



**HAL**  
open science

# Le rapport élémentaire Li/Mg dans les coraux sclérectiniaux : un nouveau et puissant traceur des paléo-températures de l'océan ?

Kristan Cuny-Guirriec

► **To cite this version:**

Kristan Cuny-Guirriec. Le rapport élémentaire Li/Mg dans les coraux sclérectiniaux : un nouveau et puissant traceur des paléo-températures de l'océan ?. Climatologie. Université Paris-Saclay, 2020. Français. NNT : 2020UPASV009 . tel-02971509

**HAL Id: tel-02971509**

**<https://theses.hal.science/tel-02971509>**

Submitted on 19 Oct 2020

**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.

# Le rapport Li/Mg dans les coraux scléractiniaires : un nouveau et puissant traceur des paléotempératures des océans ?

## Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°129, Sciences de l'Environnement d'Ile-de-France  
(SEIF)

Spécialité de doctorat : Océan, Atmosphère, Climat et Observations Spatiales  
Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CNRS, CEA, UVSQ, Laboratoire des  
Sciences du Climat et de l'Environnement, 91191, Gif-sur-Yvette, France.  
Réfèrent : Université de Versailles – Saint-Quentin en Yvelines

Thèse présentée et soutenue à l'Orme-des-Merisiers,  
le 27 Février 2020, par

**Kristan CUNY-GUIRRIEC**

### Composition du Jury

<b>Matthieu ROY-BARMAN</b> Professeur, Université Paris-Saclay	Président
<b>Thierry CORREGE</b> Professeur, Université de Bordeaux	Rapporteur
<b>Claire ROLLION-BARD</b> Ingénieure de Recherche HDR, IPGP	Rapporteur
<b>Mary ELLIOT</b> Professeure, Université de Nantes	Examinatrice
<b>Éric DOUVILLE</b> Directeur de Recherche CEA, LSCE	Directeur de thèse
<b>Paolo MONTAGNA</b> Ingénieur de Recherche, Université de Bologne	Co-Directeur de thèse
<b>Edwige PONS-BRANCHU</b> Maître de Conférences, HDR Université Paris-Saclay	Invitée



**Université Paris-Saclay**

Espace Technologique / Immeuble Discovery

Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France



*There is a tide in the affairs of men.  
Which, taken at the flood, leads on to fortune;  
Omitted, all the voyage of their life  
Is bound in shallows and in miseries.  
On such a full sea are we now afloat.*

W. Shakespeare



## Remerciements

Sur une ancienne feuille que j'ai retrouvée au fond d'un tiroir de ma chambre d'enfant, j'ai relu, amusé, la liste de mes rêves que j'avais griffonnée il y a plus d'une dizaine d'années. Parmi ces rêves figuraient notamment « devenir climatologue », « voyager en Australie », « aller à Venise », « faire une mission en Mer », « voir un volcan à la Réunion ». C'était à l'époque des rêves très lointains, écrits plus pour rêver que pour les réaliser. Or aujourd'hui, à ma grande surprise, j'ai pu mettre un coche à chacun de ces rêves d'enfants. Pour cela, j'adresse mes remerciements les plus sincères à Éric Douville qui, d'un simple appel en Mars 2016, alors que nous étions séparés par l'Atlantique, m'a appelé pour me proposer cette thèse, et a rendu tout cela possible. Merci pour cette confiance accordée du premier jour de Mars 2016 au dernier jour de cette aventure de doctorant. C'était un marathon pour nous deux, et j'espère qu'on aura l'occasion un jour de courir un vrai marathon ensemble !

Et comme les rêves sont souvent partagés, je remercie également Paolo Montagna qui a œuvré à leur réalisation. Ton aide inestimable tout au long de ces trois ans, accompagné de ton positif, ton optimisme et ta générosité m'ont toujours été d'un grand secours.

Je n'avais pas pensé au moment d'écrire cette feuille d'ajouter le rêve d'enseigner. Désormais, c'est un projet, et pour cela je remercie chaleureusement Edwige Pons-Branchu qui m'a permis de découvrir ce plaisir d'enseigner. Ces moments partagés de sorties géologiques, sous le soleil, sous la pluie ou sous la neige ont toujours été un grand plaisir ! J'exprime également ma reconnaissance à Bruno pour toute son aide lors de ces enseignements, et pour sa relecture et ses conseils au cours de ma thèse.

Egalement, comme les grandes histoires commencent toujours par un murmure, je remercie très chaleureusement Matthieu Roy-Barman qui m'a suivi d'un œil presque paternel, du premier jour du Master au dernier jour du Doctorat, et je l'espère, continuera à me suivre les autres jours qui suivront. Merci d'avoir suggéré mon nom à Eric pour cette thèse.

Ces personnes précédemment citées incarnent la dynamique et l'humanité qui font l'identité du LSCE et de toutes les personnes qui œuvrent à sa réussite. A ce titre je remercie le

Laboratoire et notamment Elsa Cortijo, puis Philippe Bousquet, qui ont su m'accueillir dans de très bonnes conditions, et je remercie les personnes incroyables que j'ai eu plaisir à y rencontrer. Mes pensées vont d'abord à Louise Bordier, ce torrent d'énergie, pour le travail inestimable que tu fournis, pour la bonne humeur et la dynamique que tu diffuses au quotidien, et ce rire on ne peut plus communicatif, merci d'avoir amené tant de vie lors de ces manip parfois fastidieuses ! Egalement, Arnaud Dapoigny, merci pour ton aide lors des mesures au MC, ton caractère bien trempé m'a fait rire à bien des occasions et a donné au Neptune quelques couleurs chaleureuses ! Merci à François Thil et Frédéric Haurine pour votre accompagnement lors des mesures Laser. Je remercie aussi bien sûr Anne Juillet-Leclerc pour ses discussions toujours intelligentes qui ont su apporter un peu de *lumières* à mes coraux. En fait, de manière générale, c'est l'ensemble de l'équipe GEOTRAC que je tiens à remercier pour son accueil on ne peut plus généreux, de ses raclettes parties endiablées à ses réunions et repas animés, l'ensemble des personnalités qui s'y confrontent et s'y complètent en font une équipe vivante dans laquelle on prend plaisir à y prendre part.

Je remercie également très vivement Nathalie Vigier pour son accueil au LOV et le partage de sa passion pour la Côte d'Azur, et mes pensées vont aussi à Stéphanie Reynaud pour m'avoir fourni ses petits, les *Dendrophyllia*, et pour m'avoir prodigué ses conseils tout au long de la thèse, toujours avec le sourire et la *cool-attitude* qui caractérise le Sud !

J'arrive enfin au moment fatidique où je dois remercier les âmes qui m'ont humainement portées au long de ces trois années de labeur ! Laurine, bien sûr. De cette rencontre hasardeuse devant le lavabo du 3<sup>e</sup> étage, on s'est ensuite rapidement apprivoisés comme le Petit Prince et sa rose. Merci d'avoir su illuminer ces trois années, et celles qui suivront. Nouf et Laurie, merci d'avoir été des co-bureaux, que dis-je, des amis de choc et d'avoir su amener le soleil entre ces murs ! Claire, Alison, Marion, Clément, Lise, Rana, Audrey, Tristan, Thomas, il n'y a rien de plus inestimable que des copains de galère, quand on rame ensemble, on vit ensemble, et on rit ensemble, et en cela les tempêtes sont moins fortes, les soleils plus radieux ; merci pour tout ! Romain, Virginie, Martin, le relais est passé, je vous souhaite les mêmes plaisirs, les mêmes réussites et les mêmes rencontres qui font de la thèse une aventure unique. Une pensée particulière pour Marine, à qui je passe le relais également, et qui a bien des égards a souvent été celle qui m'a poussé à courir jusqu'à la ligne d'arrivée ; du cyclone Kenneth et des aventures de Tromelin (!), jusqu'aux beautés des aurores qui

éveillent les monts Réunionnais, les marées sont toujours plus belles à traverser quand elles sont partagées.

Un peu plus éloigné, je remercie ces amis qui représentent énormément et qui, par leur regard extérieur, permettent de remettre au centre des choses l'essentiel. Simon et Mufa, Johanna et *la bande d'Houlgate*, Eva ma coéquipière de toujours, mes amis de Nantes que je n'ai pas vu depuis bien longtemps et que je vais m'empresse de retrouver, mes amis de Montréal qui ne m'ont jamais quitté ; par la parole ou par une tape sur l'épaule, par une bière ou un regard complice, merci pour tout votre soutien. Je tiens également à remercier tous ceux qui constituent « ma bulle d'air », ils se reconnaîtront, vous m'avez apporté bien plus que ce que j'ai pu vous apporter, je vous souhaite de belles choses pour la suite.

Je ne peux pas écrire ces lignes sans remercier les personnes les plus importantes qui ont été le fil conducteur de tout : ma famille. Merci pour votre incommensurable soutien, pour m'avoir *soutenu* (dans le sens *d'être d'accord*) dès mon enfance quand je savais articuler « *plus tard, je serai climatologue !* », et pour m'avoir *soutenu* (au sens de *porter*) dans les moments de doutes et d'abattements. Merci de m'avoir rappelé à ce rêve, et d'y avoir cru encore plus fort quand je n'y croyais plus. Je tiens également à remercier François, qui avait écrit sur un papier avant que je débute ma thèse « *un jour, je t'appellerai Mon cher Docteur* ». Et un immense merci et bravo à Morgane, dont le goût de la vie, la ténacité et le courage face à l'adversité forcent l'admiration. A ces personnes uniques, ce mémoire leur est dédié.

Je terminerai cette tirade par la nécessité de rappeler que les Marées font les affaires des Hommes. A l'heure où ces lignes sont écrites l'Australie brûle. Ces 3 années de thèses ont été 3 années de records absolus de chaleur. Dans cette marée qui n'en finit pas de monter, j'ose espérer que l'ensemble des recherches en Climatologie seront sinon écoutées, du moins entendues, afin de continuer à rêver.



# Tables des Matières

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
------------------------------	----------

<b>CHAPITRE 1 <i>SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE : L'INTERET DU LI/MG DANS LES CORAUX SCLERACTINIAIRES</i></b>	<b>9</b>
---	----------

<b>I. LES CORAUX, ARCHIVES NATURELLES DU CLIMAT</b>	<b>11</b>
1. LES ARCHIVES GLACIAIRES	12
2. LES ARCHIVES CONTINENTALES	14
3. LES ARCHIVES OCEANIQUES	15
3.1. LES CORAUX SCLERACTINIAIRES	16
3.1.1. LES CORAUX TROPICAUX	17
3.1.2. LES CORAUX PROFONDS	19
3.1.3. ENREGISTREMENT ENVIRONNEMENTAL DANS LE SQUELETTE CORALLIEN	20
<b>II. LES <i>PROXIES</i> : TRACEURS DES PALEOTEMPERATURES DE L'OCEAN</b>	<b>25</b>
1. LES TRACEURS ISOTOPIQUES	26
1.1. L'OXYGENE-18	26
1.2. LES CLUMPED ISOTOPES	28
2. LES TRACEURS ORGANIQUES	30
2.1. LES ALCENONES, $U^{K}_{37}$	30
2.2. L'INDICE $TEX_{86}$	32
3. LES TRACEURS ELEMENTAIRES	34
3.1. LE RAPPORT SR/CA	35
3.2. LE RAPPORT MG/CA	38
3.3. LE RAPPORT U/CA ET SR-U	39
4. CONCLUSION SUR LES ARCHIVES CLIMATIQUES	40
<b>III. INTERETS DU LI/MG DANS LES CORAUX SCLERACTINIAIRES</b>	<b>44</b>
1. ETUDES AYANT MOTIVEES LA THESE	44
2. AVANTAGES, LIMITES ET DEFIS DU RAPPORT LI/MG POUR RECONSTRUIRE LA TEMPERATURE	47
<b>IV. MESURES DU RAPPORT LI/MG DANS LES CORAUX</b>	<b>48</b>

<b>CHAPITRE 2 <i>REVISITE DE LA CALIBRATION DU THERMOMETRE LI/MG, LIMITES D'APPLICATION ET ETUDE INCLUANT DE NOUVELLES ESPECES DE CORAIL</i></b>	<b>51</b>
--	-----------

<b>CONTEXTE DE L'ETUDE ET PROBLEMATIQUE SCIENTIFIQUE</b>	<b>53</b>
1. INTRODUCTION	57
2. SAMPLES AND METHODS	58
2.1. CORAL SAMPLES	58
2.2. CHEMICAL TREATMENT	64
2.3. ANALYTICAL METHODS	65
3. RESULTS	66
3.1. CHEMICAL TREATMENT	66
3.2. ZOOXANTHELLATE CORALS	68
3.3. NON-ZOOXANTHELLATE CORALS	73
4. DISCUSSION	76

4.1. EFFECTS OF THE ORGANIC MATRIX ON THE CORAL GEOCHEMISTRY	76
4.2. EFFECT OF DIAGENETIC CALCITE ON THE LI/MG PROXY	79
4.3. DEPTH AND LIGHT CONDITIONS	84
4.4. REFINING THE LI/MG CALIBRATION AND THE USE OF A MULTI-PROXY APPROACH	85
4.5. QUALITY CRITERIA FOR THE LI/MG PROXY	89
<b>5. CONCLUSIONS</b>	<b>91</b>
<b>CONCLUSIONS SUR LE CHAPITRE 2</b>	<b>92</b>

**CHAPITRE 3 EVALUATION DE L'IMPACT DU TAUX DE CALCIFICATION SUR LE RAPPORT LI/MG A PARTIR DE MESURES SUR DES CORAUX DE CULTURES A TEMPERATURES CONTROLEES** **95**

---

<b>1. INTRODUCTION</b>	<b>97</b>
<b>2. MATERIEL ET METHODE</b>	<b>98</b>
2.1. PRELEVEMENTS ET MISE EN CULTURE DES COLONIES	98
2.2. SUIVI DU TAUX DE CALCIFICATION	99
2.3. MESURES EN ELEMENTS TRACES PAR SPECTROMETRIE DE MASSE	100
<b>3. RESULTATS</b>	<b>101</b>
3.1. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE L'ESPECE SUR LES RAPPORTS ELEMENTAIRES	101
3.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE TAUX DE CALCIFICATION	103
<b>4. DISCUSSION</b>	<b>105</b>
4.1. MISE EN EVIDENCE DE L'EFFET D'ESPECE	105
4.2. IMPACT DU TAUX DE CALCIFICATION SUR LI/MG ET Sr/CA	107
4.3. IMPLICATIONS POUR LA RECONSTRUCTION SAISONNIERE DE TEMPERATURE A PARTIR DU RAPPORT LI/MG	111
<b>5. CONCLUSIONS</b>	<b>112</b>

**CHAPITRE 4 ROBUSTESSE DU PROXY LI/MG SELON LA STRATEGIE DE PRELEVEMENTS ET DE CALIBRATIONS : IMPLICATIONS POUR RECONSTRUIRE LES PALEOTEMPERATURES EN REGION TROPICALE** **115**

---

<b>1. INTRODUCTION</b>	<b>117</b>
<b>2. MATERIEL ET METHODES</b>	<b>118</b>
<b>3. CALIBRATION SAISONNIERE DU LI/MG ET DU Sr/CA A L'ESPECE <i>S. SIDEREA</i></b>	<b>123</b>
3.1. COMPORTEMENT DU LI/MG ET Sr/CA A ECHELLE MENSUELLE	123
3.2. RECONSTRUCTIONS DE TEMPERATURES A ECHELLE SAISONNIERE	125
3.3. MISE EN EVIDENCE DES FACTEURS SAISONNIERS POUVANT BIAISER LA CALIBRATION LI/MG	129
3.4. CORRECTION DES BIAIS SAISONNIERS PAR UNE APPROCHE MULTI-PROXY	136
3.5. VALIDATION DE LA CALIBRATION SAISONNIERE SUR UNE ECHELLE ANNUELLE	139
<b>4. RECONSTRUCTION DU RECHAUFFEMENT CLIMATIQUE DEPUIS LA REVOLUTION INDUSTRIELLE A PARTIR DU TRACEUR LI/MG</b>	<b>140</b>
4.1. COMPARAISON INTER-PROXY SUR L'EVOLUTION DES TEMPERATURES A L'ECHELLE HISTORIQUE	140
4.2. VARIABILITE INTERANNUELLE OBSERVEE PAR LA COMBINAISON LI/MG ET Sr/CA	145
<b>5. CONCLUSIONS</b>	<b>148</b>

**CHAPITRE 5 EVOLUTION DES TEMPERATURES DES EAUX INTERMEDIAIRES DE LA MER MEDITERRANEE AU COURS DU DERNIER CYCLE CLIMATIQUE, ENREGISTRE PAR LE RAPPORT LI/MG DANS DES CORAUX PROFONDS FOSSILES** **153**

<b>CONTEXTE DE L'ÉTUDE ET PROBLEMATIQUE SCIENTIFIQUE</b>	<b>155</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>157</b>
<b>1. INTRODUCTION</b>	<b>158</b>
<b>2. OCEANOGRAPHIC SETTING</b>	<b>159</b>
<b>3. MATERIAL AND METHODS</b>	<b>160</b>
3.1. COLD WATER CORALS AND WATER SAMPLES	160
3.2. U-TH MEASUREMENTS	161
3.3. ELEMENTAL RATIOS	162
3.4. LI ISOTOPES ( $\Delta^7\text{Li}$ )	163
<b>4. RESULTS</b>	<b>163</b>
4.1. U-TH AGES	163
4.2. TRACE ELEMENTS SERIES	164
4.3. LITHIUM ISOTOPIY SERIES	166
<b>5. DISCUSSION</b>	<b>167</b>
5.1. TEMPORAL SERIES FROM LI/MG RATIO	167
5.2. QUESTIONING THE ACCURACY OF THE LGM-RECONSTRUCTED TEMPERATURES	169
5.3. IMPLICATION FOR THE LEVANTINE INTERMEDIATE WATER PATTERN	174
<b>6. CONCLUSIONS</b>	<b>175</b>

**CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES** **183**

<b>1. EVALUATION DU TRACEUR GEOCHIMIQUE LI/MG ET EXERCICES DE CALIBRATION</b>	<b>186</b>
1.1. APPLICATIONS A DE NOUVELLES ESPECES, EFFET DE LA MATIERE ORGANIQUE ET IMPACT DE LA DIAGENESE PRECOCE	186
1.2. COMPREHENSION DE L'IMPACT DE LA CALCIFICATION SUR L'INCORPORATION DU LI ET DU MG	187
<b>2. RECONSTRUCTIONS CLIMATIQUES EN DOMAINE TROPICAL ET PROFOND</b>	<b>189</b>
2.1. ESTIMATION DU RECHAUFFEMENT CLIMATIQUE AUX CARAÏBES DEPUIS LA REVOLUTION INDUSTRIELLE	189
2.2. ESTIMATION DE LA DYNAMIQUE DES EAUX INTERMEDIAIRES MEDITERRANEENNES EN REPONSE AU DERNIER CYCLE GLACIAIRE	189
2.3. BILAN SUR LA PERTINENCE DE L'UTILISATION DU LI/MG DANS LES RECONSTRUCTIONS CLIMATIQUES	191
<b>3. PERSPECTIVES</b>	<b>193</b>
3.1. ALLER PLUS LOIN DANS LA COMPREHENSION DE L'INCORPORATION DU LI ET DU MG DANS LE CARBONATE	193
3.2. VALIDER ET ETENDRE LES SERIES TEMPORELLES DE TEMPERATURES RECONSTRUITES PAR LE LI/MG	194

**BIBLIOGRAPHIE** **197**

**ANNEXES** **223**

<b>ANNEXES A</b>	<b>225</b>
<b>ANNEXES B</b>	<b>229</b>



# Liste des Figures

## Chapitre 1

<b>FIGURE 1.</b> REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES DIFFERENTES ARCHIVES NATURELLES DISPONIBLES ET DES PERIODES TEMPORELLES QU'ELLES RECOUVRENT, ASSOCIEE A LA RESOLUTION QU'ELLES OFFRENT. PLUS LA PERIODE TEMPORELLE D'ENREGISTREMENT EST GRANDE, PLUS LA RESOLUTION EST BASSE, ET INVERSEMENT. FIGURE EXTRAITE DE RUDDIMAN, 2013. ....	12
<b>FIGURE 2.</b> AIRES DE REPARTITION DES CORAUX TROPICAUX, PRINCIPALEMENT SITUES A DES BASSES LATITUDES INFERIEURES A 30° ET A L'OUEST DES BASSINS OCEANIQUES A LA FAVEUR DES BASSINS D'EAUX CHAUDES. FIGURE EXTRAITE DE CORAUX.UNIV-REUNION.FR. ....	18
<b>FIGURE 3.</b> REPARTITION DES CORAUX PROFONDS. LA SURREPRESENTATION SUR LES MARGES DE L'EUROPE OCCIDENTALE PEUT ETRE INDUITE PAR L'ABONDANCE DES ECHANTILLONNAGES DANS CETTE ZONE. FIGURE EXTRAITE DE ROBERTS (2006). ....	20
<b>FIGURE 4.</b> SCHEMA SYNTHETIQUE DES PROCESSUS DE CALCIFICATION ET DES DIFFERENTES REACTIONS CHIMIQUES IMPLIQUEES DANS LA GENESE DU SQUELETTE CARBONATE. ILLUSTRATION EXTRAITE DE ALLEMAND ET AL. (2004). ....	21
<b>FIGURE 5.</b> ILLUSTRATION DE LA DEPENDANCE DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION $K_D$ AVEC LA TEMPERATURE POUR DIFFERENTS ELEMENTS, ICI REPRESENTES PAR LE Mg/CA, LE Sr/CA ET LE Ba/CA A TITRE D'EXEMPLE. LE DOMAINE DE TEMPERATURE DE CROISSANCE DES CORAUX EST EGALEMENT MONTRE. FIGURE EXTRAITE DE GAETANI ET AL. (2011). ....	23
<b>FIGURE 6.</b> IMAGE OBTENUE PAR TOMOGRAPHIE AUX RAYONS X DES BANDES ANNUELLES DE DENSITE SUR UN ECHANTILLON DE PORITES SP. (DECARLO ET AL. 2016). LES BANDES SOMBRES (ET CLAIRES) INDIQUENT LES ZONES DE FAIBLES (ET FORTES) DENSITE. ....	24
<b>FIGURE 7.</b> METHODE DE SMITH ET AL. (2000). A PARTIR DE LA VALEUR $\Delta^{13}C_{ARAGONITE} = \Delta^{13}C_{DIC}$ , LA DROITE DE REGRESSION PERMET DE REMONTER A UNE VALEUR $\Delta^{18}O$ A L'EQUILIBRE ISOTOPIQUE AVEC L'EAU DE MER, NOMME $\Delta^{18}O_i$ . CETTE VALEUR EST DIRECTEMENT DEPENDANTE DE LA TEMPERATURE. (PDB = PEE DEE BELEMNITE).....	27
<b>FIGURE 8.</b> FIGURE EXTRAITE DE PERAL ET AL. (2018). CALIBRATION DES MESURES EN $\Delta 47$ EN FONCTION DES TEMPERATURES D'ECHANTILLONNAGE. EN BLEU, REGRESSION LINEAIRE A PARTIR DE L'ETUDE SUR DES FORAMINIFERES ISSUS DE L'ETUDE DE PERAL ET AL. (2018). EN VERT, COMPARAISON AVEC UNE ETUDE SUR DES FORAMINIFERES ISSUS DE BREITENBACH ET AL. (2018). L'AMELIORATION DES MARGES D'ERREURS EST IDENTIFIABLE ENTRE LES DEUX COURBES, L'ERREUR ESTIMEE SUR LES RECONSTRUCTIONS DE TEMPERATURE ETANT DE L'ORDRE DE $\pm 1^\circ C$ (95% DE CONFIANCE) SUR L'ETUDE DE PERAL ET AL. (2018). ....	29
<b>FIGURE 9.</b> (A) CORRELATION OBSERVEE ENTRE L' $U^{K}_{37}$ MESURE SUR DES TOP-CORES PRELEVES SUR DIFFERENTS BASSINS OCEANIQUES ET LEUR TEMPERATURE DE CROISSANCE, SUIVANT UNE RELATION LINEAIRE (MÜLLER ET AL., 1998). L'ERREUR ESTIMEE SUR LES RECONSTRUCTIONS DE TEMPERATURE EST DE L'ORDRE DE $\pm 1.5^\circ C$ . (B) CORRELATION OBSERVEE ENTRE L' $U^{K}_{37}$ MESURE SUR DES TOP-CORES PRELEVES SUR DIFFERENTS BASSINS OCEANIQUES ET LEUR TEMPERATURE DE CROISSANCE, SUIVANT UNE RELATION NON-LINEAIRE (CONTE ET AL., 2006). L'ERREUR ESTIMEE SUR LES RECONSTRUCTIONS DE TEMPERATURES EST DE L'ORDRE DE $\pm 1.2^\circ C$ . ....	32
<b>FIGURE 10.</b> FIGURE EXTRAITE DE SCHOUTEN ET AL. (2002) MONTRANT L'ETROITE CORRELATION ENTRE L'INDICE $TEX_{86}$ ET LES TEMPERATURES MOYENNES ANNUELLES DES EAUX DE SURFACE. ....	33
<b>FIGURE 11.</b> RELATION ENTRE LE Sr/CA MESURES SUR DES CORAUX TROPICAUX ET LA TEMPERATURE DE L'EAU. FIGURE EXTRAITE DE ALIBERT AND McCULLOCH (1997). ....	36
<b>FIGURE 12.</b> FIGURE EXTRAITE DE DE VILLIERS ET AL. (1994) ILLUSTRANT A LA FOIS LES EFFETS D'ESPECES ET L'EFFET VITAL. LES DIFFERENCES DE CORRELATION ENTRE LE COEFFICIENT DE PARTAGE DU Sr/CA ET LA TEMPERATURE SELON LES ESPECES ETUDIEES MONTRENT LA NECESSITE D'EFFECTUER UNE CALIBRATION PROPRE A CHAQUE ESPECE. L'ECART ENTRE LES CALIBRATIONS FAITES A PARTIR DE CORAUX BIOGENIQUES ET CELLE FAITE A PARTIR DE L'ARAGONITE INORGANIQUE (TIREE DE KINSMAN AND HOLLAND, 1969) TEMOIGNE DE L'EFFET VITAL, C'EST-A-DIRE DU CONTROLE BIOLOGIQUE LORS DE L'INCORPORATION DU Sr DANS LE SQUELETTE CORALLIEN. ....	37
<b>FIGURE 13.</b> FIGURE EXTRAITE DE FALLON ET AL. (2003) MONTRANT LA RELATION ENTRE LE RAPPORT Mg/CA MESURE DANS LE SQUELETTE ARAGONITIQUE DE CORAUX TROPICAUX ET LA TEMPERATURE DE CALCIFICATION. LA LARGE VARIABILITE OBSERVEE ICI AVEC LES ETUDES PRECEDENTES, DE MEME QUE LES DISPARITES ENTRE LES DIFFERENTS SITES, TEMOIGNENT DES EFFETS VITAUX	

MAJEURS EN JEU QUI EXPLIQUENT LA FORTE INCERTITUDE SUR LES RECONSTRUCTIONS DE TEMPERATURES A PARTIR DU PROXY Mg/Ca.....	39
<b>FIGURE 14.</b> FIGURE TIREE DE GAGNON ET AL. (2007) MONTRANT LA CORRELATION ENTRE LES RATIOS Sr/Ca ET Mg/Ca DANS UN SQUELETTE DE <i>D. DIANTHUS</i> . CETTE CORRELATION AU SEIN DES FIBRES D'ARAGONITE MONTRE QUE L'INCORPORATION DU Sr ET DU Mg SUIT UNE LOI DE RAYLEIGH, A LA DIFFERENCE DES CENTRES DE CALCIFICATIONS, ILLUSTRANT LES EFFETS DE MICROSTRUCTURES ET DE CINETIQUE DE CROISSANCE, DES FACTEURS ATTRIBUES AUX EFFETS VITAUX.....	43
<b>FIGURE 15.</b> CALIBRATION MULTI-ESPECES DU RAPPORT Li/Mg MESURE DANS DES CORAUX TROPICAUX, TEMPERES ET PROFONDS, EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (MONTAGNA ET AL, 2014). .....	46

## Chapitre 2

<b>FIGURE 1.</b> SAMPLING LOCATIONS OF CORAL COLONIES. RED STARS: ZOOXANTHELLATE CORALS; YELLOW STARS: NON-ZOOXANTHELLATE CORALS.....	59
<b>FIGURE 2.</b> Li/Ca, Mg/Ca, Li/Mg AND Sr/Ca RATIOS OBTAINED FROM <i>O. FAVEOLATA</i> SAMPLES AS A FUNCTION OF DIFFERENT CLEANING PROTOCOL TESTS (1: MILLIQ WATER RINSE; 2A: 1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 0.1M NH <sub>4</sub> OH ; 2B: 5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 0.2M NH <sub>4</sub> OH; 2C: 15% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 0.5M NH <sub>4</sub> OH; 3: 5% NaOCL.). THE CONTAMINATED SAMPLE (BLACK DOTS) WAS CHARACTERIZED BY A DISTINCT GREEN BAND INDICATING THE PRESENCE OF <i>OSTREOBIUM</i> ALGAE, WHEREAS THE CONTROL SAMPLE (GREY DOTS) DID NOT SHOW ANY VISIBLE GREEN BAND. EACH VALUE IS THE AVERAGE ( $\pm 1\sigma$ SD) OF 3 SUBSAMPLES OF CORAL POWDER (SEE TABLE S1).....	67
<b>FIGURE 3.</b> PICTURE OF THE MEX 05 <i>ORBICELLA FAVEOLATA</i> SAMPLE WITH WELL-EVIDENT GREENISH BANDS ON THE SKELETON SURFACE, ASSOCIATED WITH ORGANIC MATTER INCORPORATION.....	68
<b>FIGURE 4.</b> DEPTH PROFILE OF THE AMBIENT MEAN ANNUAL SEAWATER TEMPERATURE IN NEW CALEDONIA FROM WOA13, PLOTTED TOGETHER WITH RECONSTRUCTED TEMPERATURES FROM THE Li/Mg EXPONENTIAL EQUATION DESCRIBED BY MONTAGNA ET AL. (2014), AND THE MULTI-PROXY EQUATION CALCULATED USING THE Li/Mg AND Sr/Ca VALUES FROM THE TARA <i>PORITES SP.</i> SAMPLES (THIS STUDY). LIGHT AND DARK BLUE ENVELOPES REPRESENT THE SEASONAL AND INTERANNUAL WOA13 TEMPERATURE VARIABILITY, RESPECTIVELY. ....	72
<b>FIGURE 5.</b> XRD SPECTRA OF THE ANTARCTIC SAMPLES GRC-02-001, GRC-02-002, GRC-02-014, GRC-02-015 AND GRC-02-056. LARGE HIGH-MG CALCITE PEAKS ARE OBSERVED FOR SAMPLES GRC-02-014, GRC 02-015 AND GRC-02-056. ....	74
<b>FIGURE 6.</b> (LEFT) CROSS-SECTION OF THE THECAL WALL OF THE SAMPLE GRC-02-014 ( <i>P. ANTARCTICUS</i> ), SEEN UNDER THE PLANE-POLARIZED LIGHT. THE THECAL WALL IS COMPOSED OF ARAGONITE FIBRES RADIATING IN DIFFERENT DIRECTIONS. THE MICROSTRUCTURE IN THE CENTER OF THE IMAGE SEEMS A FORMER CAVITY CREATED BY A MICROBORER THAT WAS SUBSEQUENTLY FILLED BY DIAGENETIC CALCITE. (RIGHT) 2-D MRAMAN MAP OF THE AREA DELIMITED BY THE RECTANGLE. RED AND GREEN COLOURS IDENTIFY PURE CALCITE AND ARAGONITE, RESPECTIVELY. ....	75
<b>FIGURE 7.</b> Li/Ca, Mg/Ca AND Sr/Ca VALUES FOR CHEMICALLY-TREATED (BLACK DOTS) AND UNTREATED (GREY DOTS) <i>ORBICELLA SP.</i> SAMPLES, PLOTTED AGAINST THE DIFFERENCE BETWEEN THE RECONSTRUCTED AND INSTRUMENTAL TEMPERATURE ( $T_{REC} - T_{IN-SITU}$ ). Li/Mg-RECONSTRUCTED TEMPERATURES WERE CALCULATED USING MONTAGNA ET AL. (2014) EQUATION. ....	79
<b>FIGURE 8.</b> VARIATION OF Li/Ca, Mg/Ca, Sr/Ca AND Li/Mg RATIOS AS A FUNCTION OF HIGH-MG CALCITE PERCENTAGE FOR THE ANTARCTIC SAMPLES GRC-02-001, GRC-02-002, GRC-02-014, GRC-02-015 AND GRC-02-056. DATA FROM <i>PORITES SP.</i> ME/Ca VS %CALCITE FROM LAZARETH ET AL. (2016) ARE SHOWN FOR COMPARISON. ....	80
<b>FIGURE 9.</b> DIFFERENCE BETWEEN THE RECONSTRUCTED AND INSTRUMENTAL TEMPERATURE ( $T_{REC} - T_{IN-SITU}$ ) AS A FUNCTION OF THE PERCENTAGE OF HIGH-MG CALCITE IN ANTARCTIC CORALS (THIS STUDY) AND <i>PORITES SP.</i> (LAZARETH ET AL., 2016). Li/Mg-RECONSTRUCTED TEMPERATURES WERE CALCULATED USING MONTAGNA ET AL. (2014) EQUATION. ....	82
<b>FIGURE 10.</b> AMBIENT AND RECONSTRUCTED TEMPERATURES FROM THE ANTARCTIC COLD-WATER CORALS AND <i>PORITES SP.</i> (LAZARETH ET AL., 2016) AFFECTED BY DIAGENETIC CALCITE. TEMPERATURES VALUES WERE DERIVED FROM THE Li/Mg-T EXPONENTIAL EQUATION REPORTED IN MONTAGNA ET AL. (2014), USING THE Li/Mg DATA OBTAINED FROM THE SOLUTION-BASED ICP-MS ANALYSIS AND THE LASER ABLATION ICP-MS ANALYSIS OF THE ARAGONITE AND CALCITE PORTIONS, AS WELL AS THE EXTRAPOLATED Li/Ca AND Mg/Ca VALUES AT 0% OF CALCITE ("LINEAR REGRESSION"; SEE TEXT). ....	84
<b>FIGURE 11.</b> Li/Mg RATIOS VS. AMBIENT SEAWATER TEMPERATURE FOR THE CHEMICALLY-CLEANED ZOOXANTHELLATE AND NON-ZOOXANTHELLATE CORALS ANALYSED IN THE PRESENT STUDY (RED SYMBOLS), EXCLUDING THE SAMPLES SHOWING DETECTABLE TRACES OF CALCITE AND GREEN BANDS, PLOTTED TOGETHER WITH LITERATURE DATA (CASE ET AL., 2010; RADDATZ ET AL., 2013; HATHORNE ET AL., 2013; MONTAGNA ET AL., 2014; ROLLION-BARD AND BLAMART, 2015 AND FOWELL ET AL.,	

