isotope fractionation during smectite formation and implications for the Li cycle. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 780–792. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703707006680> [Accessed December 11, 2014].
- Vigier N., Gislason S. R., Burton K. W., Millot R. and Mokadem F. (2009) The relationship between riverine lithium isotope composition and silicate weathering rates in Iceland. *Earth Planet. Sci. Lett.* **287**, 434–441. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X09004993> [Accessed December 11, 2014].
- Vigier N. and Goddérís Y. (2015) A new approach for modeling Cenozoic oceanic lithium isotope paleo-variations: The key role of climate. *Clim. Past* **11**, 635–645.
- Vigier N., Rollion-Bard C., Levenson Y. and Erez J. (2015) Lithium isotopes in foraminifera shells as a novel proxy for the ocean dissolved inorganic carbon (DIC). *Comptes Rendus - Geosci.* **347**, 43–51.
- Vigier N., Rollion-Bard C., Spezzaferri S. and Brunet F. (2007) In situ measurements of Li isotopes in foraminifera. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* **8**.
- Walker J. C. G., Hays P. B. and Kasting J. F. (1981) A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of earth's surface temperature. *J. Geophys. Res.* **86**, 9776–9782.
- Wang Y. J. (2001) A High-Resolution Absolute-Dated Late Pleistocene Monsoon Record from Hulu Cave, China. *Science (80-)*. **294**, 2345–2348. Available at: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1064618>.

- Weldeab S., Emeis K. C., Hemleben C., Vennemann T. W. and Schulz H. (2002) Sr and Nd isotope composition of Late Pleistocene sapropels and nonsapropelic sediments from the Eastern Mediterranean Sea: Implications for detrital influx and climatic conditions in the source areas. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3585–3598. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703702009547>.
- Weldeab S., Emeis K., Hemleben C. and Siebel W. (2002) Provenance of lithogenic surface sediments and pathways of riverine suspended matter in the Eastern Mediterranean Sea: evidence from ¹⁴³Nd / ¹⁴⁴Nd and ⁸⁷Sr / ⁸⁶Sr ratios. *Chem. Geol.* **186**, 139–149.
- Weldeab S., Frank M., Stichel T., Haley B. and Sangen M. (2011) Spatio-temporal evolution of the West African monsoon during the last deglaciation. *Geophys. Res. Lett.* **38**, 1–5.
- Weldeab S., Menke V. and Schmiedl G. (2014) The pace of East African monsoon evolution during the Holocene. *Geophys. Res. Lett.* **41**, 1724–1731.
- West A. J., Galy A. and Bickle M. (2005) Tectonic and climatic controls on silicate weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* **235**, 211–228.
- White A. F. and Brantley S. L. (2003) The effect of time on the weathering of silicate minerals: Why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chem. Geol.* **202**, 479–506.
- Williams M. A. J., Adamson D., Prescott J. R. and Williams F. M. (2003) New light on the age of the White Nile. *Geology* **31**, 1001–1004.
- Williams M. A. J., Usai D., Salvatori S., Williams F. M., Zerboni A., Maritan L. and Linseele V. (2015) Late Quaternary environments and prehistoric occupation in the lower White Nile valley, central Sudan. *Quat. Sci. Rev.* **130**, 72–88. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.quascirev.2015.03.007>.
- Williams M., Talbot M., Aharon P., Abdl Salaam Y., Williams F. and Inge Brendeland K. (2006) Abrupt return of the summer monsoon 15,000 years ago: new supporting evidence from the lower White Nile valley and Lake Albert. *Quat. Sci. Rev.* **25**, 2651–2665. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379106000357> [Accessed December 11, 2014].
- Wimpenny J., James R. H., Burton K. W., Gannoun A., Mokadem F. and Gíslason S. R. (2010) Glacial effects on weathering processes: New insights from the elemental and lithium isotopic composition of West Greenland rivers. *Earth Planet. Sci. Lett.* **290**, 427–437. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2009.12.042>.
- Wimpenny J., Gíslason S. R., James R. H., Gannoun A., Pogge Von Strandmann P. a E. and Burton K. W. (2010) The behaviour of Li and Mg isotopes during primary phase dissolution and secondary mineral formation in basalt. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 5259–5279.
- Wolfenden E., Ebinger C., Yirgu G., Deino A. and Ayalew D. (2004) Evolution of the northern Main Ethiopian rift: Birth of a triple junction. *Earth Planet. Sci. Lett.* **224**, 213–228.
- Woodward J., Macklin M., Fielding L., Millar I., Spencer N., Welsby D. and Williams M. (2015) Shifting sediment sources in the world's longest river: A strontium isotope record for the Holocene Nile. *Quat. Sci. Rev.* **130**, 124–140. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.quascirev.2015.10.040>.
- Wu J., Liu Z., Stuu J. B. W., Zhao Y., Schirone A. and de Lange G. J. (2017) North-African paleodrainage discharges to the central Mediterranean during the last 18,000 years: A multiproxy characterization. *Quat. Sci. Rev.* **163**, 95–113.

- Zakharova E. A., Pokrovsky O. S., Dupré B., Zaslavskaya M. B., Dupre B. and Zaslavskaya M. B. (2005) Chemical weathering of silicate rocks in Aldan Shield and Baikal Uplift: Insights from long-term seasonal measurements of solute fluxes in rivers. *Chem. Geol.* **214**, 223–248. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000925410400422X> [Accessed January 15, 2015].
- Zhao Y., Liu Z., Colin C., Paterne M., Siani G., Cheng X., Duchamp-Alphonse S. and Xie X. (2011) Variations of the Nile suspended discharges during the last 1.75Myr. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **311**, 230–241. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0031018211004615> [Accessed December 11, 2014].
- Zorzi C., Sanchez Goñi M. F., Anupama K., Prasad S., Hanquiez V., Johnson J. and Giosan L. (2015) Indian monsoon variations during three contrasting climatic periods: The Holocene, Heinrich Stadial 2 and the last interglacial-glacial transition. *Quat. Sci. Rev.* **125**, 50–60.

Figures

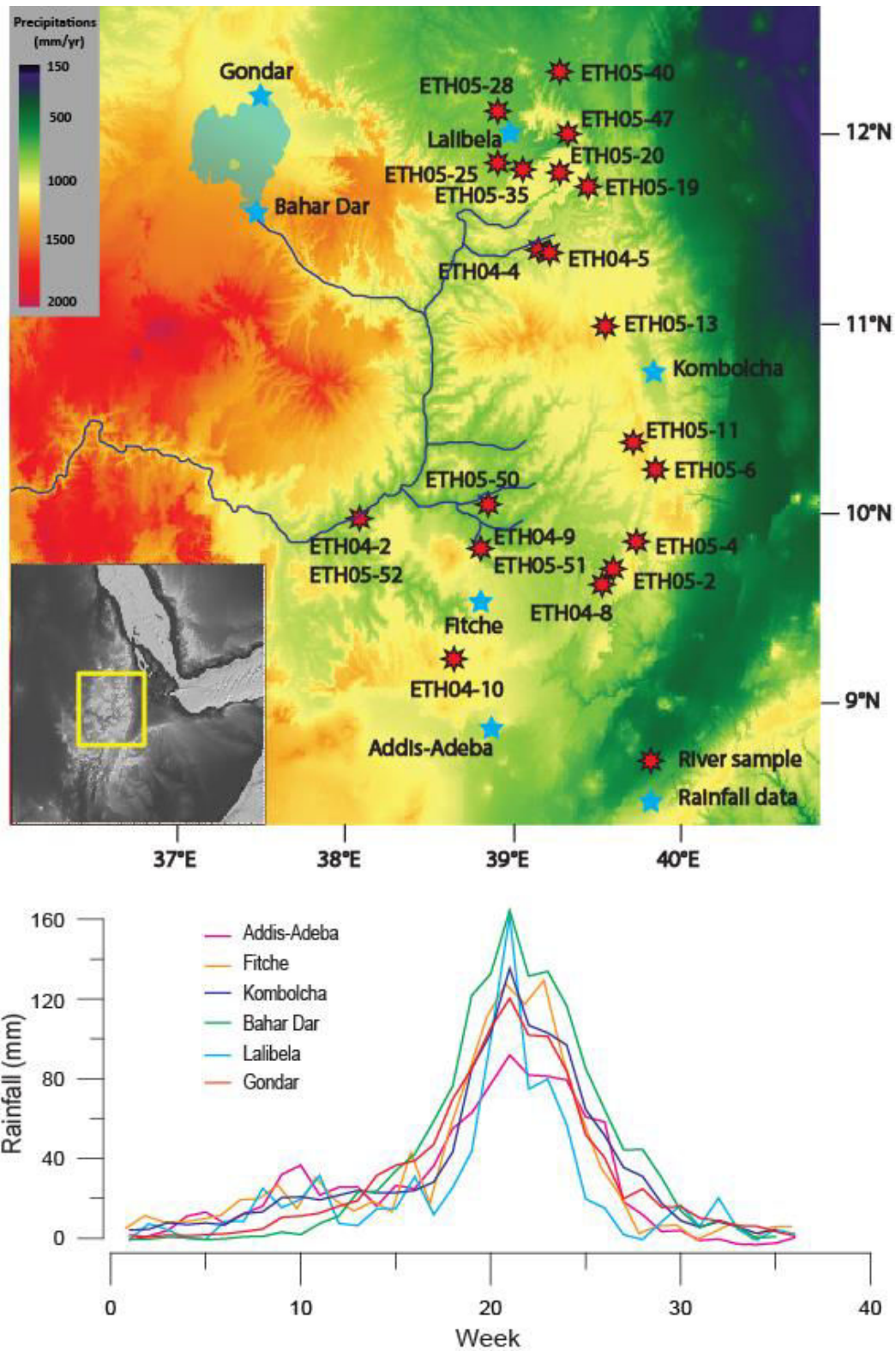


Fig 1: Map showing samples localization and the studied area, rainfall (mm/week) in various places of the Ethiopian Traps over the 36 first weeks of the year.

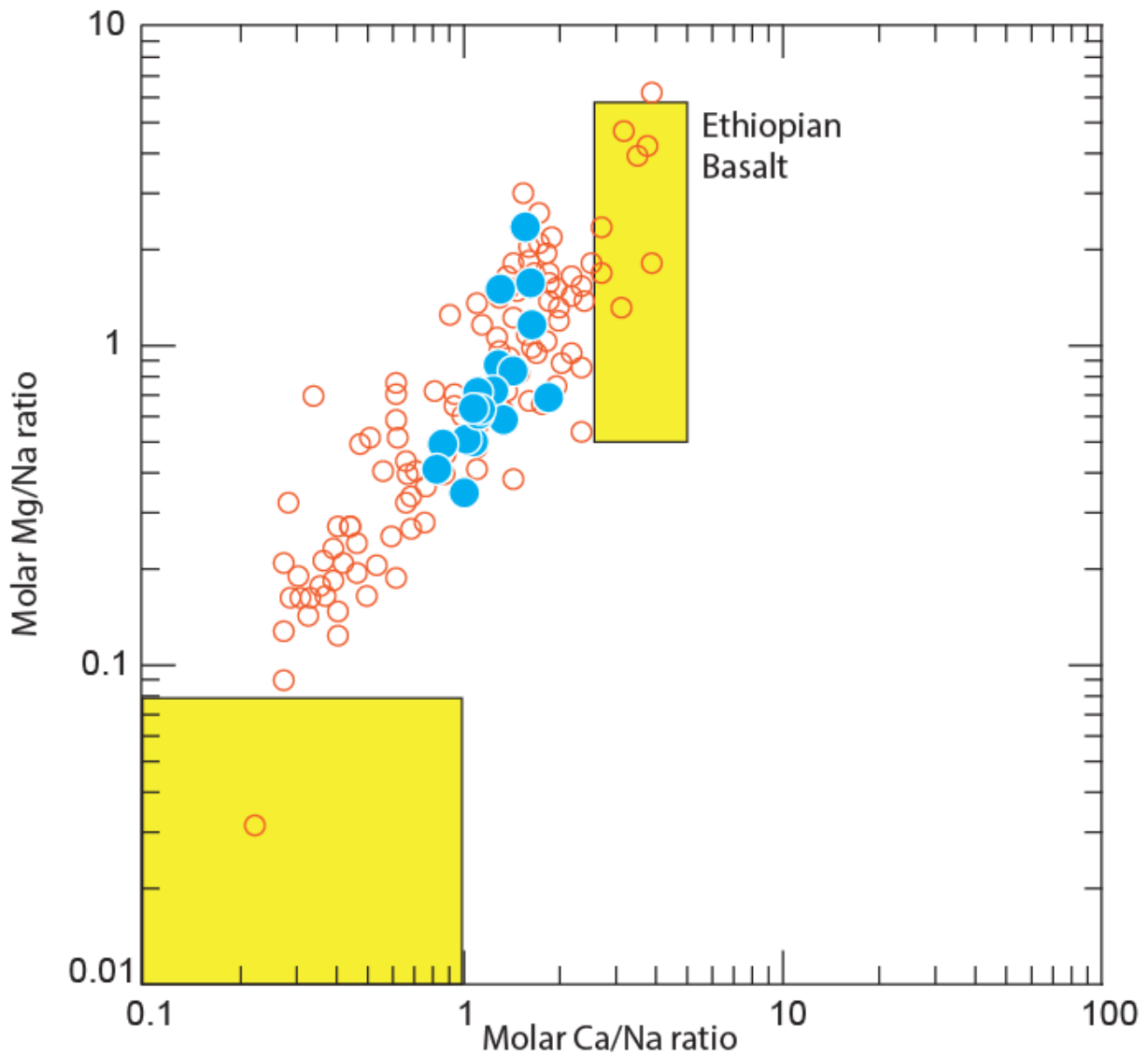


Fig 2: Mg/Na molar ratio as a function of Ca/Na molar ratio in river solid phases. The blue circles are for samples analysed in this study. Orange circles are for other basaltic regions from (Dessert et al., 2003). Bedrock data come from (Pik et al., 1999).

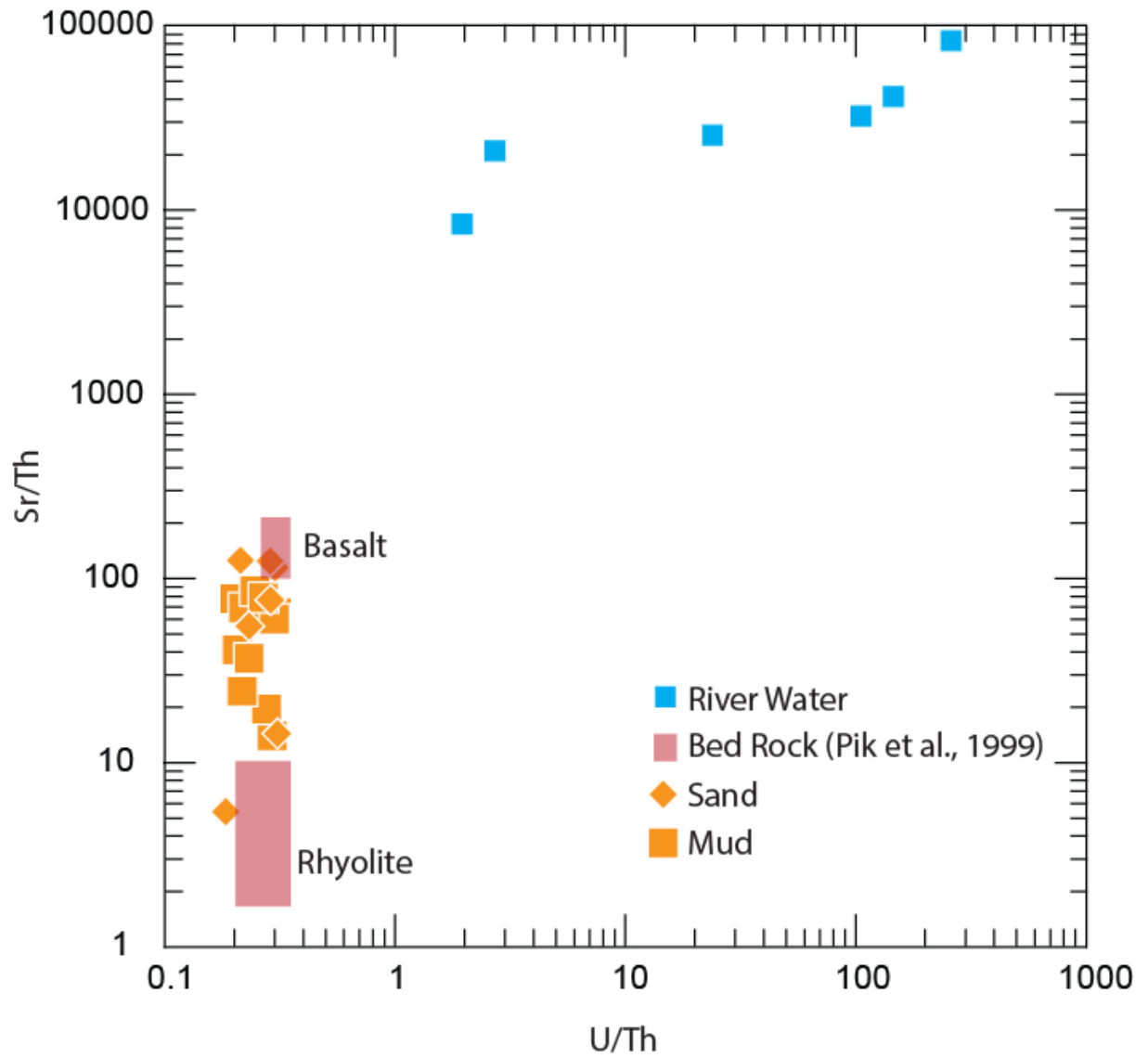


Fig 3: Sr/Th as a function of U/Th (wt ratios) in river waters and solid phases. Bedrock values come from (Pik et al., 1999).

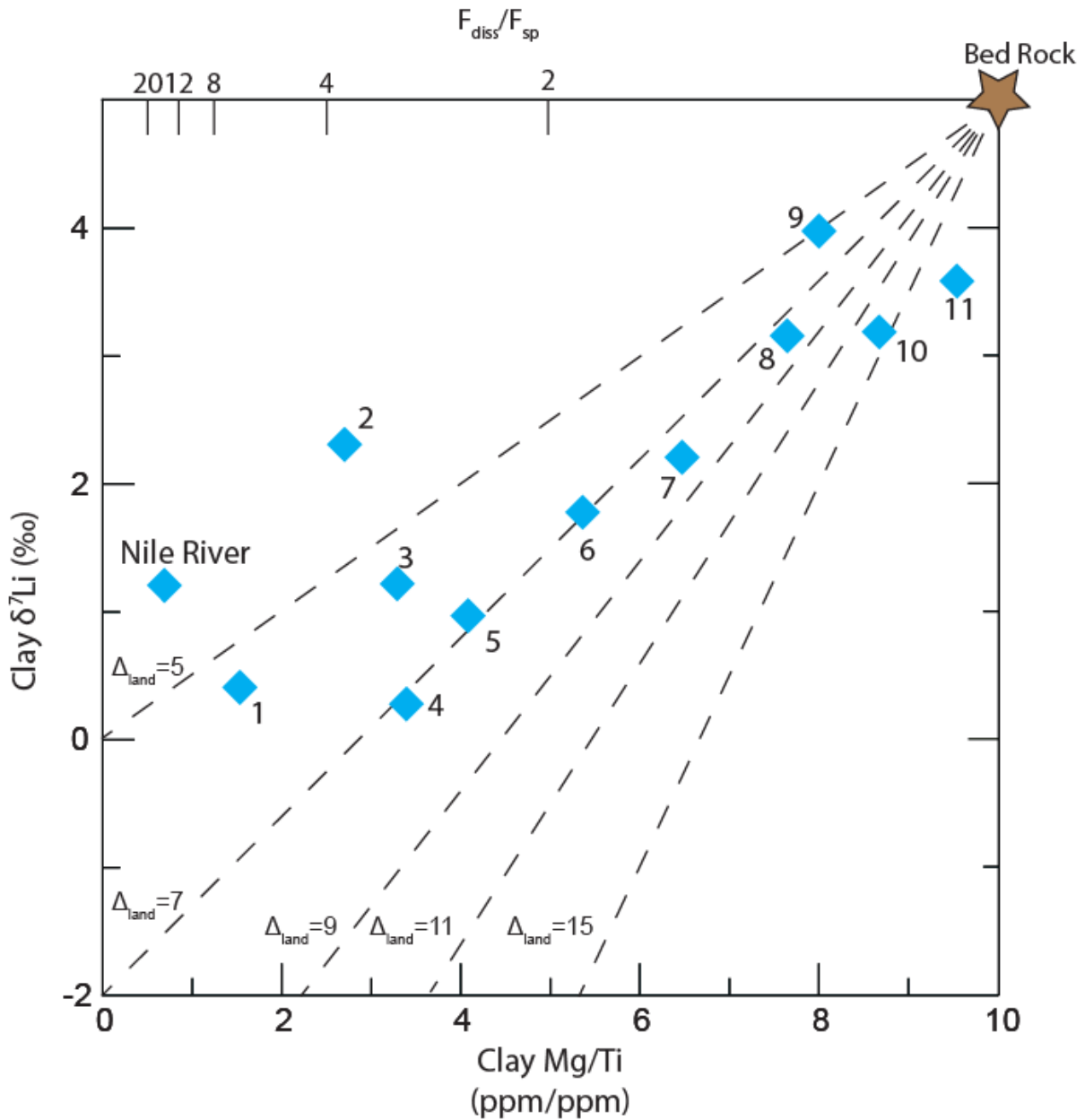


Fig 4: Clay δ^7Li as a function of clay Mg/Ti and F_{lea} / F_{sp} (leaching/neofomation rate ratio) in the clay fractions. The blue lines correspond to the result of the model described in section 6 for different Δ_{land} . The best fit gives a value of -6.77 ± 1.4 ‰. 1: Jara Wenz (ETH05-11); 2: Borkena Wenz (ETH05-13); 3: Robi Wenz (ETH05-4); 4: Meri Wenz (ETH05-28); 5: Tikur Wenz (ETH05-19); 6: Ketchin Abeba Wenz (ETH05-25); 7: Gereb Ara Wenz (ETH05-40); 8: Tekeze (ETH05-35); 9: Hormat Wenz (ETH05-47); 10: Ala-Wiha (ETH05-20); 11: Nazero Wenz (ETH05-6).

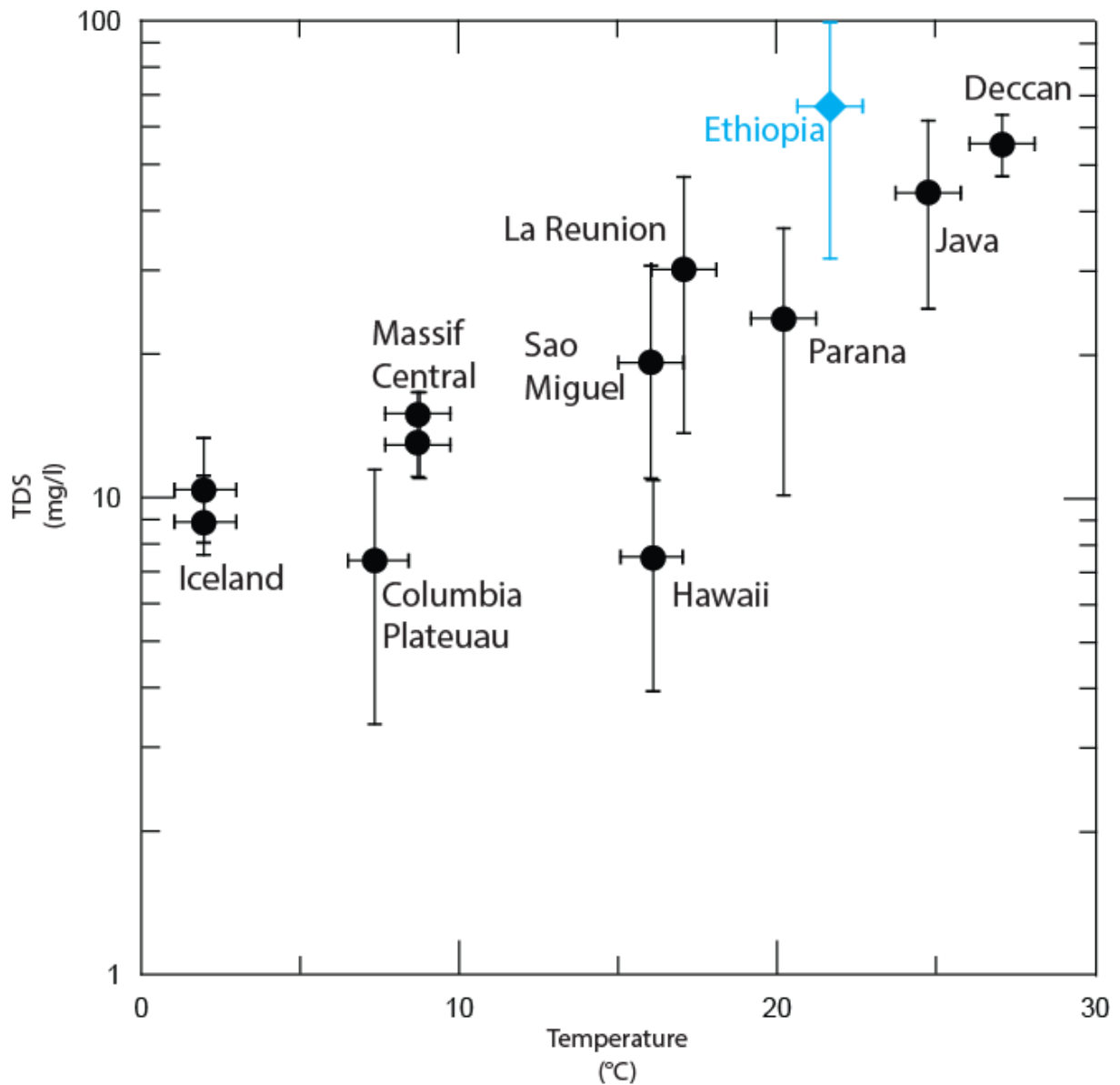


Fig 5: TDS (Total Dissolved Solids) as a function of temperature. The blue diamond corresponds to the Ethiopian Traps (average based on 17 data, see Table 3), and the black circles come from (Dessert et al., 2003) and corresponds to most other basaltic areas studied thus far.

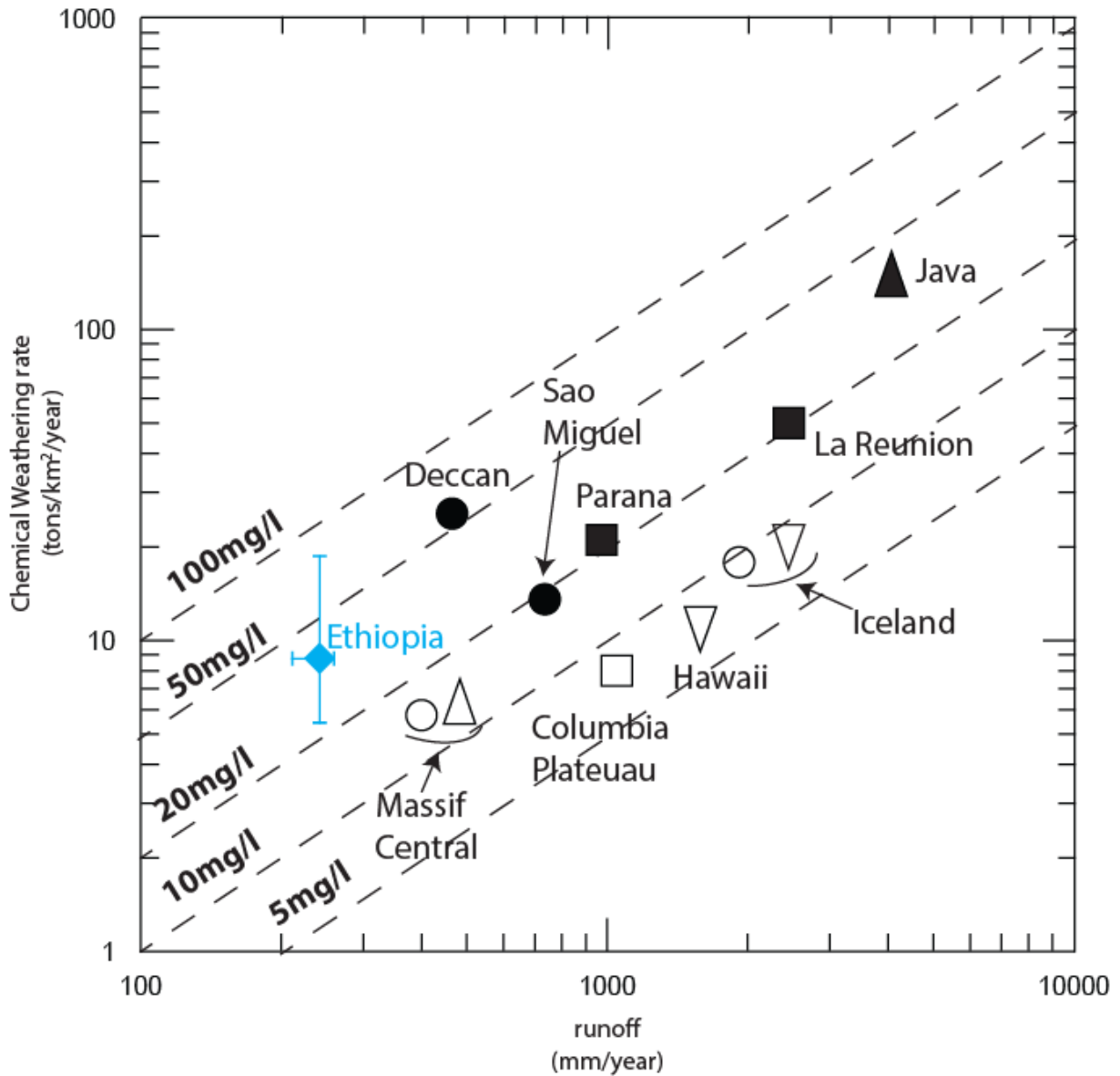


Fig 6. Plot of chemical erosion rate as a function of runoff (average based on 17 data, see Table 3). The blue diamond reflects the Ethiopian Traps (this study) and the other symbols come from (Dessert et al., 2003) and represent other basaltic basins. The dashed lines correspond to the TDS concentrations.

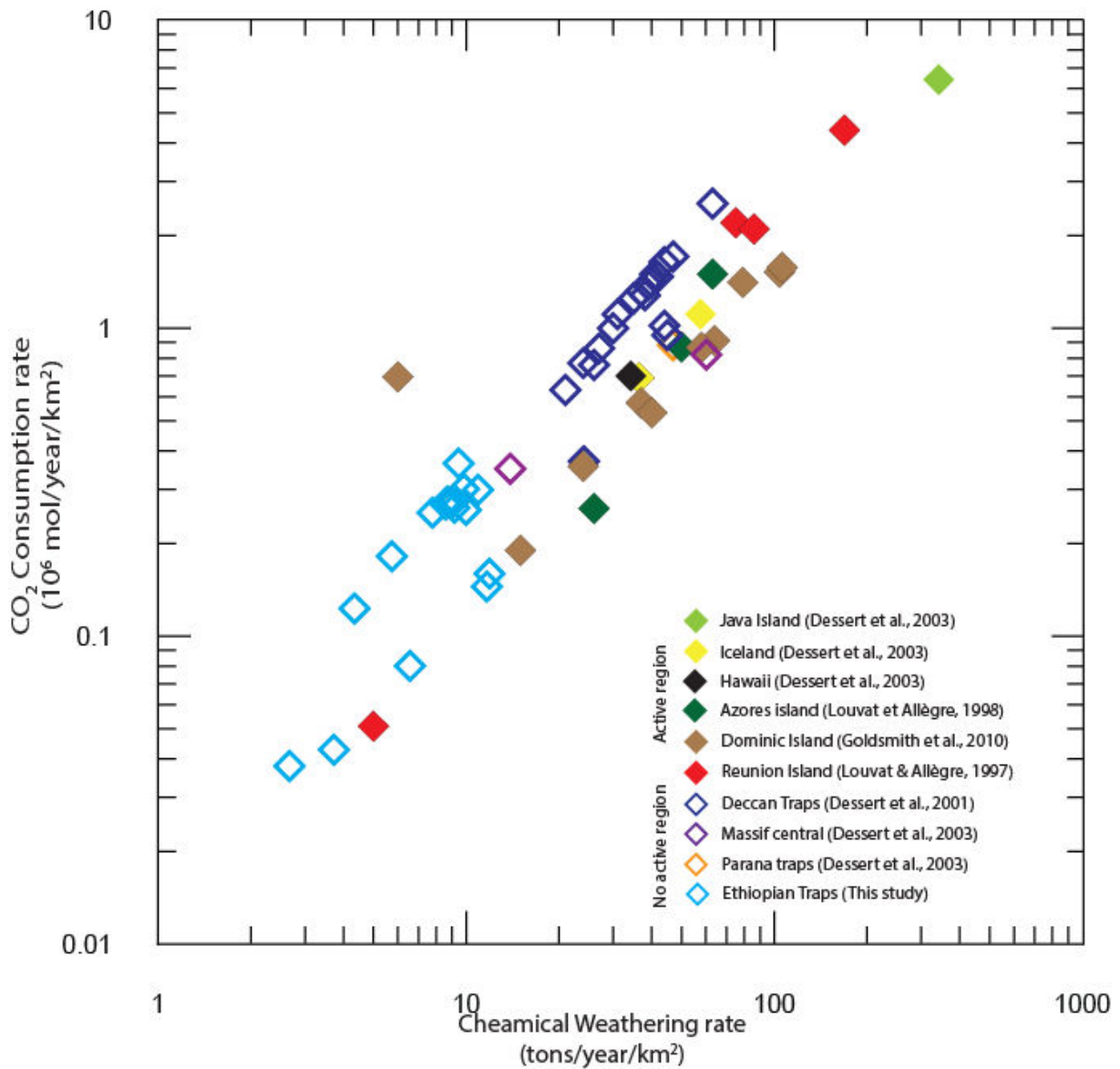


Fig 7: Plot of specific CO₂ consumption rate as a function of specific chemical weathering rate for various basaltic basins.