2016). THE GREY AND RED DASHED LINES SHOW THE 95% CONFIDENCE AND PREDICTION INTERVALS, RESPECTIVELY. LOCAL SST VALUES FROM THE OGA AND TAHITI CORAL SITES WERE OBTAINED FROM THE TOKYO METROPOLITAN OGASAWARA FISHERIES CENTER AND GERARD (1992), RESPECTIVELY. FOR FURTHER DETAILS, REFER TO HATHORNE ET AL. (2013). .....	86
<b>FIGURE 12.</b> SST RANGES FROM AVHRR-OISST V2, AND RECONSTRUCTED FROM THE PORITES SP. SAMPLES FROM THE TARA PACIFIC EXPEDITION USING THE LI/MG-T EXPONENTIAL EQUATION REPORTED IN MONTAGNA ET AL. (2014), AND THE LI/MG – SR/CA MULTI-PROXY APPROACH (SEE TEXT, EQ. 6). UNCERTAINTIES ON REGRESSIONS ARE $\pm 1.4^{\circ}\text{C}$ AND $\pm 1.03^{\circ}\text{C}$ FOR THE LI/MG AND MULTI-PROXY DERIVED TEMPERATURES, RESPECTIVELY. ....	88
<b>FIGURE 13.</b> AMBIENT AND RECONSTRUCTED TEMPERATURES FROM THE PORITES LOBATA SAMPLES FROM NEW CALEDONIA. TEMPERATURE VALUES WERE DERIVED FROM THE LI/MG-T EXPONENTIAL EQUATION REPORTED IN MONTAGNA ET AL. (2014), AND FROM THE LI/MG – SR/CA MULTI-PROXY APPROACH (SEE TEXT). UNCERTAINTIES ON REGRESSIONS ARE $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$ AND $\pm 0.6^{\circ}\text{C}$ FOR LI/MG AND MULTI-PROXY DERIVED TEMPERATURES, RESPECTIVELY. ....	89
<b>FIGURE 14.</b> PAIRED SR/CA VS. LN (LI/MG) VALUES FOR ALL THE CHEMICALLY-CLEANED SAMPLES ANALYSED IN THE PRESENT STUDY (RED SQUARES), PLOTTED TOGETHER WITH DATA FROM HATHORNE ET AL. (2013) (SR/CA VALUES ARE FROM FELIS ET AL., 2009), RADDATZ ET AL. (2013), MONTAGNA ET AL. (2014), FOWELL ET AL. (2016) AND D’OLIVO ET AL. (2018). LINEAR REGRESSION AND 99% PREDICTION INTERVALS WERE CALCULATED USING ALL THE AVAILABLE DATA, EXCLUDING THE SAMPLES WITH DETECTABLE CALCITE. ....	90

## Chapitre 3

<b>FIGURE 1.</b> MESURE DES TAUX DE CALCIFICATION (EN $\mu\text{MOL CaCO}_3 \text{ cm}^{-2} \text{ j}^{-1}$ ) EN FONCTION DES TEMPERATURES DE CULTURE POUR LES DEUX ESPECES D. CORNIGERA ET D. RAMEA. LES MARGES D’ERREURS REPRESENTÉES CORRESPONDENT A L’ECART-TYPE DES MESURES DE CALCIFICATION SUR LES 6 REPLICATS.....	104
<b>FIGURE 2.</b> (A) CALIBRATIONS LI/MG VS. TEMPERATURE POUR LES DEUX ESPECES MISES EN CULTURE D. CORNIGERA (COURBE BLEUE) ET D. RAMEA (COURBE ORANGE), ET COMPARAISON AVEC LA CALIBRATION MULTI-ESPECE DE CUNY-GUIRRIEC ET AL. 2019 (COURBE NOIRE POINTILLEE). (B) EVALUATION DES ECARTS DE TEMPERATURES RECONSTRUITES A PARTIR DE L’EQUATION LI/MG MULTI-ESPECES SUR LES DEUX ESPECES D. CORNIGERA (LIGNE BLEUE) ET D. RAMEA (LIGNE ORANGE) PAR RAPPORT A UN ECART DE REFERENCE POUR LAQUELLE LA TEMPERATURE RECONSTRuite EST EGALE A LA TEMPERATURE DE CULTURE (LIGNE NOIRE POINTILLEE).....	106
<b>FIGURE 3.</b> EVOLUTION DES RAPPORTS ELEMENTAIRES LI/CA, MG/CA, LI/MG ET SR/CA AVEC LA CALCIFICATION (A, B, C, D) ET AVEC LA TEMPERATURE DE CULTURE (E, F, G, H) POUR LES DEUX ESPECES ETUDIEES D. CORNIGERA (EN BLEU) ET D. RAMEA (EN ORANGE). ....	108
<b>FIGURE 4.</b> ANOMALIE DE LA TEMPERATURE RECONSTRuite SELON L’EQUATION LI/MG-MULTI-ESPECES (CUNY-GUIRRIEC ET AL, 2019) PAR RAPPORT AUX TEMPERATURES DE CULTURE, EN FONCTION DU TAUX DE CALCIFICATION, POUR LES DEUX ESPECES ETUDIEES D. CORNIGERA (EN BLEU) ET D. RAMEA (EN ORANGE). ....	110

## Chapitre 4

<b>FIGURE 1.</b> (A) LOCALISATION DE L’ECHANTILLONS EC1 (SS) ETUDIE DANS CE TRAVAIL, ET COURANTOLOGIE DU BASSIN PACIFIQUE TROPICAL. SEC : SOUTH-EQUATORIAL CURRENT ; EAW : EASTERN-ATLANTIC WATER ; NBC : NORTH BRAZIL CURRENT; NECC : NORTH-EQUATORIAL UNDERCURRENT; NEC : NORTH-EQUATORIAL CURRENT; GC : GUIANA CURRENT ; CC : CARIBBEAN CURRENT ; GS : GULF STREAM. FIGURE MODIFIEE DE PATERNE ET AL, 2018. (B) ZOOM SUR LA LOCALISATION DE L’ECHANTILLON EC1 (SS) AU SUD DE L’ILOT CHANCEL. (C) FIGURE TIREE DE WEIL-ACCARDO ET AL (2016) MONTRANT UN SCHEMA DE COUPE LONGITUDINALE DE LA ZONE D’ECHANTILLONNAGE, DANS LE LAGON, CI-APRES REFERENCE COMME « BACKREEF ».....	119
<b>FIGURE 2.</b> PHOTO DU SCANNER A RAYON X (POSITIF) DE L’ECHANTILLON EC1 (SS) AVEC LE MARQUAGE DES ANNEES PAR SCLEROCRONOLOGIE. LA FLECHE BLANCHE REPRESENTE LA ZONE D’ECHANTILLONNAGE SAISONNIER ENTRE 1996 ET 2001, OU LES PRELEVEMENTS ONT ETE FAITS TOUS LES 0.5MM PERMETTANT UNE RESOLUTION SAISONNIERE (MENSUELLE A BIMENSUELLE). ....	120

<b>FIGURE 3.</b> REPRESENTATION DU MAILLAGE 0,25x0,25° DE LA BASE DE DONNEE AVHRR-OISSTv2 POUR LEQUEL LES DONNEES DE SST ONT ETE INTEGREES (CARRE ROUGE). L'ETOILE JAUNE REPRESENT LE SITE D'ECHANTILLONNAGE.....	121
<b>FIGURE 4.</b> DONNEES MENSUELLES A BIMENSUELLES DES RAPPORTS ELEMENTAIRES (A) Li/Mg ET (B) Sr/Ca DE LA COLONIE EC1 (SS) PRELEVEE AU SUD DE L'ILET CHANCEL, COMPAREES AUX RELEVES MENSUELS INTERPOLES DE SST (REYNOLDS ET AL, 2007), ET LES CALIBRATIONS ASSOCIEES POUR LA RELATION DES ELEMENTS TRACES (C) Li/Mg ET (D) Sr/Ca AVEC LA TEMPERATURE...	124
<b>FIGURE 5.</b> COMPARAISON DES TEMPERATURES RECONSTRUITES A PARTIR DE LA CALIBRATION GENERALE Li/Mg – MULTI-ESPECES (NOMMEE Li/Mg MS), DE LA CALIBRATION SPECIFIQUE SAISONIERE (NOMMEE Li/Mg SP), ET DES SST RELEVES PAR L'AVHRR-OISSTv2 (REYNOLDS ET AL, 2007). .....	126
<b>FIGURE 6.</b> COMPARAISON DES CALIBRATIONS LINEAIRES DU Li/Mg AVEC LA TEMPERATURE PAR ESPECE OU PAR ZONE D'ECHANTILLONNAGE EN CONTEXTE TROPICAL, A RESOLUTION MENSUELLE A BIMENSUELLE POUR DES CORAUX DE TYPE PORITES SP. (HATHORNE ET AL, 2013) OU DE TYPE SIDERASTREA SIDEREA EN CONTEXTE FOREREEF ET BACKREEF (CETTE ETUDE ET CELLE DE FOWELL ET AL, 2016). LA COMPARAISON AVEC LES COURBES DE CALIBRATION MULTI-ESPECES DE MONTAGNA ET AL (2014) ET CUNY-GUIRRIEC ET AL (2019) EST EGALEMENT MONTREE. ....	128
<b>FIGURE 7.</b> COMPORTEMENT DU Li/Mg ENREGISTRE PAR LE CARBONATE EC1 (SS) AVEC LA TEMPERATURE SELON LA SAISON HIVERNALE SECHE (EN BLEU) ET LA SAISON ESTIVALE HUMIDE (EN ORANGE). LA SAISON HIVERNALE A ETE DETERMINEE SELON LES 6 MOIS OU LES TEMPERATURES ET LES PRECIPITATIONS SONT LES PLUS FAIBLES, DE DECEMBRE A MAI. LA SAISON ESTIVALE CORRESPOND AUX 6 MOIS OU LA TEMPERATURE ET LES PRECIPITATIONS SONT LES PLUS ELEVEES, DE JUIN A NOVEMBRE INCLUS. LES DONNEES MENSUELLES DE TEMPERATURES ET DE PRECIPITATIONS ONT ETE MOYENNEES SUR 30 ANS DE MESURES (AVHRR-OISSTv2 POUR LES TEMPERATURES, GPCP v2.3 POUR LES PRECIPITATIONS) AFIN D'AVOIR UNE STATISTIQUE CLIMATIQUE ROBUSTE...	130
<b>FIGURE 8.</b> EVOLUTION DU TAUX D'EXTENSION LINEAIRE DE L'ECHANTILLON EC1 (SS) EN FONCTION (A) DES PRECIPITATIONS ET (B) DES TEMPERATURES LOCALES. LES DONNEES REPRESENTEES SONT DES MOYENNES GLISSANTES SUR 5 ANS POUR S'AFFRANCHIR DE LA VARIABILITE INTERANNUELLE. LES MARGES D'ERREURS MENTIONNEES CORRESPONDENT AUX ECARTS-TYPES (1 $\sigma$ ) SUR LES 5 ANS INTEGRES POUR CHAQUE MOYENNE.....	131
<b>FIGURE 9.</b> COMPORTEMENT DU (A) Li/Ca ET DU (B) Mg/Ca EN FONCTION DES PRECIPITATIONS SAISONNIERES (BASE DE DONNEES GPCP v2.3, ADLER ET AL, 2018) .....	133
<b>FIGURE 10.</b> PHOTO COMPOSITE DU SQUELETTE CORALLIEN (EN HAUT) AVEC LA ZONE D'ECHANTILLONNAGE ET LE MARQUAGE DES ANNEES SOUS-ECHANTILLONNEES, DE 1996 A 2001, SUPERPOSE A L'IMAGERIE EN RADIOGRAPHIE NEGATIVE (EN BAS) METTANT EN EVIDENCE LES BANDES SOMBRES (ET CLAIRES) QUI INDIQUENT LES FAIBLES (ET HAUTES) DENSITES DU SQUELETTE. L'EVOLUTION SAISONNIERE DU Li/Mg MESURE A ETE SUPERPOSEE AFIN DE SOULIGNER SA VARIABILITE SAISONNIERE EN LIEN AVEC LA DENSITE DU SQUELETTE. ....	135
<b>FIGURE 11.</b> (A) RECONSTRUCTIONS DES SST SUR LA COLONIE EC1 (SS) POUR LA PERIODE 1996 – 2001 A PARTIR DU Li/Mg – MULTI-ESPECES (ROUGE), Li/Mg – SPECIFIQUE (BLEU), Sr/Ca – SPECIFIQUE (VERT) ET DE LA REGRESSION MULTI-PARAMETRES CHANCEL-MLR1 COMBINANT LE Sr/Ca ET Li/Mg (JAUNE). LES BARRES D'ERREURS SONT REPRESENTEES. (B) « BOX PLOT » REPRESENTANT LES ANOMALIES DE SST RECONSTRUITES A PARTIR DE CES MEMES CALIBRATIONS PAR RAPPORT AUX TEMPERATURES DE LA BASE DE DONNEES AVHRR-OISSTv2 (REYNOLDS ET AL, 2007). LES ANOMALIES $\Delta T$ REPRESENTENT L'ECART ENTRE LA TEMPERATURE RECONSTRuite PAR LE PROXY SUR CHAQUE ECHANTILLON (MENSUEL A BIMENSUEL) ET LA TEMPERATURE RELEVEE PAR LA BASE DE DONNEES AVHRR-OISSTv2. ....	138
<b>FIGURE 12.</b> ANOMALIES DE TEMPERATURES ANNUELLES RELATIVES A LA PERIODE DE REFERENCE 1971-2000 (A) RELEVES PAR LA BASE DE DONNEES ERSSTv4 OU ICI RECONSTRUITES PAR (B) LE Li/Mg MULTI-ESPECES (C) LE Sr/Ca SPECIFIQUE (D) LE Li/Mg SPECIFIQUE (E) LE Sr-U ET (F) LA REGRESSION MULTI-PARAMETRES CHANCEL-MLR1 COMBINANT LE Li/Mg ET LE Sr/Ca. LES BARRES BLEUES REPRESENTENT LES ANOMALIES NEGATIVES ET LES BARRES ROUGES LES POSITIVES, LES BARRES GRISSES SE REFERENT A LA BASE DE DONNEES ERSSTv4. LES ANOMALIES SONT CALCULEES COMME ETANT LA DIFFERENCE ENTRE LES VALEURS ANNUELLES DES SST DETERMINEE POUR CHAQUE CALIBRATION TESTEE PAR RAPPORT A LA MOYENNE DES TEMPERATURES RECONSTRUITES PAR LA MEME APPROCHE SUR LA PERIODE 1971-2000. ....	142
<b>FIGURE 13.</b> COMPARAISON DES ANOMALIES DE TEMPERATURES RECENSEES PAR LES ERSSv4 (LIGNE NOIRE) AVEC (A) L'INDICE AMO SUR LA PERIODE 1856 – 2006 ET (B) L'INDICE SOI SUR LA PERIODE 1876 – 2006 (LIGNES GRISSES). (C) COMPARAISON DES ANOMALIES DE TEMPERATURES RECONSTRUITES PAR LA CALIBRATION MULTI-PARAMETRES CHANCEL-MLR1 (LIGNE ORANGE) AVEC L'INDICE AMO SUR LA PERIODE 1856 – 2006 ET (D) L'INDICE SOI SUR LA PERIODE 1876 – 2006. LES ANOMALIES REPRESENTENT L'ECART ENTRE LES TEMPERATURES ANNUELLES ET LA TEMPERATURE MOYENNE POUR LA PERIODE 1854-2006. ....	147

## Chapitre 5

- FIGURE 1.** MAP OF THE MEDITERRANEAN SURFACE WATER (BLACK NARROW) AND INTERMEDIATE WATER CURRENTS (WHITE NARROW) WITH LOCATION OF THE CWC ANALYSED IN THIS STUDY. THE RED STAR REFERS TO THE DECORS CRUISE IN THE STRAIT OF SICILY (4 CORES), THE YELLOW STAR REFERS TO THE RECORD CRUISE IN THE SOUTH OF SARDINIA (2 CORES), AND THE WHITE STARS REFER TO THE TWO LGM M. OCLATA SAMPLES COLLECTED FROM ALBORAN SEA AND ADRIATIC SEA. THE BLACK CIRCLES CORRESPOND TO THE SEAWATER SAMPLING LOCATIONS IN TYRRHENIAN SEA, ADRIATIC SEA AND LEVANTINE SEA FOR LI ISOTOPES ANALYSIS. .... 161
- FIGURE 2.** MEASURED CWC (A) LI/CA, (B) MG/CA, (C) LI/MG AND (D) SR/CA RATIOS AND THEIR EVOLUTION OVER THE LAST 55 KYR OBSERVED IN SARDINIA CHANNEL (GREY TRIANGLES), STRAIT OF SICILY (BLACK CIRCLES), ADRIATIC SEA (BLUE CIRCLE) AND ALBORAN SEA (BLUE SQUARE). LI/CA AND LI/MG RATIOS SHOW A NEAR-DOUBLING OF THEIR CONTENT DURING THE LGM COMPARE TO THEIR HOLOCENE VALUE, WHILST SR/CA CHANGES IS MORE MODERATE AND SCATTERED, AND MG/CA SHOWS AN EVOLUTION OF ONLY 5% THROUGHOUT THE 55 KYR TIME-SERIES. .... 165
- FIGURE 3.** TIME EVOLUTION SINCE 55 KYR OF THE  $\delta^7\text{Li}$  RECORDED FROM 18 MODERN AND FOSSIL CWCs IN CENTRAL MEDITERRANEAN SEA. ALL VALUES RANGE WITHIN THE  $2\sigma$  UNCERTAINTY (ORANGE LINE) AROUND A MEAN VALUE OF 18.31‰ (BLACK LINE). .... 166
- FIGURE 4.** TIME EVOLUTION OF THE LI/MG-DERIVED TEMPERATURE SINCE 55 KYR IN THE SICULO-TUNISIAN STRAIT (RED SQUARES) AND IN SARDINIA CHANNEL (ORANGE CIRCLES), AND THEIR COMPARISON WITH THE EVOLUTION OF THE  $\delta^{18}\text{O}$  OF *U. PEREGRINA* AND *G. BULLOIDES* (FROM TOUCANNE ET AL, 2012),  $\delta^{18}\text{O}$  RECORDED ON NGRIP ICE CORE, AND SUMMER INSOLATION AT 30°N. VALUES OF  $\delta^7\text{Li}$  RECORDED ON FOSSILS COLD-WATER CORALS ARE ALSO SHOWN WITH COMPARISON WITH THE SEA LEVEL CHANGE. .... 173

## Conclusions et Perspectives

- FIGURE 1.** DEMARCHE SCIENTIFIQUE ENTREPRISE AU COURS DE MA THESE AVEC LES QUATRE PRINCIPAUX AXES DE RECHERCHE. .... 186

## Annexes

- FIGURE S.1.** PHOTOGRAPHIE DES DIFFERENTS BACS A TEMPERATURES CONTROLEES POUR LA MISE EN CULTURE DES COLONIES DE *D. RAMEA* ET *D. CORNIGERA* AU CENTRE SCIENTIFIQUE DE MONACO. .... 229



# Liste des Tableaux

## Chapitre 1

<b>TABLEAU 1.</b> TABLEAU RECAPITULATIF DES DIFFERENTS PROXIES USUELLEMENT UTILISES DANS LES CORAUX A DES FINS DE RECONSTRUCTIONS DE TEMPERATURES. ....	40
---	----

## Chapitre 2

<b>TABLE 1.</b> GEOGRAPHIC COORDINATES AND DEPTH OF THE CORAL SAMPLING LOCATIONS, WITH CORRESPONDING SEAWATER TEMPERATURE AND SALINITY VALUES. ....	61
<b>TABLE 2.</b> Li/CA, Mg/CA, Li/Mg AND Sr/CA VALUES OF ZOOXANTHELLATE AND NON-ZOOXANTHELLATE CORALS BASED ON SOLUTION ICP-MS ANALYSIS. Li/Mg-DERIVED TEMPERATURE ARE CALCULATED USING MONTAGNA ET AL. (2014) EQUATION. $T_{REC} - T_{IN-SITU}$ IS THE DIFFERENCE BETWEEN THE RECONSTRUCTED AND THE INSTRUMENTAL TEMPERATURE.....	69

## Chapitre 3

<b>TABLEAU 1.</b> STRATEGIE DE MISE EN CULTURE DANS LES DIFFERENTS BASSINS A TEMPERATURES CONTROLEES POUR LES DEUX ESPECES <i>D. CORNIGERA</i> ET <i>D. RAMEA</i> . ....	99
<b>TABLEAU 2.</b> RAPPORTS Li/CA, Mg/CA, Li/Mg ET Sr/CA OBTENUS PAR ICP-QMS POUR LES DEUX ESPECES <i>D. CORNIGERA</i> ET <i>D. RAMEA</i> SELON LES TEMPERATURES DE CULTURE. LES ERREURS STANDARDS DE L'ENSEMBLE DES REPLICAS SONT MENTIONNEES ENTRE PARENTHESES. ....	101

## Chapitre 4

<b>TABLEAU 1.</b> COEFFICIENTS DES REGRESSIONS LINEAIRES ET STATISTIQUES ASSOCIEES. LA CALIBRATION CHANCEL-MLR1 EST DE LA FORME $SST(^{\circ}C) = 81.371 + (x1 * Li/Mg) + (x2 * Sr/CA)$ . POUR COMPARAISON, LES STATISTIQUES DES CALIBRATIONS Sr/CA SPECIFIQUE (EQUATION 2), ET DES CALIBRATIONS Li/Mg MULTI-ESPECE (CUNY-GUIRRIEC ET AL., 2019), SPECIFIQUE (EQUATION 1) ET BACKREEF (TENANT COMPTE DE L'ECHANTILLON EC1 SS DE CETTE ETUDE ET DE L'ECHANTILLON BR-06 DE FOWELL ET AL, 2016) SONT EGALEMENT MENTIONNEES. ....	137
<b>TABLEAU 2.</b> ECART DES TEMPERATURES RECONSTRUITES PAR LES CALIBRATIONS Li/Mg MULTI-ESPECES, Li/Mg SAISONNIERE SPECIFIQUE (EQUATION 1) ET MULTI-PARAMETRES CHANCEL-MLR1, AVEC LES TEMPERATURES ERSSTv4 (HUNG ET AL, 2015) POUR LES ECHANTILLONS A RESOLUTION ANNUELLE SUR LA PERIODE 1996-2001. ....	139
<b>TABLEAU 3.</b> SYNTHESE DES TAUX DECENNAUX DU RECHAUFFEMENT CLIMATIQUE DES MASSES D'EAU EN MARTINIQUE POUR LES PERIODES 1854-2006 ET 1975-2006 DETERMINES, A PARTIR DES TEMPERATURES RECONSTRUITES SELON LES CALIBRATIONS UTILISEES (Li/Mg MULTI-ESPECES, Li/Mg SPECIFIQUE, Sr/CA SPECIFIQUE, REGRESSION MULTI-PARAMETRES MLR1 ET Sr-U). LES TAUX SONT COMPARES A CEUX RELEVES PAR LA BASE DE DONNEES ERSSTv4 (HUNG ET AL, 2015). POUR CHAQUE TRACEUR GEOCHIMIQUE ETUDIE, LES INCERTITUDES SUR LES RECONSTRUCTIONS DE TEMPERATURES SONT EGALEMENT MENTIONNEES. ....	141

## Chapitre 5

<b>TABLE 1.</b> LOCATION AND DEPTHS OF CORAL SPECIMENS ANALYSED IN THIS STUDY WITH CORRESPONDING DATED U-TH AGES. SAMPLES ANALYSED IN REPLICATES ARE INDICATED BY AN ASTERISK, AND THE NUMBER OF REPLICATES ARE MENTIONED FOR EACH SAMPLE. ....	176
---	-----

<b>TABLE 2.</b> ELEMENT/CA RATIOS MEASURED IN FOSSIL CWC FROM SARDINIA CHANNEL, STRAIT OF SICILY, ADRIATIC SEA AND ALBORAN SEA, AND RECONSTRUCTED LI/MG TEMPERATURES USING CUNY-GUIRRIEC ET AL (2019) CALIBRATION. UNCERTAINTIES BASED ON THE STANDARD DEVIATION OF REPLICATES ARE MENTIONED.....	178
<b>TABLE 3.</b> $\Delta^7\text{Li}$ (RELATIVE TO L-SVEC) MEASURED IN MODERN SEAWATERS AND U-TH DATED FOSSIL CWC FROM THE MEDITERRANEAN SEA, AND CORRESPONDING LI/MG-RECONSTRUCTED TEMPERATURES USING CUNY-GUIRRIEC ET AL (2019) CALIBRATION. ...	181

## Annexes

<b>TABLEAU S1.</b> LI/CA, MG/CA, LI/MG AND SR/CA RATIOS MEASURED IN TWO O. FAVEOLATA SAMPLES AND IN-HOUSE PORITES STANDARD M1P-P AFTER DIFFERENT CHEMICAL TREATMENTS. ONE OF THE O. FAVEOLATA SAMPLES WAS CHARACTERIZED BY A DISTINCT GREEN BAND INDICATING THE PRESENCE OF OSTREOBBIUM ALGAE, AND THE OTHER DID NOT SHOW ANY VISIBLE GREEN BAND AND WAS USED AS A CONTROL. VALUES REPRESENT THE AVERAGE ( $\pm 1\text{s SD}$ ) OF 3 SUBSAMPLES. ....	225
<b>TABLEAU S2.</b> LI/CA, MG/CA, LI/MG AND SR/CA VALUES OF UNCLEANED ZOOXANTHELLATE CORALS FROM THE CARIBBEAN SEA AND NEW CALEDONIA BASED ON SOLUTION ICP-MS ANALYSIS. LI/MG-DERIVED TEMPERATURES ARE CALCULATED USING MONTAGNA ET AL. (2014) EQUATION. $T_{\text{REC}}-T_{\text{IN-SITU}}$ IS THE DIFFERENCE BETWEEN THE RECONSTRUCTED AND THE INSTRUMENTAL TEMPERATURE. ....	226
<b>TABLEAU S3.</b> LI/CA, MG/CA, SR/CA AND LI/MG VALUES OF THE FIBROUS ARAGONITE AND CALCITE PORTIONS OF THE ANTARCTIC CORALS F. GARDINERI AND P. ANTARCTICUS BASED ON LASER ABLATION ICP-MS ANALYSIS. LI/MG-DERIVED TEMPERATURES ARE CALCULATED USING MONTAGNA ET AL. (2014) EQUATION. $T_{\text{REC}}-T_{\text{IN-SITU}}$ IS THE DIFFERENCE BETWEEN THE RECONSTRUCTED AND THE INSTRUMENTAL.....	227

## Liste des Abréviations

<b>AMO</b>	<i>Atlantic Multidecadal Oscillation</i>
<b>COC</b>	<i>Center of Calcification</i>
<b>CWC</b>	<i>Cold-Water Corals</i>
<b>DIC</b>	<i>Dissolved Inorganic Carbon</i>
<b>DWC</b>	<i>Deep Water Corals</i>
<b>EMDW</b>	<i>Eastern Mediterranean Deep Water</i>
<b>EMS</b>	<i>Eastern Mediterranean Sea</i>
<b>ENSO</b>	<i>El-Niño Southern Oscillation</i>
<b>LIA</b>	<i>Little Ice Age</i>
<b>LIW</b>	<i>Levantine Intermediate Water</i>
<b>LGM</b>	<i>Last Glacial Maximum</i>
<b>MAW</b>	<i>Modified Atlantic Water</i>
<b>MOW</b>	<i>Mediterranean Outflow Water</i>
<b>RMSE</b>	<i>Root Mean Square Error</i>
<b>SOI</b>	<i>Southern Oscillation Index</i>
<b>SST</b>	<i>Sea Surface Temperature</i>
<b>TE</b>	<i>Trace Elements</i>
<b>WMDW</b>	<i>Western Mediterranean Deep Water</i>
<b>WMS</b>	<i>Western Mediterranean Sea</i>



# Introduction Générale



## Introduction générale

L'accélération du réchauffement climatique, observé depuis le milieu du XX<sup>e</sup> siècle et de manière plus prononcée encore depuis les années 2010, en lien avec l'augmentation abrupte des concentrations en gaz à effet de serre, souligne l'importance d'améliorer les projections climatiques (Hartmann et al., 2013). Ces projections passent par le développement de modèles climatiques globaux et régionaux, qui visent à anticiper le climat attendu d'ici la fin du XXI<sup>e</sup> siècle (Flato et al., 2013). Ces modèles nécessitent une compréhension fine du système climatique et de ses variations, impliquant une connaissance accrue de l'évolution des paramètres environnementaux, et notamment celle de la température. Cette évolution a été suivie et enregistrée depuis la fin du XIX<sup>e</sup> siècle à partir d'observations instrumentales (Smith et al., 2008). Au-delà de cette période, dite historique, il devient nécessaire d'utiliser des *archives climatiques*, c'est-à-dire des dépôts géologiques ou biogéniques afin de retracer, par des méthodes indirectes, l'évolution des températures à de plus grandes échelles de temps et d'espace. Ces reconstructions environnementales du passé sont essentielles à la compréhension du système climatique et des effets du réchauffement global sur les environnements et les écosystèmes. L'un des principaux enjeux consiste donc à retracer les climats du passé avec une marge d'erreur limitée, afin que les projections climatiques, qui tiennent compte de ces données, puissent modéliser le climat à venir avec la plus grande fiabilité possible. Pour cela, au sein des archives naturelles, des traceurs géochimiques ont été développés afin de reconstruire les paramètres environnementaux tels que la température, la salinité et l'acidité des océans, le niveau marin et l'extension des volumes de glace, ainsi que les évolutions temporelles et géographiques des différents biomes et écosystèmes. L'ensemble de ces enregistrements met en évidence la non-linéarité du climat, qui fluctue en fonction de différents forçages tels que l'intensité solaire induite par les paramètres orbitaux, la circulation océanique, ou l'évolution des gaz à effet de serre.

Dans cette optique de modéliser le climat attendu d'ici 2100, l'enjeu est de replacer le contexte du réchauffement climatique observé associé à la révolution industrielle par rapport à d'autres variations climatiques qu'a connu la Terre par le passé. Notamment, l'amplitude et la vitesse des variations de températures, attribuées aux activités anthropiques, est-elle comparable à d'autres événements climatiques passés enregistrés par les archives naturelles ? Le réchauffement climatique actuel, d'origine anthropique, répond-il aux mêmes forçages, présente-t-il une réponse similaire aux

variations climatiques passées et naturelles ? Et bien sûr, quelle est l'augmentation des températures attendues d'ici à 2100 ? Sur cette dernière question, outre les différents scénarios d'émissions de gaz à effets de serre, les incertitudes liées à la sortie des modèles restent trop élevées. Cela nécessite des observations plus fines et étendues sur le passé et une réduction des marges d'erreurs sur les reconstructions climatiques à partir des archives naturelles. Parmi ces archives, celles qui concernent l'océan suscitent un vif intérêt dans le sens où celui-ci représente environ 70% de la surface terrestre, et absorbe à lui seul  $2.4 \pm 0.5 \text{ GtC yr}^{-1}$ , soit un quart des émissions de  $\text{CO}_2$  d'origine anthropique (Mikaloff Fletcher et al., 2006; Le Quéré et al., 2018). Son rôle dans la redistribution de la chaleur à la surface de la Terre, des zones tropicales vers les zones polaires, via la circulation océanique de surface et la circulation thermohaline, son interaction avec l'atmosphère, et son inertie le plaçant au cœur des processus de rétroactions, en fait l'un des moteurs principaux du système climatique. C'est pourquoi les archives océaniques sont souvent considérées comme essentielles dans les reconstructions environnementales. Parmi elles, on peut notamment citer les coraux.

L'utilisation des coraux comme archive naturelle du climat est liée à la manière dont ils vivent. Certains vivent en symbiose avec une algue, la zooxanthelle, ce qui impose à ces coraux de vivre dans des tranches d'eau peu profondes ; c'est le cas des coraux tropicaux. Ils forment de grands récifs ou des terrasses coralliennes que l'on peut alors utiliser pour reconstruire les variations passées du niveau marin (Broecker et al., 1968; Camoin et al., 2001; Deschamps et al., 2012). D'autres coraux ne vivent pas en symbiose avec une algue, on les retrouve dans les eaux froides et profondes, jusqu'à plus de 2000m (Freiwald et al., 2013). Ces derniers peuvent également former des récifs sous-marins, se développer en colonie, ou en solitaire. Leur étude et l'utilisation de leur occurrence permet de retracer la température des eaux intermédiaires et profondes, ainsi que la trajectoire des courants (Adkins et al., 1998; Bonneau et al, 2018; Taviani et al., 2019). Les coraux présentent donc l'avantage majeur d'être disséminés dans tous les océans, aussi bien dans les régions tropicales qu'aux hautes latitudes ( $>70^\circ$ ). Ils se développent dans les eaux de surfaces tropicales jusque dans les eaux profondes arctiques et antarctiques. Leur caractère sédentaire offre la possibilité d'un enregistrement continu en un site donné, à résolution saisonnière et sur des périodes pouvant atteindre 500 ans pour certains coraux massifs, telles que les colonies formées par le genre *Porites*. En outre, ils peuvent être facilement datable, de manière précise et absolue avec la méthodes U-Th, jusqu'à plus de 500.000 ans (Cheng et al., 2000). Cela permet de replacer précisément dans le temps les évènements climatiques qu'ils ont enregistrés. C'est pourquoi l'utilisation des coraux, incluant de nombreuses espèces à la fois tropicales et profondes, a été privilégiée au cours de cette thèse.

A partir de cette archive, de nombreux traceurs géochimiques, autrement appelés *proxies*, ont été développés depuis les années 1970s afin de quantifier, par des méthodes indirectes, l'évolution de la température des différents bassins océaniques au cours du Quaternaire et son implication dans le système climatique global. Parmi eux, l'étude de la composition isotopique en oxygène, le  $\delta^{18}\text{O}$ , a été largement développée, principalement sur les coraux tropicaux (Epstein et al., 1953; Juillet-Leclerc et al, 2003), mais aussi sur les coraux profonds (Smith et al., 2000 ; Lutringer et al., 2005). Egalement, le rapport Sr/Ca a souvent été utilisé dans les coraux tropicaux (Kinsman and Holland, 1969; Smith et al., 1979; Beck et al., 1992; Alibert and McCulloch, 1997; Corrège, 2006). Ces traceurs ont permis de documenter l'évolution du niveau marin et des températures océaniques de surface et profondes au cours du Quaternaire. Toutefois, cette évolution reste à ce jour peu contrainte du fait de marges d'erreurs persistantes dans les reconstructions climatiques. En effet, les traceurs utilisés peuvent être biaisés par un autre signal que le simple signal environnemental étudié. Les coraux sont des organismes biologiques vivants et les traceurs géochimiques présents dans leur squelette sont affectés par un signal biologique qui peut interférer avec le signal environnemental recherché (de Villiers et al., 1994; Adkins et al., 2003; Blamart et al., 2005; Rollion-Bard et al., 2010). Cette influence de la biologie sur l'utilisation des proxies est regroupée sous le terme général *d'effet vital*, et peut engendrer à lui seul des incertitudes sur les reconstructions de température de 1 à plusieurs degrés qui s'ajoutent aux incertitudes purement analytiques. Ce point est un facteur qui limite la réduction des incertitudes rattachées aux projections climatiques. Par ailleurs, la reconstruction de la dynamique océanique doit passer par la reconstitution des températures des eaux intermédiaires et profondes, composante essentielle de la circulation thermohaline qui joue un rôle prépondérant dans les événements climatiques rapides observés au cours des derniers 100.000 ans (Broecker, 1998). Or, les archives naturelles actuellement utilisées contraignent essentiellement les eaux de surface. Ainsi, la variabilité et la reconstruction des eaux intermédiaires et profondes souffre d'un manque de données, et reste encore peu documentées à l'heure actuelle.

Afin de répondre à cette attente, le rapport Li/Mg dans les coraux scléactiniaires a été récemment développé (Bryan and Marchitto, 2008; Case et al, 2010; Hathorne et al, 2013; Montagna et al., 2014). Ce rapport élémentaire semble s'affranchir des effets vitaux observés sur les autres traceurs, grâce à des processus d'incorporation similaires du Lithium et du Magnésium dans les carbonates, limitant ainsi les effets de biominéralisation. Son développement récent en fait un outil prometteur pour réduire les incertitudes associées aux reconstructions des températures océaniques, et nécessite donc d'être mieux contraint par un travail de développement dans les

coraux tropicaux pour retracer les températures de surface, et également dans les coraux d'eaux froides afin d'avoir une reconstruction des eaux intermédiaires et profondes.

Compte-tenu du fort potentiel apporté par l'étude du Li/Mg, mais également des incertitudes qui demeurent sur son utilisation, il convient d'améliorer et d'étayer la calibration de ce proxy à des fins de reconstructions paléoclimatiques. C'est dans ce contexte que s'inscrit mon travail de doctorat.

**Il consiste à développer le traceur Li/Mg en incluant des espèces de coraux prélevés en milieux extrêmes, afin de l'utiliser dans la reconstruction de la température des eaux de mer en domaine tropical et en domaine profond.**

L'objectif de cette thèse passe donc par (1) la calibration du traceur Li/Mg dans de nouvelles espèces de coraux, (2) l'évaluation et la correction des facteurs externes pouvant biaiser l'utilisation de ce traceur et enfin (3) l'évaluation des variations de températures des eaux de surfaces tropicales de l'Atlantique, et des eaux intermédiaires en Méditerranée, retracées à partir du Li/Mg dans des coraux profonds.

Afin de répondre à ces enjeux, la démarche entreprise au cours de cette thèse a été la suivante :

- (1) La première démarche a été de revisiter et mettre à jour la calibration du proxy Li/Mg. Pour cela, un large panel d'espèces coralliennes couvrant une large gamme de température, de -1°C à +29.5°C, a été analysée de manière à enrichir la courbe de calibration précédemment établie par Montagna et al (2014), afin de mieux contraindre la calibration dans ses valeurs extrêmes, et apporter de nouvelles espèces – 4 non zooxanthelles et 2 zooxanthelles, encore non étudiées dans le cadre de l'étude du proxy Li/Mg. Ensuite, l'objectif a été de développer la méthodologie en amont de la mesure, de manière à tester l'efficacité et les effets de différents protocoles de nettoyage sur le squelette aragonitique. Enfin, un travail d'inspection des différents facteurs externes pouvant affecter le traceur a été réalisé de manière à déceler les effets d'une contamination en matière organique ou en calcite sur les teneurs en Lithium et en Magnésium dans le squelette corallien. Ce travail a fait l'objet d'une publication en 2019 dans la revue *Chemical Geology*, et est détaillé dans le **Chapitre 2**.
- (2) Ce premier point a souligné le potentiel du proxy Li/Mg et ses éventuels biais, mais des incertitudes demeurent, notamment sur les effets d'espèces ou de cinétique de croissance, notamment suggérés par Rollion-Bard et Blamart (2015). L'étape suivante, qui fait l'objet du **Chapitre 3**, a donc consisté à isoler le paramètre *température* pour évaluer les seuls effets de vitesses de croissance ou d'espèce sur le proxy. Pour cela, nous avons mesuré le rapport

Li/Mg sur deux espèces de coraux de culture, *D. ramea* et *D. cornigera*, maintenues à différentes températures contrôlées, afin de confirmer d'une part la capabilité du rapport Li/Mg à retracer les températures fixes de culture, et d'estimer d'autre part l'influence des changements de taux de calcification en fonction de la température sur le rapport Li/Mg.

- (3) Les deux points précédents mettent l'accent sur la calibration du proxy sur des coraux modernes, et ce travail a souvent consisté en des valeurs moyennées sur plusieurs années de croissance. Il convient, dès lors, d'évaluer la robustesse du Li/Mg à une plus fine échelle temporelle, pouvant aller jusqu'à la saison. Dans ce cadre, une analyse à haute résolution temporelle allant jusqu'à l'échelle mensuelle a été entreprise sur un échantillon de *Siderastrea siderea*, une espèce corallienne tropicale prélevée en Martinique, afin de voir si les valeurs saisonnières s'éloignent de la courbe de calibration générale, et s'ils justifient un changement d'échelle entre les reconstructions saisonnières et annuelles. Cela fait l'objet du

#### **Chapitre 4.**

Enfin, une fois la méthode et la calibration mises à jour, l'étape suivante a consisté à reconstruire des températures d'eaux de mer à partir du traceur Li/Mg. Pour cela, nous avons choisi deux environnements différents, afin de tester la robustesse du proxy sur une large gamme de température. Pour cela, nous avons d'abord caractérisé dans le **Chapitre 4** l'évolution des températures en environnement tropical sur une période couvrant la période historique, avec la même colonie de *S. siderea* prélevé en Martinique. Les reconstructions ont été effectuées depuis le début de l'ère industrielle afin de voir si le réchauffement climatique induit par les activités anthropiques sur la période historique est détectable par le Li/Mg.

Enfin, nous avons évalué l'évolution de la température des eaux intermédiaires de la Méditerranée au cours des derniers 55.000 ans, incluant le Dernier Maximum Glaciaire (*Last Glacial Maximum*, LGM), en appliquant le proxy Li/Mg sur des coraux profonds fossilisés. Pour cela, des coraux ont été prélevés dans le détroit Siculo-Tunisien et au niveau du détroit de Sardaigne à des profondeurs situées entre 350 et 450 m, de manière à avoir un enregistrement de la masse d'eau correspondant au Eaux Intermédiaires Levantine (*Levantine Intermediate Water*, LIW). Une fois les coraux datés et les rapports Li/Mg mesurés, nous avons proposé une évolution des températures des eaux intermédiaires autour de laquelle nous avons suggéré une dynamique des courants intermédiaires entre le LGM et l'Holocène. Cette étude fait l'objet du **Chapitre 5**.



# CHAPITRE 1

*Synthèse bibliographique : l'intérêt du Li/Mg dans les coraux  
scléactiniaires*



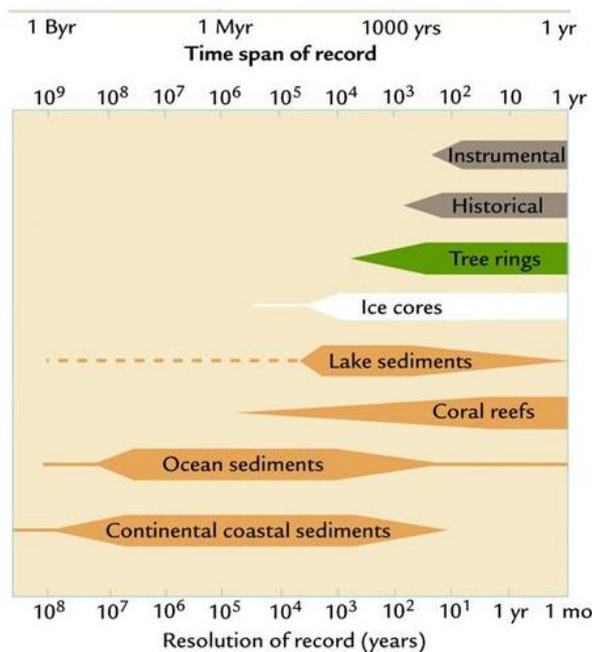
# Chapitre 1

## *Synthèse Bibliographique : l'intérêt du Li/Mg dans les coraux scléractiniaires*

### I. Les coraux, archives naturelles du climat

Une archive naturelle se définit comme une formation sédimentaire, récifale ou issue de calotte glaciaire, déposée au cours du temps et dont l'analyse stratigraphique, sclérochronologique et/ou géochimique permet de retracer les conditions environnementales qui existaient lors de son dépôt. L'intérêt de ces archives naturelles est d'outrepasser les enregistrements instrumentaux directs des paramètres climatiques, dont les premières observations sont apparues au 17<sup>ème</sup> siècle (Manley, 1974) avant de se développer à la fin du 19<sup>e</sup> siècle (Smith et al., 2008). Les archives climatiques ont la capacité de retracer les climats qui régnaient avant le 19<sup>e</sup> siècle, permettant alors d'analyser leur évolution selon les régions géographiques, leurs cycles, et de les mettre en relation avec différents forçages tels que l'intensité solaire reçue, le cycle du carbone, ou encore les courants océaniques et atmosphériques.

Il existe plusieurs types d'archives naturelles du climat. Chacune se définit avant tout par sa résolution d'analyse, et est donc intrinsèquement liée à sa vitesse de dépôt ou de formation (Figure 1). Plus la vitesse de dépôt sera rapide, meilleure sera la qualité des enregistrements. Ainsi, les événements climatiques abrupts pourront plus facilement être identifiables et précisément quantifiables. En contrepartie, ce type d'enregistrement à haute résolution ne permet pas de remonter au-delà du millier d'années au million d'années (Ma). Ils seront principalement utilisés pour retracer les cycles glaciaires/interglaciaires au cours du Quaternaire en lien avec les paramètres orbitaux et, à plus fine échelle, avec les changements de circulation atmosphériques et océaniques. A l'inverse, une vitesse de dépôt lente sera associée à une faible résolution, compliquant l'identification d'événements climatiques rapides, mais présentant l'avantage d'avoir une large gamme d'enregistrement temporel pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de milliers d'années. Ce type d'archive sera utile pour retracer les variations climatiques à grande échelle, dans le cadre des périodes géologiques, par exemple en réponse aux forçages tectoniques.



**Figure 1.** Représentation schématique des différentes archives naturelles disponibles et des périodes temporelles qu'elles recouvrent, associée à la résolution qu'elles offrent. Plus la période temporelle d'enregistrement est grande, plus la résolution est basse, et inversement. Figure extraite de Ruddiman, 2013.

Les archives naturelles peuvent globalement se découper en trois grands domaines : les archives liées aux formations glaciaires, les archives continentales, et enfin, les archives océaniques, incluant les coraux sclérectiniaires. Le domaine d'étude de ma thèse étant l'étude et la valorisation des éléments traces (Li/Mg) dans des archives coralliennes, un bref rappel des différentes archives naturelles est ci-après énoncé avant de se focaliser pleinement sur les avantages d'utiliser les coraux sclérectiniaires dans les reconstructions climatiques.

## 1. Les archives glaciaires

Les archives glaciaires sont principalement étudiées dans les grandes calottes glaciaires qui recouvrent le Groenland (*e.g.* Dahl-Jensen et al., 1998) et l'Antarctique (*e.g.* Salamatin et al., 1998). Leur lente croissance par dépôts successifs de couches de neige, qui par compaction avec le temps deviennent de la glace, et leur longue épaisseur, de l'ordre de quelques kilomètres, permettent un long enregistrement continu des conditions atmosphériques dans lesquelles ces glaces se sont formées. Ces enregistrements permettent de remonter jusqu'à 800.000 ans (Augustin et al, 2004). L'analyse isotopique, en particulier les mesures des isotopes de l'oxygène des molécules d'eau (H<sub>2</sub>O) qui forment la glace, permet de retracer les températures enregistrées par la glace lors de leur

formation. Cette méthode est à l'origine de la notion de *thermomètre isotopique* (Dansgaard, 1953). De plus, l'étude des composés chimiques contenus dans les inclusions gazeuses emprisonnées par le névé permet de remonter à la composition atmosphérique présente lorsque la glace a renfermé ces bulles d'air, notamment les teneurs en CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>, principaux gaz à effet de serre (Severinghaus et al., 1998; Caillon et al., 2003). Conjointement, des méthodes de datation permettent d'adjoindre, pour chaque enregistrement environnemental, une chronologie plus ou moins précise. En ayant ainsi une échelle temporelle corrélée à des paramètres environnementaux, il devient possible de reconstruire l'évolution du climat de manière continue depuis plus d'1 Ma. C'est de cette manière qu'il a été mis en évidence des cycles climatiques bien distincts, de l'ordre de 100.000 et 23.000 ans, où les températures évoluent de concert avec l'intensité solaire et les teneurs atmosphériques en CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>, confirmant les théories de Milankovitch quant à l'influence des paramètres orbitaux sur le climat terrestre (Berger, 1978).

A plus basse latitude, les glaciers des massifs montagneux peuvent également renseigner sur les enregistrements paléoenvironnementaux. Typiquement, les glaciers Alpains, mais également les glaciers tropicaux, formés dans le massif des Andes par exemple, peuvent être utilisés comme archive (Thompson et al, 1985). L'étude de ces glaciers permet de reconstruire les événements climatiques ayant eu lieu au cours du dernier millénaire avec une résolution qui peut aller jusqu'à la saison (Thompson et al, 1985). Dans certains cas, ces reconstructions peuvent s'étendre jusqu'à 25.000 ans, incluant le Dernier Maximum Glaciaire (Thompson et al, 1998). Lorsque ces enregistrements sont comparés aux enregistrements datés d'autres archives climatiques, tels que les massifs coralliens, il devient possible de voir la corrélation des entre des événements climatiques ayant affecté les océans et les continents en région tropicale. Egalement, l'étude comparative de ces enregistrements avec d'autres enregistrements datés, tels que les glaciers polaires, les carottes sédimentaires, les varves (par exemple), permet d'évaluer les différentes réponses environnementales entre basses et hautes latitudes, hémisphère nord et hémisphère sud, et entre océan et continent. Ces études couplées sont essentielles pour comprendre le fonctionnement du système climatique.

## 2. Les archives continentales

Les archives continentales se réfèrent principalement aux carottes sédimentaires lacustres, à l'étude des cernes d'arbre (dendrologie) et aux spéléothèmes.

Les carottes lacustres contiennent des dépôts carbonatés ou siliceux issus des squelettes des différentes espèces vivantes qui peuplent les lacs au cours du temps, comme les mollusques, les ostracodes ou les diatomées (Chalié and Gasse, 2002), ainsi que les pollens qui se sont déposés et ont été ensevelis avec le temps dans la colonne sédimentaire. L'étude stratigraphique des carottes sédimentaires et l'abondance relative des différentes espèces qui y sont enfouies permettent de remonter à un type de climat particulier lors de leur dépôt. En effet, en appliquant un principe d'actualisme et en élaborant des fonctions de transfert, il est possible d'identifier et de raccorder pour chaque espèce animale et pour chaque type de pollen un biome caractéristique, *i.e.* une aire biogéographique caractérisée par les espèces animales et végétales qui y vivent, et de remonter alors à l'évolution du climat dans une région donnée sur des séquences continues de plus de 500.000 ans (Cheddadi et al., 1996; Tzedakis et al., 1997; Rousseau et al., 2006; Guiot et al, 2009; Brewer et al., 2017).

Les spéléothèmes sont des carbonates secondaires déposés dans les grottes et englobent de nombreuses formes tels les stalagmites, les planchers stalagmitiques, les stalactites. Leurs couches de dépôts successifs sont datables par comptage de lamines annuelles ou par des méthodes radiométriques, comme le système uranium-thorium (U/Th), permettant de les dater jusqu'à plus de 600 000 ans (Cheng et al, 2013). Des analyses élémentaires (éléments traces) et isotopiques (isotopes stable de l'oxygène et du carbone), à l'image de ce qui est fait dans les carottes de glace, ainsi que des analyses en terres rares, permettent de remonter aux conditions environnementales dans lesquelles les stalagmites et stalactites ont été générées. Elles soulignent notamment les changements de régimes de précipitations, tels que l'évolution des moussons ou les changements de climats régionaux passant d'un régime froid et sec à un régime plus chaud et humide (Fairchild et al., 2000; Baker et al., 2007; van Breukelen et al., 2008; Wang et al., 2008; Bourdin et al., 2011; Drugat et al., 2019). Cette archive permet généralement de remonter à des paléoclimats jusqu'à plus de 500.000 ans.

L'ensemble de ces archives continentales complète les signaux enregistrés par les archives glaciaires, et viennent corroborer non seulement des oscillations climatiques à long terme de l'ordre de 100.000 et 23.000 ans en réponse aux cycles orbitaux, mais également des évènements climatiques plus rapides, tels que les évènements d'Heinrich et de Dansgaard-Oeschger, qui

répondent à des variations de la circulation océanique (Elliot et al., 2002; Böhm et al., 2015;). La mise en relation de l'ensemble des archives montre donc un signal climatique cohérent et global entre les pôles et les différents continents (Genty et al., 2003; Mayewski et al., 2004; Cruz et al., 2005; Wang et al., 2008).

Ces archives retracent les variables essentielles des paramètres climatiques de l'atmosphère, telles que la température, les précipitations ou le rôle des gaz à effets de serre. Mais au-delà de l'atmosphère, la composante océanique joue également un rôle prépondérant dans l'évolution du climat. En effet, la circulation océanique de surface permet de redistribuer les excès de chaleur reçus au niveau des tropiques en direction des pôles (Ganachaud and Wunsch, 2000), et ses variations au cours du temps peut produire des événements climatiques rapides tels que les événements d'Heinrich (Rahmstorf, 2002). Ma thèse s'articule autour de cette composante océanique et paléocéanographique, dans la volonté de reconstruire avec plus de précisions les températures des eaux de surface et des eaux intermédiaires des océans. Les archives océaniques vont donc être décrites plus en détail ci-après. Celles-ci se découpent en deux principales sections. D'une part, les carottes sédimentaires, qui renferment de nombreux tests siliceux et coquilles carbonatées issues d'espèces animales et végétales, lesquelles sont caractéristiques d'une gamme de température définie. D'autre part, les récifs coralliens, dont la croissance continue permet un enregistrement à haute définition de l'évolution des paramètres environnementaux et climatiques.

### 3. Les archives océaniques

Les archives océaniques reposent essentiellement sur les forages sédimentaires des fonds océaniques. En effet, les sédiments marins renferment en leur sein une multitude de micro-organismes planctoniques et benthiques. Concernant les micro-organismes planctoniques, ils vivent à la surface des océans ou dans les premiers cents mètres de la colonne d'eau et, à leur mort, sont déposés dans les fonds océaniques et sont enfouis dans les couches sédimentaires au cours du temps. Parmi ces organismes, on y trouve notamment les coccolithophoridés (Giraudeau, 1992; Giraudeau and Rogers, 1994; Flores et al, 1999; Guerreiro et al., 2013; Ausín et al., 2015), les dinoflagellés (de Vernal et al., 2001, 2006, 2013), les diatomées, les radiolaires, et les foraminifères (Imbrie and Kipp, 1971; Waelbroeck et al., 1998; Kucera et al., 2005; Werner et al., 2016). De la même manière que l'analyse des types de pollens dans les sédiments lacustres, des fonctions de transferts sont utilisées de manière à effectuer des assemblages de micro-organismes selon leurs

caractéristiques communes, en se basant sur leur aire de répartition climatique actuelle. En rattachant ainsi l'abondance de chaque assemblage tout au long de la séquence sédimentaire, il est possible de remonter à une gamme de paramètres physico-chimiques caractéristiques de leur répartition actuelle (Imbrie and Kipp, 1971; Kucera et al., 2005). Plus récemment, la technique des analogues modernes (MAT) a été développée de manière à avoir une approche statistique plus robuste sur les reconstructions des paramètres environnementaux à partir des comptages de foraminifères. Cette méthode permet de s'affranchir de la rareté relative de certaines espèces par rapport à d'autres plus abondantes, alors que ces espèces rares peuvent avoir la même sensibilité aux conditions environnementales et donc avoir autant de poids dans les reconstructions environnementales (Hutson, 1980; Waelbroeck et al., 1998; Haddam et al., 2016).

Ces micro-organismes, au cours de leur vie, développent une coquille calcaire ou siliceuse. Des analyses isotopiques et en éléments traces permettent d'y développer des paléothermomètres, lesquels seront discutés en section 2 ci-après, à l'image de ce qui est fait dans les carottes glaciaires. De cette manière, les analyses géochimiques permettent de reconstruire avec précision les paramètres physico-chimiques de l'eau dans laquelle ces organismes ont grandi – plus particulièrement la température, la salinité et les mouvements de masse d'eau. Ainsi, l'évolution des températures des eaux de surface a pu être retracée jusqu'au début du Cénozoïque. L'analyse des archives océaniques montrent à nouveau une cohérence avec les signaux climatiques enregistrés par les archives glaciaires et les archives continentales (Shackleton, 1967, 1974; Hays et al., 1976). Également, les analyses sur les foraminifères benthiques vivant à l'interface eau-sédiment dans les fonds océaniques ont permis de mettre en évidence les variations de la circulation méridienne de retournement (*i.e.* la circulation générale des océans engendrée par des différences de densité due aux écarts de températures et de salinité des masses d'eau), qui peuvent être responsables de variations climatiques rapides à l'échelle régionale, voire même globale dans le cas des évènements d'Heinrich et de Dansgaard-Oeschger (Elliot et al., 2002; Böhm et al., 2015)

### 3.1. Les coraux scléactiniaires

Les coraux sont des organismes marins de l'embranchement des Cnidaires qui appartiennent à l'ordre des Scléactiniaires. Ces animaux construisent au cours de leur vie des squelettes carbonatés, majoritairement sous forme d'aragonite (Barnes, 1974). Les coraux présentent l'atout majeur d'avoir une croissance continue, dont la vie peut durer de plusieurs dizaines à plusieurs centaines d'années. En ce sens, l'analyse géochimique du squelette permet alors d'avoir une reconstruction temporelle sans hiatus, à la différence des carottes sédimentaires par exemple,

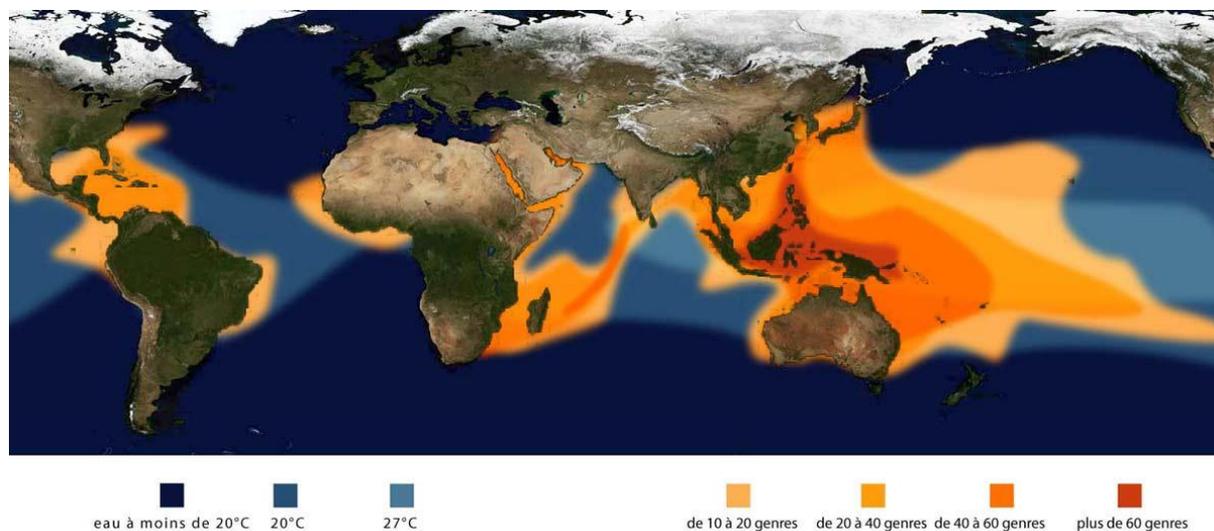
pouvant retracer des séries temporelles de l'ordre du siècle (Adkins et al., 1998). De plus, le taux de croissance qui peut atteindre quelques centimètres par an pour certains coraux tropicaux offre une résolution idéale pour les reconstructions climatiques récentes. Les différentes analyses via des traceurs isotopiques, élémentaires et organiques, qui seront détaillés en section 2 de ce chapitre, permettent de remonter aux conditions de températures, de salinité, de pH et de mouvements des eaux (upwelling, ventilation, changements de courants dominants). Dans une volonté de définir l'impact du changement climatique actuel, tant sur les températures que sur l'acidification des eaux, les coraux suscitent aujourd'hui un intérêt majeur dans le domaine de la paléoclimatologie et de l'environnement.

L'ordre des Scléactiniaires peut se diviser en deux types : (1) Les coraux à zooxanthelles, qui vivent en symbiose avec ces algues unicellulaires dont ils tirent une partie de leurs nutriments. La photosynthèse est nécessaire à leur survie, et on les trouve donc majoritairement sous les latitudes tropicales dans des eaux chaudes (22-29°C) peu profondes et lumineuses. Ce type de coraux est souvent à l'origine des récifs coralliens, vastes écosystèmes favorables à la biodiversité. (2) Les coraux non dépendant des zooxanthelles, qui n'ont pas besoin d'algues symbiotiques mais qui se nourrissent de phytoplanctons et zooplanctons à l'aide de leurs tentacules. Ils peuvent grandir en l'absence de lumière, et se développent alors dans les eaux froides et à des profondeurs pouvant atteindre 2000 mètres (Freiwald, 1998). On les trouve sous n'importe quelle latitude, incluant les zones polaires.

### 3.1.1. Les coraux tropicaux

Les coraux tropicaux vivent en symbiose avec des zooxanthelles, lesquelles nécessitent de la luminosité pour effectuer leur photosynthèse. De fait, les espèces de coraux tropicaux vivent à une faible profondeur, généralement au-dessus de 50 m, et des zones géographiques où l'ensoleillement est maximal tout au long de l'année. Leur température de croissance optimale se situe entre 22 et 29°C selon les espèces (Lalli and Parsons, 2006). Ces conditions expliquent que les coraux zooxanthelles soient principalement présents entre 30°N et 30°S de latitude, de manière à capter le maximum d'ensoleillement, et qu'ils soient principalement situés à l'ouest des bassins océaniques, à la faveur des alizés qui mettent en mouvement les eaux de surface plus chaudes qui s'accumulent alors au niveau des rives Est des continents (par exemple : Grande barrière de corail en Australie et massifs coralliens en Indonésie dans le contexte de la Western Pacific Warm Pool ; côtes Est de

l'Afrique centrale, et Caraïbes dans le contexte de l'Atlantic Warm Pool et du Gulf Stream qui draine des eaux de surface chaudes ; Figure 2).



**Figure 2.** Aires de répartition des coraux tropicaux, principalement situés à des basses latitudes inférieures à 30° et à l'Ouest des bassins océaniques à la faveur des bassins d'eaux chaudes. Figure extraite de [coraux.univ-reunion.fr](http://coraux.univ-reunion.fr).

Ces conditions de températures élevées et de fort ensoleillement tout au long de l'année offrent l'avantage aux coraux tropicaux d'avoir une croissance rapide et continue. Cela favorise le développement de coraux massifs majoritairement utilisés dans les reconstructions climatiques, tels que les genres *Porites* et *Siderastrea*, et également les coraux branchus à l'image des *Acropora*. La croissance rapide, de l'ordre du centimètre par an, permet d'avoir un enregistrement à haute résolution qui peut aller d'une échelle multidécennale voire centennale, jusqu'à une échelle saisonnière voire hebdomadaire (Gagan et al., 1994), et où la matérialisation des bandes annuelles de densité permet une datation précise des squelettes coralliens (Knutson et al., 1972; Barnes and Lough, 1996). D'autre part, la croissance continue offre la possibilité de remonter à des reconstructions climatiques à haute résolution jusqu'à plusieurs centaines d'années sans avoir de hiatus temporel. De fait, cette archive climatique présente l'atout majeur de pouvoir retracer l'évolution des saisons de même que l'évolution des cycles océaniques tels que El-Niño-Southern-Oscillation (ENSO) ou l'Atlantic Multidecadal Oscillation (AMO) (Kerr, 2000 ; Knight et al, 2005), et l'impact que peut avoir le changement climatique sur ces phénomènes (McCulloch et al., 1996; Alibert and McCulloch, 1997).

Les coraux tropicaux fossilisés offrent donc des conditions optimales pour reconstruire les climats passés. Le raccordement des différents enregistrements par un ensemble de colonies fossiles permet

alors de retracer une évolution à long terme du climat qui dépasse largement les enregistrements instrumentaux, et qui vient appuyer les enregistrements par les autres archives climatiques telles que les carottes glaciaires et sédimentaires.

Toutefois, l'étude paléoclimatique à partir des coraux tropicaux se limite au climat de la zone intertropicale, et reste restreinte aux eaux de surface. Or, le climat, et plus particulièrement sa composante océanographique, dépend également des eaux aux latitudes plus élevées. De même, les courants océaniques, moteur de la distribution de chaleur des zones tropicales vers les zones polaires via la circulation thermohaline, met en jeu les courants intermédiaires et profonds. Il est alors nécessaire de retracer l'évolution des paramètres environnementaux des eaux intermédiaires, lesquels ne peuvent pas être déduits par l'étude des coraux tropicaux de surface, mais par celle des coraux profonds, également nommés coraux d'eaux froides.

### 3.1.2. Les coraux profonds

Les coraux profonds sont caractérisés par leur absence de symbiose avec des zooxanthelles. De fait, la lumière n'est pas une condition nécessaire à leur développement, ce qui leur permet de se développer dans des eaux profondes, généralement entre 250 et 2000 m de profondeur, où les températures sont comprises entre 4 et 12°C (Freiwald and Wilson, 1998; Freiwald and Roberts, 2005; Freiwald et al., 2013). Ils s'installent préférentiellement dans les zones à forts courants hydrodynamiques qui favorisent la mobilisation des sédiments et donc l'apport d'éléments nutritifs, que les polypes peuvent capter à l'aide de leurs tentacules (White and Dorschel, 2010; Davies and Guinotte, 2011). Ces conditions expliquent qu'on les retrouve en grande partie sur les marges Nord-Est de l'Atlantique, mais également disséminés dans l'ensemble des autres bassins (Pacifique et Indien), ainsi que dans les zones polaires à l'instar des côtes Nord de la Scandinavie, l'Islande, et également l'océan Austral sur les côtes Antarctiques (Roberts, 2006; Figure 3).

Les espèces les plus communément utilisées comme archives sont les *Madrepora oculata* et les *Lophelia pertusa*, capables de construire des récifs profonds, et également les coraux solitaires comme l'espèce *Desmophyllum dianthus* (Shirai et al., 2005; Cohen et al., 2006; Robinson et al., 2006). Ces types de coraux constituent de robustes archives dans le sens où ils peuvent préserver leurs enregistrements environnementaux jusqu'à plus de 2 Ma (Kano et al., 2007) et permettent de documenter tant les périodes interglaciaires (van der Land et al., 2014; Rüggeberg et al., 2016; Matos et al., 2017) que les périodes glaciaires (e.g. Wienberg et al., 2010), bien que l'influence des

glaciations du Quaternaire semble limitante pour les coraux d'eaux froides de l'Atlantique Nord, qui trouvent alors refuge au niveau du bassin Méditerranéen (Frank et al., 2011).

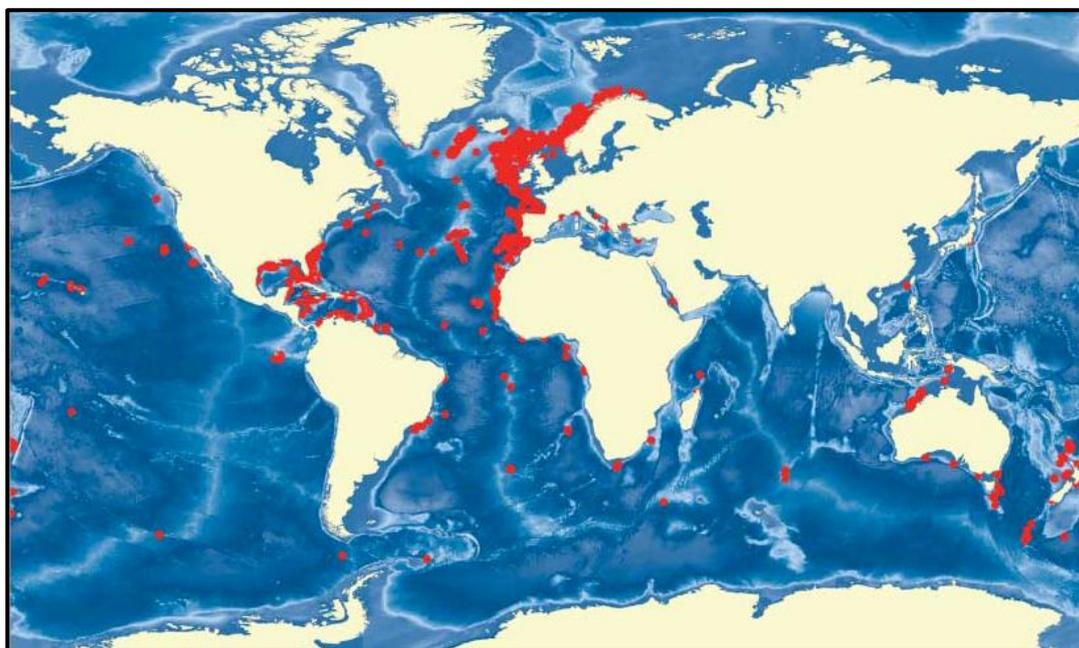


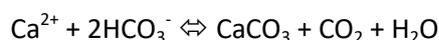
Figure 3. Répartition des coraux profonds. La surreprésentation sur les marges de l'Europe occidentale peut être induite par l'abondance des échantillonnages dans cette zone. Figure extraite de Roberts (2006).