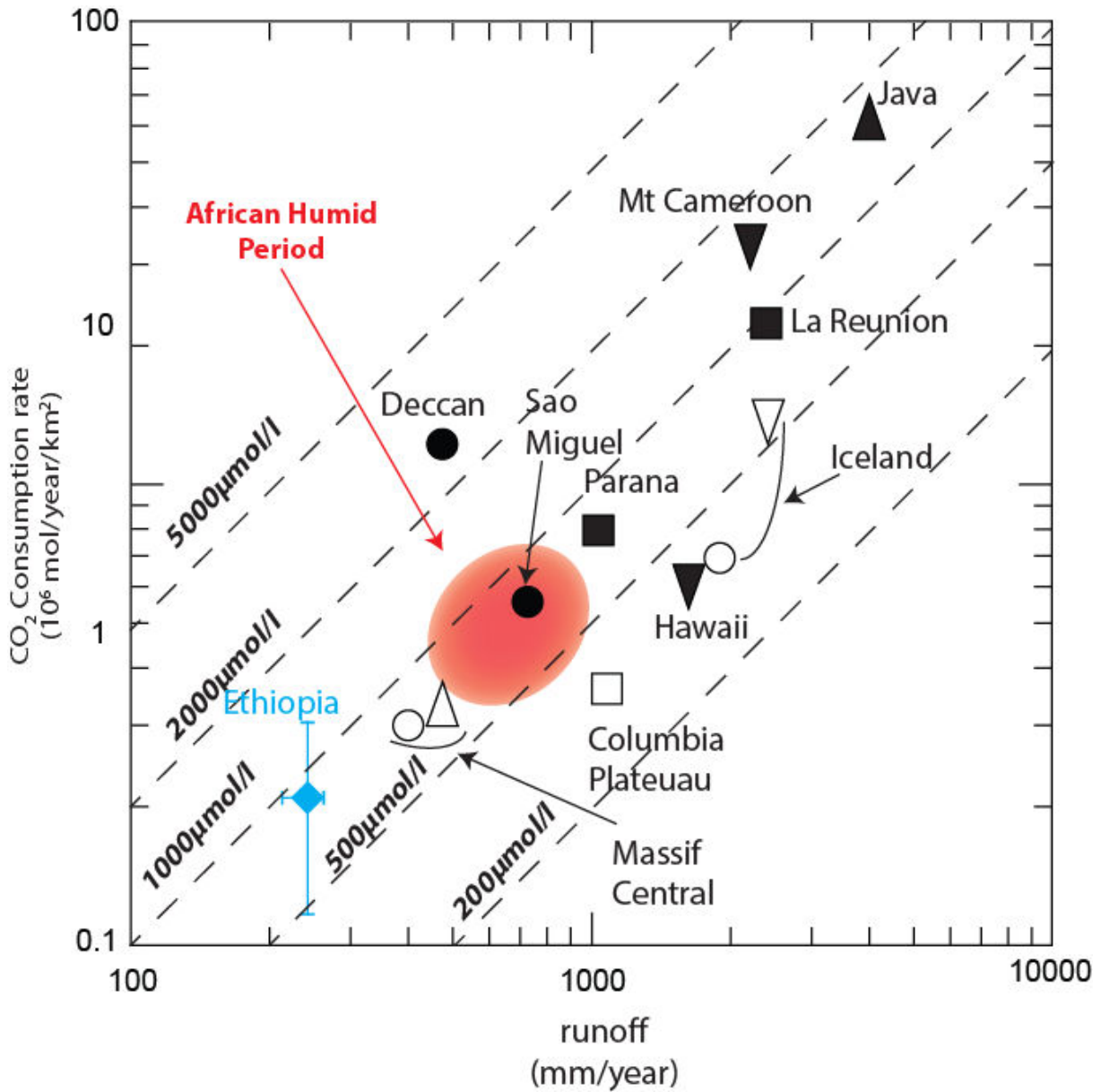


Fig 8: Plot of CO₂ consumption rates as a function of runoff (average based on 17 data, see Table 3 and Fig. 7). The blue diamond is our study and the other symbols come from (Dessert et al., 2003) and represent other basaltic basins. The dashed lines correspond to the bicarbonate concentrations. The red area correspond to the value estimated for the African Humid Period (see text for more details).

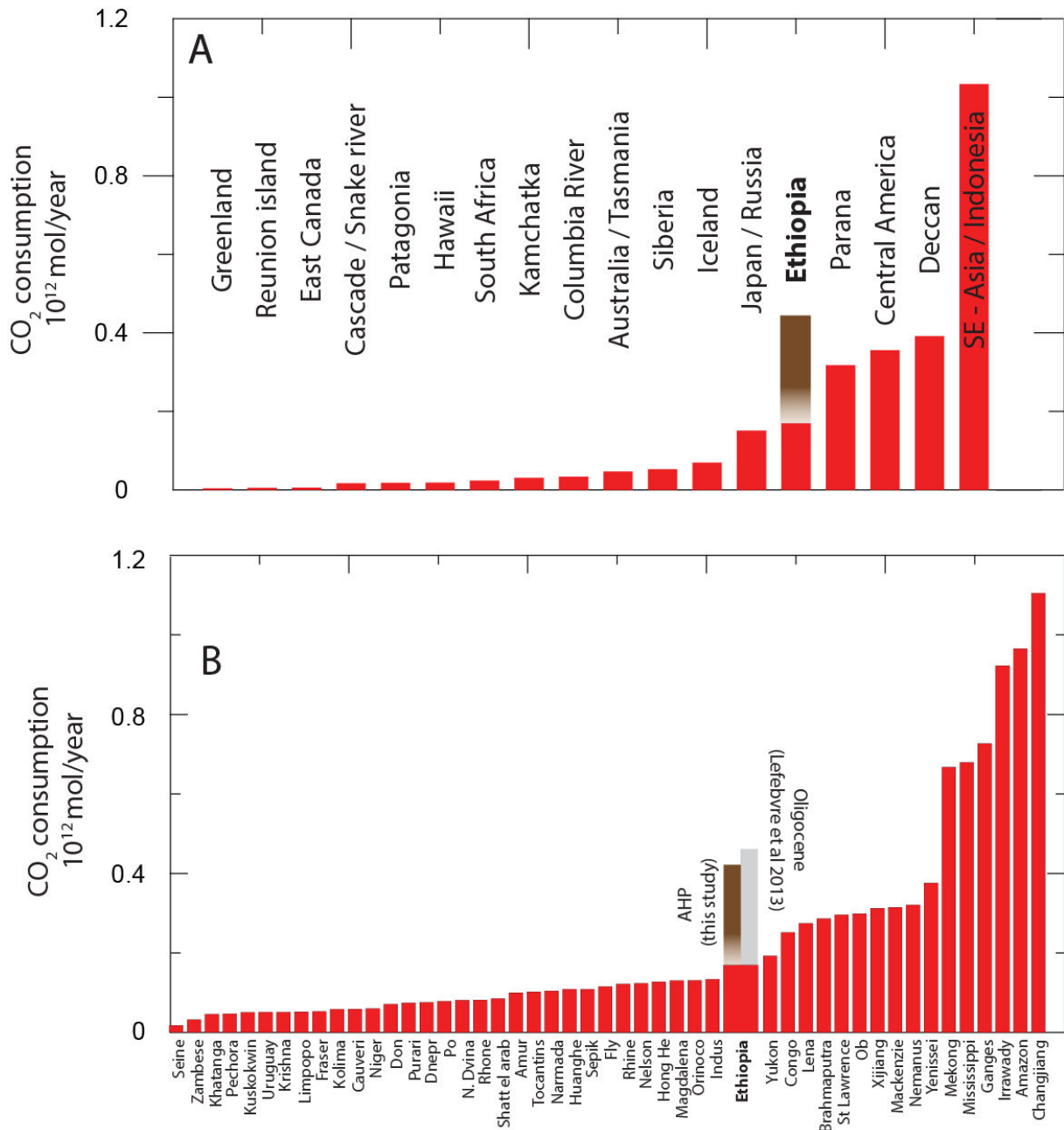


Fig 9: Total CO₂ consumption in mol/year for the large world rivers (Gaillardet et al., 1999). The brown bar indicate the CO₂ consumption rate estimated for the African Humid Period (see text for more details) and the grey one for the Oligocene (Lefebvre et al 2013).

Synthèse et perspectives

Ce travail de thèse a principalement concerné l'impact des variations d'intensité de la mousson sur l'altération continentale dans le bassin versant du Nil. Le couplage inédit entre traceurs de source (ϵNd) et traceurs d'altération ($\delta^7\text{Li}$ et rapports élémentaires), appliqué à la fraction argileuse des sédiments deltaïque et lacustre du Nil, a permis de répondre en partie aux questions scientifiques soulevées en début de manuscrit.

L'étude concernant les derniers 32.000 ans (Chapitre 7), montre que les différents traceurs utilisés présentent des variations en phases avec les oscillations de périodes arides et humides. Cela implique que ces variations hydro-climatiques ont eu un impact sur l'altération continentale dans le bassin versant du Nil. Les valeurs de $\delta^7\text{Li}$ présentent des variabilités différentes en fonction du climat. En effet, l'amplitude des variations reste faible durant les périodes humides ($\pm 0.6 \text{ ‰}$) alors qu'elle est plus importante durant les phases arides ($\pm 1.4 \text{ ‰}$). Cette différence a été modélisée et est cohérente avec les connaissances actuelles du comportement des isotopes du lithium au cours des interactions eaux-roches. L'altération continentale semble répondre très rapidement, sans délai visible, aux modifications du climat. En effet, les argiles affichent des $\delta^7\text{Li}$ qui augmentent systématiquement pendant les Heinrich stadial 1, 2 et 3, qui sont tous caractérisés par une intensification de l'aridité en Afrique du Nord.

En élargissant nos investigations à une échelle de temps de 100.000 ans, les valeurs de ϵNd et des rapports élémentaires présentent toujours des variations en phase avec les oscillations hydro-climatiques liées à l'insolation. Les variations de ϵNd indiquent que le système Nil est influencé par la mousson, et donc indirectement par la précession. Entre 15.000 et 70.000 ans, les valeurs de $\delta^7\text{Li}$ des argiles augmentent durant tous les Heinrich stadial. Cela met en relief l'impact des modifications climatiques rapides en Atlantique Nord (ralentissement de l'AMOC), qui sont toutes caractérisées par une aridification. Outre l'impact des modifications climatiques en Atlantique Nord, certaines valeurs en $\delta^7\text{Li}$ sont actuellement difficilement interprétables en particulier au cours du Younger Dryas. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées comme (i) une modification du temps de résidence des particules dans le sol, (ii)

une hétérogénéité du $\delta^7\text{Li}$ dans le profil de sol, (iii) un effet de diagénèse lié à un apport massif de matières organiques (sapropel). Il pourrait également être envisagé une influence des conditions climatiques passées qui auraient conditionné les sols et modifié leurs réponses. D'autres travaux devront venir étayer ces résultats afin d'affiner les interprétations pour ces périodes spécifiques.

Dans le chapitre 8 nous mettons en évidence, à partir des résultats de ϵNd et d'un modèle de bilan de masse, qu'une large partie du flux de fraction argileuse provient de la source équatorial du Nil. Cela implique que le Sahara ne contribue que très marginalement au flux sédimentaire argileux dans le delta du Nil. Dans ce même chapitre, nous constatons que la faible insolation à 45.000 ans n'a pas conduit à l'enregistrement d'une période dite « aride » au niveau du delta du Nil. Nous proposons que cela soit principalement dû à une configuration astronomique particulière, forte précession - faible excentricité - forte obliquité, qui a conduit à une faible diminution de l'insolation. Cela aurait mené à une trop faible diminution de l'intensité de la mousson pour réduire de manière significative le flux sédimentaire du Nil Bleu.

L'étude de l'altération continentale actuelle dans les trapps d'Ethiopie (chapitre 9), a permis de déterminer la vitesse d'altération des basaltes dans cette région et la consommation de CO_2 associée. Les valeurs obtenues, 8.2 tonnes/ km^2 /an pour le taux d'altération et 0.17×10^{12} mol/an pour la consommation de CO_2 , sont relativement faibles comparées à d'autres régions basaltiques comme le Deccan ou certaines îles volcaniques actives. Ainsi, nous montrons que l'altération des trapps d'Ethiopie est aujourd'hui négligeable dans le cycle du carbone. Toutefois, l'extrapolation de ces valeurs à la période plus humide de l'AHP (14.000 à 8000 ans) indique que la consommation de CO_2 des trapps était beaucoup plus forte, à cause de l'augmentation des runoffs. Ainsi, les trapps d'Ethiopie ont pu jouer un rôle « majeur » durant des périodes de plus forte intensité de la mousson africaine.

Les développements présentés dans le chapitre 6 donnent les premiers résultats de standards de carbonates. Les valeurs en $\delta^7\text{Li}$ de différentes espèces de coraux vivant dans des aquariums contrôlés en température (25 ± 0.1 °C) sont homogènes pour 7 espèces tropicales différentes, indiquant ainsi un rôle négligeable des effets cinétiques liés à la vitesse de croissance des squelettes aragonitiques. Cependant, un fractionnement isotopique non négligeable par rapport à l'eau de mer et par rapport à l'aragonite inorganique indique un « effet vital » significatif. Il est maintenant nécessaire de confirmer ces résultats en milieu naturel afin de

vérifier leur représentativité. L'étude des phases carbonatées de la série sédimentaire MD04-2726 montre qu'au-delà d'un rapport silicates/carbonates de 2, la contamination ne peut être évitée, ce qui induit des biais isotopiques. Il est également mis en évidence pour les coquilles de foraminifères que les faibles valeurs de $\delta^7\text{Li}$ (≈ 23.5 ‰) pourraient être dues à des effets de diagénèse. Là encore d'autres études sont nécessaires pour mieux comprendre la signification des faibles $\delta^7\text{Li}$ des coquilles de foraminifères mesurés dans les carottes sédimentaires, en particulier en milieu pélagique (Misra and Froelich, 2012).

Les études réalisées pendant ma thèse mettent en relief de nouvelles questions et conduisent à de nouvelles perspectives, résumées ci-dessous :

1. Il semble primordial d'avoir une estimation du temps de résidence des particules dans les sols. Des analyses en isotopie de l'uranium pourraient être effectuées pour quantifier ce temps de résidence. De plus, des études de profil de sol, dans le bassin du Nil et dans d'autres régions, pourraient être effectuées pour mieux comprendre le comportement des isotopes du lithium au sein des profils de sol. Une étude de cristalochimie des argiles permettrait d'estimer si les minéraux argileux analysés ont été soumis à de la diagénèse. De plus, cela nous informerait sur la présence d'argiles authigènes qui se seraient formées à l'interface eau/sédiment au large du Nil.

2. Les analyses effectuées sur la période de temps récente (0-8000 ans BP) des fractions argileuses de la carotte MD04-2726 montrent des valeurs de $\delta^7\text{Li}$ dans les argiles négatives (< 0 ‰) et des ϵNd élevées (> -4) à partir de 3000 ans BP, jamais mesurées auparavant (voir mes données préliminaires Figure 76). Ces faibles valeurs de $\delta^7\text{Li}$ sont cohérentes avec celles mesurées sur deux échantillons de la carotte MS27TP pour la même tranche d'âge. Ces valeurs covariantes et particulières du $\delta^7\text{Li}$ et ϵNd des argiles suggèrent une modification importante du système Nil à partir de 3000 ans BP, avec un effet de source important. De plus, le taux de sédimentation augmente significativement entre 3300 et 3100 ans BP.

Il est tentant de penser que ces modifications sont en lien avec des modifications de comportement des populations vivant dans le bassin versant du Nil. En effet, des civilisations bien connues, en Egypte, ou plus méconnues, Axoum en Ethiopie (≈ 2200 BP), ont pris leurs essors à cette période. Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse des analyses complémentaires sont nécessaires. Il serait en effet judicieux d'effectuer un couplage entre

nos traceurs et d'autres outils biogéochimiques. Ainsi, des analyses isotopiques en carbone permettraient de connaître les proportions de plantes C3 et C4. Une étude de quantification des restes organiques de végétaux (lipides, chaînes longues) caractéristiques de certaines plantes cultivées par l'Homme (millet ou autres) nous permettrait d'observer de possibles changements de comportement agricole des civilisations présentes dans le bassin du Nil. Des études similaires à haute résolution dans le lac Tana seraient intéressantes pour étudier les changements environnementaux et humains dans un bassin plus restreint. Le couplage entre ces différents traceurs demande une collaboration étroite avec des scientifiques spécialisés en archéologie et biomarqueurs. Il pourrait être intéressant d'effectuer une collaboration avec Jamie Woodward (University of Manchester) pour étudier les échantillons prélevés dans des puits Egyptiens couvrant les derniers 8000 ans. Cela permettra de mettre en évidence des modifications environnementales dues à la civilisation Egyptienne. Dans le cadre de cette étude sur la relation Homme-Climat-Sols, il serait également intéressant d'étudier l'impact de catastrophes naturelles sur les civilisations Nilotiques. En effet, une étude récente montre

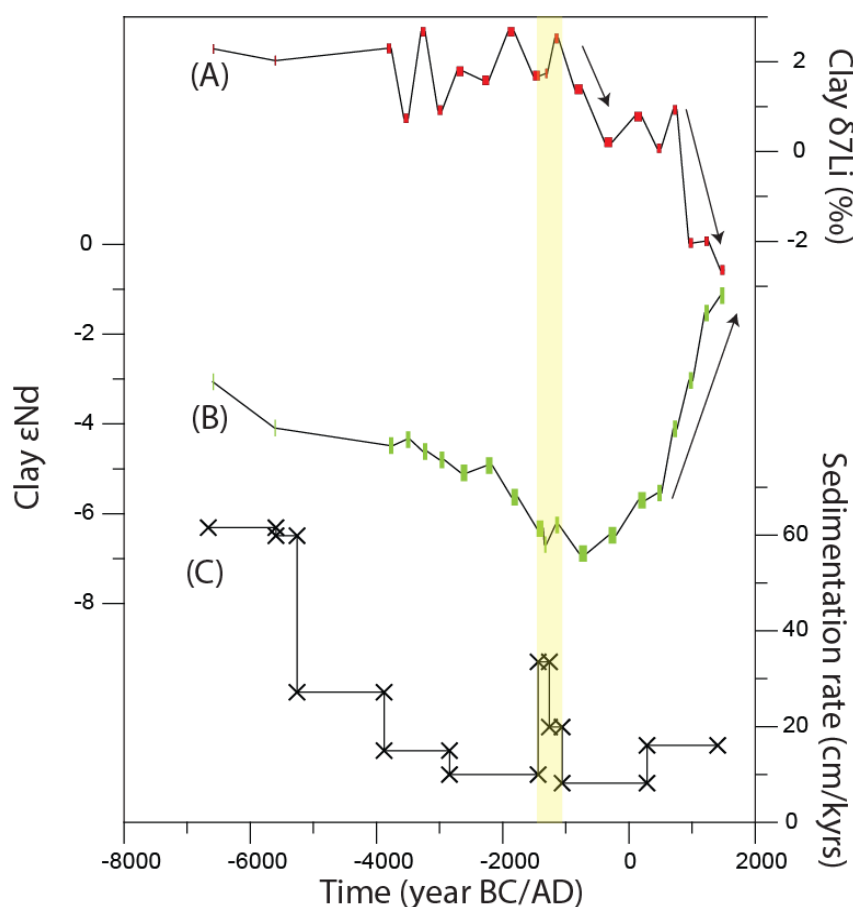


Figure 76 : Paléo-variations à haute résolution du (A) $\delta^7\text{Li}$ mesuré sur la fraction argileuse, (B) ϵNd mesuré sur la fraction argileuse, (C) taux de sédimentation. Ces résultats préliminaires proviennent de la carotte MD04-2726 et ne sont pas exploités dans cette thèse.

qu'une éruption volcanique a pu conduire au déclin de la civilisation Egyptienne (≈ 2250 ans BP) du fait d'une diminution du flux sédimentaire du Nil, source agricole importante en plaine. Dans le même ordre d'idée, l'éruption du Santorin (≈ 3600 ans BP) en mer Egée a conduit à un violent tsunami (15 mètres) dans le bassin Levantin et a affecté le climat régional durant plusieurs décennies.

3. Une autre étude à haute résolution est à mener sur la période 30.000-100.000 ans, pour étudier plus précisément l'impact des oscillations Nord Atlantique, extrêmement rapides, sur l'altération continentale. Cela pourrait s'effectuer sur les archives du delta du Nil mais également sur d'autres enregistrements sédimentaires de la zone tropicale comme par exemple les deltas du Congo, Niger et Gange. Ces études permettraient aussi de mieux comprendre l'impact des changements climatiques en Atlantique Nord sur le système de la mousson tropicale. Une très haute résolution avec des modèles d'âge extrêmement robustes conduira peut-être à l'observation de réponse progressive entre l'ouest et l'est. De plus, une étude à grande échelle conduirait à la mise en évidence de possibles rétrocontrôles de l'altération continentale en zone tropicale sur le climat global.

4. Un aspect probablement essentiel n'a pas été développé durant cette thèse, il s'agit de la végétation. Cette dernière peut influencer grandement l'altération continentale. Les modifications climatiques en Afrique ont sûrement conduit à des changements de végétation dans le bassin du Nil. Ainsi, indépendamment des modifications induites par l'Homme les mêmes types de traceurs pourraient être utilisés pour contraindre les modifications de végétations. Il serait également intéressant de coupler nos données à des analyses de biomarqueurs organiques, actuellement en cours de calibration, tel que le BITindex ((Davtian et al., 2016)). Il est possible que ce type d'étude ne soit pas facile à interpréter sur un bassin versant aussi grand que celui du Nil. Il serait donc intéressant d'effectuer des études de bassins plus petits, comme celui du lac Tana ou des profils de sols le long du Nil. Il serait ainsi donc possible de mieux contraindre les modifications et l'impact de la végétation sur une échelle locale avant de l'extrapoler à une échelle régionale.

5. Au cours de cette thèse, une méthode d'analyse isotopique en lithium des échantillons carbonatés a été développée et validée pour la première fois avec des matériaux de référence adaptés. Cela a été effectué dans l'optique de reconstituer les variations de $\delta^7\text{Li}$ de l'eau de mer à l'embouchure d'un fleuve. Cette étude est complexe à mener du fait d'effets

vitaux dépendant des paramètres physico-chimiques, ou de la diagenèse ; mais il y a cependant un potentiel pour déterminer les paléo-variations d'apport en eau du Nil. Ce type d'étude doit être couplé à des analyses de ϵNd sur les mêmes carbonates qui peuvent également tracer les changements d'apport en eau douce. Le couplage entre ces deux traceurs est indispensable puisque le $\delta^7\text{Li}$ des eaux de rivières peut varier en fonction des vitesses d'altération sur le continent (e.g. Dellinger et al., 2015). Ainsi, il serait possible de dissocier les variations d'apport d'eau douce et les changements d'intensité d'altération en relation avec les modifications climatiques.

Ces études vont également être poursuivies dans le cadre d'une campagne à la mer programmée en 2018-2019 dans le bassin Levantin et le delta du Nil. Elle a pour vocation l'étude des sorties de fluides à l'aplomb des volcans de boues ; mais devrait aussi permettre de prélever des TOP de carottes pour calibrer les données de pollen et affiner les analyses géochimiques.

Bibliographie

- Amaral P. G. C., Vincens a., Guiot J., Buchet G., Deschamps P., Doumnang J.-C. and Sylvestre F. (2013) Palynological evidence for gradual vegetation and climate changes during the African Humid Period termination at 13°N from a Mega-Lake Chad sedimentary sequence. *Clim. Past* **9**, 223–241. Available at: <http://www.clim-past.net/9/223/2013/> [Accessed December 11, 2014].
- Ayalew D., Barbey P., Marty B., Reisberg L., Yirgu G. and Pik R. (2002) Source, genesis, and timing of giant ignimbrite deposits associated with Ethiopian continental flood basalts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 1429–1448.
- Bahr A., Kaboth S., Jiménez-Espejo F. J., Sierró F. J., Voelker A. H. L., Lourens L., Röhl U., Reichert G. J., Escutia C., Hernández-Molina F. J., Pross J. and Friedrich O. (2015) Persistent monsoonal forcing of mediterranean outflow water dynamics during the late Pleistocene. *Geology* **43**, 951–954.
- Balter V. and Vigier N. (2014) Natural variations of lithium isotopes in a mammalian model. *Metallomics* **6**, 582–6. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24419487>.
- Bastian L., Revel M., Bayon G., Dufour A. and Vigier N. (2017) Abrupt response of chemical weathering to Late Quaternary hydroclimate changes in northeast Africa. *Sci. Rep.* **7**, 44231. Available at: <http://www.nature.com/articles/srep44231>.
- Bayon G., Dennielou B., Etoubleau J., Ponzevera E., Toucanne S. and Bermell S. (2012) Intensifying Weathering and Land Use in Iron Age Central Africa. *Science (80-)*. **335**, 1219–1222.
- Bayon G., Skonieczny C., Delvigne C., Toucanne S., Bermell S., Ponzevera E. and André L. (2016) Environmental Hf-Nd isotopic decoupling in World river clays. *Earth Planet. Sci. Lett.* **438**, 25–36. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2016.01.010>.
- Bayon G., Toucanne S., Skonieczny C., André L., Bermell S., Cheron S., Dennielou B., Etoubleau J., Freslon N., Gauchery T., Germain Y., Jorry S. J., Ménot G., Monin L., Ponzevera E., Rouget M. L., Tachikawa K. and Barrat J. A. (2015) Rare earth elements

- and neodymium isotopes in world river sediments revisited. *Geochim. Cosmochim. Acta* **170**, 17–38.
- Beaulieu E., Goddéris Y., Donnadieu Y., Labat D. and Roelandt C. (2012) High sensitivity of the continental-weathering carbon dioxide sink to future climate change. *Nat. Clim. Chang.* **2**, 346–349. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/nclimate1419>.
- Blanchet C. L., Contoux C. and Leduc G. (2015) Runoff and precipitation dynamics in the Blue and White Nile catchments during the mid-Holocene: A data-model comparison. *Quat. Sci. Rev.* **130**, 222–230. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.quascirev.2015.07.014>.
- Blanchet C. L., Frank M. and Schouten S. (2014) Asynchronous Changes in Vegetation, Runoff and Erosion in the Nile River Watershed during the Holocene. *PLoS One* **9**, e115958. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25551633>.
- Blanchet C. L., Tjallingii R., Frank M., Lorenzen J., Reitz A., Brown K., Feseker T. and Brückmann W. (2013) High- and low-latitude forcing of the Nile River regime during the Holocene inferred from laminated sediments of the Nile deep-sea fan. *Earth Planet. Sci. Lett.* **364**, 98–110. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X13000174> [Accessed December 10, 2014].
- von Blanckenburg F., Bouchez J., Wittmann H., Bourles D., Raisbeck G. M., Yiou F., Graly J. a., Bierman P. R., Reusser L. J., Pavich M. J., Johnsson M. J., Stallard R. F., Lundberg N., Maejima Y., Matsuzaki H., Higashi T., Pavich M. J., Brown L., Harden J., Klein J., Middleton R., Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M., von Blanckenburg F., Bouchez J., Ibarra D. E. and Maher K. (2015) Stable runoff and weathering fluxes into the oceans over Quaternary climate cycles. *Nat. Geosci.* **8**, 538–543. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.04.031><http://dx.doi.org/10.1038/ngeo2450><http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2009.10.008><http://www.nature.com/doi/10.1038/ngeo2452><http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706104002551><http://>.
- Böhm E., Lippold J., Gutjahr M., Frank M., Blaser P., Antz B., Fohlmeister J., Frank N., Andersen M. B. and Deininger M. (2015) Strong and deep Atlantic meridional overturning circulation during the last glacial cycle. *Nature* **517**, 73–76. Available at:

<http://www.nature.com/doi/10.1038/nature14059>.

Bolou-Bi E. B., Vigier N., Brenot A. and Poszwa A. (2009) Magnesium isotope compositions of natural reference materials. *Geostand. Geoanalytical Res.* **33**, 95–109.

Bond G., Broecker W., Johnsen S., McManus J., Labeyrie L., Jouzel J. and Bonani G. (1993) Correlations between climate record from North Atlantic sediments and Greenland ice. *Nature* **365**, 143–147.

Bouchez J., Von Blanckenburg F. and Schuessler J. A. (2013) Modeling novel stable isotope ratios in the weathering zone. *Am. J. Sci.* **313**, 267–308.

Bouvier A., Vervoort J. D. and Patchett P. J. (2008) The Lu-Hf and Sm-Nd isotopic composition of CHUR: Constraints from unequilibrated chondrites and implications for the bulk composition of terrestrial planets. *Earth Planet. Sci. Lett.* **273**, 48–57.

Boyle E. A. and Keigwin L. D. (1985) Comparison of Atlantic and Pacific paleochemical records for the last 215,000 years: changes in deep ocean circulation and chemical inventories. *Earth Planet. Sci. Lett.* **76**, 135–150.

Brady P. V and Carroll S. A. (1994) Direct effects of CO₂ and temperature on silicate weathering: Possible implications for climate control. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 1853–1856.

Brady P. V, Dorn R. I., Brazel A., Clark J., Moore R. B. and Glidewell T. (1999) Direct measurement of the combined effects of lichen, rainfall, and temperature on silicate weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3293–3300.

Burton K. W. and Vigier N. (2011) Lithium Isotopes as Traces in Marine and Terrestrial Environments. In *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry* (ed. M. Baskaran). Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-10637-8> [Accessed July 16, 2014].

Caley T., Malaizé B., Revel M., Ducassou E., Wainer K., Ibrahim M., Shoeaib D., Migeon S. and Marieu V. (2011) Orbital timing of the Indian, East Asian and African boreal monsoons and the concept of a “global monsoon.” *Quat. Sci. Rev.* **30**, 3705–3715. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379111002940> [Accessed December

3, 2014].

- Carignan J., Vigier N. and Millot R. (2007) Three secondary reference materials for lithium isotope measurements: Li7-N, Li6-N and LiCl-N solutions. *Geostand. Geoanalytical Res.* **31**, 7–12.
- Castañeda I. S., Schouten S., Pätzold J., Lucassen F., Kasemann S., Kuhlmann H. and Schefuß E. (2016) Hydroclimate variability in the Nile River Basin during the past 28,000 years. *Earth Planet. Sci. Lett.* **438**, 47–56. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2015.12.014>.
- Chadwick O. a, Derry L. a, Vitousek P. M., Huebert B. J. and Hedin L. O. (1999) Changing sources of nutrients during four million years of ecosystem development. *Nature* **397**, 491–497.
- Choi M. S., Ryu J.-S., Park H. Y., Lee K.-S., Kil Y. and Shin H. S. (2013) Precise determination of the lithium isotope ratio in geological samples using MC-ICP-MS with cool plasma. *J. Anal. At. Spectrom.* **28**, 505. Available at: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2ja30293d>.
- Claussen M., Bathiany S., Brovkin V. and Kleinen T. (2013) Simulated climate–vegetation interaction in semi-arid regions affected by plant diversity. *Nat. Geosci.* **6**, 954–958. Available at: <http://www.nature.com/doi/10.1038/ngeo1962>.
- Clergue C., Dellinger M., Buss H. L., Gaillardet J., Benedetti M. F. and Dessert C. (2015) Influence of atmospheric deposits and secondary minerals on Li isotopes budget in a highly weathered catchment, Guadeloupe (Lesser Antilles). *Chem. Geol.* **414**, 28–41. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.08.015>.
- Collins J. A., Govin A., Mulitza S., Heslop D., Zabel M., Hartmann J., Röhl U. and Wefer G. (2013) Abrupt shifts of the Sahara-Sahel boundary during Heinrich stadials. *Clim. Past* **9**, 1181–1191.
- Conway D. (2009) A water balance model of the Upper Blue Nile in Ethiopia. *Hydrol. Sci. J.* **42**, 265–286. Available at: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02626669709492024> [Accessed December 11, 2014].

- Cornuault M., Vidal L., Tachikawa K., Licari L., Rouaud G., Sonzogni C. and Revel M. (2016) Deep water circulation within the eastern Mediterranean Sea over the last 95 kyr: New insights from stable isotopes and benthic foraminiferal assemblages. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **459**, 1–14.
- Costa K., Russell J., Konecky B. and Lamb H. (2014) Isotopic reconstruction of the African Humid Period and Congo Air Boundary migration at Lake Tana, Ethiopia. *Quat. Sci. Rev.* **83**, 58–67. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379113004319> [Accessed December 11, 2014].
- Cuif J. P., Dauphin Y. Y., Doucet J., Salome M. and Susini J. (2003) XANES mapping of organic sulfate in three scleractinian coral skeletons. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 75–83.
- Dansgaard W., Johnsen S. J., Clausen H. B., Dahl-Jensen D., Gunderstrup N. S., Hammer C. U., Hvidberg C. S., Steffensen J. P., Sveinbjörnsdottir A. E., Jouzel J. and Bond G. (1993) Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature* **364**, 218–220.
- Das A., Krishnaswami S., Sarin M. M. M. and Pande K. (2005) Chemical weathering in the Krishna Basin and Western Ghats of the Deccan Traps, India: Rates of basalt weathering and their controls. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 2067–2084. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703704008257> [Accessed January 11, 2015].
- Davtian N., Ménot G., Bard E., Poulénard J. and Podwojewski P. (2016) Consideration of soil types for the calibration of molecular proxies for soil pH and temperature using global soil datasets and Vietnamese soil profiles. *Org. Geochem.* **101**, 140–153. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.09.002>.
- Defrance D., Ramstein G., Charbit S., Vrac M., Famién A. M., Sultan B., Swingedouw D., Dumas C., Gemenne F., Alvarez-Solas J. and Vanderlinden J.-P. (2017) Consequences of rapid ice sheet melting on the Sahelian population vulnerability. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **114**, 6533–6538. Available at: <http://www.pnas.org/lookup/doi/10.1073/pnas.1619358114>.

- Dellinger M., Bouchez J., Gaillardet J., Faure L. and Moureau J. (2017) Tracing weathering regimes using the lithium isotope composition of detrital sediments. *Geology* **45**, 411–414.
- Dellinger M., Gaillardet J., Bouchez J., Calmels D., Galy V., Hilton R. G., Louvat P. and France-Lanord C. (2014) Lithium isotopes in large rivers reveal the cannibalistic nature of modern continental weathering and erosion. *Earth Planet. Sci. Lett.* **401**, 359–372. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2014.05.061>.
- Dellinger M., Gaillardet J., Bouchez J., Calmels D., Louvat P., Dosseto A., Gorge C., Alanoca L. and Maurice L. (2015) Riverine Li isotope fractionation in the Amazon River basin controlled by the weathering regimes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **164**, 71–93. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703715002483>.
- deMenocal P., Ortiz J., Guilderson T., Adkins J., Sarnthein M., Baker L. and Yarusinsky M. (2000) Abrupt onset and termination of the African Humid Period : rapid climate responses to gradual insolation forcing. *Quat. Sci. Rev.* **19**, 347–361.
- DeMenocal P. and Tierney J. E. (2012) Green Sahara: African Humid Periods Paced by Earth's Orbital Changes. *Nat. Educ. Knowl.* **3**, 12. Available at: <http://www.nature.com/scitable/knowledge/library/green-sahara-african-humid-periods-paced-by-82884405>.
- Dessert C., Dupré B., François L. M., Schott J., Gaillardet J., Chakrapani G. and Bajpai S. (2001) Erosion of Deccan Traps determined by river geochemistry : impact on the global climate and the $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ ratio of seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.* **188**, 459–474.
- Dessert C., Dupré B., Gaillardet J., François L. M. and Allègre C. J. (2003) Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chem. Geol.* **202**, 257–273. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000925410300247X> [Accessed January 15, 2015].
- Dixon J. L. and von Blanckenburg F. (2012) Soils as pacemakers and limiters of global silicate weathering. *Comptes Rendus - Geosci.* **344**, 597–609. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.crte.2012.10.012>.
- Dosseto A., Vigier N., Joannes-Boyau R., Moffat I., Singh T. and Srivastava P. (2015) Rapid

response of silicate weathering rates to climate change in the Himalaya. *Geochemical Perspect. Lett.* **1**, 10–19. Available at:
<http://www.geochemicalperspectivesletters.org/article1502>.

Ducassou E. (2006) Evolution du système turbiditique profond du Nil au cours du Quaternaire récent. .

Ducassou E., Capotondi L., Murat a., Bernasconi S. M., Mulder T., Gonthier E., Migeon S., Duprat J., Giraudeau J. and Mascle J. (2007) Multiproxy Late Quaternary stratigraphy of the Nile deep-sea turbidite system — Towards a chronology of deep-sea terrigenous systems. *Sediment. Geol.* **200**, 1–13. Available at:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0037073807000462> [Accessed December 11, 2014].

Ducassou E., Migeon S., Mulder T., Murat A., Capotondi L., Bernasconi S. M. and Mascle J. (2009) Evolution of the Nile deep-sea turbidite system during the late quaternary: Influence of climate change on fan sedimentation. *Sedimentology* **56**, 2061–2090.

Ducassou E., Mulder T., Migeon S., Gonthier E., Murat A., Revel M., Capotondi L., Bernasconi S. M., Mascle J. and Zaragosi S. (2008) Nile floods recorded in deep Mediterranean sediments. *Quat. Res.* **70**, 382–391. Available at:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003358940800029X> [Accessed December 3, 2014].

Dupré B., Viers J., Dandurand J. L., Polve M., Bénézech P., Vervier P. and Braun J. J. (1999) Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: Ultrafiltration of natural and spiked solutions. *Chem. Geol.* **160**, 63–80.

Dupuis R., Benoit M., Tuckerman M. E. and Méheut M. (2017) Importance of a Fully Anharmonic Treatment of Equilibrium Isotope Fractionation Properties of Dissolved Ionic Species As Evidenced by Li+(aq). *Acc. Chem. Res.* **50**, 1597–1605.

Dykoski C., Edwards R., Cheng H., Yuan D., Cai Y., Zhang M., Lin Y., Qing J., an Z. and Revenaugh J. (2005) A high-resolution, absolute-dated Holocene and deglacial Asian monsoon record from Dongge Cave, China. *Earth Planet. Sci. Lett.* **233**, 71–86. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X05000865> [Accessed

December 11, 2014].

- Edmond J. M., Palmer M. ., Measures C. I., Grand B. and Stallard R. . (1995) The fluvial geochemistry and denudation rate of the Guayana Shield in Venezuela, Colombia, and Brazil. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 3301–3325.
- Ehrmann W., Schmiedl G., Seidel M., Krüger S. and Schulz H. (2015) A distal 145 ka sediment record of Nile discharge and East African monsoon variability. *Clim. Past Discuss.* **11**, 4273–4308. Available at: <http://www.clim-past-discuss.net/11/4273/2015/>.
- Elliott T., Thomas A., Jeffcoate A. and Niu Y. (2006) Lithium isotope evidence for subduction-enriched mantle in the source of mid-ocean-ridge basalts. *Nature* **443**, 565–568.
- Emberson R., Hovius N., Galy A. and Marc O. (2015) Chemical weathering in active mountain belts controlled by stochastic bedrock landsliding. *Nat. Geosci.* **9**, 42–45. Available at: <http://www.nature.com/doi/10.1038/ngeo2600>.
- Emberson R., Hovius N., Galy A. and Marc O. (2016) Oxidation of sulfides and rapid weathering in recent landslides. *Earth Surf. Dyn.* **4**, 727–742.
- Emeis K.-C., Schulz H., Struck U., Rossignol-Strick M., Erlenkeuser H., Howell M. W., Kroon D., Mackensen a., Ishizuka S., Oba T., Sakamoto T. and Koizumi I. (2003) Eastern Mediterranean surface water temperatures and $\delta^{18}\text{O}$ composition during deposition of sapropels in the late Quaternary. *Paleoceanography* **18**, n/a-n/a. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/2000PA000617> [Accessed December 11, 2014].
- Fielding L., Najman Y., Millar I., Butterworth P., Ando S., Padoan M., Barfod D. and Kneller B. (2017) A detrital record of the Nile River and its catchment. *J. Geol. Soc. London.* **174**, 301–317. Available at: <http://jgs.lyellcollection.org/lookup/doi/10.1144/jgs2016-075>.
- Forman S. L., Wright D. K. and Bloszies C. (2014) Variations in water level for Lake Turkana in the past 8500 years near Mt. Porr, Kenya and the transition from the African Humid Period to Holocene aridity. *Quat. Sci. Rev.* **97**, 84–101. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S027379114001747> [Accessed December 11, 2014].
- Foucault A. and Stanley J. D. (1989) Late Quaternary paleoclimatic oscillations in East Africa

recorded by heavy minerals in the Nile delta. *Nature* **339**, 44–46.

Gabet E. J. (2007) A theoretical model coupling chemical weathering and physical erosion in landslide-dominated landscapes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **264**, 259–265. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X07006115> [Accessed December 11, 2014].

Gabet E. J. and Mudd S. M. (2009) A theoretical model coupling chemical weathering rates with denudation rates. *Geology* **37**, 151–154. Available at: <http://geology.gsapubs.org/cgi/doi/10.1130/G25270A.1>.

Gaillardet J., Dupre B. and Allegre C. J. (1995) A global geochemical mass budget applied to the Congo Basin rivers : Erosion rates and continental crust composition. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 3469–3485.

Gaillardet J., Dupre B., Louvat P. and Allegre C. J. (1999) Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem. Geol.* **159**, 3–30.

Ganor E., Foner H. A., Brenner S., Neeman E., Lavi N., St M. Y. and Ganor E. (1991) The chemical composition of aerosols setting in israel following dust storms. *Atmos. Environ.* **25**, 2665–2670.

Garcin Y., Junginger A., Melnick D., Olago D. O., Strecker M. R. and Trauth M. H. (2009) Late Pleistocene–Holocene rise and collapse of Lake Suguta, northern Kenya Rift. *Quat. Sci. Rev.* **28**, 911–925. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379108003557> [Accessed November 24, 2014].

Garcin Y., Melnick D., Strecker M. R., Olago D. and Tiercelin J.-J. (2012) East African mid-Holocene wet–dry transition recorded in palaeo-shorelines of Lake Turkana, northern Kenya Rift. *Earth Planet. Sci. Lett.* **331–332**, 322–334. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X12001306> [Accessed December 11, 2014].

Garzanti E., Andò S., Padoan M., Vezzoli G. and El Kammar A. (2015) The modern Nile sediment system: Processes and products. *Quat. Sci. Rev.* **130**, 9–56.

- Gasse F. (2000) Hydrological changes in the African tropics since the Last Glacial Maximum. *Quat. Sci. Rev.* **19**, 189–211. Available at:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S027737919900061X>.
- Genske F. S., Turner S. P., Beier C., Chu M. F., Tonarini S., Pearson N. J. and Haase K. M. (2014) Lithium and boron isotope systematics in lavas from the Azores islands reveal crustal assimilation. *Chem. Geol.* **373**, 27–36. Available at:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.02.024>.
- Ghilardi M. and Boraik M. (2011) Reconstructing the holocene depositional environments in the western part of Ancient Karnak temples complex (Egypt): a geoarchaeological approach. *J. Archaeol. Sci.* **38**, 3204–3216. Available at:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0305440311001944> [Accessed December 11, 2014].
- Gislason S. R. and Oelkers E. H. (2003) Mechanism, rates, and consequences of basaltic glass dissolution: II. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of pH and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3817–3832.
- Gislason S. R., Oelkers E. H., Eiriksdottir E. S., Kardjilov M. I., Gisladottir G., Sigfusson B., Snorrason A., Elefsen S., Hardardottir J., Torssander P. and Oskarsson N. (2009) Direct evidence of the feedback between climate and weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* **277**, 213–222. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2008.10.018>.
- Goddéris Y., Brantley S. L., François L. M., Schott J., Pollard D., Déqué M. and Dury M. (2013) Rates of consumption of atmospheric CO₂ through the weathering of loess during the next 100 yr of climate change. *Biogeosciences* **10**, 135–148.
- Godderis Y., Roelandt C., Schott J., Pierret M.-C. and Francois L. M. (2009) Towards an Integrated Model of Weathering, Climate, and Biospheric Processes. *Rev. Mineral. Geochemistry* **70**, 411–434. Available at:
<http://ring.geoscienceworld.org/cgi/doi/10.2138/rmg.2009.70.9>.
- Goldich S. (1938) A study in Rock-Weathering. *J. Geol.* **46**, 17–58.
- Grauel A. L., Hodell D. A. and Bernasconi S. M. (2016) Quantitative estimates of tropical temperature change in lowland Central America during the last 42 ka. *Earth Planet. Sci.*

- Lett.* **438**, 37–46. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2016.01.001>.
- Grousset F. E., Parra M., Bory a., Martinez P., Bertrand P., Shimmield G. and Ellam R. M. (1998) SAHARAN WIND REGIMES TRACED BY THE Sr–Nd ISOTOPIIC COMPOSITION OF SUBTROPICAL ATLANTIC SEDIMENTS: LAST GLACIAL MAXIMUM vs TODAY. *Quat. Sci. Rev.* **17**, 395–409. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379197000486>.
- Hall J. M., Chan L.-H. H., McDonough W. F. and Turekian K. K. (2005) Determination of the lithium isotopic composition of planktic foraminifera and its application as a paleo-seawater proxy. *Mar. Geol.* **217**, 255–265. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025322705000526> [Accessed December 11, 2014].
- Hamann Y., Ehrmann W., Schmiedl G. and Kuhnt T. (2009) Modern and late Quaternary clay mineral distribution in the area of the SE Mediterranean Sea. *Quat. Res.* **71**, 453–464. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0033589409000027> [Accessed December 3, 2014].
- Hathorne E. C. and James R. H. (2006) Temporal record of lithium in seawater: A tracer for silicate weathering? *Earth Planet. Sci. Lett.* **246**, 393–406.
- He M., Jin Z., Lu H., Deng L. and Luo C. (2016) The different cones combination enhanced sensitivity on MC-ICP-MS: The results from boron isotope analysis. *Int. J. Mass Spectrom.* **408**, 33–37. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijms.2016.08.010>.
- Hély C., Braconnot P., Watrin J. and Zheng W. (2009) Climate and vegetation: Simulating the African humid period. *Comptes Rendus Geosci.* **341**, 671–688. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1631071309001394> [Accessed December 11, 2014].
- Hemming S. R. (2004) HEINRICH EVENTS : MASSIVE LATE PLEISTOCENE DETRITUS LAYERS OF THE NORTH ATLANTIC AND THEIR GLOBAL CLIMATE IMPRINT. *Rev. Geophys.* **42**, 1–43.
- Hoelzmann P., Schwalb a., Roberts N., Cooper P. and Burgess a. (2010) Hydrological response of an east-Saharan palaeolake (NW Sudan) to early-Holocene climate. *The Holocene* **20**, 537–549. Available at:

<http://hol.sagepub.com/cgi/doi/10.1177/0959683609356584> [Accessed November 27, 2014].

Hofmann C., Courtillot V., Féraud G., Rochette P., Yirgus G., Ketefo E. and Pik R. (1997)

Timing of the Ethiopian flood basalt event and implications for plume birth and global change. *Nat. Geosci.* **389**, 838–841.

Hu Z. and Gao S. (2008) Upper crustal abundances of trace elements: A revision and update.

Chem. Geol. **253**, 205–221.

Huang K.-F., You C.-F., Liu Y.-H., Wang R.-M., Lin P.-Y. and Chung C.-H. (2010) Low-memory,

small sample size, accurate and high-precision determinations of lithium isotopic ratios in natural materials by MC-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* **25**, 1019–1024. Available at: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b926327f>.

Huh Y., Chan L. H. and Chadwick O. a. (2004) Behavior of lithium and its isotopes during

weathering of Hawaiian basalt. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* **5**.

Huh Y., Chan L. H. and Chadwick O. A. (2002) Lithium isotopes as a probe of weathering

processes: Orinoco River. *Geochim. Cosmochim. Acta* **v. 66**, 346.

Huh Y., Chan L. H., Zhang L. and Edmond J. M. (1998) Lithium and its isotopes in major world

ivers: implications for weathering and the oceanic budget. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2039–2051.

Inoue M., Nohara M., Okai T., Suzuki A. and Kawahata H. (2004) Concentrations of Trace

Elements in Carbonate Reference Materials Coral JCp-1 and Giant Clam Jct-1 by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Geostand. Geoanalytical Res.* **28**, 411–416. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1751-908X.2004.tb00759.x>.

IPCC (2013) Climate Change 2013 The Physical Science Basis Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.

Jackson L. C., Kahana R., Graham T., Ringer M. A., Woollings T., Mecking J. V. and Wood R. A.

(2015) Global and European climate impacts of a slowdown of the AMOC in a high resolution GCM. *Clim. Dyn.* **45**, 3299–3316. Available at:

<http://dx.doi.org/10.1007/s00382-015-2540-2>.

- James R. H. and Palmer M. R. (2000) The lithium isotope composition of international rock standards. *Chem. Geol.* **166**, 319–326.
- Jeffcoate A. B., Elliott T., Thomas A. and Bouman C. (2004) Precise , Small Sample Size Determinations of Lithium Isotopic Compositions of Geological Reference Materials and Modern Seawater by MC-ICP-MS. *Geostand. Geoanalytical Res.* **28**, 161–172. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1751-908X.2004.tb01053.x>.
- Jung S. J. a., Davies G. R., Ganssen G. M. and Kroon D. (2004) Stepwise Holocene aridification in NE Africa deduced from dust-borne radiogenic isotope records. *Earth Planet. Sci. Lett.* **221**, 27–37. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X04000950> [Accessed October 22, 2014].
- Kim J. H., Romero O. E., Lohmann G., Donner B., Laepple T., Haam E. and Sinninghe Damsté J. S. (2012) Pronounced subsurface cooling of North Atlantic waters off Northwest Africa during Dansgaard-Oeschger interstadials. *Earth Planet. Sci. Lett.* **339–340**, 95–102.
- Kisakürek B., Widdowson M. and James R. H. (2004) Behaviour of Li isotopes during continental weathering: The Bidar laterite profile, India. *Chem. Geol.* **212**, 27–44.
- Korecha D. and Barnston A. G. (2007) Predictability of June–September Rainfall in Ethiopia. *Mon. Weather Rev.* **135**, 628–650. Available at: <http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/MWR3304.1>.
- Krom M. ., Cliff R. ., Eijsink L. ., Herut B. and Chester R. (1999) The characterisation of Saharan dusts and Nile particulate matter in surface sediments from the Levantine basin using Sr isotopes. *Mar. Geol.* **155**, 319–330. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025322798001303>.
- Kuper R. and Kröpelin S. (2006) Climate-controlled Holocene occupation in the Sahara: motor of Africa’s evolution. *Science* **313**, 803–807.
- Lai Y. J., Pogge von Strandmann P. A. E., Dohmen R., Takazawa E. and Elliott T. (2015) The influence of melt infiltration on the Li and Mg isotopic composition of the Horoman Peridotite Massif. *Geochim. Cosmochim. Acta* **164**, 318–332. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2015.05.006>.

- Lamb H. F., Bates C. R., Coombes P. V., Marshall M. H., Umer M., Davies S. J. and Dejen E. (2007) Late Pleistocene desiccation of Lake Tana, source of the Blue Nile. *Quat. Sci. Rev.* **26**, 287–299. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379106003349> [Accessed December 1, 2014].
- Laskar J., Robutel P., Joutel F., Gastineau M., Correia A. C. M. and Levrard B. (2004) A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth. *Astron. Astrophys.* **428**, 261–285. Available at: <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361:20041335>.
- Lefebvre V., Donnadiou Y., Goddéris Y., Fluteau F. and Hubert-Th ou L. (2013) Was the Antarctic glaciation delayed by a high degassing rate during the early Cenozoic? *Earth Planet. Sci. Lett.* **371–372**, 203–211. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2013.03.049>.
- Leuschner D. C. and Sirocko F. (2000) The low-latitude monsoon climate during Dansgaard–Oeschger cycles and Heinrich Events. *Quat. Sci. Rev.* **19**, 243–254. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379199000645>.
- Lewis S. C., Gagan M. K., Ayliffe L. K., Zhao J. xin, Hantoro W. S., Treble P. C., Hellstrom J. C., LeGrande A. N., Kelley M., Schmidt G. A. and Suwargadi B. W. (2011) High-resolution stalagmite reconstructions of Australian–Indonesian monsoon rainfall variability during Heinrich stadial 3 and Greenland interstadial 4. *Earth Planet. Sci. Lett.* **303**, 133–142.
- Lézine A. (1989) Late Quaternary Vegetation and Climate of the Sahel. *Quat. Res.* **32**, 317–334.
- Lézine A.-M., H ly C., Grenier C., Braconnot P. and Krinner G. (2011) Sahara and Sahel vulnerability to climate changes, lessons from Holocene hydrological data. *Quat. Sci. Rev.* **30**, 3001–3012. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379111002101> [Accessed December 11, 2014].
- Li G. and Elderfield H. (2013) Evolution of carbon cycle over the past 100 million years. *Geochim. Cosmochim. Acta* **103**, 11–25. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2012.10.014>.

- Li G., Hartmann J., Derry L. A., West A. J., You C. F., Long X., Zhan T., Li L., Li G., Qiu W., Li T., Liu L., Chen Y., Ji J., Zhao L. and Chen J. (2016) Temperature dependence of basalt weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* **443**, 59–69. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2016.03.015>.
- Li G. and West a. J. (2014) Evolution of Cenozoic seawater lithium isotopes: Coupling of global denudation regime and shifting seawater sinks. *Earth Planet. Sci. Lett.* **401**, 284–293. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X14003884> [Accessed November 18, 2014].
- Li S., Lu X. X. and Bush R. T. (2014) Chemical weathering and CO₂ consumption in the Lower Mekong River. *Sci. Total Environ.* **472**, 162–177.
- Liu X., Rendle-Bühring R., Kuhlmann H. and Li A. (2017) Two phases of the Holocene East African Humid Period: Inferred from a high-resolution geochemical record off Tanzania. *Earth Planet. Sci. Lett.* **460**, 123–134. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2016.12.016>.
- Louvat P. and Allegre C. J. (1998) Riverine erosion rates on Sao Miguel volcanic island , Azores archipelago. *Chem. Geol.* **148**, 177–200.
- Louvat P. and Allègre C. J. (1997) Present denudation rates on the island of Réunion determined by river geochemistry : Basalt weathering and mass budget between chemical and mechanical erosions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 3645–3669.
- Lüthi D., Le Floch M., Bereiter B., Blunier T., Barnola J.-M., Siegenthaler U., Raynaud D., Jouzel J., Fischer H., Kawamura K. and Stocker T. F. (2008) High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present. *Nature* **453**, 379–382. Available at: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nature06949>.
- Marriott C. S., Henderson G. M., Belshaw N. S. and Tudhope A. W. (2004) Temperature dependence of $\delta^{7}\text{Li}$, $\delta^{44}\text{Ca}$ and Li/Ca during growth of calcium carbonate. *Earth Planet. Sci. Lett.* **222**, 615–624.
- Marriott C. S., Henderson G. M., Crompton R., Staubwasser M. and Shaw S. (2004) Effect of mineralogy, salinity, and temperature on Li/Ca and Li isotope composition of calcium carbonate. *Chem. Geol.* **212**, 5–15.

- Marshall M. H., Lamb H. F., Huws D., Davies S. J., Bates R., Bloemendal J., Boyle J., Leng M. J., Umer M. and Bryant C. (2011) Late Pleistocene and Holocene drought events at Lake Tana, the source of the Blue Nile. *Glob. Planet. Change* **78**, 147–161. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921818111000968> [Accessed December 11, 2014].
- Martrat B., Grimalt J. O., Shackleton N. J., de Abreu L., Hutterli, M A. and Stocker T. F. (2007) Four Climate Cycles of Recurring Deep and Surface Water Destabilizations on the Iberian Margin. *Science (80-.)*. **317**, 502–507.
- Martrat B., Jimenez-Amat P., Zahn R. and Grimalt J. O. (2014) Similarities and dissimilarities between the last two deglaciations and interglaciations in the North Atlantic region. *Quat. Sci. Rev.* **99**, 122–134. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.quascirev.2014.06.016>.
- Masclé J. (2014) *The Nile continental margin , a compendium compiled by Jean Masclé.*,
- Masclé J., Mary F., Praeg D., Brosolo L., Camera L., Ceramicola S. and Dupré S. (2014) Distribution and geological control of mud volcanoes and other fluid/free gas seepage features in the Mediterranean Sea and nearby Gulf of Cadiz. *Geo-Marine Lett.* **34**, 89–110.
- McGee D., deMenocal P. B., Winckler G., Stuut J. B. W. and Bradtmiller L. I. (2013) The magnitude, timing and abruptness of changes in North African dust deposition over the last 20,000yr. *Earth Planet. Sci. Lett.* **371–372**, 163–176. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X13001817> [Accessed December 11, 2014].
- Mélières M. A. and Chloé Maréchal B. (2015) *Climats Passé, présent, futur Marie Antoinette Mélières et Chloé Maréchal Belin.* Belin.,
- Migeon S., Ducassou E., Le Gonidec Y., Rouillard P., Masclé J. and Revel-Rolland M. (2010) Lobe construction and sand/mud segregation by turbidity currents and debris flows on the western Nile deep-sea fan (Eastern Mediterranean). *Sediment. Geol.* **229**, 124–143. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sedgeo.2010.02.011>.
- Millot R., Gaillardet J., Dupré B. and Allègre C. J. (2002) The global control of silicate

- weathering rates and the coupling with physical erosion : new insights from rivers of the Canadian Shield. *Earth Planet. Sci. Lett.* **196**, 83–98.
- Millot R., Guerrot C. and Vigier N. (2004) Accurate and high-precision measurement of lithium isotopes in two reference materials by MC-ICP-MS. *Geostand. Geoanalytical Res.* **28**, 153–159. Available at:
<http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-9644261524&partnerID=40>.
- Millot R., Vigier N. and Gaillardet J. (2010) Behaviour of lithium and its isotopes during weathering in the Mackenzie Basin, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 3897–3912. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703710002103> [Accessed December 8, 2014].
- Misra S. and Froelich P. N. (2012) Lithium isotope history of Cenozoic seawater: changes in silicate weathering and reverse weathering. *Science* **335**, 818–23. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22282473> [Accessed November 18, 2014].
- Mohr. P Z. B. (1988) The Ethiopian flood basalt province. *McDougall, J.D. _Ed., Cont. flood basalts. Kluwer Acad. Publ., Dordr.*, 63–110.
- Niedermeyer E. M., Schefuß E., Sessions A. L., Mulitza S., Mollenhauer G., Schulz M. and Wefer G. (2010) Orbital- and millennial-scale changes in the hydrologic cycle and vegetation in the western African Sahel: insights from individual plant wax δD and $\delta^{13}C$. *Quat. Sci. Rev.* **29**, 2996–3005. Available at:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379110002337> [Accessed December 11, 2014].
- Nyssen J., Vandenreyken H., Poesen J., Moeyersons J., Deckers J., Haile M., Salles C. and Govers G. (2005) Rainfall erosivity and variability in the Northern Ethiopian Highlands. *J. Hydrol.* **311**, 172–187.
- Pausata F. S. R., Battisti D. S., Nisancioglu K. H. and Bitz C. M. (2011) Chinese stalagmite $\delta^{18}O$ controlled by changes in the Indian monsoon during a simulated Heinrich event. *Nat. Geosci.* **4**, 474–480. Available at: <http://www.nature.com/doi/10.1038/ngeo1169>.
- Petit-maire N. (1999) Variabilité naturelle des environnements terrestres : les deux derniers

extremes climatiques. *Académie des Sci.*, 273–279.

Pik R., Deniel C., Coulon C., Yirgu G., Hofmann C. and Ayalew D. (1998) The northwestern Ethiopian Plateau flood basalts: Classification and spatial distribution of magma types. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **81**, 91–111. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0377027397000735>.

Pik R., Deniel C., Coulon C., Yirgu G. and Marty B. (1999) Isotopic and trace element signatures of Ethiopian flood basalts : Evidence for plume – lithosphere interactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2263–2279.

Pik R., Marty B., Carignan J. and Lavé J. (2003) Stability of the Upper Nile drainage network (Ethiopia) deduced from (U-Th)/He thermochronometry: Implications for uplift and erosion of the Afar plume dome. *Earth Planet. Sci. Lett.* **215**, 73–88.

Pistiner J. S. and Henderson G. M. (2003) Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **214**, 327–339.

Pogge von Strandmann P. A. E., Desrochers A., Murphy M. J., Finlay A. J., Selby D. and Lenton T. M. (2017) Global climate stabilisation by chemical weathering during the Hirnantian glaciation. *Geochemical Perspect. Lett.*, 230–237. Available at: <http://www.geochemicalperspectivesletters.org/article1726>.

Pogge von Strandmann P. A. E., Jenkyns H. C. and Woodfine R. G. (2013) Lithium isotope evidence for enhanced weathering during Oceanic Anoxic Event 2. *Nat. Geosci.* **6**, 668–672. Available at: <http://www.nature.com/doi/10.1038/ngeo1875>.

Pogge von Strandmann P. a. E., Porcelli D., James R. H., van Calsteren P., Schaefer B., Cartwright I., Reynolds B. C. and Burton K. W. (2014) Chemical weathering processes in the Great Artesian Basin: Evidence from lithium and silicon isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **406**, 24–36. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X1400569X> [Accessed December 4, 2014].

Pogge von Strandmann P. A. E., Vaks A., Bar-Matthews M., Ayalon A., Jacob E. and Henderson G. M. (2017) Lithium isotopes in speleothems: Temperature-controlled variation in silicate weathering during glacial cycles. *Earth Planet. Sci. Lett.* **469**, 64–74.

Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2017.04.014>.

Pogge von Strandmann P. a E., Opfergelt S., Lai Y. J., Sigfússon B., Gíslason S. R. and Burton K. W. (2012) Lithium, magnesium and silicon isotope behaviour accompanying weathering in a basaltic soil and pore water profile in Iceland. *Earth Planet. Sci. Lett.* **339–340**, 11–23.

Pogge von Strandmann P., Burton K. W., James R. H., van Calsteren P., Gíslason S. R. and Mokadem F. (2006) Riverine behaviour of uranium and lithium isotopes in an actively glaciated basaltic terrain. *Earth Planet. Sci. Lett.* **251**, 134–147.

Pokrovsky O. S. S., Schott J., Kudryavtzev D. I. I. and Dupré B. (2005) Basalt weathering in Central Siberia under permafrost conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 5659–5680. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001670370500668X> [Accessed January 15, 2015].

Porder S., Hilley G. E. and Chadwick O. A. (2007) Chemical weathering, mass loss, and dust inputs across a climate by time matrix in the Hawaiian Islands. *Earth Planet. Sci. Lett.* **258**, 414–427.

Prospero J. M., Ginoux P., Torres O., Nicholson S. E. and Gill T. E. (2002) Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the NIMBUS 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product. *Rev. Geophys.* **40**, 1–31. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1029/2000RG000095>.

Rahmstorf S. (2006) Thermohaline Ocean Circulation. *Encycl. Quat. Sci.*, 1–10. Available at: <http://www.mendeley.com/research/thermohaline-ocean-circulation/>.

Reimer P. J., Edouard Bard B., Alex Bayliss B., Warren Beck B. J., Paul Blackwell B. G. and Christopher Bronk Ramsey B. (2013) Intcal13 and Marine13 Radiocarbon Age Calibration Curves 0–50,000 Years Cal Bp. *Radiocarbon* **55**, 1869–1887. Available at: www.radiocarbon.org.