Le grand avantage des coraux profonds est qu'ils sont situés sous la thermocline, par conséquent, leur développement sera moins impacté que les coraux tropicaux par les variations saisonnières de luminosité et de température (e.g. Sinclair et al., 1998; Fallon et al., 2003). Malgré leur vitesse de croissance plus faible que les coraux tropicaux, réduisant la résolution de l'enregistrement, les coraux profonds sont une archive privilégiée pour retracer l'évolution de températures des eaux intermédiaires afin de mieux contraindre les variations passées des courants océaniques intermédiaires et profonds, et leur connexion avec l'atmosphère et le climat global (Smith et al., 2000; Lutringer et al., 2005; Copard et al., 2012; Montero-Serrano et al., 2013).

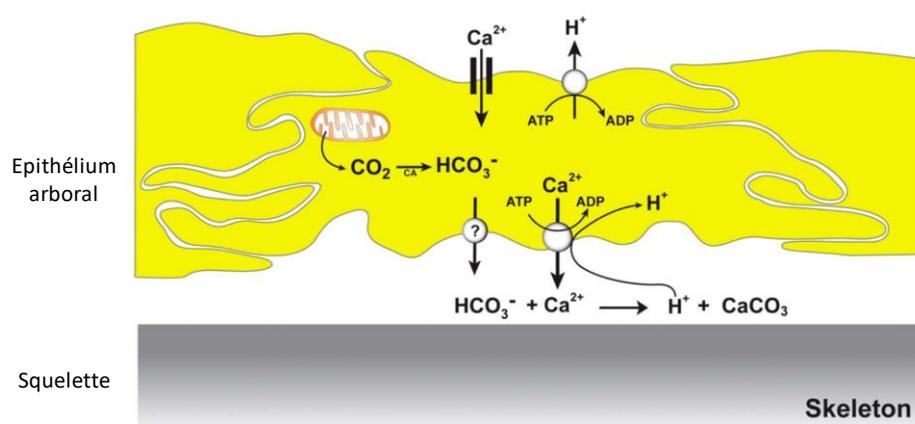
### 3.1.3. Enregistrement environnemental dans le squelette corallien

Ayant présenté les différents atouts qu'offrent les coraux tropicaux et profonds pour venir compléter le large panel d'archives climatiques disponibles, il est essentiel de comprendre de quelle manière leur squelette peut effectivement enregistrer les paramètres environnementaux lors de leur croissance.

Les squelettes coralliens précipitent du carbonate de calcium sous forme d'aragonite ( $\text{CaCO}_3$ ) via le pompage des ions calciums ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$ ) présents dans l'eau de mer, selon la réaction de calcification suivante :



Cette précipitation se fait au sein d'un bassin semi-fermé appelé *bassin de calcification*, où l'eau de mer absorbée par le corail est stockée entre la surface du squelette et la couche de cellules épithéliales, au niveau de l'ectoderme calicoblastique (Figure 4). C'est dans cette zone que le transfert des éléments majeurs ou traces (Li, B, Mg, Ca, Sr, Ba, U, Terres Rares, etc.) et des isotopes stables de l'eau de mer (O et C) va se faire vers l'aragonite fraîchement précipitée, soit directement par incorporation, soit par substitution à des atomes de Calcium (Okumura and Kitano, 1988; Cohen et al., 2006; Gaetani and Cohen, 2006; Gagnon et al., 2007, 2012).



**Figure 4.** Schéma synthétique des processus de calcification et des différentes réactions chimiques impliquées dans la genèse du squelette carbonaté. Illustration extraite de Allemand et al. (2004).

Afin que l'aragonite puisse précipiter à partir du fluide de calcification, certaines études avancent l'hypothèse que l'eau de mer contenue dans le bassin de calcification va s'isoler de son environnement pour devenir un milieu semi-fermé (e.g. Cohen and McConnaughey, 2003; Gaetani et al., 2011). De là, le polype sécrète des enzyme  $\text{Ca}^{2+}$  ATPase afin d'élever la concentration en ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  dans le fluide de calcification, conduisant à élever l'état de saturation par rapport à l'aragonite ( $\Omega_{\text{Aragonite}}$ ). L'augmentation du taux de saturation facilite et provoque la précipitation d'aragonite, laquelle va incorporer, au fur et à mesure de sa formation, les autres éléments mineurs et traces contenus dans le fluide de calcification. Ce transfert des éléments de la phase liquide vers la

phase solide au cours de la précipitation suit en général un *fractionnement de Rayleigh* (Cohen et al., 2006; Gagnon et al., 2007; Gaetani et al., 2011) selon l'équation suivante :

$$(Me/Ca)_{aragonite} = D_{Me} \times (Me/Ca)_0 \times F^{(D_{Me}-1)}$$

Où  $(Me/Ca)_{aragonite}$  représente le rapport de concentration d'un élément trace par rapport au calcium dans l'aragonite précipitée à un temps donné,  $(Me/Ca)_0$  est le rapport initial d'un élément trace rapporté au calcium dans le fluide au moment du début de la précipitation, F représente la fraction restante du Calcium dans le fluide à un temps de précipitation donné, et  $D_{Me}$  représente le coefficient de distribution de l'élément étudié. Ce coefficient de distribution traduit la facilité avec laquelle les éléments vont être incorporés dans le carbonate précipité, et se définit comme suit :

$$D_{Me} = \frac{(Me/Ca)_{carbonate}}{(Me/Ca)_{fluide}}$$

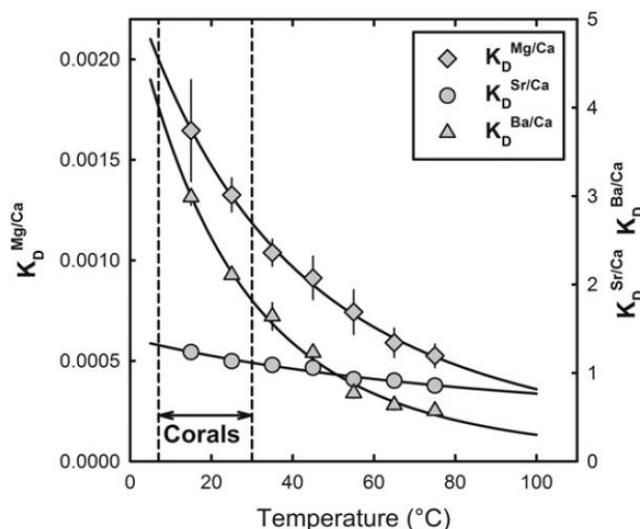
Si le coefficient D d'un élément est supérieur à 1, il sera préférentiellement incorporé dans la phase solide du carbonate précipité. A l'inverse, si le coefficient D est inférieur à 1, ce qui est le cas du Mg par exemple (Rimstidt et al., 1998), il restera préférentiellement dans la phase liquide.

Ce coefficient est dépendant à la fois de la température (Gagnon et al., 2007; Montagna et al., 2014) mais est également dépendant de la masse d'aragonite précipitée à partir du fluide de calcification, ce dernier étant référencé sous le terme « *d'effet vital* », c'est-à-dire qu'il traduit un contrôle biologique sur la précipitation d'aragonite et donc, sur l'incorporation des éléments ou des isotopes stables de l'O et du C dans le squelette (Weber, 1973; Gaetani et al., 2011; Brahmi et al., 2012; Rollion-Bard and Blamart, 2015).

Il a alors été défini le coefficient d'échange des rapports élémentaires, définit selon l'équation suivante (Gaetani et al., 2011):

$$K_D^{Me/Ca} = \frac{D_{Me}}{D_{Ca}}$$

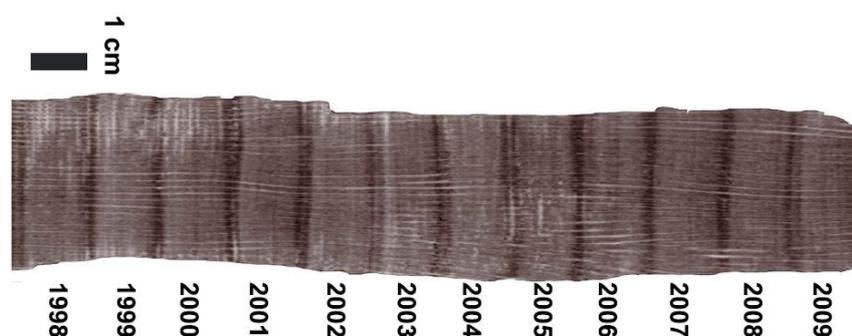
De cette manière, il devient possible d'extraire la composante du fractionnement de Rayleigh dans le coefficient de distribution pour ne garder que la composante thermodynamique. Le terme  $K_D$  de chaque rapport Me/Ca serait ainsi directement corrélé à la température (Gaetani and Cohen, 2006; Gabitov et al., 2008; Gaetani et al., 2011; Montagna et al., 2014; Figure 5).



**Figure 5.** Illustration de la dépendance du coefficient de distribution  $K_D$  avec la température pour différents éléments, ici représentés par le Mg/Ca, le Sr/Ca et le Ba/Ca à titre d'exemple. Le domaine de température de croissance des coraux est également montré. Figure extraite de Gaetani et al. (2011).

Il a également été démontré que le taux de calcification pour les coraux, qui traduit l'efficacité de la précipitation d'aragonite en un temps donné, semble lui-même corrélé à la température (Weber, 1973; Reynaud et al., 2007; Gaetani et al., 2011). Or, l'efficacité de cette précipitation facilite l'incorporation des éléments dans l'aragonite précipitée. Ainsi, la température jouerait un rôle indirect sur la teneur en éléments traces du squelette carbonaté. La teneur d'un élément au sein du squelette au fur et à mesure de sa croissance va par conséquent varier au cours du temps, en réponse aux variations de températures.

C'est à partir de ce processus que des traceurs géochimiques ont été élaborés pour être des marqueurs de la température océanique. La mesure de la concentration en éléments traces ou de l'abondance relative d'un isotope sur un autre permet de les ramener à une température (ou à d'autres paramètres physico-chimiques) de l'eau de mer dans laquelle le corail a précipité son squelette en aragonite. Ces traceurs climatiques et environnementaux sont regroupés sous le terme de *proxies*, et seront discutés dans la section suivante. En parallèle, la croissance continue des coraux tropicaux permet l'observation de bandes annuelles de densité qui répondent aux variations saisonnières de températures et de luminosité (Knutson et al., 1972; DeCarlo et al., 2016; Figure 6). Le comptage et l'analyse des bandes de croissance offre la possibilité d'établir un modèle de croissance, et ainsi de dater précisément l'âge du corail et la période qu'il recouvre.



**Figure 6.** Image obtenue par tomographie aux rayons X des bandes annuelles de densité sur un échantillon de *Porites sp.* (DeCarlo et al. 2016). Les bandes sombres (et claires) indiquent les zones de faibles (et fortes) densité.

Des cernes pouvant s'apparenter à des bandes de croissance ont également été observé sur des coraux profonds (Cuif and Dauphin, 1998 ; Mortensen and Rapp, 1998). Toutefois, les conditions de croissance de coraux profonds ne sont pas toujours bien connues, et leur croissance lente et non régulière peut présenter des hiatus. En ce sens, une datation par simple comptage des bandes (*i.e.* sclérochronologie) n'est pas suffisante pour dater les coraux profonds, et il convient d'utiliser des méthodes de datation précises à partir des mesures des activités des radionucléides ( $^{14}\text{C}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ) (Druffel et al, 1990 ; Adkins et al, 2004).

Une fois la datation précise effectuée, cela permet de restituer précisément dans le temps les paramètres climatiques reconstruits via les traceurs géochimiques. Ainsi, en balayant du haut vers le bas d'une carotte de corail, prélevée généralement par forage au sein d'une colonie de corail massif, les coraux peuvent dévoiler l'évolution des paramètres environnementaux de l'eau de mer au cours du temps.

## II. Les *proxies* : traceurs des paléotempératures de l'océan

Un large panel d'outils géochimiques, autrement appelés *traceurs géochimiques* ou *proxies*, est appliqué aux archives naturelles d'origine géologique ou biogénique de manière à retracer les paramètres climatiques qu'ils ont enregistrés au cours de leur formation ou de leur dépôt. Pour des périodes anciennes, les différentes strates laissées par les roches sédimentaires donnent déjà une première indication des alternances climatiques qui ont affecté et marqué la région. Au-delà des sédiments souvent utilisés en paléoclimatologie, la faune marine formant des biominéraux est également largement analysée pour étudier les environnements passés et le comportement ou le rôle de l'océan sur le climat au cours du temps. A partir de mesures géochimiques effectuées sur le squelette carbonaté construit par la faune marine, des équations ont pu être calibrées sur l'actuel pour associer, à chaque donnée mesurée, un paramètre climatique reconstruit, tel que la température des masses d'eau océaniques – et dans ce cas, on parle de *paléothermomètre*, mais aussi la salinité ou l'origine de la masse d'eau qui vont nous renseigner sur la courantologie de ces masses d'eau. D'autres traceurs nous renseignent encore sur le pH et la chimie des carbonates de l'océan pour le passé et donc l'évolution au cours du temps du cycle du carbone. Il est aussi possible, par différentes méthodes de datation, notamment celles basées sur la radioactivité naturelle du radiocarbone, le  $^{14}\text{C}$ , ou sur les isotopes issus de la désintégration de l'Uranium (U/Th), de dater précisément le matériel sur lequel on travaille, ici par exemple les bio-carbonates marins tels que les coraux. Ainsi, grâce aux traceurs géochimiques, isotopiques, élémentaires ou moléculaires, il est possible de replacer dans le temps les périodes de vie ou de formation d'une archive naturelle tout en retraçant un ou plusieurs paramètres climatiques clés, et ainsi mieux contraindre les évolutions climatiques au cours du temps. L'ensemble de ces traceurs géochimiques du temps ( $^{14}\text{C}$ , U/Th), des sources de masses d'eau ( $\epsilon_{\text{Nd}}$ , Cd, Ba, REE, etc.), de la dynamique de l'océan (Pa/Th), ou des propriétés physicochimiques (les isotopes stables de l'oxygène, du carbone, plus récemment les clumped-isotopes, les isotopes du bore, les rapports élémentaires tels que Mg/Ca, Sr/Ca, B/Ca, les alcénones, l'index  $\text{TEX}_{86}$  etc.) ont été développés ces dernières décennies par des exercices de calibration sur le terrain ou en laboratoire et ont permis de nombreuses applications de reconstruction climatique et paléocéanographique. Tous ces traceurs à fort potentiel sont aujourd'hui régulièrement valorisés, toutefois ils possèdent des limites d'applications et des incertitudes autour des valeurs reconstruites, en particulier liés aux processus de fractionnement élémentaire ou isotopique associés à leur incorporation lors de la formation ou la biominéralisation des archives.

Mon étude ayant pour objet la calibration d'un paléothermomètre récemment développé, le rapport Li/Mg dans les coraux scléactiniaires, cette présente section vise à recenser l'ensemble des paléothermomètres actuellement utilisés et appliqués à l'océan par la communauté des paléoclimatologues, afin de souligner leurs atouts, leurs limites, leurs domaines d'applications, ainsi que les erreurs associées aux reconstructions climatiques.

## 1. Les traceurs isotopiques

### 1.1. L'oxygène-18

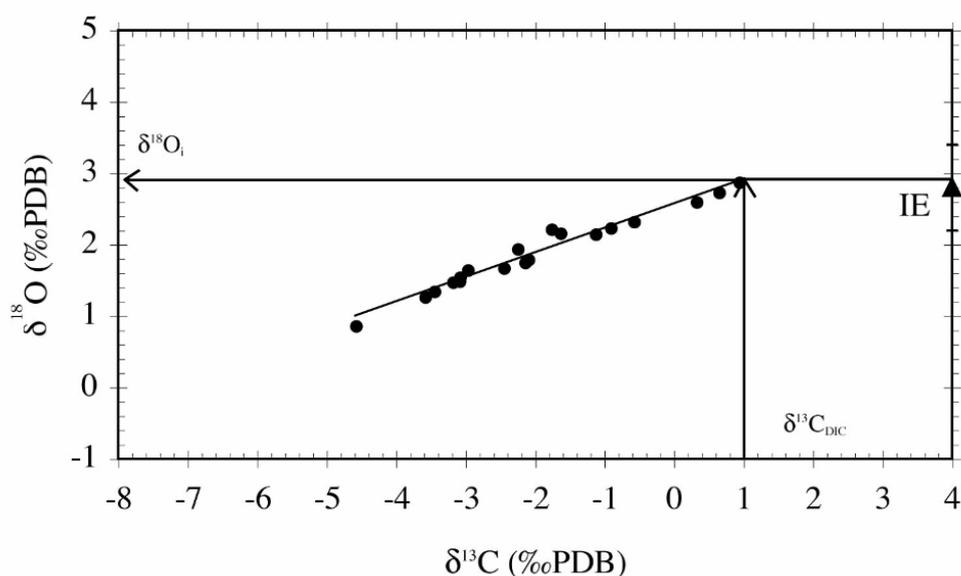
Les isotopes stables de l'oxygène peuvent être utilisés comme traceurs des températures, en mesurant le  $\delta^{18}\text{O}$  des carbonates par exemple. Le  $\delta^{18}\text{O}$  est l'abondance relative du rapport isotopique  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  dans le carbonate par rapport au rapport isotopique d'un standard de référence, *Vienna Peedee Belemnite* (V-PDB). Son utilisation a rapidement été considérée comme un puissant paléothermomètre des océans. Les études pionnières de Urey (1947), suivie d'Epstein et al. (1951, 1953), ont en effet montré une relation directe et inversement proportionnelle entre l'abondance relative de  $^{18}\text{O}$  enregistrée par des foraminifères et la température de leur environnement lors de leur croissance. Une première calibration a permis de relier, pour un rapport isotopique  $\delta^{18}\text{O}$  mesuré, une température d'eau de mer, selon une équation de type :

$$T^{\circ}\text{C} = f(\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate}}, \delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}})$$

L'étude des isotopes de l'oxygène comme paléothermomètre a par la suite été étendue à d'autres biocarbonates tels que les coraux tropicaux (Weber and Woodhead, 1972; Dunbar et al., 1994; Quinn et al., 1996; Juillet-Leclerc and Schmidt, 2001), montrant là aussi une étroite corrélation entre les valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  mesurées dans les squelettes aragonitiques des coraux et la température du milieu où ces biocarbonates se sont formés. De nombreuses calibrations s'en sont suivies (Wellington et al., 1996; Juillet-Leclerc and Schmidt, 2001; Marchitto et al., 2014), montrant le véritable potentiel des isotopes stables dans les reconstructions de températures à partir de l'ensemble des carbonates marins.

Ce paléothermomètre a été étendu aux coraux profonds, ceux-ci présentant l'avantage de ne pas être impactés par l'activité photosynthétique des algues symbiotiques qui pourraient perturber le signal isotopique. Smith et al. (2000) a établi une méthode reliant le  $\delta^{18}\text{O}$  et le  $\delta^{13}\text{C}$  enregistré par le squelette des coraux profonds. Pour chaque individu, ils établissent une droite de régression reliant le  $\delta^{18}\text{O}$  et le  $\delta^{13}\text{C}$  mesuré dans le corail. A partir de la valeur mesurée en  $\delta^{13}\text{C}$  du carbone inorganique

dissous (DIC) de l'eau de mer, ils obtiennent un point sur la droite de régression pour lequel le  $\delta^{13}\text{C}$  enregistré par le corail est égal au  $\delta^{13}\text{C}$  du DIC. Cette valeur donne l'équilibre isotopique, c'est-à-dire la zone spécifique du corail où ses teneurs en isotopes du carbone et de l'oxygène (nommé  $\delta^{18}\text{O}_i$ ) sont en équilibre avec l'eau de mer. En soustrayant la valeur du  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau de mer à cette valeur  $\delta^{18}\text{O}_i$ , Smith et al. (2000) obtiennent une valeur directement reliée à la température, dont l'équation est du même type que celle développée par Epstein et al. (1953), et applicable cette fois-ci aux coraux profonds (Figure 7). Toutefois, cette méthode ne tient pas compte des fractionnements isotopiques résultant des hétérogénéités microstructurales du squelette corallien. C'est pourquoi elle a été peu développée par la suite (Luttringer et al., 2005). L'incertitude sur les reconstructions de températures est estimée à  $\pm 1.5^\circ\text{C}$ .



**Figure 7.** Méthode de Smith et al. (2000). A partir de la valeur  $\delta^{13}\text{C}_{\text{aragonite}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , la droite de régression permet de remonter à une valeur  $\delta^{18}\text{O}$  à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer, nommé  $\delta^{18}\text{O}_i$ . Cette valeur est directement dépendante de la température. (PDB = Pee Dee Belemnite)

Cependant, la température reconstruite à partir des valeurs  $\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate}}$  est dépendante de la composition isotopique de l'eau de mer ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$ ), qui dépend elle-même du volume de glaces et du taux de précipitation/évaporation. Ainsi, établir une relation directe entre le  $\delta^{18}\text{O}$  mesuré sur le squelette carbonaté et la température de calcification revient à estimer que la composition isotopique de l'eau de mer est restée constante au cours du temps. Or, il a été démontré que le rapport isotopique de l'oxygène de l'eau de mer ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$ ) varie en réponse aux changements climatiques responsables des changements de volume de glaces, en lien avec les paramètres

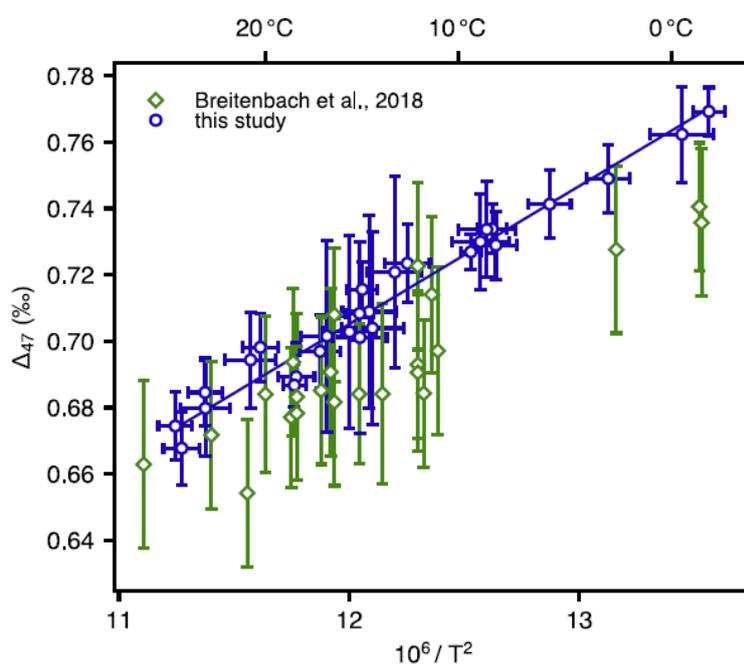
orbitaux. Ainsi ces changements ou processus liés au cycle de l'eau induisent un changement du rapport isotopique enregistré par les carbonates (Shackleton, 1967). Utiliser l'isotopie de l'oxygène sur les carbonates comme paléothermomètre impose de connaître ou d'estimer précisément, selon le bassin et la période climatique étudiée, la composition isotopique de l'eau de mer à l'instant de vie des biocarbonates, compliquant ainsi l'application de ce paléothermomètre.

## 1.2. Les Clumped Isotopes

Les « *clumped isotopes* », traceurs mis en œuvre plus récemment, se basent sur la composition isotopique des molécules de  $\text{CO}_3^{2-}$  qui composent les carbonates, tant aragonitiques (coraux, bénitiers, quelques espèces de foraminifères) que calcitiques (foraminifères). Plus particulièrement, ils mesurent l'abondance *excessive* – par rapport à celle attendue, du degré de liaison entre les isotopes lourds  $^{13}\text{C}$ - $^{18}\text{O}$  par rapport à ses isotopologues de carbonate normalement attendus, et distribués de manière aléatoire (par exemple  $^{12}\text{C}$ - $^{18}\text{O}$ - $^{16}\text{O}_2$ ;  $^{12}\text{C}$ - $^{16}\text{O}$ - $^{16}\text{O}_2$ ;  $^{13}\text{C}$ - $^{16}\text{O}$ - $^{16}\text{O}_2$ ). Lorsque les carbonates précipitent, ils auront tendance à favoriser les liaisons lourdes par rapport à ses isotopologues. Or, ces liaisons en excès sont directement dépendantes de la température (Urey, 1947). Ainsi, leur mesure, *i.e.* le  $\Delta_{47}$ , est proportionnel à la température de cristallisation des carbonates, arguant de son potentiel pour reconstruire les paléo-environnements (Urey, 1947; Schauble et al., 2006). De ce constat, Ghosh et al. (2006), suivis par Eiler (2007) ont établi une calibration permettant de relier, pour chaque mesure de  $\Delta_{47}$  effectuée sur les carbonates inorganiques et biogéniques, une température de leur environnement de croissance.

L'avantage des clumped isotopes est son lien direct avec la température, non impacté par la composition initiale de l'eau de mer (à l'inverse des valeurs  $\delta^{18}\text{O}$ ) ou la quantité de carbone inorganique dissous. Les récentes études tendent à montrer que cette méthode est indépendante du pH (Tripathi et al., 2010), de la salinité ou encore de l'espèce étudiée (Grauel et al., 2013; Peral et al., 2018), ce qui présente une plus-value certaine devant les autres traceurs isotopiques ou élémentaires. Enfin, les calibrations faites sur les foraminifères biogéniques, tant planctoniques que benthiques, sont similaires aux calibrations sur des carbonates inorganiques (Ghosh et al., 2006; Tripathi et al., 2010), présageant d'un processus purement thermodynamique s'affranchissant des interférences biologiques et physiologiques (processus de biominéralisation, cinétique de croissance, *effets vitaux* en général).

En revanche, malgré leur fort potentiel théorique comme paléothermomètre, les clumped isotopes, souffrent aujourd’hui d’une grande incertitude sur les températures reconstruites, estimées à  $\pm 2^\circ\text{C}$  ( $1\sigma$ ) (Ghosh et al., 2006). Ce manque de précision, avant tout associé à des incertitudes analytiques, justifie les travaux de développement en cours, et rend difficile leur utilisation pour des reconstitutions tropicales où l’amplitude saisonnière ou la différence de température entre le dernier maximum glaciaire (LGM) et l’Holocène est sensiblement similaire à cette incertitude. Notons toutefois que cette incertitude a été récemment réduite à  $\pm 1^\circ\text{C}$  (Peral et al., 2018; Figure 8) à la faveur d’une amélioration de la précision des techniques de mesures. Toutefois, ces méthodes d’analyses imposent une quantité non négligeable de matériel, de l’ordre de quelques mg, rendant fastidieux le comptage des foraminifères afin d’avoir une quantité suffisante de  $\text{CaCO}_3$  à analyser. Seule une amélioration de la sensibilité et de la précision des techniques analytiques permettrait non seulement de réduire la quantité nécessaire de carbonate à analyser, mais également de réduire les marges d’erreurs sur les reconstructions de températures. Enfin, bien que la méthode ait révélé son potentiel à partir des foraminifères, il semble que des effets vitaux limitent leur utilisation à partir du squelette en aragonite des coraux. Les incertitudes associées à ces traceurs dans les coraux restent à ce jour mal expliquées et nécessitent de futures études approfondies sur des coraux de culture, élevés à températures contrôlées (Ghosh et al., 2006; Tripathi et al., 2010).



**Figure 8.** Figure extraite de Peral et al. (2018). Calibration des mesures en  $\Delta_{47}$  en fonction des températures d’échantillonnage. En bleu, régression linéaire à partir de l’étude sur des foraminifères issus de l’étude de Peral et al. (2018). En vert, comparaison avec une étude sur des foraminifères issus de Breitenbach et al. (2018). L’amélioration des marges d’erreurs est identifiable entre les deux courbes, l’erreur estimée sur les reconstructions de température étant de l’ordre de  $\pm 1^\circ\text{C}$  (95% de confiance) sur l’étude de Peral et al. (2018).

## 2. Les traceurs organiques

### 2.1. Les alcénones, $U_{37}^k$

Les alcénones sont des composés organiques lipidiques caractérisés par de longues chaînes carbonées ( $C_{37}$ ,  $C_{38}$ ,  $C_{39}$ ). Ils sont produits par des algues phytoplanctoniques, c'est-à-dire des organismes vivant dans la partie supérieure de la colonne d'eau marine, qui sédimentent alors dans les fonds marins avant d'être enfouis dans la colonne sédimentaire. C'est à partir de l'exploitation de ces carottes sédimentaires que les alcénones sont extraits et analysés comme archives via l'utilisation de la chromatographie (Volkman et al., 1980). Les organismes majoritairement utilisés pour l'analyse de ces lipides biomarqueurs sont les Coccolithophoridés, notamment les espèces *Emiliania huxleyi* et *Gephyrocapsa oceanica*, réputées pour produire une grande quantité de lipides biomarqueurs (Volkman et al., 1980; Marlowe et al., 1984). Leur production suit une logique d'alternance entre la production de molécules di-saturées (37 :2) et de molécules tri-saturées (37 :3), si bien que l'index des alcénones mesure le degré d'insaturation en calculant la quantité de molécules di-saturées relativement à la quantité de molécules di-saturées et tri-saturées, selon la formule suivante (Prahl and Wakeham, 1987) :

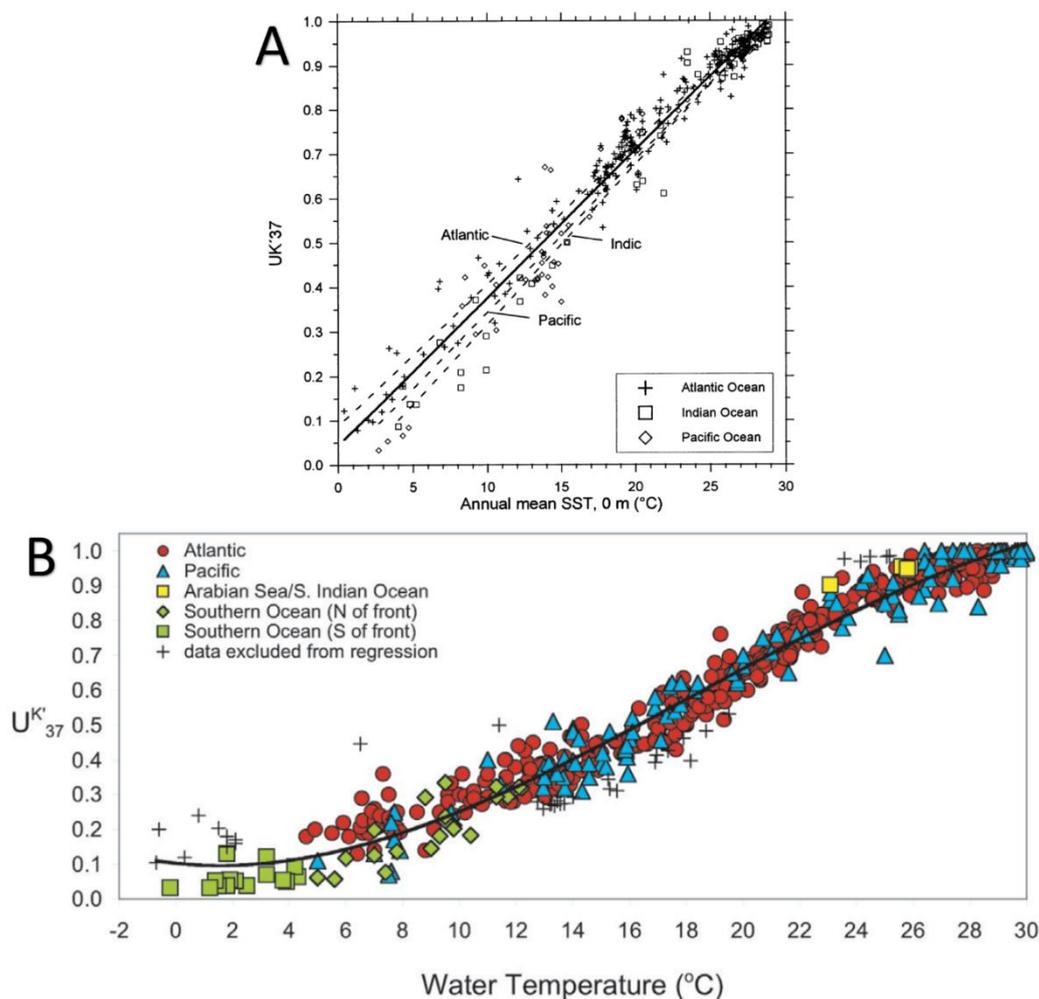
$$U_{37}^k = [37 :2] / ([37 :2] + [37 :3])$$

Or, il s'avère que le degré d'insaturation des alcénones est proportionnel à la température de leur environnement. Les organismes produisent plus de molécules di-saturée ( $C_{37:2}$ ) lorsque la température de l'eau augmente (Marlowe et al., 1984; Brassell et al., 1986; Prahl and Wakeham, 1987). Une relation a permis d'établir un lien direct entre l'indice  $U_{37}^k$  et la température de croissance de ces organismes marins, avec une cohérence entre les études faites en cultures (Marlowe et al., 1984; Prahl et al., 1988) et les études sur le terrain (Prahl and Wakeham, 1987; Müller et al., 1998; Conte et al., 2006). Les calibrations diffèrent toutefois selon les études, avec une relation tantôt linéaire (Prahl and Wakeham, 1987; Müller et al., 1998; Figure 9), tantôt non-linéaire (Conte et al., 2006; Figure 9). En particulier, le caractère non-linéaire de la calibration rend difficile l'application des alcénones pour les extrêmes de températures océaniques, c'est à dire pour les eaux tropicales où les SST dépassent 28°C mais également pour les eaux polaires où la production d'alcénones par les coccolithophoridés est absente (Sikes and Volkman, 1993).

Comparé au  $\delta^{18}O$ , les alcénones présentent l'avantage d'être indépendant de la composition initiale de l'eau de mer. Egalement, grâce à leur préservation dans la colonne sédimentaire, ils ne sont pas, ou très peu, impactés par des effets de diagénèses. Toutefois, les principales incertitudes associées à l'utilisation des alcénones concernent la période de production des algues

phytoplanctoniques et donc de formation des alcénones, laquelle n'est pas constante au cours de l'année mais suit une production saisonnière. De fait, la température que ce traceur organique enregistre représente une température saisonnière. La conséquence est que des sur-estimations ou sous-estimations de changement de température peuvent être déduites selon que le pic de production d'algues phytoplanctoniques est favorisé en été, ou en hiver, respectivement (Müller et al., 1998; Conte et al., 2006). De même, la mesure locale des alcénones ne retrace pas nécessairement la température locale dans laquelle ils ont été échantillonnés. En effet, les transports latéraux des masses d'eau ou des algues peuvent induire un déplacement de ces alcénones, biaisant les reconstructions locales de températures (Weaver et al., 1999; Benthien and Müller, 2000). Enfin, bien que les alcénones aient fait leur preuve pour retracer les températures de surface, zone euphotique de formation des algues, elles ne permettent pas une reconstitution des températures des eaux intermédiaires et profondes (Müller et al., 1998).