Revel M., Colin C., Bernasconi S., Combourieu-Nebout N., Ducassou E., Grousset F. E., Rolland Y., Migeon S., Bosch D., Brunet P., Zhao Y. and Masclé 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. Available at:

<http://link.springer.com/10.1007/s10113-014-0588-x> [Accessed December 11, 2014].

Revel M., Ducassou E., Grousset F. E., Bernasconi S. M., Migeon S., Revillon S., Mascle J., Murat a., Zaragosi S. and Bosch D. (2010) 100,000 Years of African monsoon variability recorded in sediments of the Nile margin. *Quat. Sci. Rev.* **29**, 1342–1362. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379110000387> [Accessed December 11, 2014].

Revel M., Ducassou E., Skonieczny C., Colin C., Bastian L., Bosch D., Migeon S. and Mascle J. (2015) 20,000 years of Nile River dynamics and environmental changes in the Nile catchment area as inferred from Nile upper continental slope sediments. *Quat. Sci. Rev.* **130**, 200–221. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379115301517>.

Riebe C. S., Kirchner J. W. and Finkel R. C. (2004) Erosional and climatic effects on long-term chemical weathering rates in granitic landscapes spanning diverse climate regimes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **224**, 547–562.

Rochette P., Tamrat E., Féraud G., Pik R., Courtillot V., Ketefo E., Coulon C., Hoffmann C., Vandamme D. and Yirgu G. (1998) Magnetostratigraphy and timing of the Oligocene Ethiopian traps. *Earth Planet. Sci. Lett.* **164**, 497–510.

Roelandt C., Godderis Y., Bonnet M. P. and Sondag F. (2010) Coupled modeling of biospheric and chemical weathering processes at the continental scale. *Global Biogeochem. Cycles* **24**, 1–18.

Rohling E. J., Grant K., Bolshaw M., Roberts A. P., Siddall M., Hemleben C. and Kucera M. (2009) Antarctic temperature and global sea level closely coupled over the past five glacial cycles. *Nat. Geosci.* **2**, 500–504. Available at: <http://www.nature.com/doi/10.1038/ngeo557>.

Rohling E. J., Marino G. and Grant K. M. (2015) Mediterranean climate and oceanography, and the periodic development of anoxic events (sapropels). *Earth-Science Rev.* **143**, 62–97. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2015.01.008>.

Rollion-Bard C., Vigier N., Meibom A., Blamart D., Reynaud S., Rodolfo-Metalpa R., Martin S. and Gattuso J. P. (2009) Effect of environmental conditions and skeletal ultrastructure

- on the Li isotopic composition of scleractinian corals. *Earth Planet. Sci. Lett.* **286**, 63–70. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2009.06.015>.
- Rosenthal Y., Boyle E. A. and Slowey N. (1997) Temperature control on the incorporation of magnesium, strontium, fluorine, and cadmium into benthic foraminiferal shells from Little Bahama Bank: Prospects for thermocline paleoceanography. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 3633–3643.
- Rosignol-Strick M. (1983) African monsoons, an immediate climate response to orbital insolation. *Nature* **304**, 46–49.
- Rouillard P. (2010) Modèle architectural et lithologique du système de Rosetta (Delta du Nil, Méditerranée Orientale): implication pour un analogue actuel de réservoir pétrolier. .
- Ryu J.-S., Vigier N., Decarreau A., Lee S.-W., Lee K.-S., Song H. and Petit S. (2016) Experimental investigation of Mg isotope fractionation during mineral dissolution and clay formation. *Chem. Geol.* Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009254116300523>.
- Ryu J.-S., Vigier N., Lee S.-W., Lee K.-S. and Chadwick O. A. (2014) Variation of lithium isotope geochemistry during basalt weathering and secondary mineral transformations in Hawaii. *Geochim. Cosmochim. Acta* **145**, 103–115. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703714005250>.
- Salemi E., Tessari U., Colombani N. and Mastrocicco M. (2010) Improved gravitational grain size separation method. *Appl. Clay Sci.* **48**, 612–614. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2010.03.014>.
- Sanchez Goñi M. F. and Harrison S. P. (2010) Millennial-scale climate variability and vegetation changes during the Last Glacial: Concepts and terminology. *Quat. Sci. Rev.* **29**, 2823–2827.
- Sánchez Goñi M. F., Landais A., Fletcher W. J., Naughton F., Desprat S. and Duprat J. (2008) Contrasting impacts of Dansgaard–Oeschger events over a western European latitudinal transect modulated by orbital parameters. *Quat. Sci. Rev.* **27**, 1136–1151. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379108000759> [Accessed December 11, 2014].

- Schefuß E., Schouten S. and Schneider R. R. (2005) Climatic controls on central African hydrology during the past 20,000 years. *Nature* **437**, 1003–1006. Available at: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nature03945>.
- Scheuven D., Schütz L., Kandler K., Ebert M. and Weinbruch S. (2013) Bulk composition of northern African dust and its source sediments - A compilation. *Earth-Science Rev.* **116**, 170–194. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2012.08.005>.
- Shanahan T. M., McKay N. P., Hughen K. A., Overpeck J. T., Otto-bliesner B., Heil C. W., King J., Scholz C. A. and Peck J. (2015) The time-transgressive termination of the African Humid Period. *Nat. Geosci.* **2**, 1–5.
- Skonieczny C., Paillou P., Bory A., Bayon G., Biscara L., Crosta X., Eynaud F., Eacute B. M., Revel M., Aleman N., Barousseau J. P., Vernet R., Lopez S. and Grousset F. (2015) African humid periods triggered the reactivation of a large river system in Western Sahara. *Nat. Commun.* **6**, 1–6. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms9751>
- Stallard R. F. and Edmond J. M. (1983) Geochemistry of the Amazon 2. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load. **88**, 9671–9688.
- Strandmann. P. von, Frings P. J. and Murphy M. J. (2017) Lithium isotope behaviour during weathering in the Ganges Alluvial Plain. *Geochim. Cosmochim. Acta* **198**, 17–31. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2016.11.017>.
- von Strandmann P. a E. P., Burton K. W., James R. H., van Calsteren P. and Gislason S. R. (2010) Assessing the role of climate on uranium and lithium isotope behaviour in rivers draining a basaltic terrain. *Chem. Geol.* **270**, 227–239. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.12.002>.
- Strelow F. W. E. (1960) An Ion Exchange Selectivity Scale of Cations Based on Equilibrium Distribution Coefficients. *Anal. Chem.* **32**, 1185–1188. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60165a042>.
- Strelow F. W. E., Ruthild R. and Bothma C. J. C. (1965) Ion Exchange Selectivity Scales for Cations in Nitric Acid and Sulfuric Acid Media with a Sulfonated Polystyrene Resin. *Anal.*

Chem. **37**, 106–110.

Stuiver M., Robinson S. W., Östlund G. H. and Dorsey G. H. (1974) CARBON-14 CALIBRATION BETWEEN THE UNIVERSITY OF WASHINGTON AND THE UNIVERSITY OF MIAMI GEOSECS LABORATORIES. *Earth Planet. Sci. Lett.* **23**, 65–68.

Tachikawa K., Vidal L., Cornuault M., Garcia M., Pothin A., Sonzogni C., Bard E., Menot G. and Revel M. (2014) Eastern Mediterranean Sea Circulation inferred from the conditions of S1 sapropel.

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. and Dragusanu C. (2000) JNdi-1: A neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chem. Geol.* **168**, 279–281.

Teng F. Z., McDonough W. F., Rudnick R. L., Dalpé C., Tomascak P. B., Chappell B. W. and Gao S. (2004) Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4167–4178.

Teng F. Z., Rudnick R. L., McDonough W. F., Gao S., Tomascak P. B. and Liu Y. (2008) Lithium isotopic composition and concentration of the deep continental crust. *Chem. Geol.* **255**, 47–59.

Tierney J. E. and deMenocal P. B. (2013) Abrupt Shifts in Horn of Africa Hydroclimate Since the Last Glacial Maximum. *Science (80-.)*. **342**, 843–846. Available at: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1240411>.

Tierney J. E., Russell J. M., Huang Y., Damste J. S. S., Hopmans E. C. and Cohen A. S. (2008) Northern Hemisphere Controls on Tropical Southeast African Climate During the Past 60,000 Years. *Science (80-.)*. **322**, 252–255. Available at: http://apps.webofknowledge.com.ezp-prod1.hul.harvard.edu/full_record.do?product=UA&search_mode=MarkedList&qid=27&SID=2CM4Y6GnnjaRTJGbViE&page=1&doc=2&colName=WOS.

Tierney J. E., Russell J. M., Sinninghe Damsté J. S., Huang Y. and Verschuren D. (2011) Late Quaternary behavior of the East African monsoon and the importance of the Congo Air

- Boundary. *Quat. Sci. Rev.* **30**, 798–807. Available at:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379111000321> [Accessed December 11, 2014].
- Tierney J. E., Smerdon J. E., Anchukaitis K. J. and Seager R. (2013) Multidecadal variability in East African hydroclimate controlled by the Indian Ocean. *Nature* **493**, 389–92.
Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23325220> [Accessed December 10, 2014].
- Tomascak P. B. (2004) Developments in the Understanding and in the Earth and Planetary Sciences. **55**, 153–195.
- Tuenter E., Weber S. L., Hilgen F. J. and Lourens L. J. (2003) The response of the African summer monsoon to remote and local forcing due to precession and obliquity. *Glob. Planet. Change* **36**, 219–235. Available at:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921818102001960> [Accessed December 11, 2014].
- Ullmann C. V., Frei R., Korte C. and Hesselbo S. P. (2015) Chemical and isotopic architecture of the belemnite rostrum. *Geochim. Cosmochim. Acta* **159**, 231–243. Available at:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.034>.
- Ullmann C. V. and Korte C. (2015) Diagenetic alteration in low-Mg calcite from microfossils: A review. *Geol. Q.* **59**, 3–20.
- Ullmann C. V. and Pogge Von Strandmann P. A. E. (2017) The effect of shell secretion rate on Mg/Ca and Sr/Ca ratios in biogenic calcite as observed in a belemnite rostrum. *Biogeosciences* **14**, 89–97.
- Vance D., Teagle D. a H. and Foster G. L. (2009) Variable Quaternary chemical weathering fluxes and imbalances in marine geochemical budgets. *Nature* **458**, 493–6. Available at:
<http://dx.doi.org/10.1038/nature07828>.
- Verney-Carron a., Vigier N. and Millot R. (2011) Experimental determination of the role of diffusion on Li isotope fractionation during basaltic glass weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 3452–3468. Available at:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2011.03.019>.

- Verschuren D., Sinninghe Damsté J. S., Moernaut J., Kristen I., Blaauw M., Fagot M. and Haug G. H. (2009) Half-precessional dynamics of monsoon rainfall near the East African Equator. *Nature* **462**, 637–41. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19956257> [Accessed December 2, 2014].
- Vigier N., Bourdon B., Lewin E., Dupré B., Turner S., Chakrapani G. J., van Calsteren P. and Allègre C. J. (2005) Mobility of U-series nuclides during basalt weathering: An example from the Deccan Traps (India). *Chem. Geol.* **219**, 69–91.
- Vigier N., Burton K. W., Gislason S. R., Rogers N. W., Duchene S., Thomas L., Hodge E. and Schaefer B. (2006) The relationship between riverine U-series disequilibria and erosion rates in a basaltic terrain. *Earth Planet. Sci. Lett.* **249**, 258–273.
- Vigier N., Decarreau a., Millot R., Carignan J., Petit S. and France-Lanord C. (2008) Quantifying Li isotope fractionation during smectite formation and implications for the Li cycle. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 780–792. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703707006680> [Accessed December 11, 2014].
- Vigier N., Gislason S. R., Burton K. W., Millot R. and Mokadem F. (2009) The relationship between riverine lithium isotope composition and silicate weathering rates in Iceland. *Earth Planet. Sci. Lett.* **287**, 434–441. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X09004993> [Accessed December 11, 2014].
- Vigier N. and Goddérís Y. (2015) A new approach for modeling Cenozoic oceanic lithium isotope paleo-variations: The key role of climate. *Clim. Past* **11**, 635–645.
- Vigier N., Rollion-Bard C., Levenson Y. and Erez J. (2015) Lithium isotopes in foraminifera shells as a novel proxy for the ocean dissolved inorganic carbon (DIC). *Comptes Rendus - Geosci.* **347**, 43–51.
- Vigier N., Rollion-Bard C., Spezzaferri S. and Brunet F. (2007) In situ measurements of Li isotopes in foraminifera. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* **8**.
- Walker J. C. G., Hays P. B. and Kasting J. F. (1981) A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of earth's surface temperature. *J. Geophys. Res.* **86**, 9776–9782.

- Wang Y. J. (2001) A High-Resolution Absolute-Dated Late Pleistocene Monsoon Record from Hulu Cave, China. *Science (80-)*. **294**, 2345–2348. Available at: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1064618>.
- Weldeab S., Emeis K. C., Hemleben C., Vennemann T. W. and Schulz H. (2002) Sr and Nd isotope composition of Late Pleistocene sapropels and nonsapropelic sediments from the Eastern Mediterranean Sea: Implications for detrital influx and climatic conditions in the source areas. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3585–3598. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703702009547>.
- Weldeab S., Emeis K., Hemleben C. and 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.
- Weldeab S., Frank M., Stichel T., Haley B. and Sangen M. (2011) Spatio-temporal evolution of the West African monsoon during the last deglaciation. *Geophys. Res. Lett.* **38**, 1–5.
- Weldeab S., Menke V. and Schmiedl G. (2014) The pace of East African monsoon evolution during the Holocene. *Geophys. Res. Lett.* **41**, 1724–1731.
- West A. J., Galy A. and Bickle M. (2005) Tectonic and climatic controls on silicate weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* **235**, 211–228.
- White A. F. and Brantley S. L. (2003) The effect of time on the weathering of silicate minerals: Why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chem. Geol.* **202**, 479–506.
- Williams M. A. J., Adamson D., Prescott J. R. and Williams F. M. (2003) New light on the age of the White Nile. *Geology* **31**, 1001–1004.
- Williams M. A. J., Usai D., Salvatori S., Williams F. M., Zerboni A., Maritan L. and Linseele V. (2015) Late Quaternary environments and prehistoric occupation in the lower White Nile valley, central Sudan. *Quat. Sci. Rev.* **130**, 72–88. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.quascirev.2015.03.007>.
- Williams M., Talbot M., Aharon P., Abdl Salaam Y., Williams F. and Inge Brendeland K. (2006) Abrupt return of the summer monsoon 15,000 years ago: new supporting evidence

- from the lower White Nile valley and Lake Albert. *Quat. Sci. Rev.* **25**, 2651–2665.
Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0277379106000357>
[Accessed December 11, 2014].
- Wimpenny., James R. H., Burton K. W., Gannoun A., Mokadem F. and Gíslason S. R. (2010)
Glacial effects on weathering processes: New insights from the elemental and lithium
isotopic composition of West Greenland rivers. *Earth Planet. Sci. Lett.* **290**, 427–437.
Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2009.12.042>.
- Wimpenny J., Gíslason S. R., James R. H., Gannoun A., Pogge Von Strandmann P. a E. and
Burton K. W. (2010) The behaviour of Li and Mg isotopes during primary phase
dissolution and secondary mineral formation in basalt. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**,
5259–5279.
- Wolfenden E., Ebinger C., Yirgu G., Deino A. and Ayalew D. (2004) Evolution of the northern
Main Ethiopian rift: Birth of a triple junction. *Earth Planet. Sci. Lett.* **224**, 213–228.
- Woodward J., Macklin M., Fielding L., Millar I., Spencer N., Welsby D. and Williams M. (2015)
Shifting sediment sources in the world's longest river: A strontium isotope record for
the Holocene Nile. *Quat. Sci. Rev.* **130**, 124–140. Available at:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.quascirev.2015.10.040>.
- Wu J., Liu Z., Stuu J. B. W., Zhao Y., Schirone A. and de Lange G. J. (2017) North-African
paleodrainage discharges to the central Mediterranean during the last 18,000 years: A
multiproxy characterization. *Quat. Sci. Rev.* **163**, 95–113.
- Zakharova E. A., Pokrovsky O. S., Dupré B., Zaslavskaya M. B., Dupre B. and Zaslavskaya M. B.
(2005) Chemical weathering of silicate rocks in Aldan Shield and Baikal Uplift: Insights
from long-term seasonal measurements of solute fluxes in rivers. *Chem. Geol.* **214**, 223–
248. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000925410400422X>
[Accessed January 15, 2015].
- Zhao Y., Liu Z., Colin C., Paterne M., Siani G., Cheng X., Duchamp-Alphonse S. and Xie X.
(2011) Variations of the Nile suspended discharges during the last 1.75Myr.
Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. **311**, 230–241. Available at:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0031018211004615> [Accessed December

11, 2014].

Zorzi C., Sanchez Goñi M. F., Anupama K., Prasad S., Hanquiez V., Johnson J. and Giosan L. (2015) Indian monsoon variations during three contrasting climatic periods: The Holocene, Heinrich Stadial 2 and the last interglacial-glacial transition. *Quat. Sci. Rev.* **125**, 50–60.

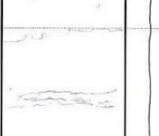
Annexe A : Description de la carotte MS27PT



Cruise : MINES

Core : MS 27PT Section : 1 / 8 Section depth : 0 / 30

Described by : ED

Samples	Lithology	C	SC	S	Sand				Sediment. structures	Bioturb.	Color	Detailed description
					vf	f	m	c				
0												0-10/11 cm: vase bm un peu foncée, bioturbée
10												10/11 - 15 cm: vase + homogène (-bioturbée) bm + claire
20												15-17 cm: + de bioturbations grise-vertes 17-23 cm: vase bm un peu + foncée un peu laminaire? 23-26 cm: vase bm + claire
30												24,5-25 cm: Mn + Fe laminaire (ox) 26-30 cm: <u>SAPROPELE S1</u> très finement bioturbé (chondrites) + tache grise à 28 cm
40												
50												
60												
70												
80												
90												
100												
110												



Cruise : NINES

Core : MS27PT Section : 2/8 Section depth : 30 / 131

Described by : ED

Samples	Lithology	Sand						Sediment structures	Bioturb.	Color	Detailed description
		C	SC	S	vf	f	m				
0											0-26 cm: SAPROPELE 1
											limite inf??? abondamment
											bioturbé (type chondrites)
10											
20											
30											25 cm: lentille de sable fin
											26,5-28 cm: vase + boue fine, + fine
											30,5-32 cm: lit de vase grise très fine
40											32-35 cm: vase type sapropèle?
											très finement bioturbée noire
											vert gris sombre
											35-38,5 cm: m vase très finement
											fauconnée (qqes faucines beige clair)
											38,5-39,5 cm: faucine de vase
50											grise boueuse azoïque?
											Alternance de 2 faciès:
											- 1 vase très boueuse, très fine, gris foncé
											azoïque (graduaire)
											- 1 vase finement fauconnée gris-vert
											2 gros
											65 et 68 cm: ptéropodes (fragments)
											avec qqes faucines beige clair
											+ qqes fragments de ptéropode
											= vase hémipélagique azoïque
70											⇒ pas de bioturbations sauf
											dans le sapropèle
											Contacts entre les 2 faciès nets
80											
90											
100											
110											



Cruise : NIMES

Core : MS27PT Section : 3 / 8 Section depth : 131 / 233

Described by :

Samples	Lithology	Sand						Sediment structures	Bioturb.	Color	Detailed description
		C	SC	S	vf	f	m				
0											<p>Section très finement laminée avec changement net de faciès à 74 cm.</p> <p>⇒ Pas de perturbation liée au carottage.</p> <p>00-74 cm : alternance de niveaux mm blanchâtres et grisâtres.</p> <p>⇒ Probablement niveaux télagiques et hémitélagiques.</p> <p>Bioturbation invisible → ajouts très haute fréquence ?</p> <p>Certains niveaux argileux sont plus épais (1 cm) et plus sombres → turbidités ?</p>
10											
20											
30								S			
40									5Y5/2		
50											
60											
70											
80											
90									5Y3/2		
100										<p>74-102 cm : faciès très différent.</p> <p>Niveau argileux sombre, très homogène, avec distribution très ternie au sommet et de ternies.</p>	
110											



Cruise : MINES

Core : MS27PT Section : 4 / 8 Section depth : 233 / 333

Described by : ED

Samples	Lithology	C	SC	S	Sand				Sediment structures	Bioturb.	Color	Detailed description
					vf	f	m	c				
0				U								0-38/39 cm: vase grise sombre avec de nombreux lamiers ↳ SAPROPELE ???
10				U							grin	
				U							foncé	
20				U								
30				U								
40				U								38/39 - 63 cm: vase grise 1 peu + claire + nombreux tâches rouilles FeS + trace d'oxydation (50 cm)
50											grin un peu + clair	
60				U [?] 4r								
70												67-69 cm: croûte carbonatée 63-82 cm: vase beige avec des tâches noires de FeS ⇒ boue à forams avec une faible teneur en silt
80												
90				U								82,5 - 100 cm: vase marron fine finement bioturbée (charduits)
100				U							m	
110												



Cruise : MIMES

Core : MS27PT Section : 5/8 Section depth : 333/433

Described by : ED

Samples	Lithology	Sand						Sediment structures	Bioturb.	Color	Detailed description
		C	SC	S	vf	f	m				
0											0-9,5cm: vase grise marron ls finement ridés abondamment bioturbés (type chondrites) avec 3 lits oxydés (marron rouille) niches en débords équivalents (2cm; 3,5cm, 6-9,5cm)
10											9,5-24 cm: vase grise ± poncée légèrement bioturbée
20											24-33 cm: vase grise ± peu beige avec de nombreuses tâches de FeS
30											33-37 cm: vase grise
40											37-41 cm: vase grise + clair avec de nombreux finiers
50											41-43 cm: lit marron (or?) + qqes fibres?
60											43-64 cm: vase gm ± poncée ac nombreuses tâches de FeS + qqes bioturbations
70											64-65 cm: lit gris-beige 65 cm: faune ox (FeO)
80											65-81 cm: vase gm poncée ac qqes fragments de foripodes 80-81 cm: lit riche en foripodes
90											81-93 cm: vase gv ls poncée bioturbée : SAPROPELE?
100											93-100 cm: vase gm) poncée bioturbée
110											



Cruise : MIMES

Core : MS27PT Section : 6 / 8 Section depth : 433 / 533

Described by : _____

Samples	Lithology	C	SC	S	Sand				Sediment structures	Bioturb.	Color	Detailed description
					vf	f	m	c				
0												Alternance de niveaux argileux avec de variations de contenu avec contrastés.
10												Forte bioturbation.
20												13-30 cm : niveaux plus clairs riches en foras.
30												22-30 cm : niveau carbonaté très clair.
40												13-22 cm : quelques lamines silteuses très fines.
50												55-100 cm : niveau argileux très sombre, aspect huileux, riche en débris de Ptéropode ⇒ Sargopèle ?
60												Pos de bioturbation.
70												
80												
90												
100												
110												



Cruise : MIMES

Core : MS27PT Section : 7 / 8 Section depth : 533 / 634

Described by : _____

Samples	Lithology	Sand						Sediment. structures	Bioturb.	Color	Detailed description
		C	SC	S	vf	f	m				
0											00-45 cm : fin de niveau argileux noir (Saproté ?) décrit dans la section 6.
10											45-101 : alternance de niveau argileux avec contrastes de couleur.
20											73-81 cm : niveau très clair riche en forams.
30											
40											
50									SSS	5Y3/2	10-30 cm : présence de fines lamines claires et sombres similaires à celles observées dans les sections 2 et 3.
60											
70											
80										Blanc	
90										Brun	
100										5Y3/2	
110											



Cruise : MINES

Core : MS 27PT Section : 8/8 Section depth : 634 / 734

Described by : ED

Samples	Lithology	Sand						Sediment. structures	Bioturb.	Color	Detailed description
		C	SC	S	vf	f	m				
0											0-13 cm : vase gr très rouge fortement bioturbée (type chondites) + dévier
10											13-15 cm : 2 gros fragments de ptéropode
20											15-29 cm : vase gr très rouge finement laminaire (qqes lamelles beiges) couleur tançons 2 et 3 sauf 19-21 cm : bioturbations (chondites)
30											29-67 cm : vase de la m couleur mais avec qqes tâches noires Fes + 68,5-73 cm + 76-83 cm
40											
50											
60											
70											67-68,5 cm : lit gris + clair bioturbations + impuretés
80											73-76 cm : lit gris + clair finement bioturbé
90											83-100 cm : vase gr très rouge finement laminaire ac qqes laminaisons beiges
100											
110											

Annexe B : Description de la section 1 de la carotte MD04-2726



Cruise : VANIL

Core : MD04-2726 Section : I / XVIII Section depth : 0 / 132

Described by : ED

Samples	Lithology	Sand					Sediment structures	Bioturb.	Color	Detailed description
		C	SC	S	vf	f				
0								104R 3/3	0 - ~4 cm : marron	
								104R 5/2	4 - ~17 cm : beige gris	
10								SSS	~17 cm - ~ 27.5 cm : beige	
20								104R 6/4		
								SSS	~27 cm - ~ 42 cm : beige + peu + clair	
30								104R 6/4 +clair		
40								SSS	42 ~ 57 cm : beige marron	
50								104R 5/4		
								SSS	57 - ~70 cm : beige vert gradual vers la couleur suivante	
60								2.5Y 5/2		
70								SSS	70 - 132 cm : SAPPPELE S1	
80								2.5Y 3/2		
90								SSS		
100								S	70 - 108 cm : bioturbation types Clonidite intense	
110									108 - 127 cm : bioturbation type Clonidite abundant	



Cruise : VANIL

Core : MD04-2726 Section : I / XVIII Section depth : 0 / 132

Described by : ED

Samples	Lithology	Sand						Sediment. structures	Bioturb.	Color	Detailed description
		C	SC	S	vf	f	m				
110											
120				X*					2.54 3/2		
130											
140											
150											
160											

**Annexe C : 20.000 years of Nile River dynamics
and environmental changes in the Nile
catchment area as inferred from Nile upper
continental slope sediments – Revel et al., 2015**



Contents lists available at ScienceDirect

Quaternary Science Reviews

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



20,000 years of Nile River dynamics and environmental changes in the Nile catchment area as inferred from Nile upper continental slope sediments



Marie Revel ^{a,*}, E. Ducassou ^b, C. Skonieczny ^c, C. Colin ^d, L. Bastian ^{a,f}, D. Bosch ^e, S. Migeon ^a, J. Mascle ^f

^a Geoazur, 250 Rue Albert Einstein 06560 Valbonne-Sophia Antipolis, France

^b Université de Bordeaux 1, UMR-CNRS 5805-EPOC, allée Geoffroy St Hilaire 33615 Pessac Cedex, France

^c Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer (IFREMER), Unité de Recherche Géosciences, Marines, Plouzané, France

^d IDES Laboratoire IDES UMR 8148 CNRS-Université de Paris-Sud XI Bât 504, 91405 Orsay Cedex, France

^e Géosciences Montpellier, Université de Montpellier II, 34095 Montpellier, France

^f Observatoire Océanologique de Villefranche, chemin du Lazaret, 06230, Villefranche sur Mer, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 April 2015

Received in revised form

8 October 2015

Accepted 17 October 2015

Available online 14 November 2015

Keywords:

Western Nile upper continental slope

sediments

East African monsoon

Nile river

Palaeohydrology

Neodymium and oxygen isotopes

Major elements

Holocene

Last deglaciation

ABSTRACT

Multi-proxy analysis of two marine sediment cores (MS27PT and MD04-2726) from the Nile continental slope provides evidence of changes in Nile sediment discharge related to changes in Ethiopian African Monsoon (EAM) precipitation, and allows us to reconstruct changes in Nile River runoff, vegetation and erosion in the Nile headwaters. Sediment element composition and neodymium isotopic composition reveal significant changes in clastic sediment provenance, with sources oscillating between a Saharan aeolian contribution during the Last Glacial Maximum/deglacial transition and during the Late Holocene, and a Blue/Atbara Nile fluvial contribution during the African Humid Period (AHP). This study provides a new understanding of past environmental changes. Between 14.6 and 14.13 ka there was a major input of sediments from the Ethiopian Highlands, consistent with a stronger EAM at that time. Climate in the Nile basin was wetter between 14.8 and 8.4 ka, with a corresponding increase in Blue Nile water and sediment discharge via the main Nile into the Eastern Mediterranean. The gradual climatic transition from the AHP to the present-day dry climate was reflected in a decrease in Blue Nile sediment deposition and flood discharge between 8.4 and 3.7 ka, with aridity at a maximum between 3.7 and 2.6 ka. The onset of drier conditions in the Blue Nile basin seems to have begun before the 8.2 ka cooling event in the North Atlantic. We speculate that the climatic change from the wet AHP to the dry late Holocene may have been a result of a break in the low latitude dynamic equilibrium between climate, vegetation and erosion, which may in turn have affected the climate in higher latitudes. Reduced Nile flow may also have had an impact on Levantine Intermediate Water originating in the Eastern Mediterranean through an increase in intermediate water formation.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Located at the boundary between the moist mid-latitude westerlies and dry subsiding subtropical air masses, the SE Mediterranean regions experience the mild wet winters and warm dry summers characteristic of a typical Mediterranean climate (Lionello et al., 2006; Wanner et al., 2008; Rohling et al., 2015). During

winter, the subtropical high pressure zone is displaced southwards and the Mediterranean is mostly under the influence of the temperate westerlies. In summer, the Mediterranean basin is dominated by the subtropical high and receives very little precipitation. Intertropical North Africa has maximum rainfall during the summer months linked to the seasonal migration of the Intertropical Convergence Zone (ITCZ) in response to changes in the location of maximum solar heating (Fig. 1A). The north-south oscillations of the monsoon rainfall belts control the precipitation over continental North Africa. In NE Africa, during summer, the northward migration of the ITCZ causes heavy rainfall over the Nile

* Corresponding author.

E-mail address: revel@geoazur.unice.fr (M. Revel).

headwaters, (and especially over the upper Blue Nile and Atbara Rivers which rise in the Ethiopian highlands), leading to runoff from the Nile into the Levantine Basin in the E Mediterranean (Said, 1993; Woodward et al., 2007; Macklin et al., 2012).

Much of the rainfall over NE Africa originates in the tropical Atlantic and southern Indian Ocean (Verschuren et al., 2009). According to Costa et al. (2014), 69–95% and 5–24% of precipitation over Lake Tana is fed by moisture sources originating from the western Indian Ocean and the Congo basin/Atlantic Ocean, respectively. Mean annual precipitation of 3.2 mm/day was recorded by the Tropical Rainfall Measuring Mission at Lake Tana for the period 1998–2010 (Shanahan et al., 2015). In this paper, we refer to summer precipitation over the Ethiopian Highlands as the Ethiopian African Monsoon (EAM). Because long-term changes in the insolation maxima are modulated by changes in the Earth's precessional and obliquity cycles, the north-south migration of the African monsoonal rain belt is characterized by strong precessional cycles, with more northern ITCZ penetration during precessional minima (Tuenter et al., 2003). In particular, high summer insolation in the early and mid-Holocene enhanced the thermal contrast between land and sea producing higher than modern rainfall across North Africa, leading to the African Humid Period (AHP) between ~15 and 6 ka (Shanahan et al., 2015). The AHP was associated with the development of extensive lakes and of a savanna vegetation (deMenocal et al., 2000; Gasse, 2000; Kuper and Kröpelin, 2006; Lamb et al., 2007; Kröpelin et al., 2008; Marshall et al., 2011; Lézine et al., 2011a,b; deMenocal and Tierney, 2012; Skonieczny et al., 2015). The excess of freshwater transported to the Eastern Mediterranean basin mostly by the Nile River, during pluvial maxima of the AHP, drastically changed the circulation pattern in the Eastern Mediterranean basin, leading to reduced deep-water ventilation and most likely contributing to the deposition of the organic-rich dark layers known as sapropel 1 (Rossignol-Strick, 1985; Van Santvoort et al., 1996; Thomson et al., 1999, 2006; Emeis et al., 2000; De Lange et al., 2008; Kholeif, 2009; Mojtahid et al., 2015; Rohling et al., 2015). After ~6–7 ka, the ITCZ shifted southward causing a retreat of the extensive Saharan grassland, desiccation of a vast system of lakes and rivers within the Sahara (Vincens et al., 2010; Lézine et al., 2011a,b) and the development of Ancient Egyptian civilization along the Nile River (Kuper and Kröpelin, 2006; Macklin et al., 2013; Blanchet et al., 2014; Weldeab et al., 2014).

However, the precise timing and amplitude of the beginning of the AHP and the transition between AHP and the present-day hyper arid desert conditions is highly controversial, depending on the proxy used and study location through Africa. Some workers estimate that the climatic transitions were abrupt (deMenocal et al., 2000; McGee et al., 2013; Tierney and deMenocal, 2013) while others propose that they were more gradual (Foerster et al., 2012; Shanahan et al., 2015). The gradual southward migration of the rainfall implies a linear response of the system to the orbital insolation forcing. First order changes in insolation may well be responsible for the African hydrological changes. However, the rate of this wet/arid transition appears to be highly variable depending on the latitudinal position of the archives (Lézine et al., 2011a,b). This suggests possible feedback processes and threshold responses between the climate and the ecosystems (Weldeab et al., 2014; Blanchet et al., 2014). Climate models have been used to simulate African hydrological changes with prescribed forcing such as ocean temperature, freshwater release in the Atlantic and vegetation changes (Roberts and Barker, 1993; Liu et al., 2007; Lézine et al., 2011a,b; Brayshaw et al., 2011; Menviel et al., 2011; Thorncroft et al., 2011; Krinner et al., 2012).

The African/Ethiopian hydrological changes, and consequently the Nile fluvial freshwater input during the AHP, also have an

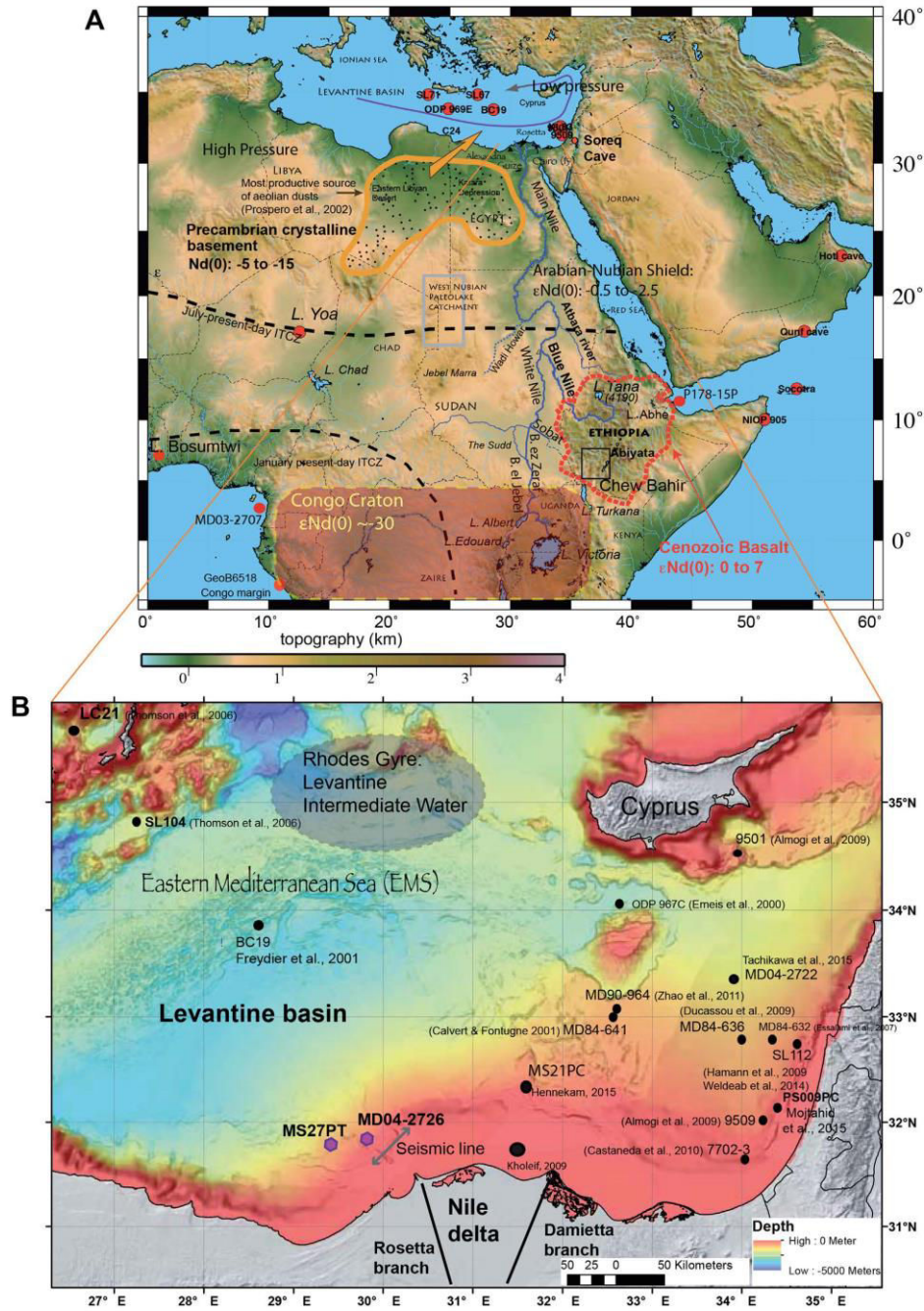
impact on Eastern Mediterranean hydrology gradients (ventilation, changes in the ratio of evaporation to precipitation, and sapropel formation). To explain changes in water density, at the scale of the whole Mediterranean Basin, several authors have recently speculated on the role of changes in runoff from the Nile (Rohling et al., 2002; Schmiedl et al., 2010; Toucanne et al., 2012; Magry et al., 2012) and/or changes in local precipitation in the European watershed and/or changes in Black Sea outflow caused by melting Eurasian ice sheets (Menot and Bard, 2012). Modification of the Mediterranean thermohaline circulation, and in particular the Levantine Intermediate Water (LIW) originating from the Eastern Mediterranean, have an impact on the Atlantic Meridional Overturning Circulation (AMOC) since the Mediterranean Outflow Water (MOW) represents an important source of salt and heat for the North Atlantic waters (Bethoux et al., 1999; Voelker et al., 2006; Schmiedl et al., 2010; Rogerson et al., 2012; Papadopoulos et al., 2012; Rohling et al., 2015). The impact of very large Nile freshwater inflow into the Mediterranean during the AHP remains unclear so it is crucial to document precisely the timing and magnitude of this Nile freshwater outflow.

Deltas are irregular shoreline protuberances under the direct influence of rivers. Part of the mud sourced from the rivers (temporarily stored on the continental shelf) is transported and stored on the continental slope as mixed fine-grained turbidite and hemipelagic deposits. These sediment records represent valuable archives of soil and bedrock erosion within the Nile catchment reflected in the clastic sediment component together with changes in sea surface water properties, such as temperature and salinity, recorded in the biogenic sediment component. Past and present river outlets have delivered fluvial sediments to the continental slope. Identifying their contribution to the deltaic deposits will help to better constrain the geographic extension of more humid climates over North Africa and to provide a proxy of marine sea surface and land surface feedbacks for African hydrological change simulations (Shanahan et al., 2015).

A multi-proxy study of two marine piston cores, MS27PT and MD04-2726, located in front of the exit of the Nile Rosetta distributary channel, has been undertaken with a view to quantifying fluctuations in Nile clastic sediment discharge over the last 20,000 years and to reconstruct temporal changes in the intensity of the EAM.

2. Regional setting

Eight oceanographic cruises have provided a large data set, including detailed bathymetric maps, high-resolution seismic reflection profiles and numerous piston cores from the Nile deep-sea turbidite system (Migeon et al., 2010; see synthesis in Masclé, 2014). Sediment analysis of more than 70 cores has allowed the various sedimentary facies and sequences (hemipelagites, turbidites, slumps, debris flows and sapropels) to be defined for the past 200 ka, together with their spatial and temporal distribution across the entire Nile margin (Ducassou et al., 2007, 2008; 2009, 2013). In particular, individual deep-sea fans were identified from an extensive field data set (Fig. 2). The channel levee systems built along the Damietta or eastern branch off the sub-aerial delta became inactive at 125 ka (Ducassou et al., 2009). The western Nile deep-sea fan, or Rosetta branch turbidite system (Fig. 2A), located off the Nile sub-aerial delta has been active since ~115 ka and was characterized by four major turbidite channels (DSF3, DSF4, DSF5 and DSF6, Fig. 2A). DSF6 is the youngest system and was the most active system until the completion of the Aswan High Dam in 1970, with, in places, sedimentation rates of ~400 cm/ka on the proximal levees, consistent with the frequent occurrence of major Nile floods. During the Last Glacial Maximum (LGM: 23–19 ka) the



central and eastern parts of the Nile deep-sea turbidite system were inactive and only deep-sea fans from the western part received Nile sediment. The DSF6 system started to build during Marine Isotopic Stage (MIS) 2 and was particularly active between 15 and 8 ka. After ~5 ka, all the deep-sea fans were largely inactive. It appears from these studies that the various Nile deep-sea fans were strongly controlled by monsoonal variability over the Nile catchment shown by changes in the seasonal suspended load discharge of the Nile (Ducassou et al., 2008, 2009). An interpretation of a seismic profile (Fig. 2B) shows the youngest canyon, C10 (200–250 m of incision), corresponding to the feeder canyon of DSF6 turbidite system, and large submarine landslides (CA in Fig. 2B) that affected the upper continental slope. Former sediments primarily deposited on the continental shelf or the upper slope could have therefore been remobilized and re-deposited with the regular Nile flood sediments. The occurrence of these large landslides can obscure the late Quaternary Nile flood signature. To avoid any problem of contamination from older sediments we have only used sediment cores from the western DSF6 turbidite system situated away from the zone of landslides.

We present here Nile flood frequency records as deduced from two hemipelagic sediment cores, MS27PT and MD04-2726 (Fig. 2C). These two sites on the Rosetta upper slope have the following advantages: (i) they are located less than 90 km from the Nile River mouth, which is close enough to monitor past variations in Nile flood discharge; (ii) they contain finely laminated sediments which display varying sedimentation rates, especially for the moist early humid Holocene (thus ~100 years per 1 cm of sediment for MS27PT) and for the arid late Holocene (thus ~65 years per 1 cm of sediment for MD04-2726).

Bulk elemental composition and sedimentation rates are provided and compared for the two cores MS27PT and MD04-2726 to better document the termination of the AHP and to test the data reproducibility. Additionally, neodymium and oxygen isotopic compositions, obtained at a finer resolution than previously (Revel et al., 2014) for sediment core MS27PT, are also presented to better document the onset and the termination of the AHP. The aims of this study are: (i) to document variations in the trends, timing and magnitude of Nile sediment discharge associated with variations in the strength of the Ethiopian African Monsoon (EAM) system and environmental changes along the Nile watershed and (ii) to investigate the influence of changes in Nile fluvial inputs on the Eastern Mediterranean thermo-haline circulation.

3. Analytical methods

3.1. AMS ¹⁴C measurements

The age model for core MS27PT has been revised with respect to the original age model published in Revel et al. (2010, 2014). The new age model of the core MS27PT for the last 21 ka was constructed using 23 Accelerator Mass Spectrometry (AMS) ¹⁴C dates (Table 1). The age model of the core MD04-2726 for the last 9.7 ka was constructed using twelve AMS ¹⁴C dates (Table 2).

The two age models as deduced from radiocarbon dating were

calibrated to calendar ages with the CALIB 7.0 program (Reimer et al., 2013) and were corrected for a marine reservoir age difference of 400 years for the Holocene, 560 years for the Bølling/Allerød and 800 years during the last deglaciation (Siani et al., 2001; Siani pers. Com.).

3.2. Major element analyses from X-ray fluorescence (XRF)

3.2.1. XRF core scanner on soft sediment

Core MS27PT was analyzed using an Avaatech XRF Core Scanner at Ifremer, Brest, France. Core MD04-2726 was analyzed using an Avaatech XRF Core scanner at Bordeaux University (UMR 5805 EPOC, France). This device allows non-destructive extraction of near-continuous records of variations in element concentrations from sediment cores that provide a large amount of data in a short amount of time. Measurements were performed every 1 mm with a counting time of 20 sec and 10 KV acceleration intensity. The elemental composition (expressed in number of counts) is presented for both cores in Supplementary data 1.

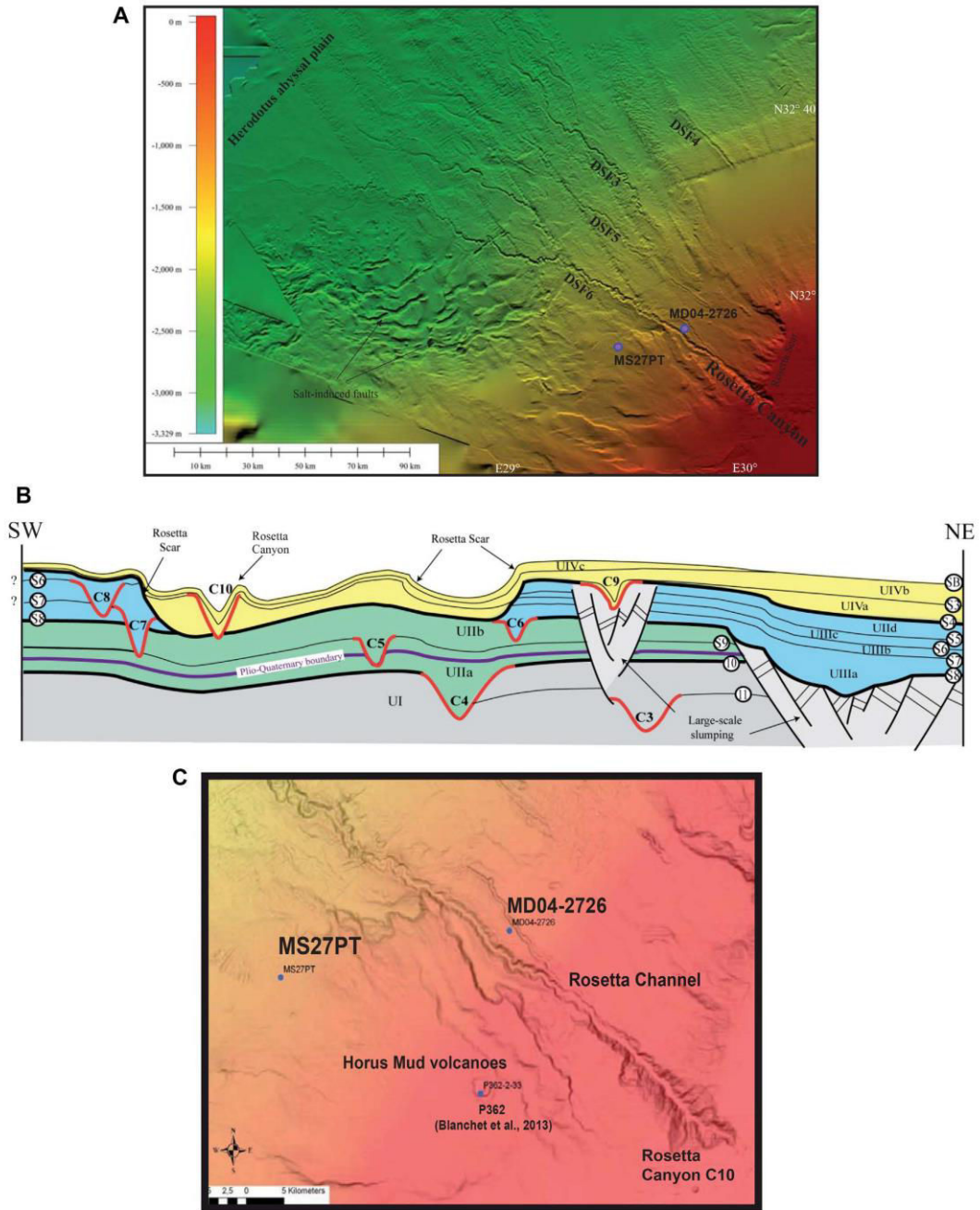
3.2.2. XRF geochemical analyses on discrete sediment samples

Major element analyses were performed on 1.2 g of powdered (<63 μm fraction) and homogenized samples. After 70 min of combustion at 1000 °C, the samples were cooled to room temperature and re-weighed to determine loss on ignition (LOI). Thereafter, 1 g of ignited material was mixed with 5 g of Johnson Matthey flux 100B (80% lithium metaborate and 20% dilithium tetraborate) and fused to a glass disc. When the weight of ignited material was less than 1 g the mass of flux was weighted accordingly to the 1 to 5 ratios. Major elements were determined by XRF at the University Claude Bernard of Lyon (UMR 5570 - Laboratoire des Sciences de la Terre). Accuracy was checked by international standard reference material and replicates of analyses of selected samples. The analytical accuracy was within 1% of certified values and the precision was better than 3%. The bulk sediment elemental composition (expressed as a percentage) is presented for both cores in Supplementary data 1.

3.3. Nd radiogenic isotope analyses

Chemical extractions for Nd isotopes were carried out at the Laboratory of Geosciences of Montpellier (France). Sr–Nd isotope ratios were measured on the carbonate-free <63-μm size using 100 mg of dried aluminosilicate fraction. In the papers by Revel et al. (2010, 2014), samples were leached for 1 h with 1 N HCl in order to dissolve biogenic carbonate. For the samples discussed in this paper (Table 3 in red) the sediments were leached following the analytical sequential leaching procedure recommended by Bayon et al. (2002). Thus, in this procedure, the Fe–Mn oxyhydroxide fraction and organic carbon are removed using 10 ml 1M Hydroxylamine hydrochloride and 10 ml 5% H₂O₂, respectively. After leaching, the samples were centrifuged and the supernatant discarded. The remaining sediment was further washed three times with distilled water, discarding the supernatant each time to remove the biogenic component and to eliminate any marine

Fig. 1. A Map of North East Africa showing the ITCZ July and January present-day position and location of sites (African lakes and Nile River branches) or regions referred to in the text and figures. The Nile River is a large drainage basin connecting several different climatic zones. Most of the seasonal precipitation occurs over the Blue Nile River basin between June and September and over the White Nile basin with a biannual precipitation pattern. Its main sources are located in the Ethiopian highlands (Lake Tana) and the equatorial zone (Lakes Albert and Victoria). Cenozoic basalt and the Congo Archean Craton areas are delimited in dotted red and yellow lines, respectively (Garzanti et al., 2015). Shaded areas represent the most important source of Libyan and Egyptian aeolian dusts (Prospero et al., 2002). The yellow arrow represents dust storm plumes emitted from the Libyan/Egyptian desert and transported over the Mediterranean Sea to Crete/Cyprus by southeasterly winds (Ganor et al., 1991; Prospero et al., 2002). The location of marine cores P178–15P (Tierney and deMenocal, 2013); NIO2905 (Jung et al., 2004); MD03-2707 (Woldeab et al., 2011) is shown. Fig. 1B. Bathymetric map of the Nile margin with location of the studied cores MS27PT (N31°47.90'; E29°27.70', 1389 m water depth) and MD04-2726 (31°51.00', E: 29° 47.490', 1058 m water depth); and the location of cores (black dots) cited in the paper (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).



Sr–Nd isotope signal absorbed by the silt-clay fraction. For three samples, the two different leaching procedures were tested from the same aliquot (32 cm, 41 cm and 127 cm in blue in Table 3). The difference of the $\epsilon\text{Nd}(0)$ signal is under 0.5 $\epsilon\text{Nd}(0)$. We conclude that the contribution of an authigenic Fe–Mn fraction is negligible in the MS27PT sediment.

A 50 mg aliquot was taken for analysis of the Nd isotope ratios. Samples were dissolved into Savillex beakers in a HF + HClO₄+HNO₃ mixture. Chemical extractions of Nd were carried out following the analytical procedures of Pin et al. (1994) and Richard et al. (1976). The isotopic measurements (Table 3) were made at the Ecole Normale Supérieure de Lyon, using a multi-collector MC-ICP-MS Neptune Plus.

The measured $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios were exponentially corrected for mass fractionation by normalizing to $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$. The unweighted average of four $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ measurements of the “AMES–Nd” international standard (Chauvel et Blichert-Toft, 2001) over the period of analysis is $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.5119632 \pm 1$ (two standard deviations, $n = 15$). For convenience, Nd isotopic ratios results are expressed as: $\epsilon\text{Nd}(0) = [({}^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{meas}}/({}^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} - 1] \times 10^4$. The CHUR (Chondritic Uniform Reservoir) value is 0.512638 (Jacobsen and Wasserburg, 1980). The uncertainty on the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios has been obtained using the calculation method previously published by Albarede et al. (2004). Blanks averaged 0.1 ng and were negligible in all cases.

4. Results

4.1. Lithology, age model and sedimentation rates (Fig. 3A and B)

A detailed description of core MS27PT and the age model have been published previously (Revel et al., 2014). According to the chronology, the top 315 cm of MS27PT sediment covers the last 25,400 years with laminated sediments from 9.8 to ~8 ka and bioturbated sediments for the last deglacial period and the late Holocene (Fig. 3A). The main feature within the laminated interval of sediment is the presence of several dark, mm-scale individual clastic mud beds laid down between 9.8 and 8.4 ka and defined by sedimentological analyses as deposited during flooding periods of the Nile (Fig. 3A). These laminations were interpreted as very dense suspension-rich (hyperpycnal) flows formed by concentration of particle-laden seasonal Nile flood plumes in the water column and subsequently deposited on the seafloor (Ducassou et al., 2008). Among these clastic mud beds, several of them (69, 80 and 103 cm) have specifically been studied in this work because their thickness >0.5 cm allows discrete sampling for geochemical analyses (grey lines in Fig. 3A). The Linear Sedimentation Rate (LSR) is highly variable ranging from 2.8 to 156 cm/ka (Fig. 3A). The highest LSR values (>30 cm/ka) were observed for the early Holocene (12.2–8.4 ka). The lowest LSR values were observed for the LGM (1 cm/ka) and between 4 and 1.2 ka (2.8 cm/ka). An increase occurred at 3 ka (6 cm/ka). A gradual increase in LSR was evident during the last deglacial period from 14 to 9.8 ka (6.5–120 cm/ka) and during the late Holocene.

Three subsequent facies have been observed along the first 7 m of core MD04-2726 (Fig. 3B). The first 70 cm are characterized by a

yellowish brown pelagic mud and abundant bioturbations. The sand-size sediment (>63 μm) is mainly made of planktonic foraminifera (Globigerina, Globorinoides and Orbulina universa), a few pteropods and some benthic foraminifera (Supplementary data 2). The typical facies of sapropelic layers extends from 70 to 132 cm characterized by a very dark grayish brown mud. Frequent bioturbations are observed along the upper 20 cm and become sparse deeper in the sapropelic deposit. This sapropelic facies is characterized by high amounts of pyrite and an absence of benthic foraminifera (Supplementary data 2). From 132 cm to ~7 m, the sedimentary core consists of an alternation of centimeter-scale sandy-silt to silty-mud turbidites and thinly laminated muddy beds. The turbidite beds have sharp basal contacts, vertically graded bedding on a centimeter scale and planar or cross laminations. The turbidites contain some woody debris. They typically result from overspilling of the upper part of channelized gravity flows. The thinly-laminated muddy beds are related to Nile flood deposits as described in Ducassou et al. (2008). The upper 191 cm of sediment covers the last 8.6 ka. An age is added at 658 cm (9737 cal yrs BP) and reveals a high sedimentation rate of around 4 mm/yr between 9.7 and 8.6 ka. Sedimentation rates vary from 421 cm/ka in the lower part of the core to 8 cm/ka in the upper part. Similarly to the core MS27PT, a gradual decrease in sedimentation rate is recorded at the end of the AHP from 8.4 to 1.2 ka (32 cm/ka to 3 cm/ka) with an increase from 4.1 to 3.1 ka (6 cm/ka).

4.2. Bulk elemental composition: comparison between cores

Elemental ratios (S/Cl, Log Ti/Ca, Log Si/Al), sedimentation rates for the cores MS27PT (in brown) and MD04-2726 (in blue) are presented along with calibrated ages in Fig. 4. From 10 to 6 ka, the increasing S/Cl ratio suggests a decrease in bottom water ventilation. The high concentration in sulfur is interpreted as a consequence of the formation of authigenic pyrite under anoxic conditions. This pattern is ascribed to decreased bottom water ventilation as demonstrated in detailed geochemical studies from cores LC21 and LC25 located in the Eastern Mediterranean (Fig. 1B; Rohling et al., 2002; Casford et al., 2003; and Thomson et al., 1999, 2006). This is the period of deposition of Sapropel 1, defined as organic rich layers. This preservation is caused by the lack of oxygen at the bottom of the Mediterranean Sea because of water mass circulation shutdown, generating anoxic conditions and water stagnation in the Levantine basin due to a massive input of freshwater from the Nile (Rohling, 1994).

Only the XRF core scanner Ti/Ca and Si/Al ratios are reported in Fig. 4. The other major elemental compositions are reported in Supplementary data 1. The Ti/Ca versus Fe/Ca ratios show a good correlation ($r^2 = 0.99$; Supplementary data 1) all along the sedimentary record in cores MS27PT and MD04-2726, indicating that changes in the Fe and Ti elements indicate sediment fluctuations from a common source. The data suggest that the Fe and Ti elements are related to terrigenous-siliclastic components (clays and heavy minerals), and the carbonate content variation is mainly due to dilution by terrigenous sediment. Thus, the Ti/Ca and Fe/Ca ratios can be used as a first-order indication of relative changes in the

Fig. 2. A bathymetry map illustrating the morphology of the western Nile deep-sea turbidite system. DSF3, DSF4, DSF5 and DSF6 are the main turbidite channels that built the Rosetta turbidite system (from Migeon et al., 2010). Fig. 2B: Cross-section along the edge of the Rosetta system platform from Rouillard (2010). Red lines identify canyons and orange areas identify the mass transport deposits. CA: failure scars. Fig. 2C: Enlargement of the Rosetta Channel area with the locations of sediment cores MS27PT, MD04-2726 and P362 (Blanchet et al., 2013, 2014). The core MS27PT (already published in Revel et al., 2010, 2014) was collected on the channel-free upper slope at less than 20 km from the Rosetta canyon. It is located outside the Rosetta channel system to avoid erosion along the canyon. Along the Nile continental slope, slump processes are very common and were observed during the Quaternary. To strengthen results obtained from the sediment MS27PT, we studied the sediment core MD04-2726 collected along the levee crest of the Rosetta system. Basal sediment from this sediment core is characterized by turbidites likely to connect with floods of the Nile River (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

Table 1

Radiocarbon chronology of core MS27PT. Radiocarbon dating was performed at the Laboratoire de Mesure du Carbone 14-Saclay (Paris, France) by the national facility in the framework of INSU ARTEMIS call-for-proposal.

Depth (cm)	Lab code	Species	Corrected age (yr BP)	¹⁴ C error	Age cal. 1s		Cal BP age median probability
					Age cal. 1s	Age cal. 1s	
0.5	SacA005001	<i>G. ruber alba</i>	1060	35	564	589	577
2.5	SacA31699	<i>G. ruber alba</i>	1695	30	1238	1278	1258
5.5	SacA22673	<i>G. ruber alba</i>	2670	30	2306	2344	2325
10.5	SacA22674	<i>G. ruber alba</i>	3345	30	3064	3161	3113
13.5	SacA16511	<i>G. ruber alba</i>	4160	30	4084	4157	4121
22	SacA16513	<i>G. ruber alba</i>	5570	30	5908	5941	5925
23.5	SacA22675	<i>G. ruber alba</i>	5795	30	6235	6274	6255
25	SacA16514	<i>G. ruber alba</i>	6055	30	6406	6466	6436
29.5	SacA005003	<i>G. ruber alba</i>	6415	50	6791	6913	6852
34.5	SacA31700	<i>G. ruber alba</i>	6900	30	7415	7444	7430
65	SacA10935	<i>G. ruber alba</i>	7945	30	8352	8389	8371
70	SacA11797	<i>G. ruber alba</i>	8010	30	8388	8417	8403
95	SacA11798	<i>G. ruber alba</i>	8330	30	8644	8779	8712
102	SacA11799	<i>G. ruber alba</i>	8385	30	8861	8921	8891
120	SacA11800	<i>G. ruber alba</i>	8520	30	9049	9086	9068
205.5	SacA10936	<i>G. ruber alba</i>	9185	35	9735	9832	9784
274	SacA16516	<i>G. ruber alba</i>	10835	40	12234	12349	12292
286	SacA16517	<i>G. ruber alba</i>	11495	40	12913	13050	12982
293.5	SacA10937	<i>G. ruber alba</i>	12795	45	14056	14198	14127
298	SacA31702	<i>bulk planktic</i>	13630	60	15172	15388	15280
300.5	SacA31703	<i>bulk planktic</i>	15590	60	17898	18080	17989
303	SacA16518	<i>G. ruber alba</i>	17470	70	20484	20691	20588

in red= new data

amount of terrigenous components supplied to the marine core sites by the Nile.

During the early Holocene, the Ti/Ca ratio exhibited large amplitude and high frequency variations, which might be related to large variations in Nile summer floods and therefore in Nile sediment contribution to the delta. This high frequency variation coincides with the deposition of mm-thick layers of Nile flood-derived sediments enriched in smectite clays (Supplementary data 3). A progressive decline in S/Cl, Ti/Ca ratios and sedimentation rate started at ~8 ka and continued until 3.7 ka for the two cores corresponding to the transition between laminated and bioturbated facies (Fig. 3A, B and 4). The decrease in Ti/Ca ratio occurs in two steps from 8.4 to 6.5 ka and from 6.5 to 3.7 ka. An increase in Si/Al ratio (reflecting an increase in windblown dust inputs: Revel

et al., 2010), coupled to a higher sedimentation rate, is documented from the two cores between 3.7 and 2.6 cal ka. The increase in Si/Al ratio for the late Holocene is attributed to an increase in quartz grain contribution transported by wind because these quartz grains occur together with an increase in kaolinite clays recorded in the two cores (Supplementary data 3). Focusing on the evolution of respective aeolian and fluvial contributions, the two cores show a relatively consistent pattern.

In summary, despite the advantage of providing a high temporal-resolution record, the XRF scanner major elemental analysis has the disadvantage of being carried out on bulk sediment samples and not on carbonate-free fractions. Thus, the percentage of an element in the sediment is entirely dependent on the variation of the other elements and cannot be used as a

Table 2

Radiocarbon chronology of core MD04-2726. Radiocarbon dating was performed at the Laboratoire de Mesure du Carbone 14-Saclay (Paris, France) by the national facility in the framework of the INSU ARTEMIS call-for-proposal.

Depth (cm)	Lab code	Species	Corrected ¹⁴ C age (yr BP)	Error	Cal BP age median probability
2	SacA16520	<i>G. ruber alba</i>	970	30	564
20	SacA16521	<i>G. ruber alba</i>	2105	30	1684
31	35503	<i>G. ruber alba</i>	3220	30	3029
35	SacA22281	<i>G. ruber alba</i>	3365	30	3230
41	SacA22280	<i>G. ruber alba</i>	3525	30	3409
55	SacA22279	<i>G. ruber alba</i>	4590	30	4814
70.5	SacA16523	<i>G. ruber alba</i>	5465	30	5850
108.5	35504	<i>G. ruber alba</i>	6700	30	7230
128	SacA16524	<i>G. ruber alba</i>	7085	35	7564
142	35505	<i>G. ruber alba</i>	6790	35	7318
191	SacA38937	<i>G. ruber alba</i>	8160	35	8636
658	SacA16525	<i>G. ruber alba</i>	9045	45	9737

Table 3
Neodymium data measured on the carbonate-free <63 μm size fraction of core MS27PT sediment.