L'erreur estimée sur les reconstructions de températures de surface basée sur l'étude des alcénones est de l'ordre de  $\pm 1.2$  à  $\pm 1.5^\circ\text{C}$  à  $1\sigma$  (Conte et al., 2006).



**Figure 9.** (A) Corrélation observée entre l' $U^K_{37}$  mesuré sur des top-cores prélevés sur différents bassins océaniques et leur température de croissance, suivant une relation linéaire (Müller *et al.*, 1998). L'erreur estimée sur les reconstructions de température est de l'ordre de  $\pm 1.5^\circ\text{C}$ . (B) Corrélation observée entre l' $U^K_{37}$  mesuré sur des top-cores prélevés sur différents bassins océaniques et leur température de croissance, suivant une relation non-linéaire (Conte *et al.*, 2006). L'erreur estimée sur les reconstructions de températures est de l'ordre de  $\pm 1.2^\circ\text{C}$ .

## 2.2. L'indice $\text{TEX}_{86}$

Au-delà des alcénones, les lipides contenus dans les membranes des crenarchaeota marins, de l'embranchement des Archées (microorganismes unicellulaires procaryotes), peuvent également être utilisés comme proxy de température. En effet, pour construire leur membrane, ces organismes vont sécréter du Glycerol Dyalkyl Glycerol Tetraethers (GDGTs), lesquels peuvent contenir jusqu'à 8 cyclopentanes. Or, il a été montré que la distribution de ces cyclopentanes est dépendante de la température du milieu où se développent ces organismes marins (Gliozzi *et al.*, 1983; De Rosa and Gambacorta, 1988; Uda *et al.*, 2001). Schouten *et al.* (2002) part de ce constat pour établir une

corrélation directe entre l'indice  $\text{TEX}_{86}$  (pour TetraEther index des lipides tetraethers composés de chaînes de 86 atomes de Carbone), indicateur de l'abondance des molécules GDGTs, et la température de l'eau environnante lors de leur formation (Wuchter et al., 2005; Kim et al., 2008; Figure 10).

L'avantage de l'indice  $\text{TEX}_{86}$  comme paléothermomètre est qu'il est insensible aux effets de diagenèse, d'oxydation ou de microstructures, souvent observés sur les biocarbonates marins. Sa réponse est également indépendante de la composition initiale de l'eau de mer et de la salinité et, contrairement aux alcénones, ce traceur serait moins soumis aux processus d'advection latérale et de transports.

Cependant, les limites à l'utilisation du  $\text{TEX}_{86}$  restent que la croissance des GDGTs est saisonnière, leur production privilégiant une saison plutôt qu'une autre, rendant difficile la reconstruction des températures moyennes annuelles absolues. C'est le cas en mer du Nord par exemple, où la saison des *blooms* se fait en hiver, privilégiant ainsi l'enregistrement des températures océaniques hivernales (Herfort et al., 2006). De plus, la dépendance de l'indice  $\text{TEX}_{86}$  à la température suit une relation non-linéaire, conséquence de sa sensibilité amoindrie pour les eaux en-dessous de 5°C. Ce comportement limite l'applicabilité de ce traceur pour les eaux polaires (Kim et al., 2008). Pour outrepasser cette non-linéarité, Kim et al. (2010) propose deux calibrations distinctes, l'une au-dessus de 15°C et l'autre en-dessous de 15°C afin de mieux contraindre la relation du  $\text{TEX}_{86}$  avec les températures océaniques. Enfin, les GDGTs peuvent être contaminées par des apports terrigènes (Hopmans et al., 2004; Weijers et al., 2006).

L'incertitude de reconstruction des températures marines via le traceur  $\text{TEX}_{86}$  est de l'ordre de  $\pm 2^\circ\text{C}$  (Kim et al., 2010).

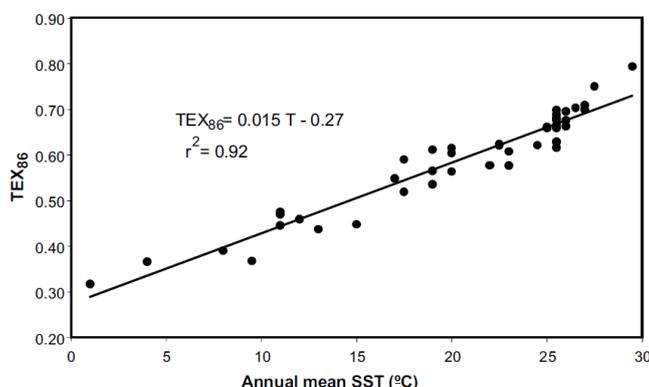


Figure 10. Figure extraite de Schouten et al. (2002) montrant l'étroite corrélation entre l'indice  $\text{TEX}_{86}$  et les températures moyennes annuelles des eaux de surface.

### 3. Les traceurs élémentaires

De nombreuses espèces biologiques marines telles que les coraux, bivalves, foraminifères ou coccolithophoridés forment un squelette minéral constitué de biominéraux de carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ). Sous forme d'aragonite ou de calcite, ces minéraux calcaires incorporent majoritairement lors de leur précipitation du Ca, de l'ordre de 40% en pourcentage massique. Conjointement, d'autres éléments mineurs ou traces sont incorporés dans leur structure au fur et à mesure du dépôt, tels que par exemple le Li, le Mg, le Sr et l'U (Beck et al., 1992). L'incorporation de ces éléments dans le squelette, par exemple d'un corail, est directement liée au coefficient de distribution ou de partage de chacun des éléments, c'est-à-dire la capacité d'un élément à être soit incorporé dans un carbonate de calcium précipité, soit à rester dans la phase liquide, *i.e.* ici, le fluide endoplasmique. Il se définit comme tel :

$$D_{Me}^{CaCO_3} = \left( \frac{Me}{Ca} \right)_{CaCO_3} / \left( \frac{Me}{Ca} \right)_{seawater}$$

Or, ce coefficient de distribution dépend directement de la température du milieu de vie de l'individu. Il devient alors intéressant de mesurer le rapport de certains de ces éléments mineurs ou traces par rapport au Calcium, élément chimique majeur et quasi-constant constituant le squelette. L'incorporation des éléments traces suit, dans une première approximation, une logique de fractionnement de Rayleigh, lequel dépend indirectement de la température. Ainsi, en mesurant précisément les concentrations de ces éléments rapportées à celle du calcium, il est possible de déterminer une température de précipitation, d'où leur potentiel comme puissants paléothermomètres. De plus, l'étude de certains éléments mineurs ou traces présente l'avantage, notamment par rapport au  $\delta^{18}\text{O}$ , que leur temps de résidence dans l'océan est souvent long, de l'ordre de quelques millions d'années, ce qui permet de retracer le climat et les environnements océaniques passés du Quaternaire sans que les reconstructions soient fortement affectées par des changements de composition d'eau de mer en réponse à la variabilité du volume des glaces.

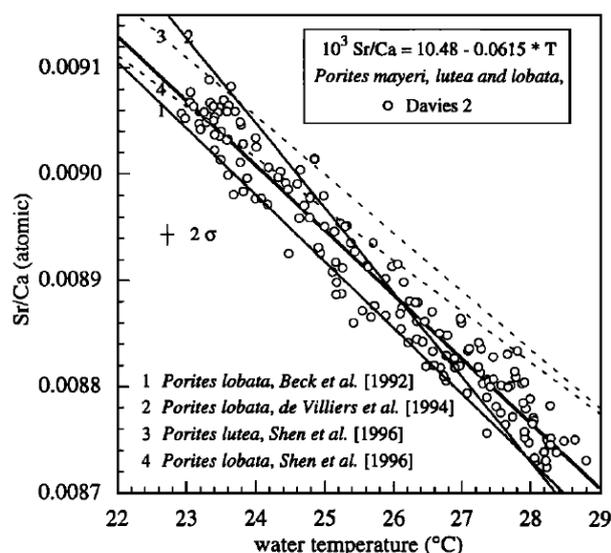
### 3.1. Le rapport Sr/Ca

C'est sur cette base qu'a notamment été développé dans les années 1970 le rapport élémentaire Sr/Ca, proxy largement utilisé dans les coraux, particulièrement pour les espèces tropicales (Weber, 1973; Smith et al., 1979; Corrège, 2006). En effet, le rapport Sr/Ca est inversement proportionnel à la température de l'eau dans laquelle le corail précipite (Weber, 1973; Smith et al., 1979; Shen et al., 1996; Sinclair et al., 1998; Fallon et al., 2003; Figure 11). Le Strontium possède un long temps de résidence dans l'Océan, de l'ordre de 3 à  $5 \cdot 10^6$  années, suggérant un rapport Sr/Ca constant dans les eaux de mers au cours du temps pour les derniers cycles climatiques (Beck et al., 1992). La mesure du Sr/Ca permettrait, dès lors, de remonter directement à la température de précipitation du carbonate en s'affranchissant de la composition initiale de l'eau de mer, selon une équation linéaire de type :

$$\text{Sr/Ca} = a - b * \text{SST}(\text{°C})$$

Des premières calibrations ont été établies en ce sens, permettant de retracer la température des eaux de surface avec une précision, dans un premier temps, de l'ordre de  $\pm 3.0\text{°C}$  (Weber, 1973; Smith et al., 1979; de Villiers et al., 1995). L'amélioration des techniques de mesures, notamment le développement des spectromètres optiques ou de masse à source Plasma (ICP-OES, ICP-MS, TIMS), a d'abord permis de réduire les incertitudes analytiques (Beck et al, 1992), avant de développer, dans un deuxième temps, des calibrations plus précises réduisant ainsi les incertitudes sur les reconstructions de températures, pouvant atteindre  $\pm 0.3\text{°C}$  dans certaines études (Alibert and McCulloch, 1997). Cela rend l'utilisation du Sr/Ca dans les coraux particulièrement adaptée pour étudier les perturbations locales à hautes résolutions, telles que l'étude des impacts liés au phénomène ENSO (Alibert and McCulloch, 1997; Zinke et al, 2019).

De même, l'étroite corrélation observée entre le Sr/Ca et le  $\delta^{18}\text{O}$  dans les coraux suggère la possibilité, via l'utilisation du Sr/Ca comme traceur de la température, d'isoler le paramètre *température* enregistré par les isotopes de l'oxygène, lequel devient alors un potentiel outil pour retracer l'évolution de la composition isotopique de l'eau et la variabilité de salinité des eaux de surface au cours des cycles climatiques du Quaternaire (Beck et al., 1992; Gagan, 1998).



**Figure 11.** Relation entre le Sr/Ca mesurés sur des coraux tropicaux et la température de l'eau. Figure extraite de *Alibert and McCulloch (1997)*.

Malgré les capacités du rapport Sr/Ca pour retracer les températures océaniques, il apparaît que les valeurs mesurées dans les coraux tropicaux présentent une dépendance à la température jusqu'à trois fois plus sensible que celle mesurée pour l'aragonite non biogénique (Gaetani and Cohen, 2006), suggérant des effets biologiques sur l'incorporation du Sr. Ces effets biologiques sont regroupés sous le terme général *d'effet vital*, qui viennent ajouter au simple signal environnemental un signal physiologique en lien avec les processus de biominéralisation, pouvant biaiser l'utilisation des paléothermomètres (de Villiers et al., 1994, 1995). Il en résulte que les coefficients de partages du Sr/Ca corallien, dont le squelette aragonitique est biogénique, diffèrent des coefficients de partage de l'aragonite inorganique étudiée en laboratoire (Kinsman and Holland, 1969; de Villiers et al., 1994; Figure 12). De plus, de nombreux exercices de calibration ont montré que le Sr/Ca variait différemment selon l'espèce étudiée, avec des pentes et des ordonnées à l'origine spécifique à chaque étude (Corrège, 2006 et références incluses). Outre le fait que le choix de la base de données de SST selon les études puisse induire une variabilité des calibrations, l'amplitude de cette variabilité suggère un fort effet vital propre à chaque espèce, voire au site d'échantillonnage, et impose d'établir pour chaque étude une calibration spécifique. Ces effets biologiques ont été attribués à différents facteurs, tels que la présence de microstructures qui régit, selon l'espèce, la proportion de centres de calcification (*Center of Calcification, COC*) et de fibres d'aragonites, lesquels fractionnent différemment les rapports élémentaires ou isotopiques lors de leur formation (Rollion-Bard et al., 2010; Rollion-Bard and Blamart, 2015). Ainsi les éléments traces ne sembleraient pas suivre un fractionnement à l'équilibre dans les COC, compliquant l'utilisation du proxy Sr/Ca dans ces zones

particulières. Selon les espèces de coraux, massives ou branchues, les taux de croissance et de calcification, variables avec les saisons et l'activité symbiotique liée aux algues, peuvent également avoir un impact sur le ratio Sr/Ca du squelette (Weber, 1973; de Villiers et al., 1994, 1995; Cohen et al., 2001; Gaetani and Cohen, 2006), biaisant potentiellement les reconstructions de températures. Toutefois, Swart et al. (2002) n'ont pas relevé de changement significatif du rapport mesuré malgré une variation du taux de croissance d'un facteur 2 entre les étés et les hivers. Ils ont attribué les possibles variations du Sr/Ca à des influences d'échantillonnages, toutefois, les effets du taux de croissance et la cinétique de formation de l'aragonite selon les microstructures sur les reconstructions à partir du proxy Sr/Ca et plus généralement des traceurs géochimiques inorganiques restent à ce jour peu contraints.

Finalement, les plus récentes études axées sur la calibration du Sr/Ca estiment les incertitudes de reconstruction de la température de l'ordre de  $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$  à 95% de confiance (DeCarlo et al., 2016).

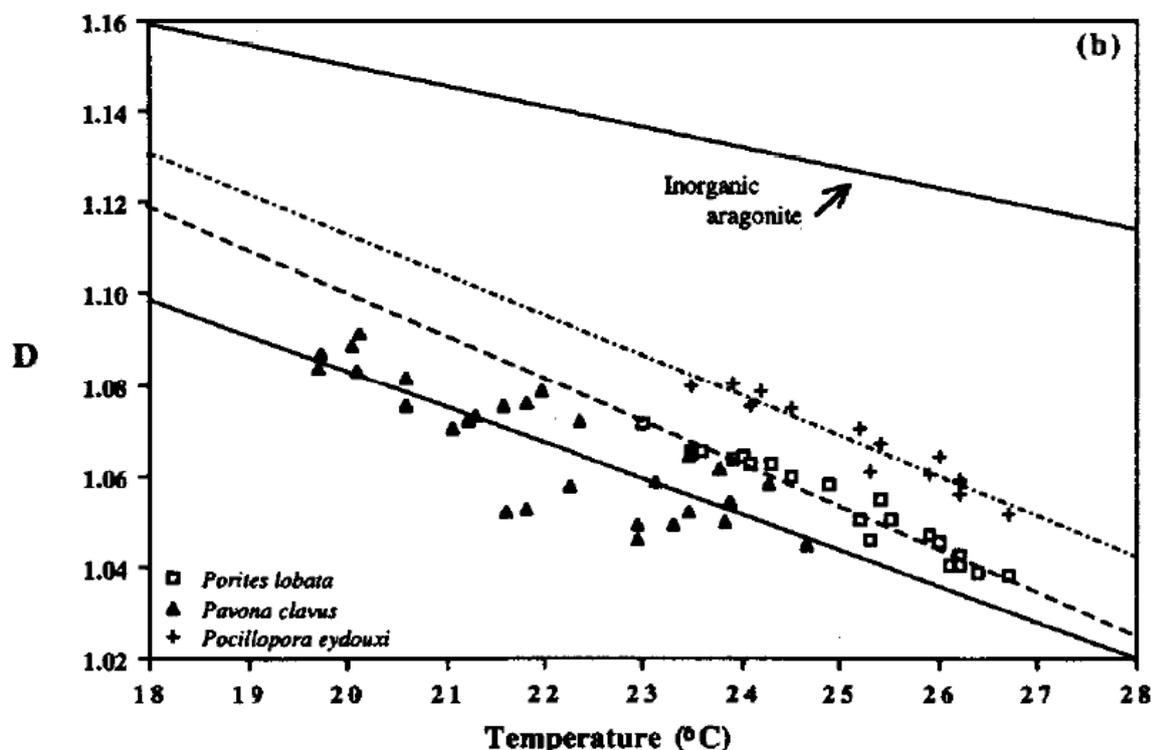


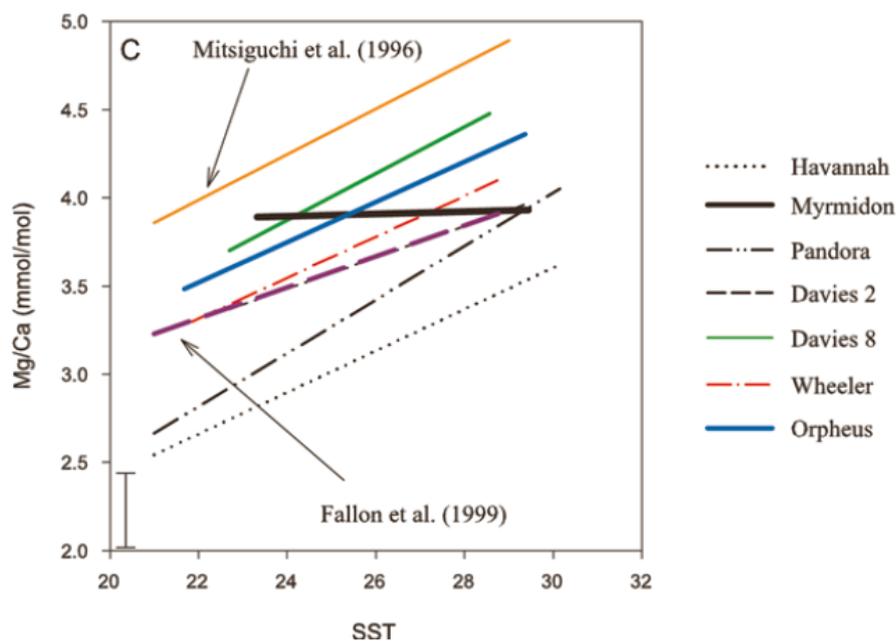
Figure 12. Figure extraite de de Villiers et al. (1994) illustrant à la fois les effets d'espèces et l'effet vital. Les différences de corrélation entre le coefficient de partage du Sr/Ca et la température selon les espèces étudiées montrent la nécessité d'effectuer une calibration propre à chaque espèce. L'écart entre les calibrations faites à partir de coraux biogéniques et celle faite à partir de l'aragonite inorganique (tirée de Kinsman and Holland, 1969) témoigne de l'effet vital, c'est-à-dire du contrôle biologique lors de l'incorporation du Sr dans le squelette corallien.

### 3.2. Le rapport Mg/Ca

A l'instar du Sr/Ca, l'incorporation du Mg, un autre élément alcalino-terreux, dans le squelette des carbonates marins est supposée se substituer au Ca lors de la calcification, en fonction de son coefficient de partage. C'est la relation directe observée entre le coefficient de partage du Mg et la température qui a permis de proposer le Mg/Ca dans les carbonates biogéniques comme un potentiel traceur des température des eaux de surface (*sea surface temperature*, SST) (Mitsuguchi et al., 1996, 2001; Sinclair et al., 1998). De plus, le long temps de résidence du Mg dans l'océan présente là-encore un avantage considérable dans le cadre des reconstructions climatiques du Quaternaire. D'abord utilisé dans les coraux (Mitsuguchi et al., 1996, 2001; Sinclair et al., 1998; Watanabe et al., 2001; Bryan and Marchitto, 2008), des études se sont ensuite étendues aux foraminifères (Elderfield and Ganssen, 2000; Elderfield et al., 2006). Le Mg enregistre toutefois une forte variabilité intracristalline, étant largement dépendant des effets de diagenèse type transformation en calcite, considérablement enrichie en Mg, et qui caractérisent l'hétérogénéité du squelette corallien (Sinclair et al., 1998). Watanabe et al (2001) ont montré qu'un nettoyage chimique de l'aragonite entraînait jusqu'à 40% d'élimination du Mg contenu dans le squelette. Cela suggère qu'au moins 40% du Mg contenu dans l'aragonite n'est pas substitué au Ca, mais est directement lié à la matière organique ou à la surface du cristal, facilement dissoute lors d'un nettoyage. De plus, le Mg est dépendant des microstructures (COC vs fibres). Les analyses réalisées à hautes résolutions par spectrométrie de masse couplée à un système d'ablation laser LA-ICP-MS ont mis en évidence cette hétérogénéité du rapport Mg/Ca dans le corail, rendant complexe l'utilisation de Mg/Ca dans les coraux comme paléotraceur de la température (Sinclair et al., 1998; Rollion-Bard and Blamart, 2015). Shragg (1999) avait déjà émis de sérieux doutes sur l'utilisation du Mg/Ca, illustrant sa faible corrélation avec le Sr/Ca, montrant de fait que la température n'est pas le seul facteur influant sur le Mg/Ca. Toutefois, des études postérieures ont relevé que si l'on se focalise sur les fibres d'aragonite, il y a une étroite corrélation entre ces deux proxies, mais qu'effectivement cette covariation n'est plus valable dans les COC. Cela suggère un autre mécanisme que le fractionnement de Rayleigh pour contrôler l'incorporation des éléments traces dans ces zones particulières, tant pour les coraux de surface (Meibom et al., 2006) que pour les coraux profonds (Gagnon et al, 2007; Case et al., 2010; Rollion-Bard and Blamart, 2015).

De même, des effets d'espèces ont également été observés, nécessitant des calibrations propres à chaque espèce, voire à chaque colonie ; un constat observé tant sur les coraux (Fallon et al., 2003, 1999; Figure 13) que sur les foraminifères (Lea et al, 2003; Rosenthal et al., 2004; Elderfield et al., 2006; Bryan and Marchitto, 2008).

La très large variabilité du Mg/Ca dans les coraux attribués à ces effets vitaux rend difficile l'exploitation de ce paléothermomètre avec, à ce jour, de trop grandes incertitudes de reconstruction.



**Figure 13.** Figure extraite de Fallon et al. (2003) montrant la relation entre le rapport Mg/Ca mesuré dans le squelette aragonitique de coraux tropicaux et la température de calcification. La large variabilité observée ici avec les études précédentes, de même que les disparités entre les différents sites, témoignent des effets vitaux majeurs en jeu qui expliquent la forte incertitude sur les reconstructions de températures à partir du proxy Mg/Ca.

### 3.3. Le rapport U/Ca et Sr-U

Min et al. (1995) ont observé une relation inversement proportionnelle entre le rapport U/Ca mesuré dans le squelette aragonitique et la température de cristallisation. Ces auteurs ont émis l'hypothèse que ce rapport peut être utilisé à des fins de reconstructions paléoclimatiques. Sa forte corrélation observée avec le Sr/Ca a renforcé l'idée que l'U/Ca pouvait être utilisé comme paléothermomètre, jusqu'à une échelle saisonnière. Toutefois, il existe une forte variabilité des températures reconstruites pour une seule valeur d'U/Ca, suggérant que d'autres mécanismes que la température influent ce rapport enregistré par le squelette corallien (Shen and Dunbar, 1995; Fallon et al., 2003). Plus récemment il est apparu que d'autres paramètres physico-chimiques tels que le pH et la teneur en ions carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  dans la solution de calcification étaient les principaux forçages de l'U/Ca, faisant de ce rapport un traceur plus appliqué aux reconstructions de pH et de taux de

saturation des carbonates plutôt qu'à celles de la température (Raitzsch et al., 2011; Raddatz et al., 2014; DeCarlo et al., 2015; Inoue et al., 2018).

DeCarlo et al. (2016) a alors expérimenté le potentiel du Sr-U comme paléothermomètre sur des *Porites* afin de s'affranchir des effets de changements de taux de précipitations dans le fluide de calcification qui influent sur l'U/Ca. En le combinant avec le Sr/Ca, cela permettrait de corriger les effets vitaux observés sur ce dernier, notamment liés à l'influence du taux de précipitation. Il en résulte que l'erreur estimée sur les reconstructions de températures à partir du Sr-U est de l'ordre de  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ , comparé à  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  lorsque le proxy Sr/Ca est utilisé seul.

#### 4. Conclusion sur les archives climatiques

L'ensemble des proxies utilisés à des fins de reconstructions de températures des océans est résumé ci-dessous (Tableau 1), avec leurs avantages, leurs inconvénients, et les ordres de grandeurs des incertitudes associées.

**Tableau 1.** Tableau récapitulatif des différents proxies usuellement utilisés dans les coraux à des fins de reconstructions de températures.

Proxy	Avantages	Limites	Incertitudes	Références
$\delta^{18}\text{O}$	Retrace les SST et les salinités de surface (SSS)	Est influencé par le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau, variable selon les volumes de glace et la salinité.	De $\pm 0.7$ à $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$	Urey (1947) ; Epstein et al (1951, 1953) ; Shakelton (1967) ; Weber and Woodhead (1972)
$\Delta 47$	Ne dépend pas de la composition initiale de l'eau de mer. Calibration unique indépendante de l'espèce.	Manipulations laborieuses car nécessite un grand nombre de foraminifères. N'est pas applicable au coraux.	De $\pm 1$ à $\pm 2^{\circ}\text{C}$	Ghosh et al (2006) ; Eiler et al (2007) ; Tripathi et al (2010) ; Grauel et al (2013) ; Peral et al (2018)

$U^{K}_{37}$	Indépendant de la composition initiale de l'eau de mer. Bonne préservation, non impacté par la diagenèse.	Production saisonnière. Advection latérales.	De $\pm 1.2$ à $\pm 1.5^{\circ}C$	Volkman et al (1980) ; Marlowe et al (1984) ; Müller et al (1998) ; Conte et al (2006)
TEX <sub>86</sub>	Non impacté par les phénomènes de diagenèse, de microstructures, ou de transports latéraux.	Production saisonnière. Peu applicable aux zones polaires.	$\pm 2^{\circ}C$	Schouten et al (2002) ; Kim et al (2008, 2010)
Sr/Ca	Long temps de résidence dans l'océan. Précisions analytiques.	Impacté par les <i>effets vitaux</i> (cinétique de croissance, microstructure, processus de biominéralisation)	$\pm 1^{\circ}C$	Weber (1973) ; Smith et al (1979) ; Beck et al (1992) ; de Villiers et al (1994, 1995) ; Alibert and McCulloch (1997) ; Corrège (2006)
Mg/Ca	Long temps de résidence dans l'océan.	Fortement impacté par les effets de diagenèse, par les microstructures, et par des effets d'espèces.	Très variables	Mitsuguchi et al (1996) ; Sinclair et al (1998) ; Hart and Cohen (1996) ; Watanabe et al (2001)
U/Ca		Fortement impacté par le Ph interne et par la biominéralisation.	Très variables	Min et al (1995) ; Fallon et al (2003) ; De Carlo et al (2015, 2016)
Sr-U	Isole les effets de <i>biominéralisation</i> pour tracer la température avec plus d'affinité.	Sensible aux périodes de blanchissement de coraux.	$\pm 0.5^{\circ}C$	De Carlo et al (2016) ; Rodriguez et al (2019) ; Ross et al (2019)

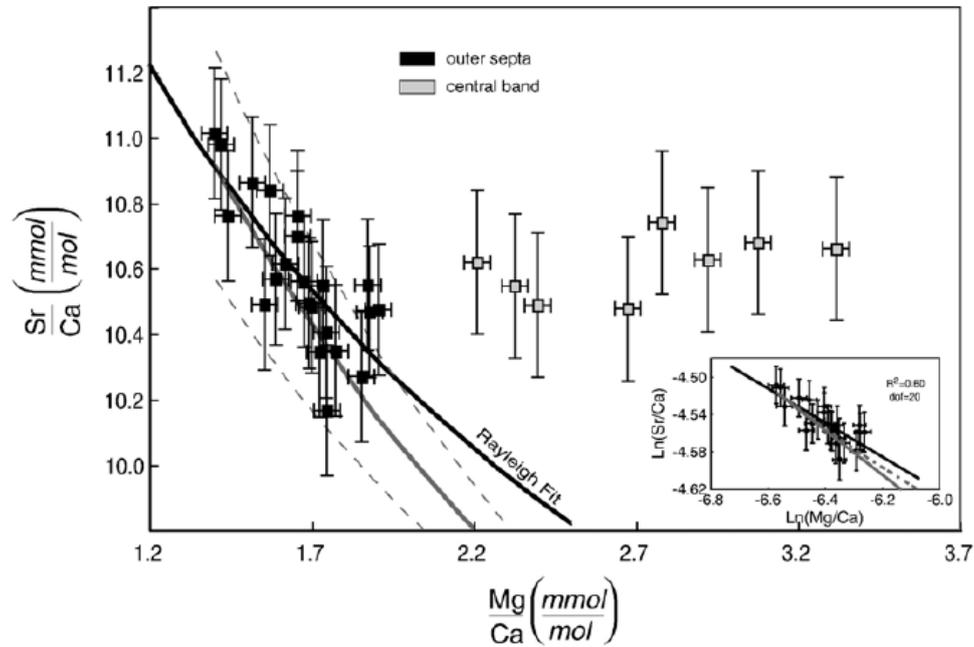
Les effets vitaux restent aujourd'hui la principale source d'incertitudes associées aux reconstructions paléoenvironnementales ou climatiques à partir des archives marines. L'influence biologique lors de

l'incorporation des éléments et des isotopes, observée tant sur les foraminifères que sur les bémities ou les coraux, vient s'ajouter et interférer avec le signal environnemental, complexifiant les travaux de calibration des paléothermomètres. Afin d'établir une calibration qui soit strictement dépendante des paramètres environnementaux, notamment de la température, il convient de bien identifier la nature de ces effets vitaux, mais également, si possible, de les quantifier voire même de les corriger.

Les effets vitaux observés sur les coraux sont résumés dans l'étude de Gagnon et al. (2007) et se déclinent principalement en cinq points.

- (1) Les calibrations de paléothermomètres montrent un écart entre les calibrations faites sur les carbonates biogéniques et inorganiques, ces derniers étant supposés précipiter à l'équilibre. Cet écart montre bien que la précipitation des carbonates marins ne suit pas une règle à l'équilibre avec l'eau environnante, car elle est contrôlée en partie par l'organisme vivant (Kinsman and Holland, 1969; Gaetani and Cohen, 2006).
- (2) Les précipitations uniquement biogéniques révèlent également des différences selon les espèces, voire selon les colonies au sein d'une même espèce, indiquant un contrôle physiologique qui dépend de l'espèce et qui implique la nécessité d'établir des calibrations par espèce ou par colonie (Corrège, 2006; D'Olivo et al., 2018).
- (3) Une dépendance de l'incorporation des éléments traces et isotopes avec le taux de croissance des carbonates, lesquels sont fortement impactés par la lumière et/ou la température, et donc impliquent des effets cinétiques (de Villiers et al., 1994; Reynaud et al., 2007; Juillet-Leclerc et al., 2014, 2018).
- (4) Via des différences observées dans les concentrations en Métal/Ca et isotopes à l'échelle microstructurale. Concernant les coraux, les centres de calcifications sont systématiquement enrichis en Mg/Ca et Li/Ca par rapport aux fibres d'aragonites environnantes (Shirai et al., 2005; Meibom et al., 2006; Gagnon et al., 2007; Case et al., 2010; Rollion-Bard and Blamart, 2015). Le comportement du Sr/Ca avec la microstructure reste incertain, les études se contredisant sur son enrichissement (Cohen et al., 2001; Allison et al., 2005) ou son appauvrissement (Shirai et al., 2005) dans les COC. Les isotopes stables sont également impactés, avec des valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  généralement appauvris dans les COC (Adkins et al., 2003; Rollion-Bard et al., 2010). La variabilité microstructurale montre bien l'empreinte biologique de l'incorporation plus ou moins importante des éléments et isotopes lors de la minéralisation (Figure 14).
- (5) Via des différences de calibrations entre les coraux zooxanthelles, fortement dépendant de la photosynthèse, et les coraux non zooxanthelles. Ces écarts montrent l'impact de la lumière dans la croissance des coraux et corroborent donc le point (3).

Beaucoup de ces effets vitaux révèlent un effet d'espèce indirect, l'espèce contrôlant notamment son taux de croissance et la synthèse plus ou moins marquée de COC dans ses microstructures (Rollion-Bard and Blamart, 2015).



**Figure 14.** Figure tirée de *Gagnon et al. (2007)* montrant la corrélation entre les ratios Sr/Ca et Mg/Ca dans un squelette de *D. Dianthus*. Cette corrélation au sein des fibres d'aragonite montre que l'incorporation du Sr et du Mg suit une loi de Rayleigh, à la différence des centres de calcifications, illustrant les effets de microstructures et de cinétique de croissance, des facteurs attribués aux effets vitaux.

### III. Intérêts du Li/Mg dans les coraux scléactiniaires

#### 1. Etudes ayant motivées la thèse

Les mécanismes d'incorporation des ions  $Mg^{2+}$  et  $Li^+$  au sein du squelette restent encore mal compris, et différentes hypothèses ont été évoquées. Parmi celles-ci, une substitution directe avec les ions  $Ca^{2+}$  est souvent retenue (Okumura and Kitano, 1988). Cette hypothèse ne paraît pas évidente du fait de la différence de rayon ionique entre le  $Mg^{2+}$  (0,89 Å) et le  $Li^+$  (0,92 Å) d'une part, et le  $Ca^{2+}$  (1,12 Å) d'autre part (Shannon, 1976). Il se peut donc que le  $Mg^{2+}$  et le  $Li^+$  soient directement incorporés dans le réseau cristallin via des discontinuités cristallines ou des interstices (Montagna et al, 2014). Toutefois, malgré les incertitudes sur leur incorporation, leur rayon ionique très similaires suggère que leur mécanismes d'incorporation sont probablement similaires.