Core name	Depth (cm)	Reference	Age INTCAL13	$^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$	$2\text{sig} \times 10^{-6}$	$\epsilon\text{Nd}(0)$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$2\text{sig} \times 10^{-6}$
MS27PT	1.0	Revel et al. 2014	892	0.512141	7	-9.69	0.711896	10
MS27PT	6.0	Revel et al. 2014	2404	0.512125	6	-10.01	0.710800	8
MS27PT	9.0	Revel et al. 2014	2877	0.512098	7	-10.53	0.711815	9
MS27PT	10.0	Revel et al. 2014	3132	0.512085	7	-10.79	0.712068	9
MS27PT	13.0	Revel et al. 2014	3953	0.512251	3	-7.55	0.710300	8
MS27PT	18.0	Revel et al. 2014	5076	0.512232	9	-7.92	0.711257	11
MS27PT	21.0	Revel et al. 2014	5713	0.512255	22	-7.47	0.710637	10
MS27PT	23.0	Revel et al. 2014	6145	0.512321	8	-6.18	0.710316	9
MS27PT	29.0	Revel et al. 2014	6852	0.512353	11	-5.56		
MS27PT	<i>31,5 HCL</i>	<i>new data</i>		<i>0.512299</i>	<i>6</i>	<i>-6.61</i>		
MS27PT	<i>31.5</i>	<i>new data</i>	<i>7100</i>	<i>0.512330</i>	<i>8</i>	<i>-6.01</i>		
MS27PT	<i>32.5</i>	<i>new data</i>	<i>7199</i>	<i>0.512332</i>	<i>6</i>	<i>-5.96</i>		
MS27PT	34.0	Revel et al. 2014	7377	0.512392	7	-4.80	0.709385	8
MS27PT	<i>34.5</i>	<i>new data</i>	<i>7430</i>	<i>0.512316</i>	<i>6</i>	<i>-6.29</i>		
MS27PT	<i>36.5</i>	<i>new data</i>	<i>7492</i>	<i>0.512338</i>	<i>5</i>	<i>-5.85</i>		
MS27PT	<i>38.9</i>	<i>new data</i>	<i>7566</i>	<i>0.512306</i>	<i>4</i>	<i>-6.48</i>		
MS27PT	<i>40,5 HCL</i>	<i>new data</i>		<i>0.512302</i>	<i>6</i>	<i>-6.55</i>		
MS27PT	40.5	<i>new data</i>	7615	0.512321	4	-6.18		
MS27PT	41.5	<i>new data</i>	7646	0.512321	4	-6.18		
MS27PT	42.0	Revel et al. 2014	7661	0.512269	7	-7.20	0.709501	13
MS27PT	43.5	<i>new data</i>	7708	0.512324	3	-6.13		
MS27PT	45.5	<i>new data</i>	7769	0.512320	4	-6.21		
MS27PT	47.5	<i>new data</i>	7831	0.512349	5	-5.64		
MS27PT	49.5	<i>new data</i>	7893	0.512347	3	-5.67		
MS27PT	50.0	Revel et al. 2014	7908	0.512463	7	-3.41	0.710485	11
MS27PT	51.5	<i>new data</i>	7954	0.512307	5	-6.47		
MS27PT	53.5	<i>new data</i>	8016	0.512349	3	-5.64		
MS27PT	55.5	<i>new data</i>	8078	0.512357	3	-5.48		
MS27PT	57.5	<i>new data</i>	8140	0.512364	3	-5.35		
MS27PT	59.5	<i>new data</i>	8201	0.512372	3	-5.19		
MS27PT	65.5	<i>new data</i>	8374	0.512375	3	-5.13		
MS27PT	67.5	<i>new data</i>	8387	0.512387	3	-4.89		
MS27PT	69.0	Revel et al. 2014	8397	0.512434	10	-3.98	0.707064	8
MS27PT	<i>70.5</i>	<i>new data</i>	<i>8409</i>	<i>0.512398</i>	<i>4</i>	<i>-4.69</i>		
MS27PT	80.0	Revel et al. 2014	8527	0.5124	10	-4.64	0.708409	9
MS27PT	84.0	Revel et al. 2014	8579	0.512234	11	-7.88	0.708506	8
MS27PT	89.0	Revel et al. 2014	8638	0.512407	9	-4.51	0.708020	10
MS27PT	<i>95.5</i>	<i>new data</i>	<i>8712</i>	<i>0.512409</i>	<i>3</i>	<i>-4.47</i>		
MS27PT	103.0	Revel et al. 2014	8901	0.512463	8	-3.41	0.707606	
MS27PT	103.0	Revel et al. 2014	8901	0.512409	8	-4.47	0.707311	7
MS27PT	<i>105.5</i>	<i>new data</i>	<i>8924</i>	<i>0.512465</i>	<i>2</i>	<i>-3.38</i>		
MS27PT	<i>108.5</i>	<i>new data</i>	<i>8953</i>	<i>0.512407</i>	<i>3</i>	<i>-4.50</i>		
MS27PT	111.5	<i>new data</i>	8982	0.512416	8	-4.32		

(continued on next page)

Table 3 (continued)

Core name	Depth (cm)	Reference	Age INTCAL13	¹⁴⁴ Nd/ ¹⁴³ Nd	2sig*10 ⁻⁶	εNd(0)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	2sig*10 ⁻⁶
MS27PT	112.0	Revel et al. 2014	8987	0.512414	10	-4.37	0.706716	8
MS27PT	113.5	new data	9001	0.512360	7	-5.42		
MS27PT	117.5	new data	9039	0.512387	3	-4.89		
MS27PT	120.5	new data	9068	0.512398	3	-4.67		
MS27PT	123.5	new data	9093	0.512385	3	-4.94		
MS27PT	126.5 HCL	new data		0.512380		3	-5.03	
MS27PT	126.5	new data	9120	0.512401	3	-4.62		
MS27PT	177.0	Revel et al. 2014	9547	0.512403	8	-4.58	0.708732	8
MS27PT	200.0	Revel et al. 2014	9742	0.512392	11	-4.80	0.708449	10
MS27PT	205.0	Revel et al. 2014	9784	0.5124	10	-4.64	0.707896	10
MS27PT	231.0	Revel et al. 2014	10693	0.512432	13	-4.02	0.708043	10
MS27PT	251.0	Revel et al. 2014	11420	0.512401	6	-4.62	0.707994	9
MS27PT	255.0	Revel et al. 2014	11596	0.51251	5	-2.50	0.708186	8
MS27PT	263.0	Revel et al. 2014	11908	0.512479	8	-3.10	0.708023	9
MS27PT	273.0	Revel et al. 2014	12255	0.512354	8	-5.54	0.709076	17
MS27PT	278.0	Revel et al. 2014	12522	0.512385	8	-4.94	0.710213	17
MS27PT	281.0	Revel et al. 2014	12695	0.512362	5	-5.38	0.710677	8
MS27PT	283.0	Revel et al. 2014	12810	0.512518	10	-2.34		
MS27PT	286.0	Revel et al. 2014	12982	0.512486	7	-2.97	0.708212	10
MS27PT	293.0	Revel et al. 2014	14051	0.512385	8	-4.94	0.708477	11
MS27PT	293.5	Revel et al. 2014	14127	0.512425	8	-4.15	0.708412	7
MS27PT	294.0	Revel et al. 2014	14255	0.512378	8	-5.07	0.709386	7
MS27PT	297.0	Revel et al. 2014	14588	0.512207	8	-8.41	0.713074	11
MS27PT	297.0	Revel et al. 2014	14588	0.512216	7	-8.23	0.712034	7
MS27PT	299.0	Revel et al. 2014	16364	0.512103	10	-10.44	0.712517	10
MS27PT	300.0	Revel et al. 2014	17447	0.512188	7	-8.78	0.712630	8
MS27PT	303.0	Revel et al. 2014	20588	0.512182	10	-8.90	0.713720	8
MS27PT	315.0	Revel et al. 2014	25825	0.512187	9	-8.80	0.712243	10
					MS27PT : mean val	-5.78		
MD04-2722	113 cm	new data	~9.9 kyrs BP	0.512323	9	-6.14	0.709029	8
MD04-2722	121 cm	new data	~10 kyrs BP	0.512321	8	-6.18	0.709146	8
MD04-2722	211 cm	new data	~20 kyrs BP	0.512316	7	-6.28	0.709620	8
MD04-2722	219 cm	new data	~21 kyrs BP	0.512325	7	-6.11	0.709670	8

proxy for provenance. We complement this high-resolution analysis of elemental composition with analysis of Sr and Nd radiogenic isotopes to decipher more precisely the contribution between the aeolian and fluvial terrigenous material to the MS27PT sediment.

4.3. Nd and Sr isotopic composition: identification of Saharan dust, and of White and Blue Nile fluvial sediment discharge over the last 20 ka

Africa is an old continent underlain by Precambrian basement with Phanerozoic cover rocks only of limited areal extent. Outcrops of the crystalline basement, generally granitic-gneissic greenstone belts of the Archean cratonic nuclei, are widely observed in a belt between 0°N and 15°N of latitude, except for the eastern border in Ethiopia and Somalia (Fig. 1A, Garzanti et al., 2015). Cenozoic basaltic rocks developed in Ethiopia in association with the opening of the East African Rift System. Nile-derived marine sediments are very suitable for geochemical studies because of their contrasting mineral composition. These sediments can be considered as a three-component system: Saharan dust, Blue Nile/Atbara and White Nile/Bahr el Jebel fluvial inputs (Krom et al., 1999, 2002;

Weldeab et al., 2002; Scheuven et al., 2013). We consider that sediment transport from temporary Saharan rivers was mainly limited to the coastal area. Indeed, no large deltas developed in the Gulf of Syrte or the Egyptian coast comparable in size to the Nile delta (Masclé, 2014).

The present-day White Nile contributes about 2 million tones of sediment particles to the main Nile at Khartoum, in contrast to the 41 and 14 million tones provided by the Blue Nile and Atbara rivers, respectively, before they were dammed (Williams et al., 2015). Thus, the present-day contribution of the White/Bahr el Jebel Nile sediment loads can be neglected (Garzanti et al., 2015). However, this contribution may have changed in the past. In particular, during times of renewed overflow from the Ugandan lakes and before the Sudd swamps re-established from 14.5 ka, both water and sediment input from the White/Bahr el Jebel Nile were strong (Williams et al., 2015). The White Nile largely drains Archean to Palaeoproterozoic amphibolite-facies to granulite-facies gneisses of the Congo Craton and Saharan Metacraton whose weathering products exhibit strong negative εNd(0) values (Fig. 5). Padoan et al. (2011) analyzed the radiogenic ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr isotopic composition of river mud and sand sediment transiting along all the major Nile branches. The Bahr el Jebel (between Lake Albert and

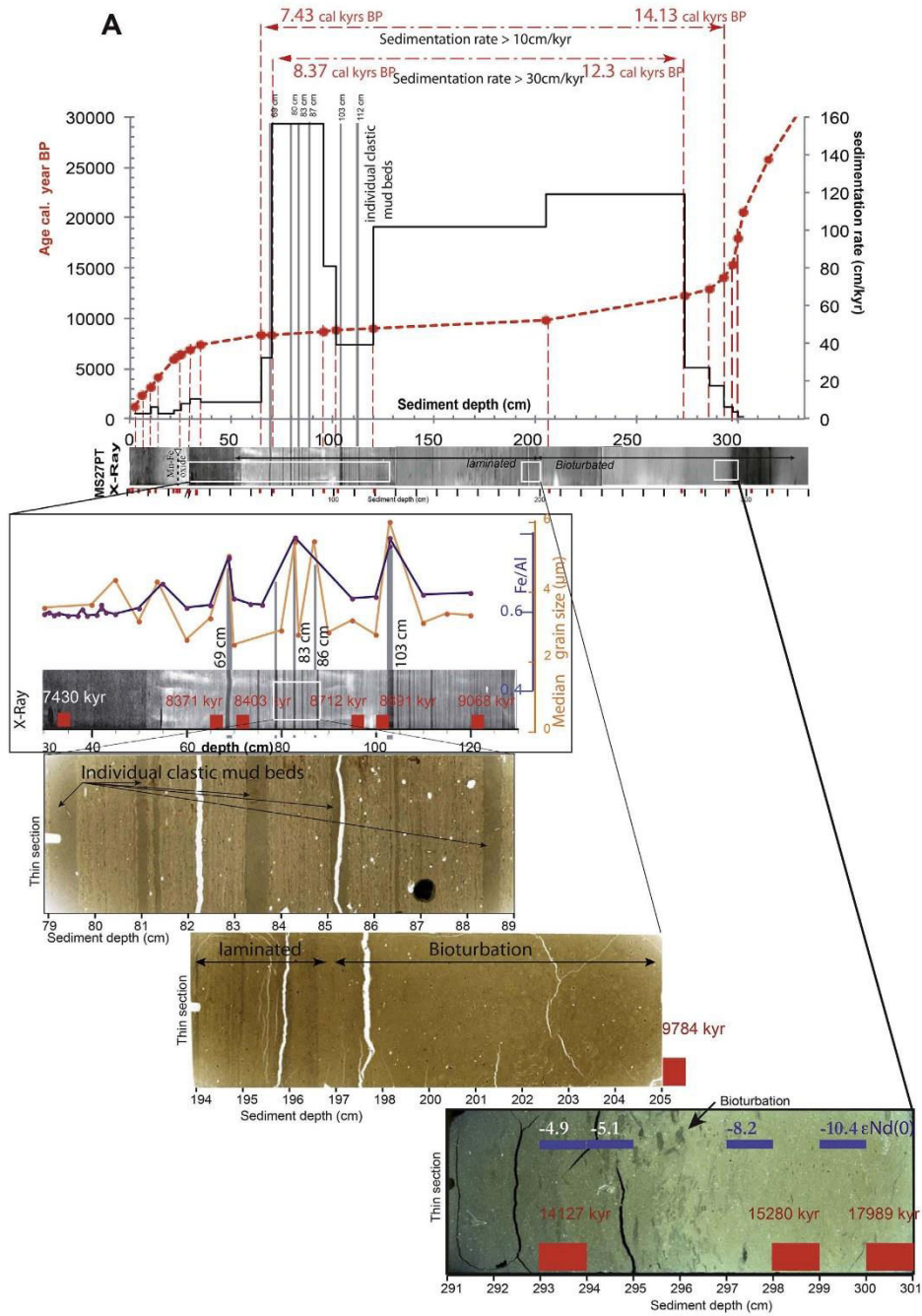


Fig. 3. A. Age/depth plot and sedimentation rates of core MS27PT. Linear interpolation was used between the twenty-two ^{14}C calibrated ages (red dots). Inferred sedimentation rates are given in cm/ka (right axis). Six clastic mud beds with thickness >0.5 cm, are highlighted by grey patterns. Thin sections are presented to connect the sediment lithology and the ^{14}C age depth. The focus was on laminated facies characterized by several clastic mud beds. Fe/Al ratios and grain size variations are plotted against depth (cm). Fig. 3B Age/depth plot and sedimentation rates of core MD04-2726. Linear interpolation was used between the twelve ^{14}C calendar ages (red dots). Inferred sedimentation rates are given in mm/ka (right axis). The lithology log and the photo of the 3 topmost meters of the core are presented (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.).

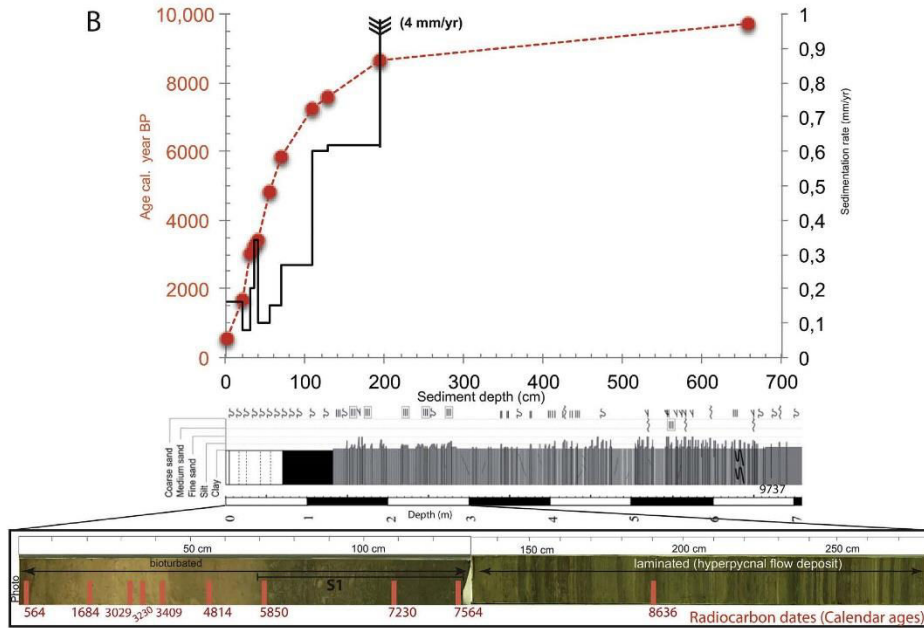


Fig. 3. (continued).

10°N of latitude) and Victoria-Albert Nile-derived fluvial muds are characterized by $\epsilon\text{Nd}(0) = -25$ and range from -29 to -36 ; respectively. The White Nile-derived fluvial sediment is characterized by $\epsilon\text{Nd}(0)$ ranging from -8.6 to -10.4 . The White Nile branch is located between 10°N and 15°N of latitude, thus the two values obtained by Padoan et al. (2011) can be explained by a mixture of sediment derived from erosion of both old Precambrian rocks and young Cenozoic basaltic rocks transported by the Sobat river. The Blue Nile and Atbara rivers drain the Cenozoic basalt outcrops in the Ethiopian Highlands (dotted red line in Fig. 1A) whose weathering products have mainly positive $\epsilon\text{Nd}(0)$ values. The Blue Nile- and Atbara-derived fluvial load is characterized by $\epsilon\text{Nd}(0)$ ranging from 8.2 to -5 . The Precambrian crystalline basement from the North African desert belts is characterized by $\epsilon\text{Nd}(0) = -5$ to -15 (Palchan et al., 2013). The Libyan windblown dust is characterized by $\epsilon\text{Nd}(0)$ ranging from -10.7 to -15.4 (Revel et al., 2010). These dust isotopic signatures accord with those obtained by Grousset et al. (1998) and Grousset and Biscaye (2005), which show that most of the present-day Saharan dusts are characterized by a homogeneous isotopic signature of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.716$ to 0.724 and $\epsilon\text{Nd}(0) = -10$ to -14.6 .

The Sr and Nd isotopic compositions of the Holocene marine sediment from core MS27PT (Revel et al., 2010), core P362-2/33 (Blanchet et al., 2013) and core BC19/07 (Freydier et al., 2001) and core MD04-2722 (this study and Tachikawa et al., 2015) are presented in Fig. 5, together with the compositions from the possible source areas. Most of the Sr and Nd isotope values for these three cores align along a hyperbolic mixing curve pointing to a depleted mantle-derived end-member (Blue Nile and Atbara sediments) and a continental crust end-member such as Saharan/Libyan dusts. $\epsilon\text{Nd}(0)$ values of core MS27PT vary between -2.3

and -10.5 ; $\epsilon\text{Nd}(0)$ values of core MD04-2722 is -6 (Table 3). These results seem to confirm that the contribution of weathering products from the Bahr el Jebel-White Nile headwaters region (characterized by $\epsilon\text{Nd}(0) < -20$ between 0 and 10°N of latitude) has been minor for at least the last 25 ka. In the following paragraphs, we therefore interpret the $\epsilon\text{Nd}(0)$ variations primarily in terms of a simple dichotomy between fluvial inputs from the Blue Nile and Atbara and Saharan dust inputs. However, we are aware that supplementary geochemical analyses will be necessary to better discriminate between kaolinite enriched-sediment contribution from Saharan dusts and from White Nile fluvial particles. Interestingly, the Sr and Nd isotopic values of individual clastic mud beds (69, 84, 103 and 112 cm) lay along a different hyperbolic mixing curve linking the Blue Nile and the White Nile/Bahr el Jebel end-members. This pattern shows that these individual mud beds are not contaminated by dust deflated from the surrounding deserts and demonstrate a relatively more direct and rapid flood input from distant Ethiopian sources. Such extreme radiogenic values, corresponding to the Cenozoic basalt end-member, suggest that instantaneous summer Nile flood events are preserved and probably correspond to exceptionally strong flood events associated with maximum flow of the Blue Nile and Atbara between 9.8 and 8.4 ka.

Temporal variation in the sedimentation rate, Log Ti/Ca, $\epsilon\text{Nd}(0)$, Podocarpus pollen and $\delta^{18}\text{O}$ values in core MS27PT are presented for the last 20 ka in Fig. 6. A prominent feature of this record is the switch in sediment provenance, underlined by a more negative $\delta^{18}\text{O}$ and increase in sedimentation rates between 15.3 and 14.13 ka. $\epsilon\text{Nd}(0)$ values shift from -10.44 to -5 in approximately 2000 years. At the same time, $\epsilon\text{Nd}(0)$ values continue to increase to reach a higher value (-2.34) at 12.8 ka. The high resolution Ti/Ca ratios

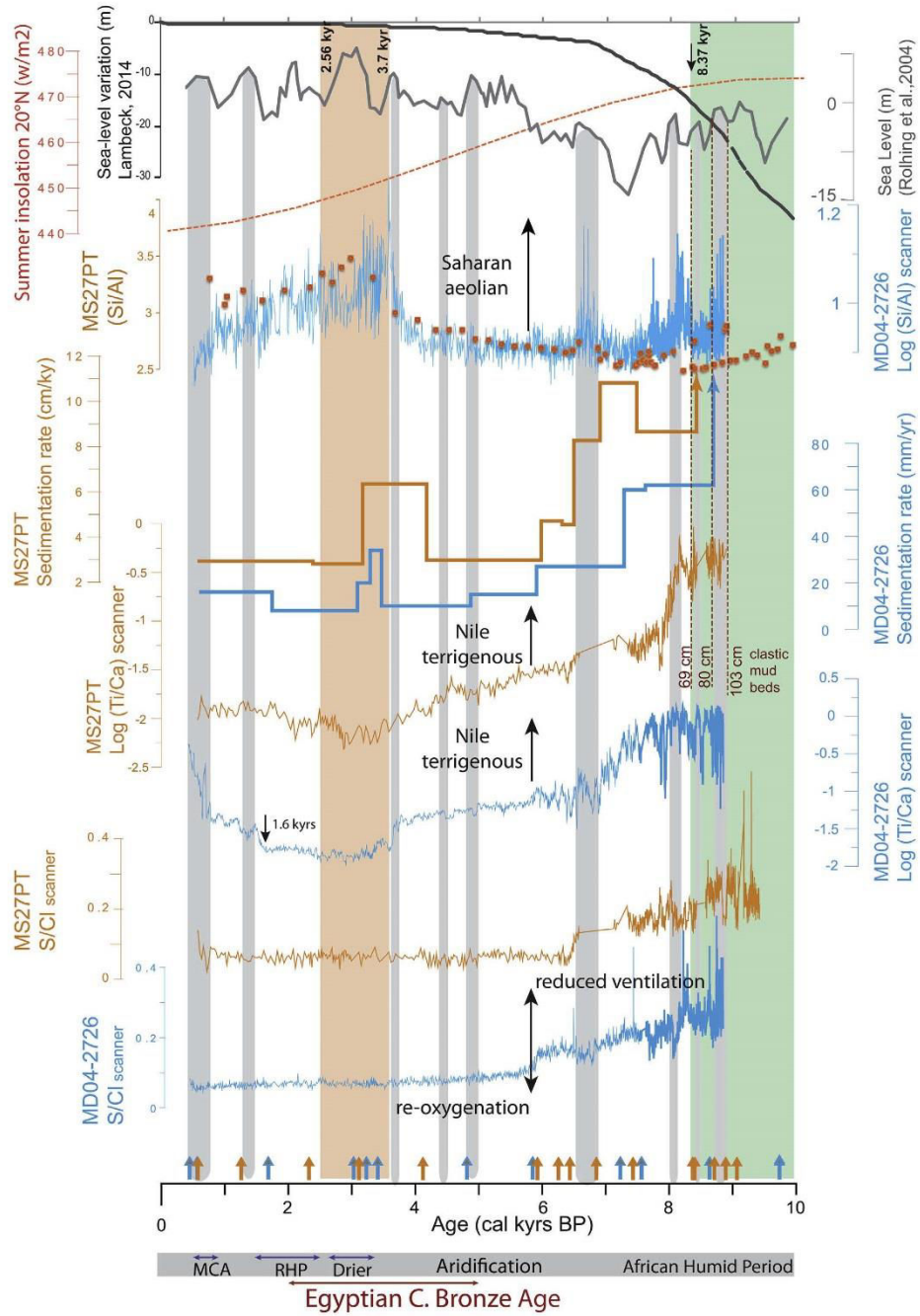


Fig. 4. Elemental ratios (S/Cl, Log Ti/Ca, Log Si/Al), and sedimentation rates for the cores MS27PT (in brown) and MD04-2726 (in blue) plotted against age (cal ka). The ¹⁴C calendar ages are indicated at the bottom of the panel as brown (MS27PT) and blue (MD04-2726) arrows. Sea level changes are also presented from Rohling et al. (2004) and Lambeck et al. (2014). Grey lines underline the high-stands in sea levels. The green pattern underlines the termination of the AHP; brown beige pattern underlines the dry late Holocene period. July insolation at 20°N (Berger and Loutre, 1991) are reported. RHP: Roman Humid period; MCA: Medieval Climatic Anomaly (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

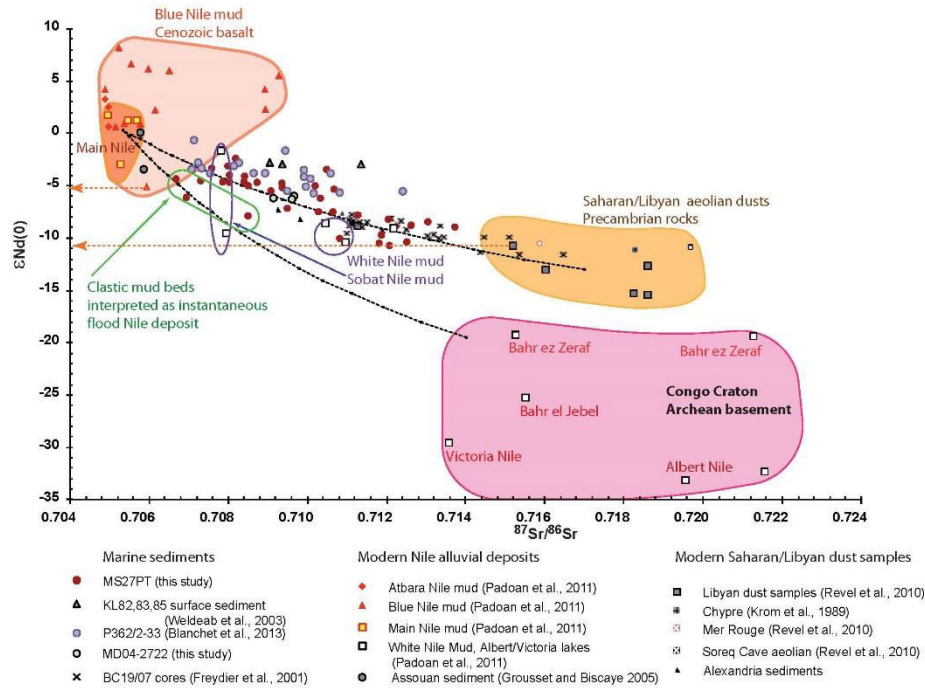


Fig. 5. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus $\epsilon\text{Nd}(0)$ isotopic signature analyzed in marine sediment cores MS27PT (brown circles), core P362/2–33 (purple circles, Blanchet et al., 2013), MD04-2722 (green circles, this study), KL82-83-85 surface sediment (triangles, Weldeab et al., 2003), BC19/07 (crosses, Freydiser et al., 2001) and potential source area samples (modern Nile alluvial deposits Padoan et al., 2011 and modern Saharan/Libyan dusts, Revel et al., 2010) (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

highlight an increase in three steps from 16 to 12.8 ka. The sedimentation rate increases progressively during this period to reach 17.4 cm/ka at 12.8 ka. The same pattern is observed between 12.5 and 11.8 ka for $\epsilon\text{Nd}(0)$ and Ti/Ca ratio at the beginning and the end of the Younger Dryas, when $\epsilon\text{Nd}(0)$ values increase from -5.4 to -2.5 . The 11.4 to 8.4 ka period is marked by a stable $\epsilon\text{Nd}(0)$ value at about -4.5 with higher values at about -3.8 ka corresponding to the mud beds and stable and higher value of the Ti/Ca ratios. The sedimentation rate seems to exhibit similar variation, however, the low temporal resolution does not allow precise identification of when the change occurred. The *Podocarpus* pollen concentration increases from 12 to 8.4 ka suggesting an increase in fluvial and/or a change in catchment vegetation. The presence of *Podocarpus* pollen indicates long distant transport from the tropical region since this taxon is at present only observed in these areas and has never been recorded in the Nile delta zone nor in the Nile river valley (Rucina et al., 2009; McGlynn et al., 2013). From 8.4 to 6 ka, the $\epsilon\text{Nd}(0)$ values reveal a remarkably progressive shift from more basaltic to more granitic signatures with $\epsilon\text{Nd}(0)$ values decreasing from -5 to -7 . This change reflects a decrease in the contribution of sediments originating from the Ethiopian Highlands and transported by the Blue Nile and Atbara rivers. A drop in sedimentation rate accompanied this shift in source (156 cm/ka to 9 cm/ka).

The $\delta^{18}\text{O}$ variations are due to a combination of changes in sea surface temperature, salinity (dependent on the precipitation/evaporation balance) and changes in river runoff (Blanchet et al., 2014). Several studies have shown that enhanced Nile freshwater

influx into the Eastern Mediterranean Sea at the time of sapropel deposition can be demonstrated by negative anomalies of $\delta^{18}\text{O}$ measured on surface-dwelling planktonic foraminifera (e.g., Emeis et al., 2000). As core MS27PT is very close to the Nile River mouth, we suggest that the negative $\delta^{18}\text{O}$, associated with higher terrigenous fluxes, reflect an increased delivery of freshwater by the Nile River as demonstrated by Blanchet et al. (2014) from the core P362-2/33 also located in the vicinity of the Nile Rosetta Canyon. From 10 to 7.3 ka, $\delta^{18}\text{O}$ exhibits large amplitude and high frequency variations (-1.55 – -1.2 ‰), which might be related to a large variability in salinity due to pulses in Nile flood discharge. The most negative $\delta^{18}\text{O}$ values (-0.5 ‰) are observed during the less negative $\epsilon\text{Nd}(0)$ values, which correspond to the individual mud beds (69, 80 and 103 cm: Fig. 3A). From 7.3 to 2.6 ka, the $\delta^{18}\text{O}$ values became progressively more positive then values became more negative. A similar $\delta^{18}\text{O}$ evolution is recorded from the cores MS27PT and P362-2/33 (Blanchet et al., 2013, 2014).

Three dry intervals traced by an increase in aeolian Saharan inputs are documented in MS27PT sediment: the Heinrich Stadial 1 (HS1, $\epsilon\text{Nd}(0) > -9.7$), the Younger Dryas (YD, $\epsilon\text{Nd}(0) > -5$) and the late Holocene dry episode from 3.7 to 2.6 ka with $\epsilon\text{Nd}(0) > -9.7$. Around 9 ka there was a decline in $\epsilon\text{Nd}(0)$ values.

5. Discussion

In intertropical Africa, the dominant signal over the glacial–interglacial transition has been the effective precipitation,

which has exerted a primary control on erosion and weathering, which in turn produce clastic sediments. We therefore infer that when the climate was wetter than today (for example, during the AHP) the zone of maximum erosion potential in the Nile catchment would have expanded and/or moved. By contrast, in times of drier climate, during the LGM and the late Holocene, this zone would have contracted. Change in Blue Nile clastic sedimentation rates on the Nile continental slope could indicate changes in precipitation in the Ethiopian Highlands. However, these data should be interpreted with caution because the translation from core sedimentation rates, or clastic sediment inputs, is seldom direct since vegetation cover and Nile geomorphology may mediate the erosional response to climate (Williams and Adamson, 1980; Woodward et al., 2007; Macklin et al., 2012; Weldeab et al., 2014; Williams et al., 2015). Palaeohydrological or palaeoaridity data indicate that the beginning and the end of the AHP shifts in climate were abrupt in North West Africa (e.g. McGee et al., 2013; where the AHP is recorded from 11.8 to 4.9 ka) and more gradual in North East Africa (Fleitmann et al., 2003; Foerster et al., 2012; Weldeab et al., 2014) where the AHP is evident from 15 to 5 ka). In this study, we have used independent proxies to illustrate a relatively rapid beginning and a very gradual termination of the AHP. The Nd radiogenic isotope proxy (used as a tracer of geographical provenance to discriminate between the Blue Nile suspended matter and Saharan dusts), coupled with sedimentation rates, was used to determine and quantify the clastic eroded fraction from the Blue Nile catchment. Planktonic foraminifer $\delta^{18}\text{O}$ analyses, used as tracers of salinity, may be interpreted as a proxy of change in Nile runoff. We present the Podocarpus pollen amount (already published in Revel et al., 2014) as a tracer of tropical vegetation change. Podocarpus is a tree that today grows between 1200 and 1600 m in the tropical mountains of East Africa (Schuler et al., 2012) and an increase in abundance indicates that vegetation began to expand again in the Nile headwaters (Blue or White Nile branches) most probably associated with an increase in Nile flow. These three proxies were derived from the same samples collected from the well-dated Nile margin marine core MS27PT. This core is ideally located just in front of the outlets of the Nile drainage basins of both the present-day and Holocene Nile channels. However, the clastic sedimentation rates vary spatially across the Nile margin depocentres (because of sea-level fluctuations, landslides, channel outlet location) and a single core may not reflect mean sedimentation rates. This is why the high-resolution elemental data obtained with XRF core scanner logging are presented from two cores in order to test the representativeness of the results (Fig. 4). The combination of all these data allows us to specify the timing as well as the magnitude of Nile palaeohydrological regime changes for the last 20,000 years (Figs. 4 and 6).

5.1. Core representativeness and potential effects of sea level change on sedimentation rates

Both evolution through time of the sedimentation rates and Ti/Ca ratios (Fig. 4) from the cores MS27PT and MD04-2726 located in the Nile Rosetta system (Fig. 2C) indicate similar evolution, which confirm that these sedimentary archives have important potential for palaeoclimatic reconstructions. However, it is also important to discuss the role of global sea-level changes together with the sedimentation rates recorded in these marine archives. The Nile continental shelf is about 30 km wide, with a shelf edge located around 200 m water depth (Rouillard, 2010) (Fig. 2C). The post-glacial sea-level rise that started around 20 ka with the Melt-Water Pulse-1A (MWP-1A) started 14,650 years ago and ended before 14,310 years ago, coeval with the Bølling warming (Deschamps et al., 2012; Lambeck et al., 2014, Fig. 6). This sea-level

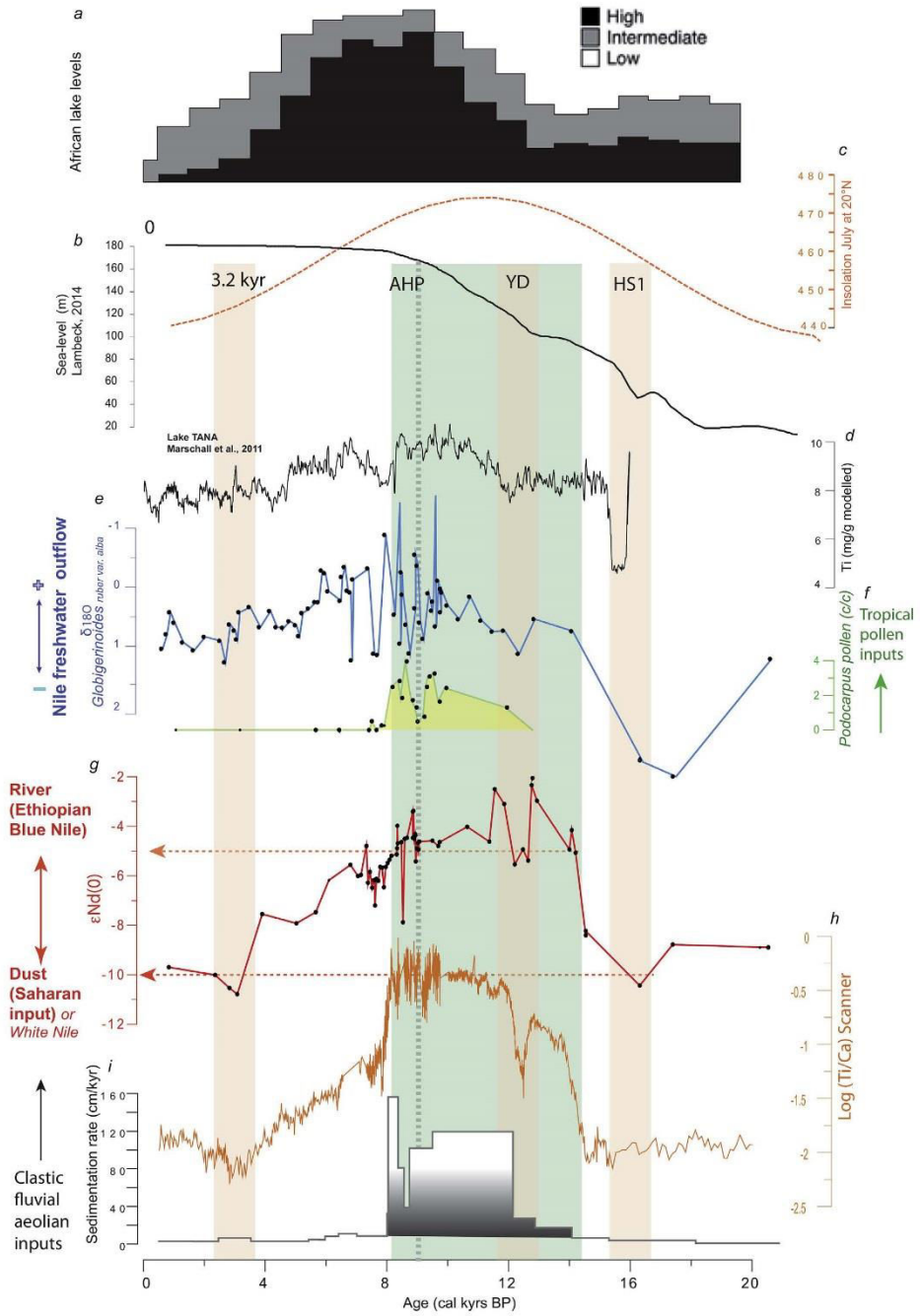
rise is likely to have influenced the nature and the rates of sedimentation at our core sites, as observed along other deltaic margins (i.e. Sierro et al., 2009 for the Rhone margin). During the LGM, global sea level was lowered by about 120 m, allowing direct connection between the Rosetta fluvial mouth and the Rosetta turbidite system. As sea-level rise proceeded, the distance between the canyon head and the main source of clastic sediments (the Nile estuary mouth) progressively increased, to reach a maximum around 11.5–8 ka, when the shoreline was situated about 5–50 km landward of its present-day position (Stanley and Warne, 1993). As a result, if the distance from the fluvial outlet to the shelf edge (controlled by sea-level changes and deltaic accommodation) was the dominant controlling parameter, one could expect higher sedimentation rates during the LGM along the DSF6 deep-sea fan compared to the last deglacial period and the Holocene. The sedimentation rates compared with sea-level changes in the two studied cores (Figs. 4 and 6) reveal no correlation. Another factor controlling sediment fluxes delivered to the DSF could be changes in thermohaline or wind-driven circulation, which might have modified the trajectory of sediment plumes during this time period. These parameters are hard to control, but it is likely that the sea-level changes may induce local changes in the low-altitude wind layer and thus engender changes in the directions of the sea surface currents and associated suspended material. However, this effect should be minor at our sites because the MD04-2726 and MS27PT records display similarities with tropical archives (see § 5.2).

5.2. Timing of Nile palaeohydrological variations during the last 20,000 years and their links to other sites in tropical Africa

5.2.1. Late deglacial hydrological change in the Nile catchment

A prominent feature of the core MS27PT records is the switch in sediment provenance, together with a more negative $\delta^{18}\text{O}$ signal and an increase in the sedimentation rate which appears between 15.3 and 14 ka (Fig. 3A and 6). This change suggests a rapid increase in Blue Nile sediment contribution and water discharge occurring at about 14.6 ka (taking into account the uncertainties of the age models). The onset of higher Blue Nile/Atbara sediment inputs at 14.6 ka accords with the timing of humid Holocene conditions at Lake Tana (Marshall et al., 2011), which is located in the Ethiopian headwaters of the Blue Nile. Lake Tana began to overflow into the Blue Nile at 14.75 ka (Marshall et al., 2011). This abrupt switch in sediment provenance is also in agreement with the potassium content measured in sediment from the Chew Bahir basin (Foerster et al., 2012) where the AHP is characterized by an abrupt onset and a gradual termination from ~15 to 5 ka. This change in source is consistent with the lake level status in basins in East and North Africa (deMenocal and Tierney, 2012) and the recent synthesis of hydrological reconstructions from across Africa over the past 20,000 years (Shanahan et al., 2015). These authors indicate that wet conditions began almost everywhere immediately after H1 (ca. 14–15 ka). These results are consistent with the proposed mechanisms: large deglacial forcings associated with changes in Atlantic sea surface temperature, and changes in air temperature and precipitation documented in East Africa lake records and greenhouse gases (Schmitt et al., 2012; Kelly et al., 2014; Shanahan et al., 2015).

The $\epsilon\text{Nd}(0)$ is less negative at 12.8 and 11.6 ka (Fig. 6, Table 3) than during the early Holocene. This important Blue Nile material contribution could be explained by a period of temporary disequilibrium between climate, vegetation and hillslope erodibility in the Blue Nile catchment. This disequilibrium could imply a higher sediment load availability at the source. The early Holocene humid period was preceded by a longer phase of arid climate. During the LGM, an increase of coarse unweathered sediment supplied to the Blue Nile fluvial system, documented by



geomorphic studies (Woodward et al., 2007), resulted from a decrease in vegetation cover on the Ethiopian Highlands (tree line was then 1000 m lower than present, Williams and Adamson, 1980) leading to slope instability. Small glaciers were present on the highest mountains of Ethiopia and periglacial activity was widespread in these uplands (Kelly et al., 2014). The rapid shift in source from a dry to wet climate that we infer at 14.6 ka suggests higher summer rainfall in the Ethiopian Highlands and/or glacial melting, where hillslope erodibility was also still high, before a protective vegetation cover was established over the Ethiopian landscape. The presence of Podocarpus pollen is only evident in East Africa at 12 ka. Thus, under this landscape instability, intense erosion and sediment flux were likely taking place, inducing a higher and direct contribution of clastic Blue Nile material sourced from basalt outcrops. Thus, constant $\epsilon\text{Nd}(0) \sim 4.6$ from 11.6 to 8.4 ka may indicate a relative stabilization of the complex coupled precipitation-erosion-vegetation processes.

5.2.2. The AHP hydrological change in the Nile catchment

The onset of the AHP, documented in MS27PT sediments by a rapid increase of clastic inputs derived from Ethiopian basalt (Fig. 6) and a less positive $\delta^{18}\text{O}$ signature, is dated at 14.6 ka and is followed by an arid episode starting at 12.8 ka and then by an intense humid period from ~12 to 8.4 ka. Thus, the highest clastic Blue Nile discharges from 12.2 to 8.4 ka occurred in response to the highest precipitation from the EAM. We propose that from ~12 to 8.4 ka either the soil erosion processes, producing fluvial muds, were more intense in the Blue Nile catchments and/or more intense floods were able to better transport the sediment load. These features suggest a longer and/or stronger summer monsoon and a northward migration of the rain belt over the Ethiopian Highlands. The Ethiopian Highlands are the first orographic barrier hit by the Easterlies during the boreal summer. As a consequence, they concentrate the precipitation originating from the Indian and Atlantic Oceans, leading to very high rates of hillslope erosion and sediment production. The Blue Nile and Atbara rivers then transported this sediment, via the main Nile, to the Nile delta. Then, between 8.4 and 6.5 ka, the $\epsilon\text{Nd}(0)$ value decrease representing the beginning of the end of AHP, occurring in 2000 years, in a similar way to its initiation. This gradual decrease could also be directly linked to the decrease in insolation (Fig. 6). We conclude that orbital parameters forced variation of Northern Hemisphere summer insolation and could thus be the main driver of the East African Monsoon system.

Bertarini et al. (2006) reported variations in the Sr and Nd isotopic composition of the detrital sediments from marine core BC-07 (Fig. 7) in the Gulf of Syrte off the coast of Libya. During the AHP, $\epsilon\text{Nd}(0)$ culminates at -9.8 , compared to glacial age deposits and to more recent (upper Holocene) deposits from -12.3 to -11.8 . These authors explained this isotopic excursion as reflecting an increase in fluvial sediments derived from Tibesti volcano, as previously suggested (Hoelzmann et al., 2000, 2002). At the same time, aeolian dust transport from Saharan sand dunes was significantly reduced. This change implies that during the AHP, the atmospheric convective area shifted dramatically northward, allowing enhanced monsoon precipitation to weather and erode volcanic rocks from

the southern Libya volcanic provinces (Fig. 7). The multi-proxy data from MS27PT and MD06-2726 cores show that gradual Nile clastic fluvial discharges decrease during the wet to arid transition occurring at about 8.4 ka for core MS27PT and 7.7 ka for core MD06-2726 (Figs. 4 and 8). The change in $\epsilon\text{Nd}(0)$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signatures measured in sediments from the Nile slope (core P362-2/33; Fig. 2C; Blanchet et al., 2014) and from the Somalia coasts (Jung et al., 2004) exhibit a similar gradual decrease in precipitation that followed the change in summer insolation. This is consistent with the precipitation decrease recorded in Holocene stalagmites from Qunf and Hoti caves in Oman, that showed that the mean summer ITCZ migrated continuously southwards from 7.8 ka to present (Fleitmann et al., 2007).

This is consistent with the progressive decline in Ba/Ca ratios that started at 7.8 ka indicating low Nile discharge from core SL112 (Wealdeab et al., 2014, Fig. 1A). A similar arid event was mentioned in several records in North East Africa around 8.6 and 8.2 ka (Shanahan et al., 2006, Garcin et al., 2012; Costa et al., 2014). It has been claimed previously that arid events in North Africa resulted from teleconnections with cooling events in the North Atlantic given that these cold events occurred during periods of low sea-surface temperatures in the Mediterranean Sea and the tropical Atlantic Ocean. However, our record shows that the onset of aridification in the Nile catchment is not a single event but rather a gradual transition and seems to precede the 8.2 ka cooling event characterized by a decrease in temperature in the Greenland ice cores (Fig. 8). A similar massive perturbation in terrestrial ecosystems is documented in the Eastern Mediterranean regions (Tenaghi Philippon northeastern Greece and marine core SL52, Pross et al., 2009). Taking into account the age model uncertainties, such a similar timing between hydrological changes in the Levantine basin, terrestrial ecosystems and the 8.2 ka climatic-atmospheric Greenland perturbation, opens the question of a causal link Shanahan et al. (2006). The 8.2 ka cooling event is explained by catastrophic drainage of ice-dammed Laurentide lakes into the North Atlantic, which resulted in surface-water freshening causing a transient thermohaline circulation slowdown. The high-resolution proxy records of the Nile floodwater outflow indicating progressive aridification from 8.4 to 4 ka in the Nile catchment may well have resulted from internal destabilization of the climate-vegetation-erosion equilibrium at low latitudes forced by the gradual decrease in insolation. This may in turn have influenced the climate at middle and higher latitudes as mentioned in a recent study, where a direct coupling between Mediterranean Outflow Water (MOW) formation and low-latitude climate forcing is shown, and seems to represent a way of propagating subtropical climate signals into the high northern latitudes (Bahr et al., under review). Thus, as early as 8.4 ka, the Hadley convective cell would start to migrate southward and could have an impact on the North Atlantic westerly system and Siberian cold air systems. Such information is thus pertinent to model simulations of North Atlantic freshening in a greenhouse future.

When looking at the global picture over North Eastern Africa (Fig. 7), it appears that the increase in Nile and Libyan desert riverine inputs and high lake levels are systematically observed during the AHP from 14.5 to 8.4 ka confirming that stronger

Fig. 6. Sedimentation rate (i), Log (Ti/Ca) scanner (h), $\epsilon\text{Nd}(0)$ isotopic composition of $<63 \mu\text{m}$ terrigenous sediment (g), Podocarpus pollen concentration (f) and $\delta^{18}\text{O}$ curve data (e) of the core MS27PT are presented for the last 20,000 years. Increase in the sedimentation rate and the Log Ti/Ca documents terrigenous inputs, $\epsilon\text{Nd}(0)$ signatures document changes in sediment provenance. The concentration of Podocarpus pollen, a tree that today grows between 1200 and 1600 m in the tropical mountains (Schuler et al., 2012) and the abundance of which among the pollen in core MS27PT can be taken to reflect distant inputs from tropical areas through river transport (Revel et al., 2014). The Ti (mg/g modeled) recorded in Lake Tana (Marshall et al., 2011) (d), July insolation at 20°N (c) (Berger and Loutre, 1991), Sea level changes (Lambeck et al., 2014) (b), African lake level status in basins in East and North Africa adapted from deMenocal and Tierney (2012) (a). YD: Younger Dryas; HS1: Heinrich Stadial 1. The AHP defined on the $\epsilon\text{Nd}(0)$ is underlined by the light green pattern; dry episodes are underlined by brown beige patterns (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.).

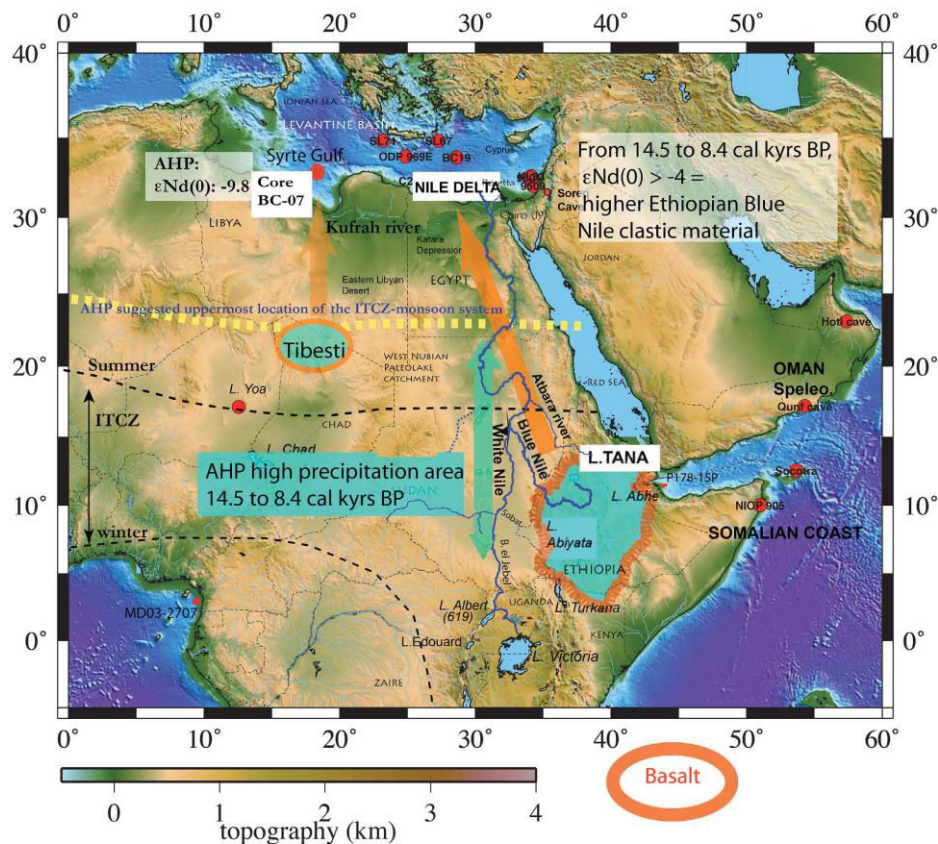


Fig. 7. Suggested most northerly location of the ITCZ-monsoon system during the AHP based on $\epsilon\text{Nd}(0)$ isotopic signature for the cores MS27PT and BC-07 (Bertarini et al., 2006) and on the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic signature recorded in the Somalia coast (core NIO2905; Jung et al., 2004). The main volcanic areas are reported in orange (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.).

monsoons affected North Eastern Africa (Chaliu and Gasse, 2002; Jung et al., 2004; Foerster et al., 2012; Costa et al., 2014; Weldeab et al., 2014; Hennekam, 2015), triggering enhanced freshwater inputs to the Levantine basin. The Nd radiogenic signature of clastic sediment allows us to identify change in geographical sources and to propose a hypothetical model for the dry-wet-dry transition periods (Fig. 7). We suggest that:

- i) The monsoon rain belt moved north as early as 14.6 ka to the latitude of southern Sudan bringing a humid climatic regime to southern Libya, Ethiopia and Somalia.
- ii) The progressive southward shift of the monsoon rain belt at equatorial latitudes occurred between 8.4 and 4 ka.
- iii) The rain belt lay in an equatorial position from 25 to 14.6 and 3.7 to 2.6 ka with episodic stronger than present Saharan dust flux around 16 and 3 ka
- iv) These results suggest that the first-order control on changes in Ethiopian African monsoon strength is summer insolation with gradually decreasing summer insolation driving a decrease in rainfall at the termination of the AHP.

5.2.3. Millennial-scale dry episodes during the last 20,000 years

The more negative values in $\epsilon\text{Nd}(0)$ and more positive values in $\delta^{18}\text{O}$ between 12.8 and 12.3 ka are synchronous with the Younger Dryas cold episode evident in the Northern Hemisphere at 12.8–11.6 ka (Bard and Kromer, 1995), as well as in Mediterranean regions (Essallami et al., 2007; Castaneda et al., 2010; Brisset et al., 2015) and in African lakes (Garcin et al., 2007; Tierney et al., 2011; Foerster et al., 2012). The more negative values in $\epsilon\text{Nd}(0)$ and more positive in $\delta^{18}\text{O}$ from 15.5 to 16.5 ka and from 3.7 to 2.6 ka should have generated more windblown dust than at present (Fig. 6). The mixing hyperbola constructed on the basis of both Sr and Nd isotopic concentration (Faure, 1986) allows a quantification of the Saharan dust contribution as amounting to >85% at 16 ka and from 3.7 to 2.6 ka and <70% at ~600 years suggesting that the Heinrich stadial 1 (15.5–16.5 ka) and the 3.7–2.6 ka dry periods could have generated more windblown dust than at present.

It has been claimed previously that arid events in North Africa resulted from teleconnections to cooling events in the Atlantic Ocean. The timing of the HS1 and YD recorded in the Nile margin is synchronous with dry intervals associated with periods of

enhanced high-latitude cooling and weakened Atlantic meridional overturning circulation (Shanahan et al., 2015). For both HS1 and the YD, Shanahan et al. (2015) explained that meltwater-induced reductions in North Atlantic sea surface temperatures result in a negative sea-level pressure anomaly over the Sahara and a southward shift of the African easterly jet, producing a southward shift in the monsoon rain-belt and consequent reduction in summer rainfall intensity. The dry interval (3.7–2.6 ka) is also evident in East African palaeoclimatic records, such as the increase in eolian dust on Mt. Kilimanjaro (Thompson et al., 2002) and the hydrological record based on δD leaf wax from Lake Challa (Tierney et al., 2011). It is also possible that pastoralism and human activities (agriculture, irrigation) played a role in accelerating soil erosion and could be responsible for an increase in windblown dust. Similarly, Bayon et al. (2012) recorded an important change in chemical weathering (HF isotopes and Al/K ratios) of marine sediments deposited off the Congo River around 3 ka. This change was contemporaneous with a major modification of the vegetation cover in central Africa, suggesting that human land-use intensification may have potentially impacted the development of the rainforest at that time.

5.3. The interplay between Mediterranean thermohaline circulation and African monsoon Holocene climate changes

At the Mediterranean basin scale, dry summers, combined with relatively cold winters, drive the water circulation of the Mediterranean. Evaporation exceeds the input of freshwater through precipitation and river runoff in the basin. This results in a steady increase in the salinity of the inflowing Atlantic seawater, which increases from around 36.15‰ at the Straits of Gibraltar (Atlantic Water Stream AW) to more than 38.6‰ at its eastern end. The buoyancy loss causes downwelling in the Rhodes gyre, settling between -200 and 600 m depth, and forming the Levantine Intermediate Water (LIW) (Lascazatos et al., 1999, Fig. 1A and B). Before completion of the Egyptian Aswan High Dam in 1970, Nile discharge had a severe impact on LIW formation. The rate of LIW formation increased by 30% after obstruction of Nile outflow (Skirris and Lascazatos, 2004) indicating the sensitivity of the Mediterranean overturning circulation to Nile discharge (Pinaridi and Masetti, 2000). Most of the MOW is produced in the high evaporation Eastern Mediterranean Sea as LIW. MOW discharges into the North Atlantic via the Straits of Gibraltar and constitutes an important supplier of high-salinity waters.

The radiogenic Nd ratio and sedimentation rate data show (i) an increase in Nile runoff into the Levantine basin for 6000 years (14.6–8.4 ka) responsible for additional sources of freshwater into the East Mediterranean Sea (EMS), and (ii) a decrease in Nile runoff starting at 8.4 ka, which corresponds to the initiation of the AHP termination. The increase in Nile runoff for 6000 years coincides with the reduction in bottom water ventilation in the Mediterranean Sea (Cacho et al., 2006; Melki et al., 2009; Schmiedl et al., 2010; Toucanne et al., 2012; Magny et al., 2013; Rohling et al., 2015) and a lower salinity from 11.5 to 6.3 ka recorded in the South Adriatic Sea (Siani et al., 2013). Thus, the reduction in intermediate/bottom water ventilation, which characterized the Holocene especially during insolation maxima, could be due to changes in net evaporation changes over the Eastern Mediterranean in response to changes in freshwater inputs in the Levantine basin. The Eastern Mediterranean ventilation changes show an evolution that also coincides with the primary oceanic productivity off western Iberia and in the Alboran basin (Abrantes, 1990; Barcena et al., 2001). These authors concluded from diatom data that the early Holocene was characterized by lower productivity followed by a re-establishment of more productive conditions at 3 ^{14}C ka. We

postulate that a reduction in ventilation in the Western Mediterranean and in MOW flow at Gibraltar could be due to large volumes of freshwater primarily delivered by the Nile River into the EMS between 14.6 and 8.4 ka. This hypothesis is consistent with the conclusions of Bahr et al., (under review) based on cores located in the Gulf of Cadiz.

These authors demonstrate that the African monsoon is the predominant driver of orbital-scale MOW variability via its influence on the freshwater budget in the Eastern Mediterranean. A weak MOW flow within the Gulf of Cadiz is the direct consequence of enhanced runoff into the Mediterranean Sea during summer insolation maxima where it obstructs LIW formation.

6. Conclusions

Across North Africa, arid to humid climatic phases have alternated over time as the African monsoonal system has weakened and strengthened. Sediments from the Nile continental margin are sensitive archives of both landscape instability over the Nile catchment and the consequences of past changes in hydrology and climate within the Levantine basin. During the African Humid Period (from 14.6 to -6 ka), North Africa was affected by a significant enhancement of the monsoonal regime. Intensified precipitation not only induced high lake levels, but also triggered higher riverine inputs into the surrounding oceanic margins and in particular into the Eastern Mediterranean via the Nile. We have strategically selected two hemipelagic sediment cores (MS27PT and MD04-2726) from the Nile Rosetta upper continental slope. These cores are ideally located just in front of the mouths of both the present-day Nile and its Holocene Nile counterparts. As these outlets delivered fluvial sediments to the Levantine margin, the recognition of the timing of their contributions into these marine deposits helps to better constrain the geographic extension of a more humid climate over North East Africa. We show that the MS27PT (31°48N; 29°28E; 1389 m water depth) clastic sediment deposited during the AHP is enriched in mantle-derived products (more radiogenic Nd). Such sediments can only be derived from the upper Blue Nile Ethiopian volcanic province. This points to a strong enhancement of the monsoon regime over Ethiopia, at least as far north as the current Ethiopia–Sudan border that would have been accompanied by a northward shift of the ITCZ. Several key conclusions have emerged from our study:

1. A rapid shift from the arid LGM to the humid early Holocene climate occurred between 14.6 and 14.13 ka. This change is followed by the AHP until 8.4 ka. We suggest that the Ethiopian African Monsoon maximum, between 12.2 and 8.4 ka led to a significant increase in Blue Nile freshwater discharge and sediment load delivery to the Eastern Mediterranean Sea. Based on the timing of Nile fluvial discharge with respect to the EAM, we demonstrate a relationship between maximum Northern Hemisphere summer insolation and the EAM maximum. We therefore suggest that orbitally-forced variation of Northern Hemisphere summer insolation was the dominant forcing of the AHP.
2. A gradual transition from the AHP and the present arid climatic regime, shown by a progressive decrease in Ethiopian clastic sediment deposition) occurred in two main steps (8.4–6 ka and 6 to 3.1 ka).
3. The onset of aridification in the Nile catchment seems to precede the North Atlantic 8.2 ka cooling event. The broad coincidence between hydrological changes in the Levantine basin and the more general 8.2 ka climatic perturbation highlights the question of a causal link. We suggest that the AHP wet/dry transition in North Africa may have resulted from internal

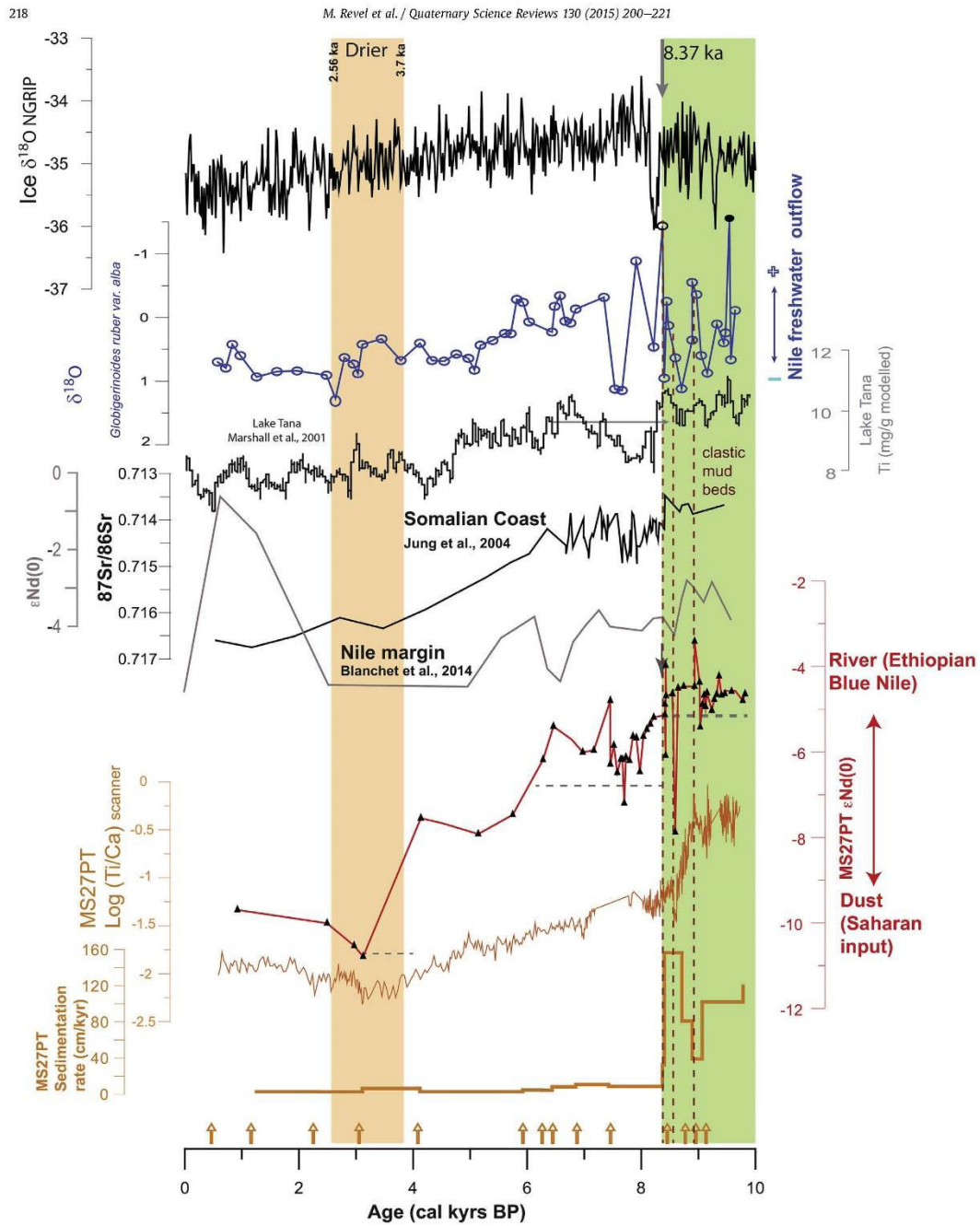


Fig. 8. Sedimentation rates, $\epsilon Nd(0)$ isotopic signature, and planktonic foraminifera $\delta^{18}O$ curve data of the core MS27PT are presented for the last 10,000 years. The $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic compositions recorded in the Somalia coast (Jung et al., 2004) and the Nd isotopic compositions recorded in the Western Nile deep-sea fan are included for comparison (Blanchet et al., 2014). The $\delta^{18}O$ of the Greenland North Grip ice core is presented to highlight the 8.2 ka Cold Event in the North Atlantic. The AHP defined on the $\epsilon Nd(0)$ is underlined by a light green pattern; dry episodes are underlined by the brown beige patterns (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

destabilization of the climate-vegetation-erosion equilibrium at low latitudes, which in turn may have influenced the climate at higher latitudes.

Acknowledgments

The authors thank the staff and cruise members of the R/V Pelagia from NIOZ for their technical support during the MIMES and VANIL cruises, respectively. We are grateful to B. Galland for her technical assistance for the chromatography separations and to P. Capiez for performing the major element analyses in Lyon. The authors warmly thank P. Siani, G. Menot and E. Bard for discussions about the age models; M. Berne for discussions about the sea level change impact on the sedimentation rate, F. Grousset for useful discussions about the Nile sources and L. Camera for the bathymetry map of the Nile margin. Particular thanks go to A. Mothet for her master works on the core MD04-2726. We acknowledge the French MISTRALS-PALEOMEX- Madho program, for their financial support, and the program ARTEMIS of Institut National des Sciences de l'Univers (INSU-CNRS) for AMS ¹⁴C measurement facilities. C. Skonieczny was supported by a grant from the French government through Agence Nationale de la Recherche (ANR) under the "Investissements d'Avenir" programme, reference ANR-10-LABX-19-0. We thank the two reviewers Martin Williams and Cécile Blanchet for their constructive suggestions and a particular thank you to Jamie Woodward for inviting us to participate in this special issue.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.quascirev.2015.10.030>.