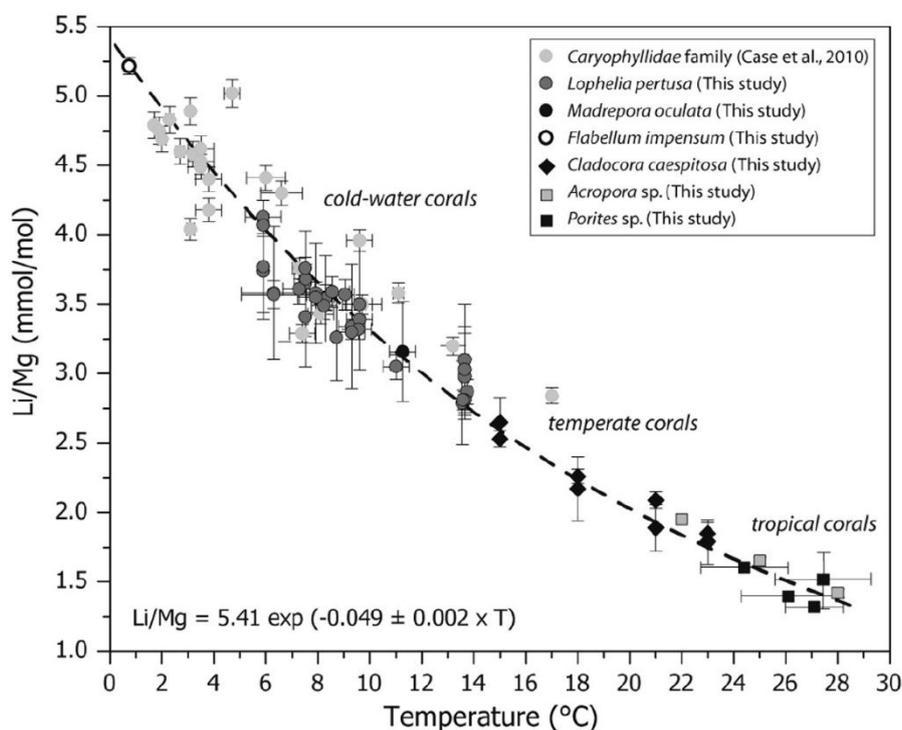
**Bryan and Marchitto (2008)** ont été les premiers auteurs à s'être penchés sur les processus d'incorporation du Li et du Mg pour expliquer les différents écarts de réponse observés entre le rapport Mg/Ca et la température, pour différentes espèces de foraminifères, de type aragonitique ou calcitique. Ils ont mis en évidence que le Li et le Mg avaient des comportements assez similaires, du fait d'un coefficient de distribution (D) comparable pour ces deux éléments, tous deux très inférieurs à 1 (Marriott et al., 2004), indiquant une préférence à rester dans la solution de calcification plutôt que d'être précipité par le carbonate. Ils ont donc avancé l'hypothèse que si les comportements du Li et du Mg étaient similaires dans les processus de biominéralisation, leurs rapports pouvaient permettre de s'affranchir et de corriger les possibles effets de saturation et de calcification qui entraînent du fractionnement élémentaire. Ils ont alors établi que le ratio Li/Mg mesuré dans l'espèce aragonitique *H. elegans* permettait de retracer plus précisément les températures (*erreur standard* SE =  $\pm 1.4^\circ C$ ) que le seul proxy Mg/Ca (SE =  $\pm 4.5^\circ C$ ).

Sur ce fait, **Case et al. (2010)** ont repris ces résultats prometteurs sur des squelettes aragonitiques de coraux, afin d'évaluer l'application de ce proxy au-delà des seuls foraminifères. Ils ont démontré, par une approche à haute résolution par LA-ICP-MS sur des coraux d'eaux profondes de la famille *Caryophyllidae*, que le Li et le Mg se comportaient de manière similaire dans le squelette à échelle microstructurale, avec des pics observés dans les centres de calcifications, où la concentration en éléments traces pouvait doubler par rapport aux fibres d'aragonites environnantes. Ce comportement souligne les risques et limites des proxys usuellement utilisés, *e.g.* les rapports élémentaires Métal/Ca (où le Métal peut représenter le Li, le Mg, le Sr, *etc.*) ou les rapports

isotopiques tels que le  $\delta^{18}\text{O}$ , biaisés par des processus internes à la calcification encore mal contraints et répertoriés dans le terme général d'*effets vitaux*. Toutefois, du fait de la similarité du comportement entre le Li et le Mg, **Case et al. (2010)** ont démontré que le rapport Li/Mg permettait de réduire la variabilité due aux microstructures. Dès lors, cela a suggéré que le rapport Li/Mg dans ces coraux était principalement dépendant de la température ( $R^2 = 0.82$ ) avec une erreur estimée sur les reconstructions de températures de l'ordre de  $\pm 1.6^\circ\text{C}$  sur ces coraux profonds.

**Raddatz et al. (2013)** ont alors poursuivi ces travaux et ont montré que le rapport Li/Mg permettait de réduire significativement l'incertitude des températures reconstruites à partir des coraux profonds de genre *Lophelia pertusa*, par rapport au Sr/Ca traditionnellement utilisé dans les coraux tropicaux. En effet, la dispersion des mesures de Sr/Ca pour une température donnée, et la multiplicité existante des calibrations pour le Sr/Ca due à des effets d'espèce, étaient des sources potentielles d'erreurs significatives pour les paléo-reconstructions. Cette étude a donc révélé que le rapport Li/Mg permettait de réduire ces marges d'erreurs en ayant une convergence des calibrations quelque-soit l'espèce, et présentait l'avantage d'être applicable aux coraux d'eaux froides, permettant de retracer les températures des eaux intermédiaires et profondes avec une précision de l'ordre de  $\pm 1.5^\circ\text{C}$ .

L'étude d'**Hathorne et al. (2013)** a confirmé ce potentiel de reconstructions climatiques pour les eaux chaudes de surface à partir du rapport Li/Mg, cette fois-ci pour le genre tropical *Porites* spp. La relation entre le rapport Li/Mg et la température de l'eau de mer étant similaire aux précédentes études sur des carbonates de type aragonitique (coraux profonds). Ces auteurs ont suggéré l'existence d'une seule et unique relation exponentielle multi-espèces, applicable aussi bien aux coraux profonds (indépendants des zooxanthelles) présents dans les eaux froides intermédiaires, qu'aux coraux tropicaux vivant en symbiose avec les zooxanthelles. Parallèlement, **Montagna et al. (2014)** ont confirmé la relation exponentielle unique pour plusieurs espèces. Celle-ci est similaire à celle publiée par Hathorne et al. (2013) avec un rapport Li/Mg dans le squelette aragonitique des coraux variant de l'ordre de 4,5 % par degré Celsius, permettant de retracer des paléo-températures avec une incertitude générale de  $\pm 0.9^\circ\text{C}$  (Figure 15). Cette calibration a été établie pour des températures comprises entre  $0,75^\circ\text{C}$  et  $28^\circ\text{C}$  à partir de coraux profonds prélevés en Antarctique et en Atlantique Nord, des coraux méditerranéens pour les températures intermédiaires et des coraux tropicaux. Cette étude montre également la faible influence de la salinité ou du taux de calcification sur le proxy, mais suggère un possible biais microstructural, avec une légère variabilité observée entre les COC et les fibres, confirmant les premières observations de Case et al. (2010).



**Figure 15.** Calibration multi-espèces du rapport Li/Mg mesuré dans des coraux tropicaux, tempérés et profonds, en fonction de la température (Montagna et al, 2014).

Dans le cadre de leurs études axées sur les processus de biominéralisation, **Rollion-Bard and Blamart (2015)** ont par la suite mis en évidence que les microstructures, et en particulier l'enrichissement systématique des éléments Na, Li et Mg dans les COC, pouvait être à l'origine de potentielle source d'erreur dans l'utilisation du proxy Li/Mg dans les coraux. Ils énoncent alors les différentes hypothèses qui expliqueraient l'incorporation du Li et du Mg dans le carbonate pouvant expliquer ces effets de microstructures. Ils retiennent parmi ces hypothèses que, compte-tenu de la corrélation positive des éléments traces dans les COC, leur incorporation serait principalement due à un effet cinétique, qui aurait pour effet de favoriser le piégeage du Li et du Mg lors des phases de croissances rapides, *i.e.* lors de la genèse des COC. La température jouerait alors un rôle indirect dans les vitesses de croissance par le jeu de la cinétique, rendant possible, mais questionnable, l'utilisation du proxy Li/Mg à des fins de reconstructions climatiques précises.

Plus récemment, **Fowell et al. (2016)** ont montré une divergence des reconstructions de températures à partir du rapport Li/Mg entre les environnements tropicaux « *forereef* », qui correspond à l'océan ouvert, et « *backreef* », qui correspond au lagon, avec de plus grandes incertitudes associées à l'environnement *backreef*. Cela suggère que d'autres facteurs que la seule température peuvent modifier le rapport Li/Mg dans les coraux tropicaux et expliquer cette disparité selon la localisation du récif dans le lagon. Parmi les hypothèses, la différence de taux d'extension

entre les coraux en contexte *forereef* ou en contexte *backreef* a été avancée. Afin de corriger ces effets générant des incertitudes sur le proxy à partir des coraux tropicaux, et après avoir souligné le comportement similaire du Sr/Ca et du Li/Mg dans les différentes reconstructions climatiques, les auteurs ont testé une approche multi-proxy, combinant le Sr/Ca et le Li/Mg, afin de conserver l'unique influence de la température. Ces travaux ont révélé que l'approche multi-proxy permettait de limiter les disparités observées entre les environnements *forereef* et *backreef*, et de réduire les incertitudes de reconstruction en *backreef*, passant de  $\pm 2.7^{\circ}\text{C}$ , en utilisant le Li/Mg seul, à  $\pm 1.8^{\circ}\text{C}$ , en combinant le Li/Mg et le Sr/Ca. Ce travail démontre le fort potentiel de l'approche multi-proxy afin de limiter les potentiels biais de reconstruction climatique.

## 2. Avantages, limites et défis du rapport Li/Mg pour reconstruire la température

L'ensemble de ces études montre que l'émergence du paléothermomètre Li/Mg, dont le développement récent nécessite d'être mieux contraint pour être utilisé, répond à une forte attente de réduction des marges d'erreurs associées aux quantifications précises des températures océaniques passées à partir des proxies déjà existants. De par leur coefficient de partage et leurs propriétés géochimiques similaires, la normalisation du Li/Ca et du Mg/Ca, *i.e.* le ratio Li/Mg, permettrait de s'affranchir de l'effet biologique et suggère une relation directe à la température d'eau de mer dans laquelle le squelette corallien s'est construit. Ce proxy présente l'avantage d'avoir une courbe de calibration unique, sous forme exponentielle, qui s'applique à une multitude d'espèces dans une large gamme de température, de  $1^{\circ}\text{C}$  à  $28^{\circ}\text{C}$ , ce qui enrichi considérablement le champ des proxies usuellement utilisés pour les coraux scléactiniens. Aussi, le Li/Mg dans les coraux profonds a démontré sa capacité à retracer fidèlement les températures des masses d'eau de *sub*-surface, intermédiaires, voire profondes, au-delà de 1000 mètres (Montagna et al., 2014), ce qui était jusque-là difficile par l'utilisation des autres traceurs, qu'ils soient biologiques, isotopiques ou élémentaires. Cette avancée permet aujourd'hui d'envisager non seulement des reconstructions affinées des changements passés de température de surface tropicales, mais aussi des reconstructions des eaux intermédiaires et des hautes latitudes en incluant ainsi ces nouvelles données dans les modèles climatiques afin d'améliorer la compréhension des processus océaniques en jeu lors des changements climatiques.

En dépit de ces nombreux avantages, plusieurs incertitudes demeurent pour utiliser sereinement le Li/Mg dans les coraux. Premièrement, de par le caractère exponentiel de la calibration, il convient de mieux contraindre les valeurs extrêmes, *i.e.* tester la robustesse et la reproductibilité du proxy

notamment pour de nouvelles espèces de coraux d'eaux très froides ( $< 1^{\circ}\text{C}$ ), mais également sur des coraux tropicaux dont les rapports élémentaires varient peu avec la température ( $> 25^{\circ}\text{C}$ ). Ensuite, malgré une erreur estimée sur les reconstructions de températures de l'ordre de  $\pm 0.9^{\circ}\text{C}$  (Montagna et al., 2014), ces incertitudes ont récemment été revues à la hausse pour les coraux tropicaux (Fowell et al., 2016). De possibles biais ont été mis en évidence, notamment liés à la variabilité microstructurale et aux cinétiques de croissance qui joueraient un rôle dans l'incorporation du Li et du Mg, et qui ne dépendraient pas uniquement de la température (Hathorne et al, 2013 ; Rollion-Bard and Blamart, 2015 ; Marchitto et al, 2018). Enfin, bien qu'aujourd'hui plusieurs études aient contribué au développement du proxy, à ce jour, peu d'applications originales de reconstruction de la température océanique ont été publiées à partir des coraux fossiles profonds (Montero-Serrano et al., 2013; Tisnérat-Laborde et al., 2013; Bonneau et al., 2018) ou des coraux tropicaux (Chen et al., 2019).

#### IV. Mesures du rapport Li/Mg dans les coraux

Ces dernières décennies, les techniques analytiques pour quantifier les teneurs des métaux alcalins (Li, Na, K, etc.) ou des alcalino-terreux (Mg, Ca, Sr, etc.) ont été dans l'ordre chronologique la spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA) dotée d'une flamme ou d'un four graphite comme source d'ionisation ou d'excitation des éléments ou la spectrophotométrie d'émission de flamme. Après le développement des sources Plasma dans les années 1970s, ces instruments, au départ mono-élémentaire et dont le principe est basé sur les propriétés spectroscopiques des éléments chimiques, se sont développés et ont évolué à la fin des années 1970s vers la Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif ou ICP-Optiques (ICP-AES, ICP-OES). La grande efficacité d'ionisation des éléments de la source Plasma ont accru les performances analytiques (limites de détection, précision) et ont permis les mesures quantitatives multi-élémentaires précises et rapides de nombreux éléments présents en solution, en particulier des métaux de transition, des alcalins et des alcalino-terreux. Parallèlement, le développement et la commercialisation à la fin des années 1980s des spectromètres de masse à source Plasma de type quadropolaire, dont le principe est basé sur la mesure isotopique des éléments, ont démocratisé ces outils multi-élémentaires pour l'analyse sensible et précise des éléments traces en solution à des précisions de l'ordre du pourcent.

Concernant les paléo-traceurs dans les bio-carbonates marins (foraminifères, coraux), la grande stabilité et précision des ICP-Optiques et leur sensibilité ont fortement contribué au développement des rapports Sr/Ca dans les coraux et Mg/Ca dans les foraminifères comme proxy

pour reconstruire la température de l'océan. Les ICP-Optiques restent aujourd'hui les instrumentaux de référence pour la mesure précise de ces rapports élémentaires avec une précision de l'ordre de 0,2 à 0,4 % ( $2\sigma$ ). En revanche, leur faible sensibilité a limité le développement de la mesure de certains éléments traces comme le Li présents à quelques centaines de ppb dans les bio-carbonates. L'utilisation des ICPMS et des différentes variantes (ICPMS-HR, MC-ICPMS) ont permis dans les années 2000s le développement de la mesure précise des teneurs en Li ou de ses isotopes mais également celle d'autres éléments traces (U, REE, etc.) dans les bio-carbonates et plus particulièrement au LSCE dans les coraux suite au premier ICP-QMS installé en 2006.

Le protocole de mesure par ICP-QMS des teneurs en éléments traces dans les carbonate a été mis en place au LSCE dans le cadre d'une première étude exploratoire sur la calcite de spéléothèmes afin de réaliser des reconstructions paléo-climatiques (Bourdin et al., 2011 ; Bourdin, 2012). La mesure du rapport Li/Mg et autres traceurs dans les coraux a ensuite été développé et validé (Hathorne et al., 2013 ; Montagna et al., 2014). En résumé, l'analyse élémentaire est réalisée au moyen d'un protocole dérivé de la méthode des ajouts dosés. La courbe d'étalonnage pour chaque élément, ici Li et Mg, est réalisée à partir de solutions standards commerciales dans une matrice riche en Ca (~ 100 ppm). Ainsi toutes les solutions (standards ou échantillons de corail) ont été préparées et diluées pour obtenir une concentration de 100 ppm en Ca. La qualité des mesures est contrôlée par l'analyse de 4 étalons externes de carbonate (Aragonite AK, corail JCp1, palourde JCT-1 et M1P-p). Des analyses répétées des étalons sont réalisées tous les 5 à 10 échantillons pour corriger la dérive instrumentale et valider les mesures. Aujourd'hui, la reproductibilité externe ( $2\sigma$ ) typique obtenue pour les standards de corail *Porites* JCp-1 ou Mp1-1 (standard LSCE) est de l'ordre de 2% pour Li/Ca, 0,7 à 1 % pour Mg/Ca; 0,4-0,6 % pour Sr/Ca, 1,5-2,0 pour U/Ca et 1,2-1,5 % pour Li/Mg. La précision des mesures Li/Mg dans les coraux et la reproductibilité externe ont été améliorées au LSCE ces dernières années par un facteur 2 à 3 grâce à une meilleure préparation mécanique et chimique des échantillons et à différentes optimisations analytiques permettant en particulier une meilleure maîtrise de l'effet mémoire et de la contribution des « blancs ».

L'ensemble du développement méthodologique des mesures en Li/Mg dans les coraux scléactiniaires a fait l'objet d'une grande partie de mon travail de doctorat, et est détaillé ci-après dans le **Chapitre 2**, sous un format d'article soumis à *Chemical Geology* en 2019.



## CHAPITRE 2

*Revisite de la calibration du thermomètre Li/Mg, limites d'application et étude incluant de nouvelles espèces de corail*



## Chapitre 2

### *Revisite de la calibration du thermomètre Li/Mg, limites d'application et étude incluant de nouvelles espèces de corail*

#### Contexte de l'étude et problématique scientifique

Le récent développement du proxy Li/Mg a souligné son apport, eu égard des proxys usuellement utilisés sur les coraux pour retracer les températures passées des océans, par sa capacité à s'affranchir *a priori* de certains effets vitaux. En effet, le Lithium et le Magnésium ayant globalement les mêmes comportements, avec un coefficient de distribution strictement inférieur à 1, on peut s'attendre à ce que leur incorporation dans le squelette corallien suive des processus similaires et que leur rapport traduise ainsi une relation directe à la température (Bryan and Marchitto, 2008 ; Montagna et al, 2014). La calibration multi-espèce établie par Montagna et al (2014) démontre le potentiel du ratio Li/Mg pour retracer les températures océaniques, avec une relation exponentielle unique mettant en relation à la fois les coraux tropicaux et à la fois les coraux profonds et les coraux d'eaux froides. Quel que soit la latitude et l'espèce étudiée, la mesure géochimique du rapport Li/Mg permettrait dès lors de reconstruire la température de l'eau de mer dans lequel le squelette corallien s'est accumulé.

Ce chapitre s'inscrit pleinement dans la continuité de l'étude de Montagna et al (2014) en visant à y apporter de nouvelles données, sur de nouvelles espèces prélevées en milieu extrêmes, afin de mieux contraindre et d'étendre la relation exponentielle dans ses valeurs limites, dans des gammes de températures allant de -1° à 29°C. En effet, de par la nature exponentielle de la calibration, les valeurs à hautes températures atteignent un plateau, où le rapport Li/Mg varie très peu par rapport à l'augmentation de la température, pouvant engendrer de plus grandes incertitudes sur les reconstructions environnementales en milieu tropical. Egalement dans les basses températures, les coraux d'eau froide vont enregistrer de larges variations du Li/Mg pour de faibles changements de températures.

Pour cela, la démarche entreprise a été la suivante :

- J'ai analysé un total de 64 échantillons de coraux au cours de cette étude, incluant 4 nouvelles espèces de coraux d'eaux froides (*J. antarctica*, *F. gardineri*, *C. antarctica*, *M. oculata*) et 2 nouvelles espèces tropicales (*O. annularis*, *P. strigosa*) dans la calibration du proxy Li/Mg.

- Les top-cores ont été prélevés, excluant la partie la plus externe souvent altérée, et se basant sur les différentes bandes de densité obtenues par radiographie ou tomographie de manière à échantillonner environ les 4 dernières années de croissance de l'individu.
- La diversité tant de ces espèces que de leur latitude ou profondeur de prélèvement permet d'élargir le spectre de température d'application du Li/Mg entre -1 et 29°C.

Mon étude vise également à explorer les possibles biais à ce proxy, tels que l'impact des apports en matière organique, les phénomènes de diagenèse, ou encore les effets d'espèce, et, le cas échéant, je tente d'y apporter une correction, en adoptant notamment une approche multi-proxy récemment développée par Fowell et al (2016) et d'Olivo et al (2018).

L'ensemble de ces résultats a fait l'objet d'une publication dans la revue *Chemical Geology* en 2019, et présentée ci-après.

**Coral Li/Mg thermometry: caveats and constraints**

**Kristan Cuny-Guirriec<sup>1\*</sup>, Eric Douville<sup>1</sup>, Stéphanie Reynaud<sup>2</sup>, Denis Allemand<sup>2</sup>, Louise Bordier<sup>1</sup>, Marine Canesi<sup>1</sup>, Claudio Mazzoli<sup>3</sup>, Marco Taviani<sup>4,5,6</sup>, Simonepietro Canese<sup>7</sup>, Malcolm McCulloch<sup>8</sup>, Julie Trotter<sup>9</sup>, Serguei Damián Rico-Esenaro<sup>10</sup>, Joan-Albert Sanchez-Cabeza<sup>11</sup>, Ana Carolina Ruiz-Fernández<sup>12</sup>, Juan P. Carricart-Ganivet<sup>13</sup>, Pete M. Scott<sup>8</sup>, Aleksey Sadekov<sup>8</sup>, Paolo Montagna<sup>4,14</sup>**

- 1** Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE/IPSL, CEA-CNRS-UVSQ, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France.\*kristan.cuny@lsce.ipsl.fr
- 2** Centre Scientifique de Monaco, 8 quai Antoine 1er, 98000 Monaco, Monaco
- 3** Dipartimento di Geoscienze, Università degli Studi di Padova, Via G. Gradenigo 6, 35131 Padova, Italy
- 4** Institute of Marine Sciences (ISMAR), CNR, Via Gobetti 101, Bologna, Italy
- 5** Biology Department, Woods Hole Oceanographic Institution, 266 Woods Hole Road, Woods Hole, MA 02543, USA
- 6** Stazione Zoologica Anton Dohrn, Villa Comunale, 80121 Naples, Italy
- 7** ISPRA, Via Branconi 48, 00144 Rome, Italy
- 8** Oceans Graduate School, the UWA Oceans Institute, and the ARC Centre of Excellence for Coral Reef Studies, The University of Western Australia, Crawley, Australia
- 9** School of Earth Sciences and the UWA Oceans Institute, The University of Western Australia, Crawley, Australia
- 10** Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Ciudad Universitaria 3000, C.P. 04510 Coyoacán, Ciudad de México, Mexico
- 11** Unidad Académica Procesos Oceánicos y Costeros, Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510 México, Mexico
- 12** Unidad Académica Mazatlán, Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Joel Montes Camarena S/N, 82040 Mazatlán, Mexico
- 13** Laboratorio de Esclerocronología de Corales Arrecifales, Unidad Académica de Sistemas Arrecifales en Puerto Morelos, Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Prol. Av. Niños Héroes S/N, Puerto Morelos, Q. Roo 77580, Mexico
- 14** Lamont-Doherty Earth Observatory, Columbia University, 61 Route 9W, Palisades, NY 10964, USA

**Published in: *Chemical Geology* (2019)**

## Abstract

The coral Li/Mg temperature proxy is revisited through an in-depth trace element analysis of scleractinians collected live from tropical to polar environments. The dataset consists of Li/Ca, Mg/Ca, Sr/Ca and Li/Mg ratios from 64 coral specimens belonging to 8 different taxa, including both reef-building zooxanthellate and coldwater non-zooxanthellate species, from a wide range of water temperature (−1 to 29.5 °C), salinity (34.71 to 38.61), and depth (3 to 670 m). Our results showed that the reliability of the Li/Mg temperature proxy is strongly limited by the organic matter associated with the coral skeleton, which is most evident within the green bands observed in tropical corals. Organic-rich bands can double the Mg content otherwise present in the skeleton, which may ultimately lead to a temperature overestimation exceeding 15 °C. We found that this bias can be overcome by the treatment of coral skeletons with a specific oxidizing cleaning protocol. We also detected the presence of calcite deposits within the aragonite skeleton of some Antarctic living coral specimens, which strongly affects the robustness of the Li/Mg proxy given its temperature sensitivity of ~1.5 °C/1% calcite. Therefore, to obtain reliable reconstructions a correction needs to be applied when organic matter and/or calcite contamination is present, which requires the scrupulous assessment of the integrity of the aragonite prior to geochemical analyses. Given that some species entrap more organic matter than others, and that some are more prone to calcite contamination, a taxon-related effect is apparent. Here we show that the tropical species *Porites* spp., *Pseudodiploria strigosa* and *Orbicella annularis*, and the cold-water species *Madrepora oculata*, *Caryophyllia antarctica* and *Flabellum impensum*, are all suitable candidates for reconstructing seawater temperatures. The integrated results across a wide temperature range, from extreme cold to tropical shallow waters, yield an overall precision for the Li/Mg-temperature proxy of  $\pm 1.0$  °C, as quantified by the standard error of estimates. If calculated from the 95% prediction intervals, the uncertainty of the temperature estimates is  $\pm 0.9$  °C at 1 °C,  $\pm 1.5$  °C at 12 °C and  $\pm 2.6$  °C at 25 °C. However, the uncertainty for the tropical corals (e.g. *Porites*) can be reduced to  $\pm 0.6$  °C if a Li/Mg and Sr/Ca multi-regression approach is applied.

## 1. Introduction

Earth's ecosystems are increasingly threatened by multiple stressors related to human activities (Ripple et al., 2017). The Intergovernmental Panel on Climate Change has recently warned about the specific threat of CO<sub>2</sub> release and consequent increasing temperatures (Allen et al., in press). This acceleration in global warming has highlighted the need for improved climate projections by examining historical instrument data and reconstructing paleoclimate records from natural archives. Paleoclimate reconstructions can help to overcome the absence of long and continuous instrumental climate records that are needed to evaluate the likely impacts and consequences of climate change and global warming on the environment and ecosystem. It is therefore crucial to develop effective climate proxies to obtain better paleoclimate reconstructions. A number of proxies have been developed to evaluate temperatures in the upper ocean system, which include faunal assemblages (e.g. Mix et al., 1999), alkenones in sediments (e.g. Muller et al., 1998), Mg/Ca (e.g. Dekens et al., 2002) and  $\delta^{18}\text{O}$  (e.g. Bemis et al., 1998) in planktonic foraminifera, Sr/Ca and Mg/Ca in tropical corals (e.g. Corregge, 2006; Mitsuguchi et al., 1996), and more recently clumped isotopes (Ghosh et al., 2006). However, relatively few proxies have been developed for deep/cold water environments (Montagna et al., 2014). In general, the effectiveness of geochemical proxies can be compromised by complications induced mainly by the physiology of the organism, and diagenetic processes. The Li/Mg ratio in aragonite foraminifera and corals was established as a proxy to reconstruct seawater temperatures (Bryan and Marchitto, 2008; Case et al., 2010; Raddatz et al., 2013; Montagna et al., 2014). Its use gained support as it was considered to be only moderately affected by coral physiology or by fine-scale skeletal variations (e.g. centres of calcification vs. fibrous aragonite), and hence largely independent of species controls, so it could be applied across a wide range of environments and species. A general exponential calibration curve showed a direct relationship between coral Li/Mg ratios and ambient seawater temperature, for both cold-water and tropical corals across a temperature range of 0.75–28 °C, with an uncertainty in the Li/Mg-derived temperature of  $\pm 0.9$  °C (Hathorne et al., 2013; Montagna et al., 2014). However, some uncertainties remain, such as the mechanisms of Li and Mg incorporation in the skeleton during the biomineralization process, the microstructure-related Li/Mg variations, and the mechanisms explaining the ultimate link with temperature (Montagna et al., 2014; Rollion-Bard and Blamart, 2015; Marchitto et al., 2018). More recently, advantages of a multi-proxy approach combining Li/Mg and Sr/Ca have provided more accurate temperature reconstructions by reducing apparent species effects (Fowell et al., 2016; D'Olivo et al., 2018; Zinke et al., 2019). The present study aims to resolve some of the uncertainties that can affect the reliability of Li/Mg as a temperature proxy in corals. In particular, we discuss the effects of organic matter in the coral skeleton, which is known to alter the

coral geochemistry and hence bias climate reconstructions (Boiseau and Juillet-Leclerc, 1997; Mitsuguchi et al., 2001; Watanabe et al., 2001; Barker et al., 2003; Holcomb et al., 2015). Organic matter found in corals may have various origins, including the polyp-derived skeletal organic matrix that is believed to act as a template for initial crystal nucleation (e.g. Cuif et al., 2008; Mass et al., 2013; Takeuchi et al., 2016), the organic membranes of the living polyps, the deposition of bacteria or algal symbionts rich in chlorophyll, and seawater-sourced organic matter entrapped in the coral skeleton (DeCarlo et al., 2018). Although the effect of organic matter on geochemical proxies, such as Mg/Ca, Sr/Ca,  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{11}\text{B}$ , is relatively well-documented (Mitsuguchi et al., 2001; Watanabe et al., 2001), little is known about its effect on the Li/Ca and Li/Mg ratios (Holcomb et al., 2015). Finally, we discuss the purity of the skeletal aragonite mineralogy, including calcite contamination as a factor influencing the fidelity of the Li/Mg proxy. The calibration curve of Montagna et al. (2014) is expanded here to include extreme temperatures using new Li/Mg data, from both laser and solution-based ICP-MS analyses of corals from sub-zero temperature waters in Antarctica. We also further evaluate the general link existing between coral Li/Mg and Sr/Ca ratios and the ambient seawater temperature, and the validity of using Li/Mg and Sr/Ca multiregressions to reduce uncertainties on reconstructed temperatures (Fowell et al., 2016; D'Olivo et al., 2018).

## 2. Samples and Methods

### 2.1. Coral samples

We investigated 64 scleractinian corals, both zooxanthellate ( $n=47$ ) and non-zooxanthellate ( $n=17$ ), collected live from the Mediterranean Sea, Caribbean Sea, Pacific Ocean, and Ross Sea, from waters spanning a wide range in temperature ( $-1$  to  $29.5$  °C), salinity (34.71 to 38.61), and depth (3 to 670 m) (Table 1, Fig. 1). We examined 11 different species of 8 different genera: *Porites* spp., *Orbicella faveolata*, *Orbicella annularis*, *Pseudodiploria strigosa*, *Madrepora oculata*, *Javania antarctica*, *Flabellum impensum*, *Flabellum gardineri*, *Caryophyllia antarctica*, and *Paraconotrochus antarcticus* (Table 1). Seawater temperature data at the sampling locations were obtained from the Advanced Very High Resolution Radiometer Optimum Interpolation Sea Surface Temperature version 2 (AVHRR-OISSTv2,  $0.25^\circ$  grid; Banzon et al., 2016; Reynolds et al., 2007) for shallow-water corals, and from NOAA WOA13v2 ( $0.25^\circ$  grid) for specimens living below 10m depth (Boyer et al., 2013). When available, we used in situ temperature data that had been acquired using CTD (conductivity, temperature, depth) profiles near the coral sampling site (Table 1). Salinity data for all the sampling locations were obtained from the NOAA WOA13v2 dataset. Seawater temperature data from the AVHRR-OISSTv2

database cover the same period corresponding to the coral portion sub-sampled for geochemistry (i.e. the last 4–6 years, see below).

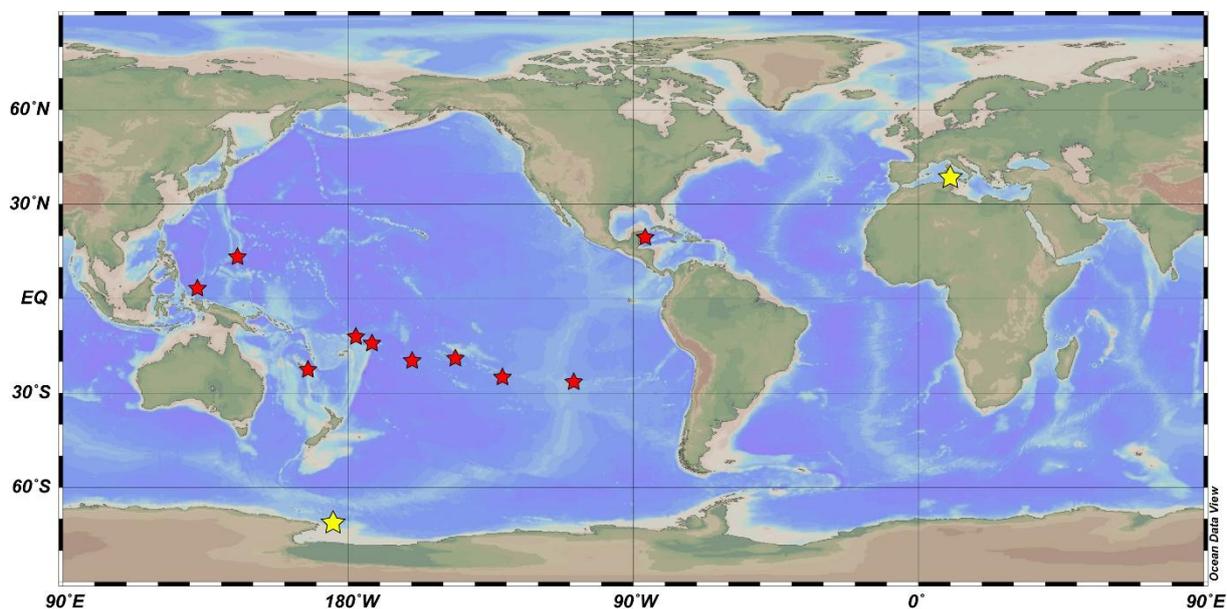


Figure 1. Sampling locations of coral colonies. Red stars: zooxanthellate corals; yellow stars: non-zooxanthellate corals.

### 2.1.1. Reef-building zooxanthellate corals

Cores were collected from 10 living *Porites* sp. coral colonies along the intertropical zone of the Pacific Ocean using an underwater hydraulic drill, during the TARA Pacific expedition (2016–2018). These colonies were sampled at various depths, from 3m at Moorea Island down to 20m at Wallis Islands, and mean seawater temperatures, from 22.4 °C near Easter Island to 29.0 °C near Wallis Island. In November 2015, 25 short cores were extracted from *Porites lobata* colonies living in the lagoonal Uitoe and Dumbea Fausse passe reefs, New Caledonia, between 3 and 51 m, within a temperature range of 22.4–26.6 °C. These *P. lobata* colonies were exposed to different levels of sunlight irradiance, with 3 colonies (06, 08 and 28) having portions growing under conditions of variable intensity, from shady to direct sunlight, and two colonies (11.5 and 15.5) growing entirely under shady conditions. Short cores (~10 cm long) were collected in 2017 with a Nemo underwater drill system from 12 living *Orbicella* spp. ( $n=9$ ) and *P. strigosa* ( $n=3$ ) coral colonies growing at 5m water depth, within a few meters long transect, in Puerto Morelos Reef, northeast coast of the Yucatan Peninsula, Mexico (Fig. 1). The average SST at the sampling site was 27.9 °C, and temperatures ranged between 26.4 °C in winter and 29.3 °C in summer (Table 1). The *Porites* spp., *Orbicella* spp., and *P. strigosa* cores were imaged using a DISCOVERY CT750 HD computerized tomography scanner with 0.62mm resolution, to identify high and low density growth bands. Scans

were conducted at Platform DOSEO, CEA-Paris-Saclay. The cores were then cut along the major growth axis with a rock saw and the skeletal portion corresponding to the last 4–6 years (2010–2016), based on density banding, was sub-sampled for trace element analysis using a fine diamond saw. In addition, skeletal aragonite was collected along the thecal wall of four *O. faveolata* and two *P. strigosa* cores using a small diamond bur, carefully avoiding extrathecal material (Table 1).

### 2.1.2. Cold-water non-zooxanthellate corals

A small living colony of the framework-forming cold-water coral, *Madrepora oculata*, was collected from the Sardinia Channel (Mediterranean Sea) at 432m water depth using a Remotely Operated Vehicle on the R/V *Urania* during the RECORD 2014 cruise (Taviani et al., 2017). The seawater temperature was obtained from a CTD profile acquired close to the sampling location and was compared to the value sourced from the WOA13v2 dataset to obtain the long-term temperature variability ( $13.8 \pm 0.1$  °C). The topmost portion of one of the branches, corresponding to ~1 year of skeletal growth (Orejas et al., 2011), was carefully cleaned using a fine diamond saw to remove any organic material residues, and sub-sampled in 6 different aliquots of ~50 mg each. The other living non-zooxanthellate corals investigated in this study were collected from the Ross Sea (Antarctica) at 389 and 670m water depth during the XVII (2002) and XXXII (2017) Antarctic campaigns aboard the R/V *Italica* and include 5 different species: *Javania antarctica*, *Caryophyllia antarctica*, *Flabellum impensum*, *Flabellum gardineri* and *Paraconotrachus antarcticus*. The temperatures at the sampling sites are  $-0.76 \pm 0.05$  °C and  $0.93 \pm 0.05$  °C. The topmost portion of the skeleton of each specimen, corresponding to ~5–10 years of growth based on growth estimates (Henry and Torres, 2013; Fallon et al., 2014), was sub-sampled and carefully cleaned using a diamond dental disc.

Each of the skeletal portions extracted from the zooxanthellate and non-zooxanthellate coral samples was finely crushed in an agate mortar, thoroughly mixed, and separated into two aliquots of ~50–100 mg that were transferred to acid-cleaned vials. An aliquot of each sample was cleaned through an oxidative cleaning step (Section 2.2.) before being dissolved and analysed for trace elements. The remaining aliquots of the Caribbean Sea and New Caledonia samples were rinsed with MilliQ water (18 $\Omega$ ) and dissolved in 0.5 N HNO<sub>3</sub>. The comparison between “cleaned” and “uncleaned” aliquots allowed us to evaluate the potential effects of organic contamination on the trace element compositions, and specifically on the Li/Mg temperature proxy.

## Chapitre 2. Calibration du thermomètre Li/Mg

**Table 1.** Geographic coordinates and depth of the coral sampling locations, with corresponding seawater temperature and salinity values.

Sample code	Sampling location	Latitude	Longitude	Depth (m)	Coral species	Temperature (°C)				Salinity	Source of seawater data	
						Annual mean	1 $\sigma$	Summer	Winter			
<b>Ross Sea (Antarctica)</b>												
GRC-02-001					<i>Javania antarctica</i>	0,93	0,05			34,71		
GRC-02-008					<i>Javania antarctica</i>	0,93	0,05			34,71		
GRC-02-009					<i>Javania antarctica</i>	0,93	0,05			34,71		
GRC-02-010					<i>Javania antarctica</i>	0,93	0,05			34,71		
GRC-02-011					<i>Javania antarctica</i>	0,93	0,05			34,71		
GRC-02-013					<i>Javania antarctica</i>	0,93	0,05			34,71		
GRC-02-020					<i>Javania antarctica</i>	0,93	0,05			34,71		
GRC-02-021	Iselin Bank	72°16.11' S	176°36.28' W	670	<i>Javania antarctica</i>	0,93	0,05			34,71	WOA13 v2 (0.25deg)	
GRC-02-002					<i>Flabellum impensum</i>	0,93	0,05			34,71		
GRC-02-056					<i>Flabellum gardineri</i>	0,93	0,05			34,71		
GRC-02-014					<i>Paraconotrochus antarcticus</i>	0,93	0,05			34,71		
GRC-02-015					<i>Paraconotrochus antarcticus</i>	0,93	0,05			34,71		
GRC-02-050					<i>Paraconotrochus antarcticus</i>	0,93	0,05			34,71		
GRC-02-003					<i>Caryophyllia antarctica</i>	0,93	0,05			34,71		
GRC-02-024					<i>Caryophyllia antarctica</i>	0,93	0,05			34,71		
CARBONANT34	Mawson Bank	73°14.56' S	175°38.35' E	389	<i>Flabellum impensum</i>	-0,76	0,05			34,70		
<b>Mediterranean Sea</b>												
Records 21-6	Sardinia Channel	38°42.197' N	8°54.735' E	432	<i>Madrepora oculata</i>	13,80	0,10			38,61		<i>in-situ</i> and WOA13 v2 (0.25deg)
<b>Caribbean Sea</b>												
MEX 01					<i>Orbicella faveolata</i>	27,9	1,1	29,3	26,4	35,98		
MEX 01-Wall	Puerto Morelos	20°52.739' N	86°50.949' W	5	<i>Orbicella faveolata</i>	27,9	1,1	29,3	26,4	35,98		AVHRR-OISST v2
MEX 02					<i>Orbicella faveolata</i>	27,9	1,1	29,3	26,4	35,98		
MEX 02-Wall					<i>Orbicella faveolata</i>	27,9	1,1	29,3	26,4	35,98		

## Chapitre 2. Calibration du thermomètre Li/Mg

MEX 05		<i>Orbicella faveolata</i>	27,9	1,1	29,3	26,4	35,98
MEX 05-Wall		<i>Orbicella faveolata</i>	27,9	1,1	29,3	26,4	35,98
MEX 06		<i>Orbicella faveolata</i>	27,9	1,1	29,3	26,4	35,98
MEX 06-Wall		<i>Orbicella faveolata</i>	27,9	1,1	29,3	26,4	35,98
MEX 10		<i>Orbicella faveolata</i>	27,9	1,1	29,3	26,4	35,98
MEX 11		<i>Orbicella faveolata</i>	27,9	1,1	29,3	26,4	35,98
MEX 12		<i>Orbicella faveolata</i>	27,9	1,1	29,3	26,4	35,98
MEX 13		<i>Orbicella faveolata</i>	27,9	1,1	29,3	26,4	35,98
MEX 09		<i>Orbicella annularis</i>	27,9	1,1	29,3	26,4	35,98
MEX 03		<i>Pseudodiploria strigosa</i>	27,9	1,1	29,3	26,4	35,98
MEX 03-Wall		<i>Pseudodiploria strigosa</i>	27,9	1,1	29,3	26,4	35,98
MEX 04		<i>Pseudodiploria strigosa</i>	27,9	1,1	29,3	26,4	35,98
MEX 04-Wall		<i>Pseudodiploria strigosa</i>	27,9	1,1	29,3	26,4	35,98
MEX 15		<i>Pseudodiploria strigosa</i>	27,9	1,1	29,3	26,4	35,98

### **New Caledonia**

03.P	Dumbea Fausse passe	22°19.656' S	166°13.220'E	3	<i>Porites lobata</i>	24,6	1,6	26,6	22,6	35,42
06.N-Shadow	Dumbea Fausse passe	22°19.656' S	166°13.220'E	6	<i>Porites lobata</i>	24,6	1,6	26,6	22,6	35,42
06.O	Dumbea Fausse passe	22°19.656' S	166°13.220'E	6	<i>Porites lobata</i>	24,6	1,6	26,6	22,6	35,42
08.L-Shadow	Dumbea Fausse passe	22°19.656' S	166°13.220'E	8	<i>Porites lobata</i>	24,6	1,6	26,6	22,6	35,43
08.M	Dumbea Fausse passe	22°19.656' S	166°13.220'E	8	<i>Porites lobata</i>	24,6	1,6	26,6	22,6	35,43
09.K	Dumbea Fausse passe	22°19.656' S	166°13.220'E	9	<i>Porites lobata</i>	24,6	1,6	26,6	22,6	35,44
11.5.8-Shadow	Uitoe Fausse passe	22°17.033' S	166°10.882' E	11,5	<i>Porites lobata</i>	24,6	1,6	26,6	22,5	35,44
12.5.J	Dumbea Fausse passe	22°19.656' S	166°13.220'E	12,5	<i>Porites lobata</i>	24,5	1,6	26,5	22,5	35,44
13.6	Uitoe Fausse passe	22°17.033' S	166°10.882' E	13,6	<i>Porites lobata</i>	24,5	1,6	26,5	22,5	35,44
15.5-Shadow	Uitoe Fausse passe	22°17.033' S	166°10.882' E	15,5	<i>Porites lobata</i>	24,5	1,6	26,5	22,5	35,44
16.4	Uitoe Fausse passe	22°17.033' S	166°10.882' E	16,4	<i>Porites lobata</i>	24,5	1,6	26,5	22,5	35,44
18.I	Dumbea Fausse passe	22°19.656' S	166°13.220'E	18	<i>Porites lobata</i>	24,5	1,6	26,4	22,5	35,44
18.5	Uitoe Fausse passe	22°17.033' S	166°10.882' E	18,5	<i>Porites lobata</i>	24,5	1,6	26,4	22,5	35,44

WOA13 v2 (0.25deg)

## Chapitre 2. Calibration du thermomètre Li/Mg

21.3	Uitoe Fausse passe	22°17.033' S	166°10.882' E	21,3	<i>Porites lobata</i>	24,4	1,6	26,4	22,5	35,45
23.H	Dumbea Fausse passe	22°19.656' S	166°13.220'E	23	<i>Porites lobata</i>	24,4	1,6	26,3	22,5	35,45
24.9	Uitoe Fausse passe	22°17.033' S	166°10.882' E	24,9	<i>Porites lobata</i>	24,4	1,6	26,3	22,5	35,46
27.2	Uitoe Fausse passe	22°17.033' S	166°10.882' E	27,2	<i>Porites lobata</i>	24,4	1,6	26,2	22,5	35,46
28.F-Shadow	Dumbea Fausse passe	22°19.656' S	166°13.220'E	28	<i>Porites lobata</i>	24,3	1,6	26,2	22,5	35,46
28.G	Dumbea Fausse passe	22°19.656' S	166°13.220'E	28	<i>Porites lobata</i>	24,3	1,6	26,2	22,5	35,46
35	Uitoe Fausse passe	22°17.033' S	166°10.882' E	35	<i>Porites lobata</i>	24,2	1,6	25,9	22,5	35,48
35.E	Dumbea Fausse passe	22°19.656' S	166°13.220'E	35	<i>Porites lobata</i>	24,2	1,6	25,9	22,5	35,48
38.D	Dumbea Fausse passe	22°19.656' S	166°13.220'E	38	<i>Porites lobata</i>	24,1	1,6	25,8	22,5	35,48
44.C	Dumbea Fausse passe	22°19.656' S	166°13.220'E	44	<i>Porites lobata</i>	24,0	1,6	25,5	22,4	35,49
45.1	Uitoe Fausse passe	22°17.033' S	166°10.882' E	45,1	<i>Porites lobata</i>	24,0	1,6	25,4	22,4	35,50
51.B	Dumbea Fausse passe	22°19.656' S	166°13.220'E	51	<i>Porites lobata</i>	23,8	1,6	25,1	22,4	35,51

### *Pacific Ocean*

TARA-P I2S3c21	Panama	7°12.3312' N	81°47.4632' W	8	<i>Porites sp.</i>	28,6	0,6	29,2	27,7	31,81
TARA-P I4S1	Easter Island	27°04.76008' S	109°19.24060' W	14	<i>Porites sp.</i>	22,4	1,6	25,3	20,2	36,04
TARA-P I5S4	Easter Island	27°04.76008' S	109°19.24060' W	14	<i>Porites sp.</i>	22,4	1,6	25,3	20,2	36,05
TARA-P I6S2	Gambier Island	23°09.54378' S	134°50.53520' W	9	<i>Porites sp.</i>	25,2	1,3	27,5	23,0	36,08
TARA-P I7S1c1	Moorea Island	17°28.560' S	149°48.675' W	3	<i>Porites sp.</i>	27,8	0,7	28,9	26,4	35,91
TARA-P I7S3c2	Moorea Island	17°29.380' S	149°45.303' W	13	<i>Porites sp.</i>	27,8	0,7	28,9	26,4	35,91
TARA-P I8S1c3	Aitutaki (Cook Islands)	18°50.406' S	159°48.054' W	14	<i>Porites sp.</i>	27,1	0,8	28,4	25,7	35,67
TARA-P I10S0c6	Samoa Islands	13°50.879' S	172°04.424' W	9	<i>Porites sp.</i>	28,9	0,4	29,6	27,9	35,17
TARA-P I11S1c7	Wallis Island	13°18.00' S	176°12.00' W	20	<i>Porites sp.</i>	29,0	0,5	29,6	28,1	35,06
TARA-P I15S1c10	Guam Island	13°14.984' N	144°38.697' E	9	<i>Porites sp.</i>	28,9	0,4	29,6	27,8	35,39

AVHRR-OISST v2

## 2.2. Chemical treatment

Most trace elements measured in coral skeletons commonly used as proxies for climate reconstructions are biased by the presence of organic matter embedded in the carbonate matrix, or adsorbed on the skeletal surface (Amiel et al., 1973a, 1973b; Allison, 1996). In addition, high concentrations of chlorophyll, associated with the endolithic algae of the genus *Ostreobium* (Le Campion-Alsumard et al., 1995; Masse et al., 2018), may also affect geochemical signals. However, the impact of chlorophyll on the Li/Mg temperature proxy has not yet been quantified. In this study, different cleaning protocols were tested in order to remove Mg and Li associated with organic contamination and surface adsorption, without removing the fraction incorporated into the coral aragonite matrix (Mitsuguchi et al., 2001; Watanabe et al., 2001). The cleaning protocols were tested on two samples of *O. faveolata* collected live from Puerto Morelos, one characterized by green bands (2–5mm thick, mainly developed at ~1.5 cm from the surface) indicating the presence of *Ostreobium* algae (“contaminated” sample), and the other “clean” sample with no apparent green band was used as a control. In parallel, we applied the same cleaning protocols on an inhouse *Porites* standard (M1P-p) to assess the possible alteration of the initial elemental composition of the skeleton. Samples were finely crushed and split into 5 groups, each consisting of 3 subsamples of ~60 mg transferred to acid-cleaned vials. All groups were cleaned with MilliQ water in an ultrasonic bath for 30s, repeated twice (protocol 1).

Subsequently, groups 2, 3, 4 and 5 underwent specific chemical treatments: group 2 was cleaned with a mixture of 1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> buffered with 0.1M NH<sub>4</sub>OH (protocol 2a); group 3 with a mixture of 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> buffered with 0.2M NH<sub>4</sub>OH (protocol 2b); group 4 with a mixture of 15% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> buffered with 0.5M NH<sub>4</sub>OH (protocol 2c); and group 5 was treated with 5% NaOCl solution in an ultrasonic bath for 5 min, then rinsed with MilliQ water several times (protocol 3). During treatments, groups 2, 3 and 4 were placed in a water bath at 60 °C for 20 min and then rinsed with MilliQ several times. Between each step, vials containing the powder and the cleaning solution were centrifuged at 2320 G for 3 min and the supernatant discarded. After cleaning treatments, samples were dried at 40 °C and dissolved in 0.5 N HNO<sub>3</sub> to obtain 100 ppm Ca solutions that were analysed by ICP-MS (Section 2.3). Based on the Li/Ca, Mg/Ca and Li/Mg results (Section 3), we decided to apply the cleaning protocol 2c to all the other samples.

### 2.3. Analytical methods

#### 2.3.1. *Solution quadrupole ICP-MS*

Cleaned coral samples were dissolved in 0.5 N HNO<sub>3</sub> (Optima Fisher Ultra Trace Element Analysis, 67%) and analysed using a Quadrupole ICP-MS X-Series II at LSCE (Gif-sur-Yvette, France). <sup>7</sup>Li, <sup>24</sup>Mg, <sup>43,44</sup>Ca, <sup>86,87,88</sup>Sr, and <sup>238</sup>U isotopes were selected to quantify their elemental concentration in the skeleton following Montagna et al. (2014). Briefly, elemental analysis was performed through a standard addition protocol, using commercial SCP Sciences mono- or multi-standards Inorganic Venture solutions; all standard and sample solutions were diluted to obtain 100 ppm Ca concentration. Data quality was controlled by the analysis of five external carbonate standards (Aragonite AK, RS3, coral JCp1, clam Jct-1 and M1P-p). Replicate analyses of the standards were made after 5 or 10 samples to correct for instrumental drift. Typical mean values and external reproducibility (1σ RSD) obtained by multiple analyses (*n*=13) of M1P-p during several analytical sequences were: Li/Ca=6.05 μmol/mol (±1.17%), Mg/ Ca=4.35 mmol/mol (±0.52%), Sr/Ca=9.02 mmol/mol (±0.44%), U/Ca=1.10 μmol/mol (±1.00%) and Li/Mg=1.39 mmol/mol (±0.68%). The reproducibility was improved by a factor of 2 compared to the protocol described by Montagna et al. (2014), thus reducing the uncertainties from quadrupole ICP-MS measurements in the Li/Mg temperature calculations. This improvement resulted from a better control of the memory effect and blank contribution by limiting the Li concentration to 100 ppb for the most enriched standard solution. In addition, the acquisition statistic and the reading time of the Li and Mg signals were substantially increased by doubling the number of sweeps and limiting the number of isotopes analysed. Finally, sample solutions were systematically bracketed by the analysis of blanks every five or ten samples (not every sample), increasing the stability of the analytical sequences.

#### 2.3.2. *Laser ablation ICP-MS*

Four cold-water coral samples from the Ross Sea were also analysed by laser ablation ICP-MS to investigate micro-scale geochemical variations related to coral microstructures (centres of calcification vs. fibrous aragonite) or the presence of mineralogical phases other than aragonite. The topmost portion of the samples was embedded in epoxy resin, glued to a glass slide and lapped to a final thickness between 50 and 100 μm. The thin sections were analysed using a 193 nm ArF excimer laser system (Teledyne® G2) connected to a SF-ICP-MS (Thermo Scientific™ Element XR) at the University of Western Australia. The isotopes <sup>7</sup>Li, <sup>25</sup>Mg, <sup>43</sup>Ca, <sup>86</sup>Sr and <sup>238</sup>U were selected for analysis and calibrated with the standard JCp-1, which was analysed as a recrystallized powder pellet

showing identical values to those from solution-based analysis (Sadekov et al., 2019). External reproducibility ( $1\sigma$  RSD) assessed by analysing the JCp-1 standard was 14.6% for Li/Ca, 5.7% for Mg/Ca and 14.4% for Li/Mg. Analyses were conducted on different skeletal portions using a 80  $\mu\text{m}$  spot at 8 Hz with a laser fluence of 4 J/cm<sup>2</sup>, and a dwell time of 30 ms. Data processing and outlier rejection follows Langer et al. (2015).

### 2.3.3. XRD and mRaman spectroscopy

X-ray powder diffraction (XRD) analyses were performed on five Antarctic samples at the Center of Analyses and Services for Certification (CEASC) of the University of Padova using a PANalytical X'Pert 3 Powder diffractometer (Bragg Brentano  $\theta$ - $\theta$  geometry) equipped with Cu X-ray tube, operating at 40 kV and 40 mA, sample spinner, BBHD mirror and solid-state detector (PixCel). Powdered samples were evenly spread on a silicon zero background sample holder. Scans were performed over the range 3 to 80° 2 $\theta$  with a virtual step size of 0.017° 2 $\theta$  and counting times of 100 s per step. The software program High Score Plus 4 (PANalytical) was used for phase identification and quantitative phase analysis with Rietveld refinement. Refined parameters were: (i) scale factors; (ii) zero-shift; (iii) background; (iv) lattice constant; (v) profile parameters (Gaussian and Lorentzian coefficients). The detection limit for the majority of the mineral phases is around 1%. Samples GRC-02-014 (*P. antarcticus*) and GRC-02-056 (*F. gardineri*) were also analysed using mRaman spectroscopy. Aragonite and calcite were discriminated, and their spatial distribution mapped for the different L (libration lattice mode) peak in their Raman spectra, which is located at about 206 cm<sup>-1</sup> and 282 cm<sup>-1</sup>, respectively. Spectra were recorded in the frequency range 100–3500 cm<sup>-1</sup> using a Thermo Scientific™ DXR™ Raman Microscope with a 780 nm, a 50 $\times$  long working distance (LWD) objective, at ~5mW of power and a 25  $\mu\text{m}$  pinhole, obtaining ~2.5 cm<sup>-1</sup> spectral resolution and 1.1  $\mu\text{m}$  spatial resolution. To optimize the signal to noise ratio, 6 scans of 30 s were acquired per spectrum.

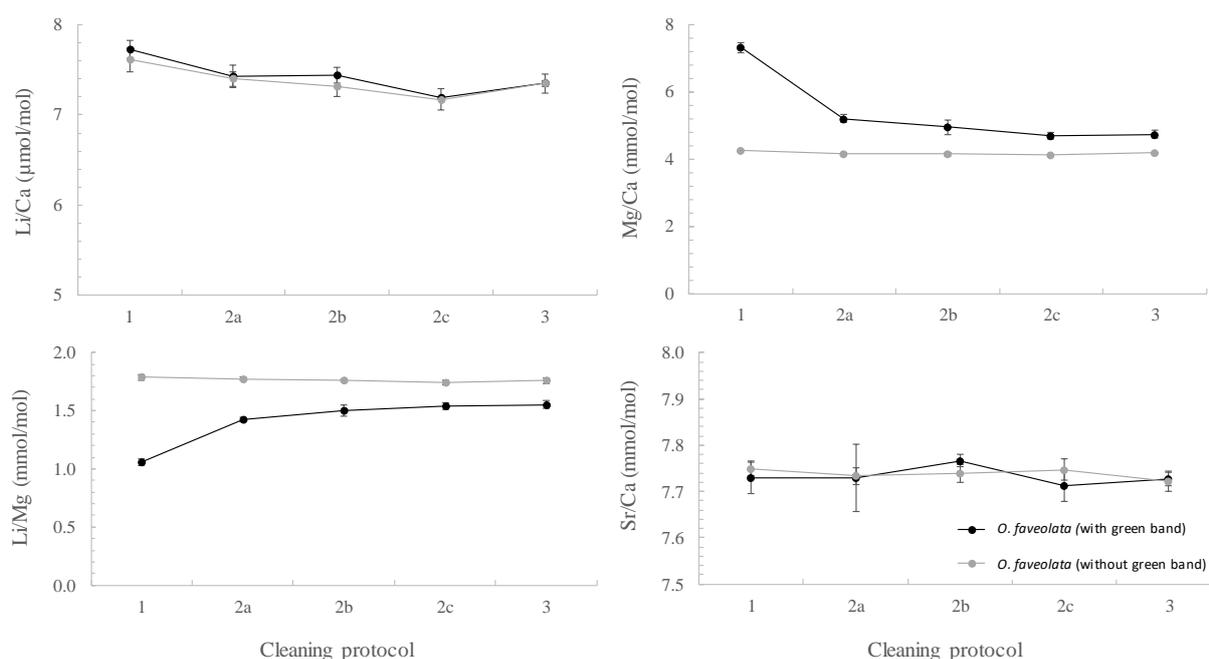
## 3. Results

### 3.1. Chemical treatment

Fig. 2 and Table S1 show the results of the different cleaning protocols applied to the two *O. faveolata* samples from Puerto Morelos, one “contaminated” by organic matter rich bands (Fig. 3), and another “clean” without a green band used as control sample. The average Mg/ Ca ratio of the sub-samples that were treated only with MilliQ water is particularly high for the sample with the

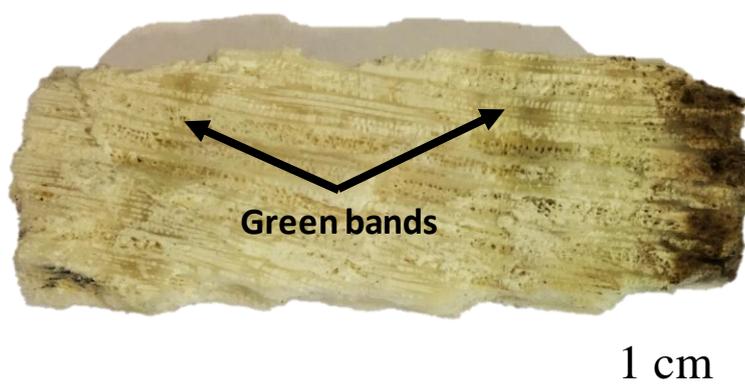
green band ( $7.32 \pm 0.14$  mmol/mol) compared to the control sample ( $4.26 \pm 0.01$  mmol/mol), and significantly affects the Li/Mg ratio.

The application of the four treatments (2a, 2b, 2c and 3) effectively reduced the Mg/Ca ratio by 20 to 35% in the “contaminated” sample but did not alter the skeletal composition of the M1P-p *Porites* standard (< 1%) and only slightly that of the “clean” *O. faveolata* specimen (< 4%) (Table S1). The Li/Ca ratio decreased by ~7%, ~6% and < 1% in the “contaminated”, “clean” and M1P-p standard, respectively.



**Figure 2.** Li/Ca, Mg/Ca, Li/Mg and Sr/Ca ratios obtained from *O. faveolata* samples as a function of different cleaning protocol tests (1: MilliQ water rinse; 2a: 1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 0.1M NH<sub>4</sub>OH ; 2b: 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 0.2M NH<sub>4</sub>OH; 2c: 15% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 0.5M NH<sub>4</sub>OH; 3: 5% NaOCl.). The contaminated sample (black dots) was characterized by a distinct green band indicating the presence of *Ostreobium* algae, whereas the control sample (grey dots) did not show any visible green band. Each value is the average ( $\pm 1\sigma$  SD) of 3 subsamples of coral powder (see table S1).

The decrease in Mg/Ca and Li/Ca ratios in the “clean” sample might be due to the presence of organic material residues that are not visible. The most appropriate cleaning protocol was selected based on the largest decrease in Mg/Ca ratio and the lowest inter-samples variability in the “contaminated” sample. Accordingly, protocol 2c, with samples treated with 15% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> buffered with 0.5M NH<sub>4</sub>OH, seems the most efficient and was systematically adopted to clean all the other coral samples (Fig. 2).



**Figure 3.** Picture of the MEX 05 *Orbicella faveolata* sample with well-evident greenish bands on the skeleton surface, associated with organic matter incorporation.

### 3.2. Zooxanthellate corals

#### 3.2.1. *Porites* sp.

The 25 samples of *P. lobata* from New Caledonia lagoon yielded Li/Ca, Mg/Ca and Li/Mg ratios ranging from 6.07 to 7.43  $\mu\text{mol/mol}$ , 3.52 to 4.33  $\text{mmol/mol}$ , and 1.57 to 1.84  $\text{mmol/mol}$ , respectively (Table 2). The oxidative cleaning did not significantly affect Me/Ca ratios for those samples, resulting in a mean Li/Ca, Mg/Ca and Li/Mg decrease of 1.5, 0.7 and 0.9%, respectively. The Li/Mg-derived temperatures are consistent with surface seawater temperature, but underestimate deeper waters temperatures (up to  $-2^{\circ}\text{C}$  at 44 m) (Fig. 4). Nevertheless, the application of the cleaning protocol 2c led to slight reductions in the reconstructed temperatures between uncleaned ( $\Delta T = -2.4$  to  $0.5^{\circ}\text{C}$ ) and cleaned ( $\Delta T = -2.0$  to  $0.6^{\circ}\text{C}$ ) samples, where  $\Delta T$  represents the shift between ambient seawater temperature and Li/Mg-reconstructed temperature, using exponential equation described by Montagna et al. (2014).

## Chapitre 2. Calibration du thermomètre Li/Mg

**Table 2.** Li/Ca, Mg/Ca, Li/Mg and Sr/Ca values of zooxanthellate and non-zooxanthellate corals based on solution ICP-MS analysis. Li/Mg-derived temperature are calculated using Montagna et al. (2014) equation.  $T_{rec} - T_{in-situ}$  is the difference between the reconstructed and the instrumental temperature.

Sample code	Species	Li/Ca	Mg/Ca	Li/Mg	Sr/Ca	Li/Mg-derived	$T_{rec} - T_{in-situ}$
		( $\mu\text{mol/mol}$ )	( $\text{mmol/mol}$ )	( $\text{mmol/mol}$ )	( $\text{mmol/mol}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	( $^{\circ}\text{C}$ )
<b>Ross Sea (Antarctica)</b>							
GRC-02-001	<i>Javania antarctica</i>	15,11	3,06	4,93	11,10	1,9	1,0
GRC-02-008	<i>Javania antarctica</i>	15,98	2,72	5,87	11,33	-1,7	-2,6
GRC-02-009	<i>Javania antarctica</i>	16,22	3,62	4,48	11,17	3,8	2,9
GRC-02-010	<i>Javania antarctica</i>	16,09	2,95	5,46	11,43	-0,2	-1,1
GRC-02-011	<i>Javania antarctica</i>	15,81	3,35	4,72	11,49	2,8	1,9
GRC-02-013	<i>Javania antarctica</i>	15,8	2,77	5,71	11,66	-1,1	-2,0
GRC-02-020	<i>Javania antarctica</i>	15,84	2,66	5,95	11,76	-1,9	-2,9
GRC-02-021	<i>Javania antarctica</i>	15,48	2,87	5,39	11,76	0,1	-0,9
GRC-02-002	<i>Flabellum impensum</i>	12,95	2,59	5,00	10,90	1,6	0,7
GRC-02-056	<i>Flabellum gardineri</i>	25,04	17,45	1,43	10,52	27,1	26,2
GRC-02-014	<i>Paraconotrochus antarcticus</i>	19,40	7,49	2,59	10,59	15,0	14,1
GRC-02-015	<i>Paraconotrochus antarcticus</i>	15,14	3,34	4,54	11,07	3,6	2,7
GRC-02-050	<i>Paraconotrochus antarcticus</i>	19,22	4,29	4,48	10,59	3,8	2,9
GRC-02-003	<i>Caryophyllia antarctica</i>	9,95	2,00	4,98	10,43	1,7	0,7
GRC-02-024	<i>Caryophyllia antarctica</i>	12,98	2,65	4,89	10,72	2,0	1,1
CARBONANT34	<i>Flabellum impensum</i>	12,7	2,29	5,55	11,01	-0,5	0,3
<b>Mediterranean Sea</b>							
Records 21-6	<i>Madrepora oculata</i>	10.72 (0.10)	3.81 (0.09)	2.82 (0.05)	10.09 (0.02)	13,3	-0,4
<b>Caribbean Sea</b>							
MEX 01	<i>Orbicella faveolata</i>	6,56	4,42	1,48	9,31	26,4	-1,5

## Chapitre 2. Calibration du thermomètre Li/Mg

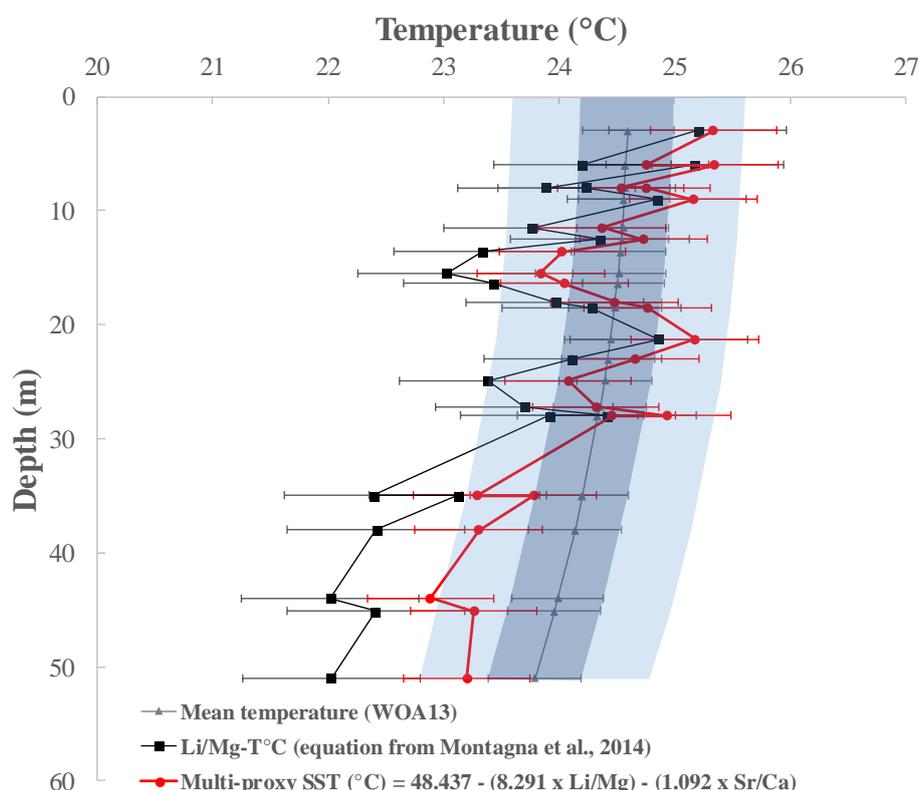
MEX 01-Wall	<i>Orbicella faveolata</i>	6,72	4,55	1,48	9,20	26,5	-1,4
MEX 02	<i>Orbicella faveolata</i>	6,61	4,61	1,43	9,26	27,1	-0,8
MEX 02-Wall	<i>Orbicella faveolata</i>	6,57	4,89	1,34	9,29	28,4	0,6
MEX 05	<i>Orbicella faveolata</i>	6,49	5,89	1,10	9,30	32,5	4,6
MEX 05-Wall	<i>Orbicella faveolata</i>	6,36	5,87	1,08	9,35	32,8	4,9
MEX 06	<i>Orbicella faveolata</i>	6,59	4,09	1,61	9,33	24,7	-3,1
MEX 06-Wall	<i>Orbicella faveolata</i>	6,51	4,10	1,59	9,34	25,0	-2,9
MEX 10	<i>Orbicella faveolata</i>	6,39	4,04	1,58	9,37	25,1	-2,8
MEX 11	<i>Orbicella faveolata</i>	6,45	4,23	1,52	9,37	25,9	-2,0
MEX 12	<i>Orbicella faveolata</i>	6,28	4,36	1,44	9,03	27,0	-0,9
MEX 13	<i>Orbicella faveolata</i>	6,41	5,83	1,10	9,37	32,5	4,6
MEX 09	<i>Orbicella annularis</i>	6,65	4,76	1,40	9,03	27,6	-0,2
MEX 03	<i>Pseudodiploria strigosa</i>	5,95	3,89	1,53	9,18	25,8	-2,1
MEX 03-Wall	<i>Pseudodiploria strigosa</i>	6,26	4,41	1,42	9,06	27,3	-0,6
MEX 04	<i>Pseudodiploria strigosa</i>	6,16	4,07	1,51	9,11	26,0	-1,9
MEX 04-Wall	<i>Pseudodiploria strigosa</i>	6,44	4,55	1,42	9,07	27,4	-0,5
MEX 15	<i>Pseudodiploria strigosa</i>	5,91	3,68	1,61	9,16	24,8	-3,1

### ***New Caledonia***

03.P	<i>Porites lobata</i>	6,36	4,04	1,57	9,21	25,2	0,6
06.N-Shadow	<i>Porites lobata</i>	6,67	4,03	1,65	9,14	24,2	-0,4
06.O	<i>Porites lobata</i>	6,45	4,09	1,58	9,18	25,2	0,6
08.L-Shadow	<i>Porites lobata</i>	6,47	3,86	1,68	9,15	23,9	-0,7
08.M	<i>Porites lobata</i>	6,49	3,93	1,65	9,16	24,2	-0,3
09.K	<i>Porites lobata</i>	6,40	4,00	1,60	9,16	24,8	0,3
11.5.8-Shadow	<i>Porites lobata</i>	6,07	3,59	1,69	9,22	23,8	-0,8
12.5.J	<i>Porites lobata</i>	6,86	4,18	1,64	9,25	24,4	-0,2
13.6	<i>Porites lobata</i>	6,50	3,77	1,72	9,26	23,3	-1,2
15.5-Shadow	<i>Porites lobata</i>	6,38	3,64	1,75	9,23	23,0	-1,5

## Chapitre 2. Calibration du thermomètre Li/Mg

16.4	<i>Porites lobata</i>	7,43	4,33	1,72	9,30	23,4	-1,1
18.I	<i>Porites lobata</i>	6,84	4,09	1,67	9,24	24,0	-0,5
18.5	<i>Porites lobata</i>	6,29	3,82	1,65	9,18	24,3	-0,2
21.3	<i>Porites lobata</i>	6,85	4,28	1,60	9,15	24,9	0,4
23.H	<i>Porites lobata</i>	6,64	4,00	1,66	9,18	24,1	-0,3
24.9	<i>Porites lobata</i>	6,42	3,73	1,72	9,24	23,4	-1,0
27.2	<i>Porites lobata</i>	6,85	4,04	1,69	9,23	23,7	-0,7
28.F-Shadow	<i>Porites lobata</i>	6,30	3,85	1,64	9,10	24,4	0,1
28.G	<i>Porites lobata</i>	6,49	3,87	1,68	9,23	23,9	-0,4
35	<i>Porites lobata</i>	7,11	3,94	1,81	9,32	22,4	-1,8
35.E	<i>Porites lobata</i>	6,63	3,81	1,74	9,35	23,1	-1,1
38.D	<i>Porites lobata</i>	6,62	3,67	1,80	9,32	22,4	-1,7
44.C	<i>Porites lobata</i>	6,47	3,52	1,84	9,44	22,0	-2,0
45.1	<i>Porites lobata</i>	7,14	3,96	1,80	9,36	22,4	-1,5
51.B	<i>Porites lobata</i>	6,67	3,63	1,84	9,15	22,0	-1,8
<b><i>Pacific Ocean</i></b>							
Tara P I2S3c21	<i>Porites sp.</i>	5,74	4,21	1,36	9,08	28,1	-0,4
Tara P I4S1	<i>Porites sp.</i>	6,83	3,79	1,80	9,36	22,4	0,0
Tara P I5S4	<i>Porites sp.</i>	6,91	3,60	1,92	9,43	21,1	-1,3
Tara P I6S2	<i>Porites sp.</i>	6,92	4,92	1,41	9,02	27,5	2,3
Tara P I7S1c1	<i>Porites sp.</i>	6,13	4,73	1,30	8,93	29,2	1,4
Tara P I7S3c2	<i>Porites sp.</i>	5,58	3,77	1,48	8,98	26,5	-1,3
Tara P I8S1c3	<i>Porites sp.</i>	5,76	4,43	1,30	8,93	29,1	2,0
Tara P I10S0c6	<i>Porites sp.</i>	5,64	4,17	1,35	8,90	28,3	-0,6
Tara P I11S1c7	<i>Porites sp.</i>	6,66	5,30	1,26	8,91	29,8	0,8
Tara P I15S1c10	<i>Porites sp.</i>	5,74	4,88	1,18	8,82	31,1	2,2



**Figure 4.** Depth profile of the ambient mean annual seawater temperature in New Caledonia from WOA13, plotted together with reconstructed temperatures from the Li/Mg exponential equation described by Montagna et al. (2014), and the multi-proxy equation calculated using the Li/Mg and Sr/Ca values from the TARA *Porites* sp. samples (this study). Light and dark blue envelopes represent the seasonal and interannual WOA13 temperature variability, respectively.