References

Abrantes, F., 1990. Increased upwelling off Portugal during the last glaciation: diatom evidence. *Mar. Micropaleontol.* 17, 285–310.

Albarede, F., Telouk, P., Blichert-Toft, J., Boyet, M., Agraniar, A., Nelson, B., 2004. Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICP/MS. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 2725–2744.

Almogi-Labin, A., Bar-Matthews, M., Shrik, D., Kolosovsky, E., Paterne, M., Schilman, B., Ayalon, A., Aizenshtat, Z., Matthews, A., 2009. Climatic variability during the last ~90ka of the southern and northern Levantine Basin as evident from marine records and speleothems. *Quat. Sci. Rev.* XXX, 1–15.

Bahr, A., Kaboth, S., Jiménez-Espejo, F.J., Sierro Sanchez, F.J., Voelker, A.H.L., Lourens, L., Röhl, U., Reichert, G.J., Escutia, C., Hernandez-Molina, F.J., 2015. Persistent Monsoonal Forcing of Mediterranean Outflow Dynamics during the Late Pleistocene. under review in *Geology*.

Barcena, M.A., Cacho, I., Abrantes, F., Sierro, F.J., Grimalt, J.O., Flores, J.A., 2001. Paleoproductivity variations related to climatic conditions in the Alboran Sea (western Mediterranean) during the last glacial-interglacial transition: the diatom record. *Paleogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 167, 337–357.

Bard, E., Kromer, B., 1995. The Younger Dryas: absolute and radiocarbon chronology. In: Troelstra, S.R., van Hinte, J.E., Ganssen, G.M. (Eds.), *The Younger Dryas*, Proceedings of the Royal Dutch Academy of Sciences, pp. 161–166.

Bayon, G., German, C.R., Boella, R.M., Milton, J.A., Taylor, R.N., Nesbitt, R.W., 2002. An improved method for extracting marine sediment fractions and its application to Sr and Nd isotopic analysis. *Chem. Geol.* 187, 179–199.

Bayon, G., Dennielou, B., Etoubleau, J., Ponzevera, E., Toucanne, S., Bermell, S., 2012. Intensifying weathering and land use in Iron Age Central Africa. *Science* 335, 1219–1221.

Berger, A., Loutre, M.F., 1991. Insolation values for the climate of the last 10 million years. *Quat. Sci. Rev.* 10, 297–317.

Bertarini, M., Corselli, C., Malinverno, E., Villa, I.M., 2006. Holocene Variation of River Drainage in Libya. AGU Fall Meeting 2006. Abstract PP43A-1231.

Bethoux, J.P., Gentili, B., Morin, P., Nicolas, E., Pierre, C., Ruiz-Pino, D., 1999. The Mediterranean Sea: a miniature ocean for climate and environmental studies and a key for the climate functioning of the North Atlantic. *Prog. Oceanogr.* 44, 131–146.

Blanchet, C.L., Tjallingii, R., Frank, M., Lorenzen, J., Reitz, A., Brown, K., Feseker, T., Brückmann, W., 2013. High- and low-latitude forcing of the Nile River regime during the holocene inferred from laminated sediments of the Nile deep-sea fan. *Earth Planet. Sci. Lett.* 364, 98–110.

Blanchet, C.L., Franck, M., Schouten, S., 2014. Asynchronous changes in vegetation,

runoff and erosion in the Nile River watershed during the Holocene. *PLoS ONE* 9 (12), e115958. <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0115958>.

Brayshaw, D.J., Rambeau, C.M.C., Smith, S.J., 2011. Changes in Mediterranean climate during the Holocene: Insights from global and regional climate modelling. *Holocene* 21, 15–31.

Brisset, E., Guiter, F., Miramont, C., Revel, M., Anthony, E.J., Delhon, C., Arnaud, F., Malet, E., de Beaulieu, J.L., 2015. Lateglacial/Holocene environmental changes in the Mediterranean Alps inferred from lacustrine sediments. *Quat. Sci. Rev.* 110, 49–71.

Cacho, I., Shackleton, N., Elderfield, H., Sierro, F.J., Grimalt, J.O., 2006. Glacial rapid variability in deep-water temperature and d¹⁸O from the Western Mediterranean Sea. *Quat. Sci. Rev.* 25, 3294–3311.

Calvert, S.E., Fontugne, M.R., 2001. On the Late Pleistocene-Holocene sapropel record of climatic and oceanographic variability in the Eastern Mediterranean. *Paleoceanography* 16, 78–94.

Casford, J.S.L., Rohling, E.J., Abu-Zied, R.H., Fontanier, C., Jorissen, F.J., Leng, M.J., Schmiedl, G., Thomson, J., 2003. A dynamic concept for Eastern Mediterranean circulation and oxygenation during sapropel formation. *Paleogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 190, 103–119.

Castaneda, I.S., Schefub, E., Patzold, J., Damsté, J.S.S., Weldeab, S., Schouten, S., 2010. Millennial-scale sea surface temperature changes in the Eastern Mediterranean (Nile river Delta region) over the last 27,000 years. *Paleoceanography* 25, PA1208. <http://dx.doi.org/10.1029/2009PA001740>.

Chalié, F., Gasse, F., 2002. Late Glacial-Holocene diatom record of water chemistry and lake level change from the tropical east African rift Lake Abiyata (Ethiopia). *Paleogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 187, 259–283.

Chauvel, C., Blichert-Toft, J., 2001. A hafnium isotope and trace element perspective on melting of the depleted mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 190, 137–151.

Costa, K., Russell, J., Konecny, B., Lamb, H., 2014. Isotopic reconstruction of the African Humid Period and Congo air boundary migration at Lake Tana, Ethiopia. *Quat. Sci. Rev.* 60, 368–376.

De Lange, G.J., Thomson, J., Reitz, A., Slomp, C.P., Principato, M.S., Erba, E., Corselli, C., 2008. Synchronous basin-wide formation and redox-controlled preservation of a Mediterranean sapropel. *Nat. Geosci.* 1. <http://dx.doi.org/10.1038/ngeos283>.

deMenocal, P., Ortiz, J., Guilderson, T., Adkins, J., Sarnthein, M., Baker, L., Yarusinsky, M., 2000. Abrupt onset and termination of the African Humid Period: rapid climate responses to gradual insolation forcing. *Quat. Sci. Rev.* 19, 347–361.

deMenocal, P.B., Tierney, J.E., 2012. Green Sahara: African Humid Periods paced by Earth's orbital changes. *Nat. Educ. Knowl.* 3, 7.

Deschamps, P., Durand, N., Bard, E., Hamelin, B., Camoin, G., Thomas, A.L., Henderson, G.M., Okuno, J., Yokoyama, Y., 2012. Ice-sheet collapse and sea-level rise at the Bolling warming 14,600 years ago. *Nature* 483, 559–564.

Ducassou, E., Capotondi, L., Murat, A., Bernasconi, S., Mulder, T., Gonthier, E., Migeon, S., Duprat, J., Giraudeau, J., Mascle, J., 2007. Multiproxy late Quaternary stratigraphy of the Nile deep-sea turbidite system – towards a chronology of deep-sea terrigenous systems. *Sediment. Geol.* 200, 1–13.

Ducassou, E., Mulder, T., Migeon, S., Gonthier, E., Murat, A., Revel, M., Capotondi, L., Bernasconi, S.M., Mascle, J., Zaragosi, S., 2008. Nile floods recorded in deep Mediterranean sediments. *Quat. Res.* 70, 382–391.

Ducassou, E., Migeon, S., Mulder, T., Murat, A., Capotondi, L., Bernasconi, S.M., Mascle, J., 2009. Evolution of the Nile deep-sea turbidite system during the late Quaternary: influence of climate change on fan sedimentation. *Sedimentology* 56, 2061–2090.

Ducassou, E., Migeon, S., Capotondi, L., Mascle, J., 2013. Run-out distances and erosion of debris-flows in the Nile deep-sea fan system: evidence from lithofacies and micropaleontological analyses. *Mar. Pet. Geol.* 39, 102–123.

Emeis, K.C., Struck, U., Schulz, H.M., Bernasconi, S., Sakamoto, T., Martinez-Ruiz, F., 2000. Temperature and salinity of Mediterranean Sea surface waters over the last 16,000 years: constraints on the physical environment of S1 sapropel formation based on stable oxygen isotopes and alkenone unsaturation ratios. *Paleogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 158, 259–280.

Essalami, L., Sicre, M.A., Kallel, N., Labeyrie, L., Siani, G., 2007. Hydrological changes in the Mediterranean Sea over the last 30,000 years. *Geochim. Geophys. Geosystems* 8, 7.

Faure, G., 1986. *Principles of Isotope Geology*. John Wiley & Sons, New York.

Fleitmann, D., Burns, S.J., Mudelsee, M., Neff, U., Kramers, J., Mangini, A., Matter, A., 2003. Holocene forcing of the Indian Monsoon recorded in a stalagmite from southern Oman. *Science* 300, 1737–1739.

Fleitmann, D., Burns, S.J., Mangini, A., Mudelsee, M., Kramers, J., Villa, I., Neff, U., Al-Subbary, A.A., Buettner, A., Hippler, D., Matter, A., 2007. Holocene ITCZ and Indian Monsoon dynamics recorded in stalagmites from Oman and Yemen (Socotra). *Quat. Sci. Rev.* 26, 170–188.

Foerster, V., Junginger, A., Langkamp, O., Gebru, T., Asrat, A., Umer, M., Lamb, H.F., Wennrich, V., Rethemeyer, J., Nowaczyk, N., Trauth, M.H., Schaebitz, F., 2012. Climatic change recorded in the sediments of the Chew Bahir basin, southern Ethiopia, during the last 45,000 years. *Quat. Int.* 274, 25–37.

Freydier, R., Michard, A., De Lange, G., Thomson, J., 2001. Nd isotopic compositions of Eastern Mediterranean sediments: tracers of the Nile influence during sapropels formation? *Mar. Geol.* 177, 45–62.

Ganor, E., Foner, H.A., Brenner, S., Neeman, E., Lavi, N., 1991. The chemical composition of aerosols settling in Israel following dust storms. *Atmos. Environ.* 25, 2665–2670.

Garzanti, E., Ando, S., Padoan, M., Vezzoli, G., Kammar, A.E., 2015. The modern Nile sediment system: processes and Products. *Quat. Sci. Rev.* 130, 9–56.

- Gasse, F., 2000. Hydrological changes in the African tropics since the Last Glacial Maximum. *Quat. Sci. Rev.* 19, 189–211.
- Garcin, Y., Vincens, A., Williamson, D., Buchet, G., Guiot, J., 2007. Abrupt resumption of the African monsoon at the Younger Dryas-Holocene climatic transition. *Quat. Sci. Rev.* 26, 690–704.
- Garcin, Y., Melnick, D., Strecker, M.R., Olago, D., Tiercelin, J.J., 2012. East African mid-Holocene wet-dry transition in paleo-shorelines of Lake Turkana, northern Kenya Rift. *Earth Planet. Sci. Lett.* 331–332, 322–334.
- Grousset, F.E., Parra, M., Bory, A., Martinez, P., Bertrand, P., Shimmield, 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.
- Grousset, F.E., Biscaye, P.E., 2005. Tracing dust sources and transport patterns using Sr, Nd and Pb isotopes. *Chem. Geol.* 222, 149–167.
- Hennekam, Rick, 2015. High-frequency climate variability in the late Quaternary Eastern Mediterranean. *Utrecht Stud. Earth Sci. N° 78*.
- Hoelzmann, P., Kruse, A., Rottinger, F., 2000. Precipitation estimates for the eastern Saharan paleomonsoon based on a water balance model of the West Nubian Paleolake Basin. *Glob. Planet. Change* 26, 105–120.
- Hoelzmann, P., Keding, B., Berke, H., Kröpelin, S., Kruse, H.J., 2002. Environmental change and archaeology: lake evolution and human occupation in the eastern Sahara during the Holocene. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 169, 193–217.
- Jacobsen, S.B., Wasserburg, G.J., 1980. Sm-Nd isotopic evolution of chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 50, 139–155.
- Jung, S., Davies, G.R., Ganssen, G.M., Kroon, D., 2004. Stepwise Holocene aridification in the NE Africa deduced from dust-borne radiogenic isotope records. *Earth Planet. Sci. Lett.* 221, 27–47.
- Kelly, M.A., Russell, J.M., Baber, M.B., Howley, J.A., Loomis, S.E., Zimmerman, S., Nakileza, B., Lukaye, J., 2014. Expanded glaciers during a dry and cold Last Glacial Maximum in equatorial East Africa. *Geology* 42, 519–522.
- Kholeif, S.E.A., 2009. Holocene paleoenvironmental change in inner continental shelf sediments, Southeastern Mediterranean, Egypt. *J. Afr. Earth Sci.* 57, 143–153.
- Krinner, G., Braconnot, P., Lézine, A.M., Ramstein, G., Zheng, W., Sepulchre, P., Grenier, C., Hély, C., 2012. Strong timescale-dependent feedbacks on the North African Holocene climate by lakes and wetlands. *Geophys. Res. Lett.* 39 (7), L07701.
- Krom, M.D., Cliff, R.A., Eijsink, L.M., Herut, B., Chester, R., 1999. The characterisation of Saharan dusts and Nile particulate matter in surface sediments from the Levantine Basin using Sr isotopes. *Mar. Geol.* 155, 319–330.
- Krom, M.D., Stanley, D.J., Cliff, R.A., Woodward, J.C., 2002. Nile River sediment fluctuations over the past 7000 yr and their key role in sapropel development. *Geology* 30, 71–74.
- Kröpelin, S., Verschuren, D., Lézine, A.-M., Eggermont, H., Cocquyt, C., Francus, P., Cazet, J.-P., Fagot, M., Rumes, B., Russell, J.M., Conley, D.J., Schuster, M., von Suchodoletz, H., Engstrom, D.R., 2008. Climate-driven ecosystem succession in the Sahara: the last 6000 years. *Science* 320, 765–768.
- Kuper, R., Kröpelin, S., 2006. Climate-controlled Holocene occupation in the Sahara: motor of Africa's evolution. *Science* 313, 803–807.
- Lambeck, K., Rouby, H., Purcell, A., Sun, Y., Sambridge, M., 2014. Sea level and global ice volumes from the Last Glacial Maximum to the Holocene. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 111 (43), 15296–15303.
- Lamb, H.F., Bates, C.R., Coombes, P.V., Marshall, M.H., Umer, M., Davies, S.J., Dejen, E., 2007. Late Pleistocene desiccation of Lake Tana, source of the Blue Nile. *Quat. Sci. Rev.* 26, 287–299.
- Lascaratos, A., Roether, W., Nittis, K., Klein, B., 1999. Recent changes in deep water formation and spreading in the Eastern Mediterranean Sea: a review. *Prog. Oceanogr.* 44, 5–36.
- Lézine, A.M., Hély, C., Grenier, C., Braconnot, P., Krinner, G., 2011a. Sahara and Sahel vulnerability to climate changes, lessons from Holocene hydrological data. *Quat. Sci. Rev.* 30, 3001–3012.
- Lézine, A.M., Zheng, W., Braconnot, P., Krinner, G., 2011b. A late holocene pollen and climate record from Lake Yoa, northern Chad. *Clim. Past. Discuss.* 7, 2413–2444.
- Lionello, P., Malanotte-Rizzoli, P., Boscolo, R., Alpert, P., Artale, V., Li, L., Luterbacher, J., May, W., Trigo, R., Tsimplis, M., Ulbric, U., Xoplaki, E., 2006. The Mediterranean climate: an overview of the main characteristics and issues. In: Lionello, P., Malanotte-Rizzoli, P., Boscolo, R. (Eds.), "Mediterranean Climate Variability". Elsevier, Amsterdam, pp. 1–26.
- Liu, Z., Wanga, A.Y., Gallimore, R., Gasse, F., Johnson, T., deMenocal, P., Adkins, J., Notarao, M., Prentice, I.C., Kutzbach, J., Jacob, R., Behling, P., Wanga, L., Onga, E., 2007. Simulating the transient evolution and abrupt change of northern Africa atmosphere-ocean-terrestrial ecosystem in the Holocene. *Quat. Sci. Rev.* 26, 1818–1837.
- Macklin, M.G., Lewin, J., Woodward, J.C., 2012. The fluvial record of climate change. *Phil. Trans. R. Soc.* 370, 2143–2172.
- Macklin, M.G., Woodward, J.C., Welsby, D.A., Duller, G.A.T., Williams, F.M., Williams, M.A.J., 2013. Reach-scale river dynamics moderate the impact of rapid holocene climate change on floodwater farming in the desert Nile. *Geology* 41, 695–698.
- Magry, M., Peyron, O., Sadori, L., Ortu, E., Zanchetta, G., Vanniere, B., Tinner, W., 2012. Contrasting patterns of precipitation seasonality during the Holocene in the south- and north-central Mediterranean. *J. Quat. Sci.* 27, 290–296.
- Magry, M., Combourieu-Nebout, N., de Beaulieu, J.L., Bout-Roumaizeilles, V., Colombaroli, D., Desprat, S., Francke, A., Joannin, S., Ort, E., Peyron, O., Revel, M., Sadori, L., Siani, G., Sicre, M.A., Samartin, S., Simonneau, A., Tinner, W., Vanniere, B., Wagner, B., Zanchetta, G., Anselmetti, F., Brugiapaglia, E., Chapron, E., Debret, M., Desmet, M.J., Didier, J., Essallami, L., Galop, D., Gilli, A., Haas, N.J.N., Kallel, J., Millet, L., Stock, A., Turon, J.L., Wirth, S., 2013. North-south palaeohydrological contrasts in the central Mediterranean during the Holocene: tentative synthesis and working hypotheses. *Clim. Past* 9, 2043–2071.
- Marshall, M.H., Lamb, F.H., Huws, D., Davies, S.J., Bates, R., Bloemendal, J., Boyle, J., Leng, M.J., Umer, M., Bryant, C., 2011. Late Pleistocene and Holocene drought events at Lake Tana, the source of the Blue Nile. *Glob. Planet. Change* 78, 147–161.
- Masclé, 2014. The Nile continental margin, a compendium compiled by Jean Masclé. *Mar. Geol.* 358, 1–510.
- Mojtahid, M., Manceau, R., Schiebel, R., Hennekam, R., de Lange, G.J., 2015. Thirteen thousand years of southeastern Mediterranean climate variability inferred from an integrative planktic foraminiferal-based approach. *Paleoceanography* 30. <http://dx.doi.org/10.1002/2014PA002705>.
- McGee, D., deMenocal, P.B., Winckler, G., Stuut, J.B.W., Bradtmiller, L.I., 2013. The magnitude, timing and abruptness of changes in North African dust deposition over the last 20,000 yr. *Earth Planet. Sci. Lett.* 371–372, 163–176.
- McGlynn, G., Mooney, S., Taylor, D., 2013. Palaeoecological evidence for Holocene environmental change from the Virunga volcanoes in the Albertine Rift, central Africa. *Quat. Sci. Rev.* 61, 32–46.
- Melki, T., Kallel, N., Jorissen, F.J., Guichard, F., Dennielou, B., Berné, S., Labeyrie, L., Fontugne, M., 2009. Abrupt climate change, sea surface salinity and paleo-productivity in the Western Mediterranean Sea (Gulf of Lion) during the last 28 kyr. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 279 (1–2), 96–113.
- Ménot, G., Bard, E., 2012. A precise search for drastic temperature shifts of the past 40,000 years in southeastern Europe. *Paleoceanography* 27.
- Menviel, L., Timmermann, A., Elison Timm, O., Mouchet, A., 2011. Deconstructing the last glacial termination: the role of millennial and orbital-scale forcings. *Quat. Sci. Rev.* 1–18.
- Migeon, S., Ducassou, E., Le Gondec, Y., Rouillard, P., Masclé, J., Revel, M., 2010. Late Quaternary lobes in a silt/mud-rich turbidite system: the example of the western Nile deep-sea fan (Eastern Mediterranean). Implication for lobe construction and sand/mud segregation. *Sediment. Geol.* 229, 124–143.
- Papadopoulos, V.P., Simon, A.J., Bartzokas, A., Somot, S., Ruiz, S., Drakopoulou, P., 2012. Large-scale Atmospheric Circulation Favouring Deep- and Intermediate-water Formation in the Mediterranean Sea. <http://dx.doi.org/10.1175/JCLI-D-11-00657.1>.
- Padoan, M., Garzanti, E., Harlavan, Y., Villa, I.M., 2011. Tracing Nile sediment source by Sr and Nd isotope signatures (Uganda, Ethiopia, Sudan). *Geochimica Cosmochimica Acta* 75, 3627–3644.
- Palchan, D., Stein, M., Almogi-Labin, A., Erel, Y., Goldstein, S.L., 2013. Dust transport and synoptic conditions over the Sahara-Arabia deserts during the MIS6/5 and 2/1 transitions from grain-size, chemical and isotopic properties of Red Sea cores. *EPSL* 382, 125–139.
- Pin, C., Briot, D., Bassin, C., Poitras, F., 1994. Concomitant separation of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography. *Anal. Chim. Acta* 298, 209–217.
- Pinarli, N., Masetti, E., 2000. Variability of the large scale general circulation of the Mediterranean Sea from observation and modelling: a review. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 158, 153–174.
- Prospero, J.M., Ginoux, P., Torres, O., Nicholson, S.E., Gill, T.E., 2002. Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the Nimbus-7 total ozone mapping spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product. *Rev. Geophys.* 40, 1002. <http://dx.doi.org/10.1029/2000RG000092>.
- Pross, J., Kotthoff, U., Müller, U.C., Peyron, O., Dornoy, I., Schmiel, G., Kalaitzidis, S., Smith, A.M., 2009. Massive perturbation in terrestrial ecosystems of the eastern Mediterranean region associated with the 8.2 kyr B.P. climatic event. *Geology* 37, 887–890.
- Reimer, P.J., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Blackwell, P.G., Bronk Ramsey, C., Buck, C.E., Cheng, H., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P.M., Guilderson, T.P., Halldason, H., Hajdas, I., Hatté, C., Heaton, T.J., Hoffmann, D.L., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kaiser, K.F., Kromer, B., Manning, S.W., Niu, M., Reimer, R.W., Richards, D.A., Scott, E.M., Southon, J.R., Staff, R.A., Turney, C.S.M., van der Plicht, J., 2013. IntCal13 and Marine13 radiocarbon age calibration curves 0–50,000 Years cal BP. *Radiocarbon* 55 (4).
- Revel, M., Ducassou, E., Grousset, F., Bernasconi, S.M., Migeon, S., Revillon, S., Masclé, 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.
- Revel, M., Colin, C., Bernasconi, S., Combourieu-Nebout, N., Ducassou, E., 2014. 21,000 years of Ethiopian African monsoon variability recorded in sediments of the western Nile deep-sea fan. *Reg. Environ. Change* 14, 1685–1696.
- Richard, P., Shimizu, N., Allegre, C.J., 1976. ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd, a natural tracer: an application to oceanic basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 34, 13–22.
- Rogerson, M., Rohling, E.J., Bigg, G.R., Ramirez, J., 2012. Paleoclimatology of the Atlantic-Mediterranean exchange: overview and first quantitative assessment of climatic forcing. *Rev. Geophys.* 50, 1–32.
- Roberts, N., Barker, P., 1993. In: Thomas, D.S.G., Allison, R.J. (Eds.), *Landscape Stability and Biogeomorphic Response to Past and Future Shifts in Intertropical Africa*. Landscape Sensitivity. John Wiley and Sons Ltd.
- Rohling, E.J., 1994. Review and new aspects concerning the formation of Eastern Mediterranean sapropels. *Marine Geol.* 122, 1–28.

- Rohling, E., Cane, T.R., Cooke, S., Sprovieri, M., Bouloubassi, I., Emeis, K.C., Schiebel, R., Kroon, D., Jorissen, F.J., Lorre, A., Kemp, A.E.S., 2002. African monsoon variability during the previous interglacial maximum. *EPSL* 202, 61–75.
- Rohling, E.J., Marini, G., Grant, K.M., 2015. Mediterranean climate and oceanography, and the periodic development of anoxic events (sapropels). *Earth Sci. Rev.* 143, 62–97.
- Rosignol-Strick, M., 1985. Mediterranean Quaternary sapropels, an immediate response of the African monsoon to variation of insolation. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 49, 237–263.
- Rouillard, M.P., 2010. *Modele architectural et lithologique du systeme de Rosetta (Delta du Nil, Mediterranée orientale): implication pour un analogue actuel de reservoir pétrolier (PhD)*.
- Rucina, S.M., Muiruri, V.M., Rahab, N., Kinyanjui, R.N., McGuinness, K., Marchant, R., 2009. Late Quaternary vegetation and fire dynamics on Mount Kenya. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 283, 1–14.
- Said, R., 1993. *The River Nile. Geology, Hydrology and Utilization*. Oxford, England, Pergamon.
- Schmiedl, G., Kührt, 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. *QSR* 29, 3006–3020.
- Scheuvsen, D., Schütz, L., Kandler, K., Ebert, M., Weinbruch, S., 2013. Bulk composition of northern African dust and its source sediments – a compilation. *Earth Sci. Rev.* 116, 170–194.
- Schüler, L., Hemp, A., Zech, W., Behling, H., 2012. Vegetation, climate and fire-dynamics in east Africa from the Maundi Crater pollen record from Mt Kilimanjaro during the last glacial–interglacial cycle. *Quat. Sci. Rev.* 39, 1–13.
- Shanahan, T.M., Overpeck, J.T., Beck, J.W., Pigati, J.S., Talbot, M.R., Scholz, C.A., Peck, J., King, J.W., 2006. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 242, 287–302.
- Shanahan, T.M., McKay, N.P., Hughen, K.A., Overpeck, J.T., Otto-Bliessner, B., Heil, C.W., King, J., Scholz, C.A., Peck, J., 2015. The time-transgressive termination of the African Humid Period. *Nature Geosci.* <http://dx.doi.org/10.1038/ngeo2329>.
- 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* 294, 1917–1920.
- Siani, G., Magny, M., Paterne, M., Debret, M., Fontugne, M., 2013. Palaeohydrology reconstruction and Holocene climate variability in the south Adriatic Sea. *Clim. Past* 9, 499–515.
- Sierro, F.J., et al., 2009. Phase relationship between sea level and abrupt climate changes. *Quat. Sci. Rev.* 28 (25–26), 2867–2881.
- Skliris, N., Lascaratos, A., 2004. Impacts of the Nile River damming on the thermohaline circulation and characteristic Water masses of the Mediterranean Sea. *J. Mar. Syst.* 52, 121–143.
- Skonieczny, C., Paillou, P., Bory, A., Bayon, G., Biscara, L., Crosta, X., Malaizé, B., Eynaud, F., Revel, M., Vernet, R., Aleman, N., Barusseau, J.P., Lopez, S., Crousset, F.E., 2015. African humid periods triggered the reactivation of a large river system in Western Sahara. *Nat. Commun.* <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms9751>.
- Stanley, D.J., Warne, A.G., 1993. Nile delta: recent geological evolution and human impact. *Science* 260, 628–634.
- Tachikawa, K., Vidal, L., Cornuault, M., Garcia, M., Pothin, A., Sonzogni, C., Bard, E., Meroi, G., Revel, M., 2015. Eastern Mediterranean Sea circulation inferred from the conditions of S1 sapropel deposition. *Clim. Past* 11, 855–867.
- Thompson, L.G., et al., 2002. Kilimanjaro ice core: evidence of Holocene climate change in tropical Africa. *Science* 298, 589–593.
- Thomson, J., Mercone, D., de Lange, G.J., van Santvoort, P.J.M., 1999. Review of recent advances in the interpretation of Eastern Mediterranean sapropel S1 from geochemical evidence. *Mar. Geol.* 153, 77–89.
- Thomson, J., Croudace, I.W., Rothwell, R.G., 2006. A Geochemical Application of the ITRAX Scanner to a Sediment Core Containing Eastern Mediterranean Sapropel Units, 267. Geological Society, London, Special Publications, pp. 65–77.
- Thorncroft, C.D., Nguyen, H., Zhang, C., Peyrille, P., 2011. Annual cycle of the West African monsoon: regional circulations and associated water vapour transport. *Quat. J. R. Meteorol. Soc.* 137, 129–147.
- Tierney, J.E., deMenocal, P.B., 2013. Abrupt shifts in horn of Africa hydroclimate since the Last Glacial Maximum. *Science* 342, 843–846.
- Tierney, J.E., Lewis, S.C., Cook, B.I., LeGrande, A.N., Schmidt, G.A., 2011. Model, proxy and isotopic perspectives on the east African humid period. *EPSL* 307, 103–112.
- Toucanne, S., Jouet, G., Ducassou, E., Bassetti, M.A., Denniellou, B., Angue Minto'o, C., Touyet, N., Charlier, K., Lericolais, G., Mulder, T., 2012. A 130,000-year record of levantine intermediate water flow variability from the Corsica trough, western Mediterranean sea. *Quat. Sci. Rev.* 33, 55–73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.quascirev.2011.11.020>.
- Tuenter, E., Weber, S.L., Hilgen, F.J., Lourens, L.J., 2003. The response of the African summer monsoon to remote and local forcing due to precession and obliquity. *Glob. Planet. Change* 36, 219–235.
- Van Santvoort, P.J.M., De Lange, G.J., Thomson, J., Cussen, H., Wilson, T.R.S., Krom, M.D., Ströhle, K., 1996. Active post-depositional oxidation of the recent sapropel (S1) in sediments of the Eastern Mediterranean Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 4007–4024.
- Verschuren, D., Sinninghe Damsté, J.S., Moernaut, J., Kristen, I., Blaauw, M., Fagot, M., Haug, G.H., 2009. Half-precessional dynamics of monsoon rainfall near the east African Equator. *Nature* 462.
- Vincens, A., Buchet, G., Servant, M., 2010. Vegetation response to the “African Humid Period” termination in central Cameroon (7 degreesN), new pollen insight from Lake Mbalang. *Clim. Past* 6, 281–294.
- Voelker, A.H.L., Lebreiro, S.M., Schonfeld, 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.
- Wanner, H., et al., 2008. Mid- to late Holocene climate change: an overview. *QSR* 27, 1791–1828.
- Weldeab, S., Emeis, K.C., Hemleben, C., Schmiedl, G., Schulz, H., 2003. Spatial productivity variations during formation of sapropels S5 and S6 in the Mediterranean Sea: evidence from Ba contents. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 19, 169–190.
- Weldeab, S., Emeis, K.C., Hemleben, C., Schulz, H., Vennemann, T.W., 2002. Sr, Nd isotope composition of late Pleistocene sapropels and non-sapropel sediments from the Eastern Mediterranean Sea: Implication for detrital influx and climatic conditions in the source areas. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 3585–3598.
- Weldeab, S., Franck, M., Stichel, T., Haley, B., Sengen, M., 2011. Spatio-temporal evolution of the West African monsoon during the last deglaciation. *Geophys. Res. Lett.* 38.
- Weldeab, S., Menke, V., Schmiedl, G., 2014. The pace of east African monsoon evolution during the Holocene. *Geophys. Res. Lett.* 41.
- Williams, M.A.J., Adamson, D.A., 1980. Late Quaternary Depositional History of the Blue and White Nile Rivers in Central Sudan. The Sahara and the Nile, pp. 281–304. M. A. J. a. F. Williams, H. Rotterdam, Balkema, A.A.
- Williams, M.A.J., Usai, D., Salvatori, S., Williams, F.M., Zerboni, A., Maritan, L., Linseele, V., 2015. Late Quaternary environments and prehistoric occupation in the lower White Nile Valley, central Sudan. *Quat. Sci. Rev.* 130, 72–88.
- Woodward, J.C., Macklin, M.G., Krom, M.D., Williams, M.A.J., 2007. The Nile: evolution, Quaternary river environments and material fluxes. In: Gupta, A. (Ed.), *Large Rivers: Geomorphology and Management*. John Wiley and Sons, Chichester, pp. 261–292.
- Zhao, Y., Liu, Z., Colin, C., Paterne, M., Siani, G., Cheng, X., Duchamp-Alphonse, S., Xie, X., 2011. Variations of the Nile suspended discharges during the last 1.75 Myr. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 311, 230–241.