The cleaned *Porites* spp. samples from the TARA Pacific expedition show a larger geochemical variability compared to cleaned specimens from New Caledonia, with Li/Ca, Mg/Ca and Li/Mg ranging from 5.58 to 6.92  $\mu\text{mol/mol}$ , 3.60 to 5.30  $\text{mmol/mol}$ , and 1.18 to 1.92  $\text{mmol/mol}$  respectively. These ranges are similar to those found in *Porites* from Ogasawara Island in Japan and Tahiti (Hathorne et al., 2013), and in the tropical Pacific (Montagna et al., 2014). However, they differ from the *Porites* samples analysed by Rollion-Bard and Blamart (2015) that are characterized by higher Li/Ca (6.1 to 21.6  $\mu\text{mol/mol}$ ) and Mg/Ca (3.05 to 8.10  $\text{mmol/mol}$ ), which they relate to the possible influence of centres of calcification (COC) enriched in both ratios. The Li/Mg-derived temperatures from the TARA samples generally agree with ambient seawater values, with most of the reconstructed temperatures deviating by  $<1\text{--}1.5$   $^{\circ}\text{C}$  (Table 2). However, three samples display larger variations ( $\geq 2$   $^{\circ}\text{C}$ ).

### 3.2.2. *Orbicella* sp. and *P. strigosa*

The cleaned *Orbicella* spp. samples from the Mexican Caribbean show smaller Li/Mg variability (0.53 mmol/mol) than *Porites* spp. (0.75 mmol/mol). Variability is largely controlled by the Mg/Ca contents (4.04 to 5.89 mmol/mol), as Li/Ca ratios are rather stable (6.28 to 6.72  $\mu\text{mol/mol}$ ). The Mg/Ca and Li/Ca ratios of the *P. strigosa* samples (Mg/Ca: 3.68 to 4.55 mmol/mol; Li/Ca: 5.91 to 6.44  $\mu\text{mol/mol}$ ) are lower than values in *Orbicella* spp., and the Li/Mg ratios show lower variability (0.19 mmol/mol).

The oxidative cleaning of the Mexican coral species had a strong impact on trace elements. The mean loss of Mg/Ca for *Orbicella* spp. Was up to 25%, while Li was less affected by cleaning (< 1% of loss), resulting in a mean Li/Mg enrichment of ~26%. For *P. strigosa*, the mean Mg/Ca loss was <4%, leading to a Li/Mg enrichment of ~3% (Table 2, Table S2). The influence of organic matter related to the green band on the Li/Mg-derived temperatures is clearly detectable. The cleaning protocol induces a strong decrease in Mg/Ca that leads to more realistic temperature estimates, and reduces the difference between the reconstructed and in situ temperatures (Table 2).

### 3.3. Non-zooxanthellate corals

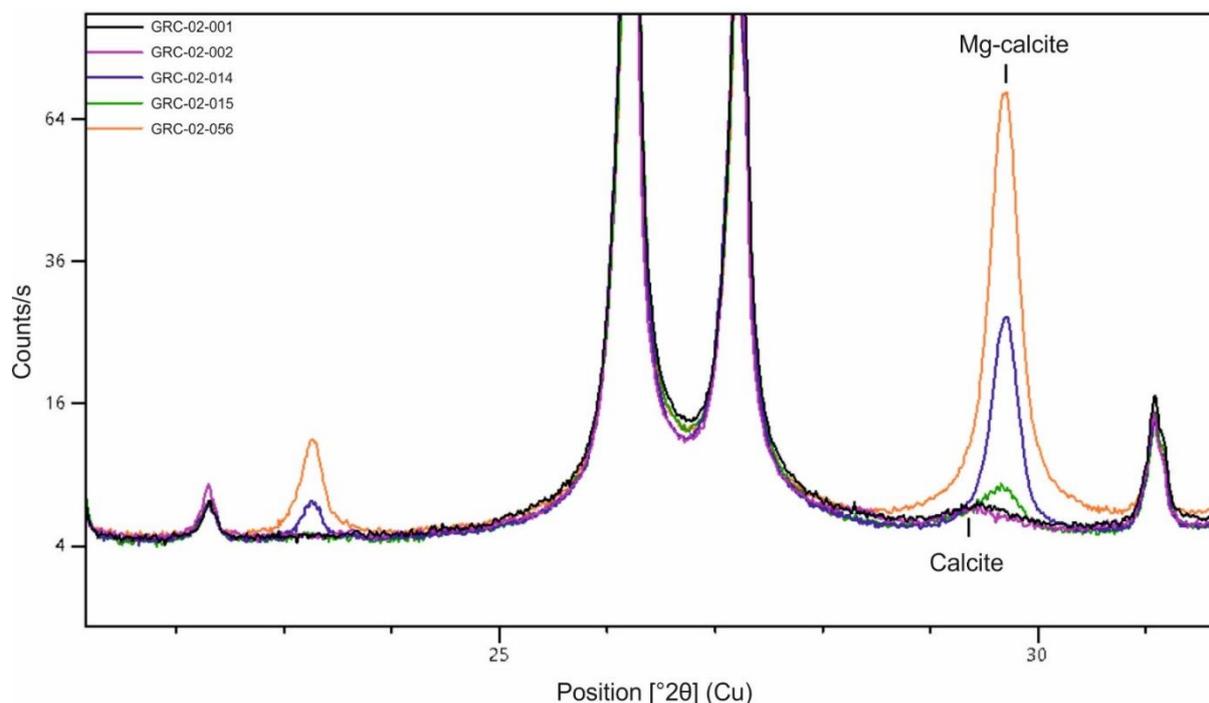
#### 3.3.1. *Javania antarctica*

The *J. antarctica* samples show Li/Ca, Mg/Ca and Li/Mg ratios ranging from 15.11 to 16.22  $\mu\text{mol/mol}$ , 2.66 to 3.62 mmol/mol, and 4.48 to 5.95 mmol/mol, respectively. As for *Orbicella* spp., the larger variability is observed for Mg/Ca (11%, 1 $\sigma$  RSD), while Li/Ca is relatively stable (2%, 1 $\sigma$  RSD). The difference between Li/Mg-derived and ambient temperatures varies from -2.9 to 2.9 °C (Table 2). XRD analyses of *J. antarctica* sample GRC-02-001 revealed it has a pristine aragonite skeleton without any detectable calcite (Fig. 5).

#### 3.3.2. *Paraconotrochus antarcticus*

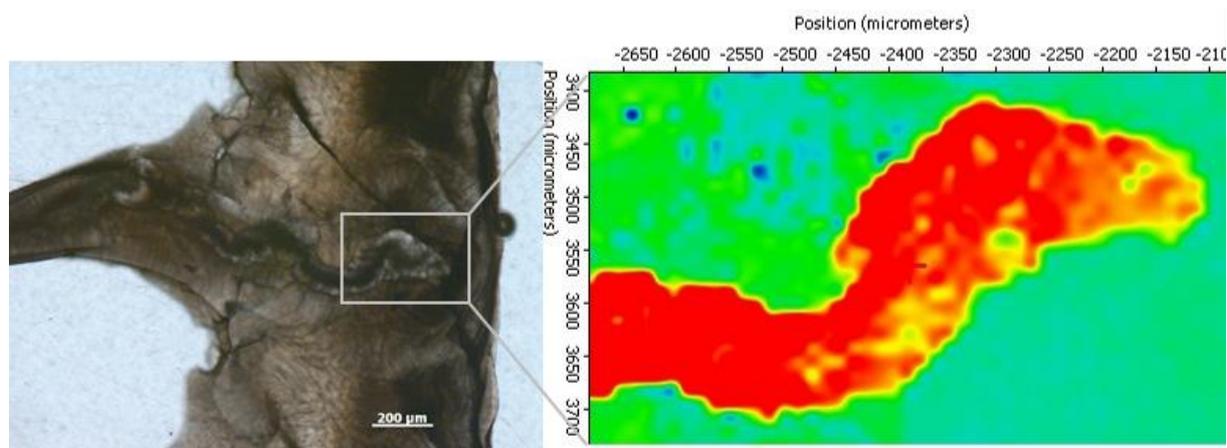
The *P. antarcticus* samples show quite different Li/Ca, Mg/Ca and Li/Mg values, with sample GRC-02-014 showing the highest Li/Ca ( $19.40 \pm 0.05 \mu\text{mol/mol}$ ) and Mg/Ca ( $7.49 \pm 0.02 \text{ mmol/mol}$ ) and the lowest Li/Mg value ( $2.59 \pm 0.08 \text{ mmol/mol}$ ), leading to an excessively warm estimated temperature ( $15 \pm 0.9 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (Table 2). XRD analysis of this sample revealed the presence of  $5.3 \pm 1.0\%$  of Mg-calcite (Fig. 5). 2D mRaman analysis was used to locate the Mg-calcite within the coral skeleton and showed the presence of diagenetic calcite filling a former cavity created by a microborer (Fig. 6). This cavity is 100–150  $\mu\text{m}$  wide and can be few mm long, meandering within the

living portion of the coral aragonite (Fig. 6). The LA-ICP-MS analysis of the calcite portion is consistent with high values of Li/Ca ( $70.83 \pm 39.15 \mu\text{mol/mol}$ ) and Mg/Ca ( $67.08 \pm 42.47 \text{ mmol/mol}$ ), resulting in low Li/Mg ( $1.06 \pm 0.24 \text{ mmol/mol}$ ) and anomalously high Li/Mg-derived temperature ( $> 33 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (Table S3). The adjacent fibrous aragonite shows much lower values of Li/Ca ( $13.19 \pm 3.05 \mu\text{mol/mol}$ ) and Mg/Ca ( $2.68 \pm 0.51 \text{ mmol/mol}$ ) and higher Li/Mg ( $4.92 \pm 0.39 \text{ mmol/mol}$ ) that corresponds to a Li/Mg-derived temperature of  $1.9 \pm 1.8 \text{ }^\circ\text{C}$ , closer to the ambient temperature value ( $0.93 \pm 0.05 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Figure 5.** XRD spectra of the Antarctic samples GRC-02-001, GRC-02-002, GRC-02-014, GRC-02-015 and GRC-02-056. Large high-Mg calcite peaks are observed for samples GRC-02-014, GRC 02-015 and GRC-02-056.

Two other *P. antarcticus* samples show lower Mg/Ca values, leading to Li/Mg-derived temperatures of 3.6 and 3.8 ( $\pm 0.9 \text{ }^\circ\text{C}$ ), which are closer to the ambient seawater value, but still overestimated by  $\sim 3 \text{ }^\circ\text{C}$ . XRD analysis of the GRC-02-015 sample revealed the presence of  $\sim 0.9\%$  of Mg-calcite.



**Figure 6.** (left) Cross-section of the thecal wall of the sample GRC-02-014 (*P. antarcticus*), seen under the plane-polarized light. The thecal wall is composed of aragonite fibres radiating in different directions. The micro-structure in the center of the image seems a former cavity created by a microborer that was subsequently filled by diagenetic calcite. (right) 2-D mRaman map of the area delimited by the rectangle. Red and green colours identify pure calcite and aragonite, respectively.

### 3.3.3. *F. impensum* and *F. gardineri*

The *F. gardineri* sample GRC-02-056 has anomalously high Li/Ca ( $25.04 \pm 0.05 \mu\text{mol/mol}$ ) and Mg/Ca ( $17.45 \pm 0.02 \text{ mmol/mol}$ ) ratios, resulting in a very low Li/Mg value ( $1.43 \pm 0.01 \text{ mmol/mol}$ ) for cold-water corals from the polar regions (cf. Case et al., 2010; Montagna et al., 2014). The Li/Mg-derived temperature appears to be the most biased, due to the high-Mg/Ca content, resulting in reconstructed temperatures of  $27.1 \pm 0.9 \text{ }^\circ\text{C}$ , which over-estimates the in situ temperature ( $0.93 \pm 0.05^\circ\text{C}$ ) by  $>26 \text{ }^\circ\text{C}$ . Conversely, the *F. impensum* samples GRC-02-002 and CARBONANT34 have Li/Ca values of  $12.95 \pm 0.07$  and  $12.70 \pm 0.07 \mu\text{mol/mol}$ , and Mg/Ca of  $2.59 \pm 0.02$  and  $2.29 \pm 0.02 \text{ mmol/mol}$ , resulting in Li/Mg ratios of  $5.00 \pm 0.01$  and  $5.55 \pm 0.02 \text{ mmol/mol}$ , respectively, which are similar to the value reported by Montagna et al. (2014) ( $5.22 \pm 0.06 \text{ mmol/mol}$ ) for a *F. impensum* specimen collected live from the Balleny islands and growing at  $0.75 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sample GRC-02-056 contains  $16.5 \pm 1\%$  of Mg-calcite (Fig. 5), whereas no calcite was detected in the sample GRC-02-002. Similar to the *P. antarcticus* sample GRC-02-014, 2D mRaman analysis showed the presence of diagenetic calcite filling a former cavity. This calcite, analysed by LA-ICP-MS, contains very high values of Li/Ca ( $92.23 \pm 13.90 \mu\text{mol/mol}$ ) and Mg/Ca ( $107.86 \pm 5.30 \text{ mmol/mol}$ ), and very low Li/Mg ( $0.85 \pm 0.09 \text{ mmol/mol}$ ), leading to a high Li/Mg-derived temperature ( $> 37 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (Table S3). The values of Li/Ca ( $18.85 \pm 1.90 \mu\text{mol/mol}$ ), Mg/Ca ( $3.70 \pm 0.36 \text{ mmol/mol}$ ), and Li/Mg ( $5.09 \pm 0.61 \text{ mmol/mol}$ ) of the adjacent fibrous aragonite, are similar to those obtained from samples of *J. antarctica* and *P. antarcticus*. The Li/Mg-derived temperature of the fibrous aragonite is  $1.2 \pm 2.5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.3.4. *Caryophyllia antarctica*

The *C. antarctica* sample GRC-02-024 shows Li/Ca and Mg/Ca values ( $12.98 \pm 0.07 \mu\text{mol/mol}$ ,  $2.65 \pm 0.02 \text{ mmol/mol}$ ) that are higher than those obtained from sample GRC-02-003 of the same species ( $9.95 \pm 0.07 \mu\text{mol/mol}$ ;  $2.00 \pm 0.02 \text{ mmol/mol}$ ). The Li/Mg ratio is similar in both samples ( $4.89$  and  $4.98 \pm 0.02 \text{ mmol/mol}$ ) yielding reconstructed temperatures that are very close to the ambient seawater value.

### 3.3.5. *Madrepora oculata*

The element/Ca ratios of the *M. oculata* sample from the Mediterranean Sea are reported as the average  $\pm 1\sigma$  SD of 6 different aliquots sub-sampled from the same polyp (Table 2). The Li/Ca, Mg/Ca and Li/Mg values are  $10.72 \pm 0.10 \mu\text{mol/mol}$ ,  $3.81 \pm 0.09 \text{ mmol/mol}$  and  $2.82 \pm 0.05 \text{ mmol/mol}$ , respectively, with a Li/Mg-derived temperature being only  $0.4 \text{ }^\circ\text{C}$  different from the in situ value.

## 4. Discussion

### 4.1. Effects of the organic matrix on the coral geochemistry

Most of the *Orbicella* samples collected live from the Mexican Caribbean revealed distinct 2–5mm thick green bands (Fig. 3), related to the presence of the endolithic green algae *Ostreobium* (Tribollet, 2008; Quiroga Garcia, 2014; Masse et al., 2018). The analyses of coral sub-samples containing the green bands show high levels of Mg/Ca, associated with relatively stable Li/Ca, leading to unusually low Li/Mg values for tropical corals (e.g.  $0.59 \text{ mmol/mol}$  for MEX 13 compared to  $\sim 1.5 \text{ mmol/mol}$  for corals living at similar temperatures; Montagna et al., 2014), and temperatures overestimated by  $>15 \text{ }^\circ\text{C}$  (Table S2).

The difference between the Li/Mg-derived temperature and the ambient seawater is mostly attributed to the Mg/Ca ratio (Fig. 7). Conversely, specimens of *P. strigosa* from the same environment are not affected by green bands, and the levels of Mg/Ca and Li/Mg are similar to those for *Porites* spp. (this study; Hathorne et al., 2013; Montagna et al., 2014; D'Olivo et al., 2018; Zinke et al., 2019) and *Siderastrea siderea* (Fowell et al., 2016). Once treated with the oxidative protocol, the *Orbicella* spp. and *P. strigosa* samples show a reduction in Mg/Ca by  $>25\%$  and  $\sim 4\%$ , respectively, suggesting that Mg is strongly linked to the presence of the green band. In particular, for the *O. faveolata* samples MEX 05 and MEX 13, which are characterized by a very distinct green band (Fig. 3), the Mg/Ca reduction was up to 36%. This value is similar to that reported for *Montastrea faveolata*

(now *O. faveolata*) by Watanabe et al. (2001) who suggested that 40% of Mg can be absorbed in organic matter at the surface of the crystals.

Conversely, the chemical treatment did not affect the Li/Ca content, being reduced by only 1% for both genera. This is indicative that the green band is due to the presence of chlorophyll, as the photosynthetic pigment in *Ostreobium* (Jeffrey, 1968) incorporates Mg in its molecular structure. In contrast, the band is not enriched in Li, which is not a chlorophyll component, leading to a significant modification of the initial skeletal Li/Mg ratio. Those results differ from Fowell et al. (2016), who reported a decrease of 25% in Li/Ca due to the removal of organic matter after cleaning with 1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> buffered in 0.1M NH<sub>4</sub>OH. This difference may be explained by a different origin of the organic matter, which can be attributed to skeletal tissue in Fowell et al. (2016), and chlorophyll from the *Ostreobium* algae in our study.

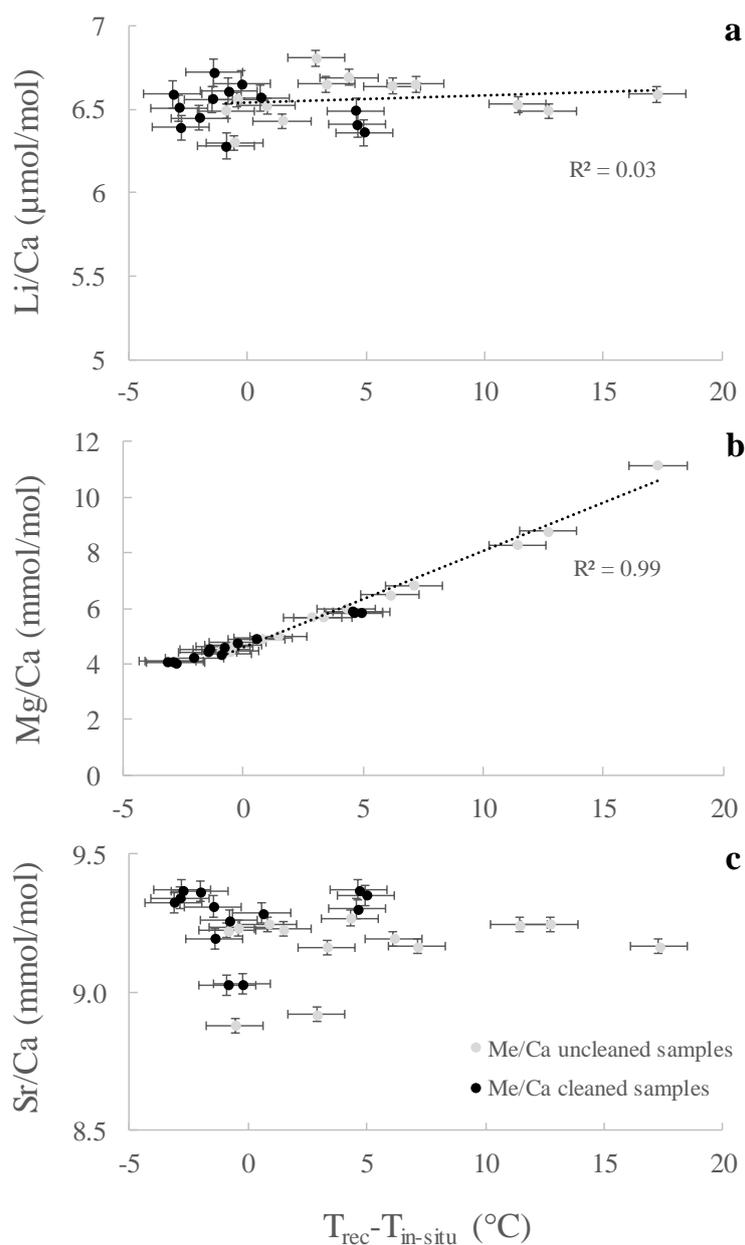
Other studies focused on Li/Ca and Li/Mg ratios in corals applied very different cleaning protocols. Case et al. (2010) cleaned the samples (only cold-water corals) using the oxidative and reductive steps of Cheng et al. (2000); Montagna et al. (2014) applied a sequence of oxidative and reductive steps following Lomitschka and Mangini (1999); Hathorne et al. (2013) dissolved samples without any precleaning treatment; Raddatz et al. (2013) used a small quantity of 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to clean the skeleton of the cold-water coral *Lophelia pertusa*; and D'Olivo et al. (2018) and Zinke et al. (2019) bleached *Porites* coral slabs in 6% reagent-grade NaClO solution for 24 h.

Overall, our cleaning protocol significantly improved the reconstructed temperatures, reducing the difference with ambient seawater values to <3 °C, except for samples MEX 05 and MEX 13 (~5 °C) (Table 2). The incomplete removal of organic matter in those samples strongly marked by green bands could explain this larger shift. Our protocol thus appears to be the most efficient in removing Mg associated with green bands, giving Li/Mg ratios closer to published values for tropical corals. However, reconstructed temperatures can still be up to 3 °C lower than expected for some samples (e.g. MEX 06 and MEX 15) (Table 2), which cannot be easily explained by organic-bound Mg. Part of this difference could be related to the uncertainty of the Li/Mg vs. temperature calibration (Montagna et al., 2014) at the high (tropical) temperatures, but it also reveals a potential species-specific effect regarding the amount of COC-like structures, which is known to be enriched in Mg and can also alter the Li/Mg ratio (Montagna et al., 2014; Rollion-Bard and Blamart, 2015).

The cleaning treatment did not affect the Li/Ca, Mg/Ca and Li/Mg ratios of the *P. lobata* samples from New Caledonia, which is consistent with results from the cleaning test of the M1P-p *Porites* standard (Table S1), suggesting either that the amount of organic matter entrapped in the skeleton of this genus is much less than that present in *O. faveolata*, or the organic component in *Porites* contains little (or no) chlorophyll.

Moreover, similar pre- and post-cleaning geochemical values for the New Caledonia samples confirm that our cleaning protocol did not alter the skeletal composition. These results differ somehow from those reported by Montagna et al. (2014) that showed a systematic and comparable % decrease in Li/Ca and Mg/Ca ratios after applying different cleaning steps to the JCp-1 *Porites* standard, all involving a weak acid treatment (i.e. 0.01 and 0.05 N HNO<sub>3</sub>). However, the Li/Mg ratio did not change between treated and untreated samples. We speculate that the decrease in Li/Ca and Mg/Ca ratios in Montagna et al. (2014) was due to the weak acid treatment that might have selectively attacked COC and/or fibres.

Overall, our results show a possible species-specific effect. Indeed, despite being collected from the same site, thus implying similar environmental conditions, *Orbicella* spp. and *P. strigosa* differ in relation to the organic matter incorporated, or the nature of this organic component. The genus *Orbicella* seems particularly affected by the organic-bound Mg content, confirming the results of Jones et al. (2015) who obtained high Mg/Ca values (~4.6 mmol/mol) for *O. annularis* from the Southern Gulf of Mexico. Conversely, *P. strigosa* and *Porites* appear to be more suitable for paleo-temperature reconstructions based on the Li/ Mg proxy.



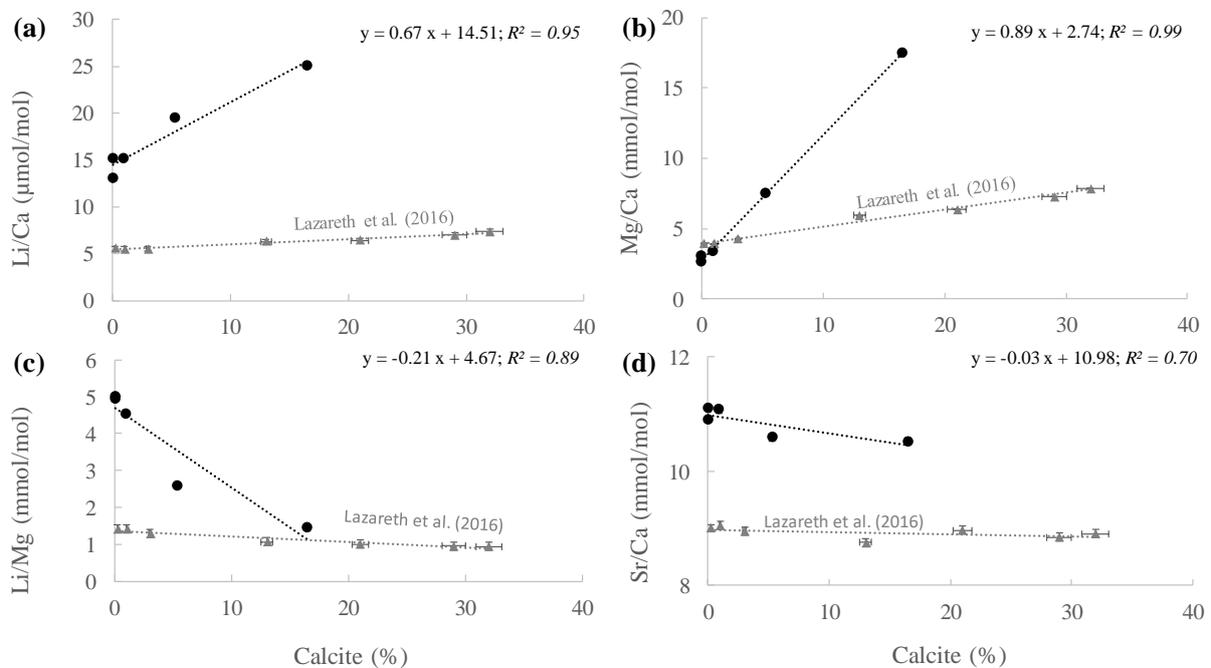
**Figure 7.** Li/Ca, Mg/Ca and Sr/Ca values for chemically-treated (black dots) and untreated (grey dots) *Orbicella* sp. samples, plotted against the difference between the reconstructed and instrumental temperature ( $T_{rec} - T_{in-situ}$ ). Li/Mg-reconstructed temperatures were calculated using Montagna et al. (2014) equation.

#### 4.2. Effect of diagenetic calcite on the Li/Mg proxy

Antarctic samples GRC-02-014 (*P. antarcticus*), and GRC-02-056 (*F. gardineri*) show high Mg/Ca values despite being treated with the oxidative cleaning (Table 2). This suggests that the anomalous Mg in these corals is not bound to the organic component oxidized by hydrogen peroxide, and therefore may be associated with calcite. Furthermore, high Mg/Ca values correspond to higher Li/Ca ratios (and relatively lower Sr/Ca), with both ratios showing a strong correlation ( $R=0.85$ ,  $p$ -value < 0.001). A selection of five Antarctic cold-water corals was therefore analysed by X-ray powder

diffraction (XRD) and mRaman spectroscopy to identify the presence of carbonate phases other than aragonite. XRD revealed variable amounts of calcite, from 0.9 to 16.5% (Fig. 5), while mRaman allowed precise location of the calcite at micrometer scale within the coral skeleton (Fig. 6). The presence of diagenetic calcite was previously observed in live corals, notably in *Porites* sp. (Lazareth et al., 2016), and is known to bias paleoclimate reconstructions from Sr/Ca or Mg/Ca ratios (McCulloch et al., 1996; McGregor and Gagan, 2003; Nothdurft et al., 2007). However, only a few studies have evaluated the impact of calcite on the Li/Mg ratio.

Lazareth et al. (2016) showed that Li/Mg in a *Porites* in Vanuatu has a higher sensitivity to calcite compared to Sr/Ca. These biases are notably due to a considerable enrichment of Mg content in skeleton infilled by diagenetic calcite (Berner, 1975; Allison et al., 2007; Nothdurft et al., 2007; Bryan and Marchitto, 2008; Hathorne et al., 2011; Lazareth et al., 2016). XRD analysis revealed the presence of high-Mg calcite in the skeleton of samples GRC-02-015 (0.9%), GRC-02-014 (5.3%) and GRC-02-056 (16.5%), whereas this carbonate phase was below the detection limit for samples GRC-02-001 and GRC-02-002. Consequently, the Mg/Ca in high-Mg calcite-contaminated samples is much higher than those of pristine samples, which reduces the Li/Mg ratio as previously observed for *Porites* sp. (Lazareth et al., 2016). Li/Mg decreases linearly with the amount of calcite ( $R^2=0.89$ ,  $p$ -value < 0.001) (Fig. 8c) in response to a steeper increase of Mg/Ca compared to Li/Ca (Fig. 8a, b). Sr/Ca shows a weak decrease with the amount of calcite (Fig. 8d).



**Figure 8.** Variation of Li/Ca, Mg/Ca, Sr/Ca and Li/Mg ratios as a function of high-Mg calcite percentage for the Antarctic samples GRC-02-001, GRC-02-002, GRC-02-014, GRC-02-015 and GRC-02-056. Data from *Porites* sp. Me/Ca vs %Calcite from Lazareth et al. (2016) are shown for comparison.

We can estimate the effect of the Mg-calcite on the different Me/Ca ratios based on the following equations:

$$\text{Li/Ca } (\mu\text{mol/mol}) = 0.67 (\pm 0.09) \times \% \text{Calcite} + 14.51 (\pm 0.70) \quad (1)$$

$$(R^2 = 0.95, p\text{-value} < 0.001)$$

$$\text{Mg/Ca } (\text{mmol/mol}) = 0.89 (\pm 0.02) \times \% \text{Calcite} + 2.74 (\pm 0.13) \quad (2)$$

$$(R^2 = 0.99, p\text{-value} < 0.001)$$

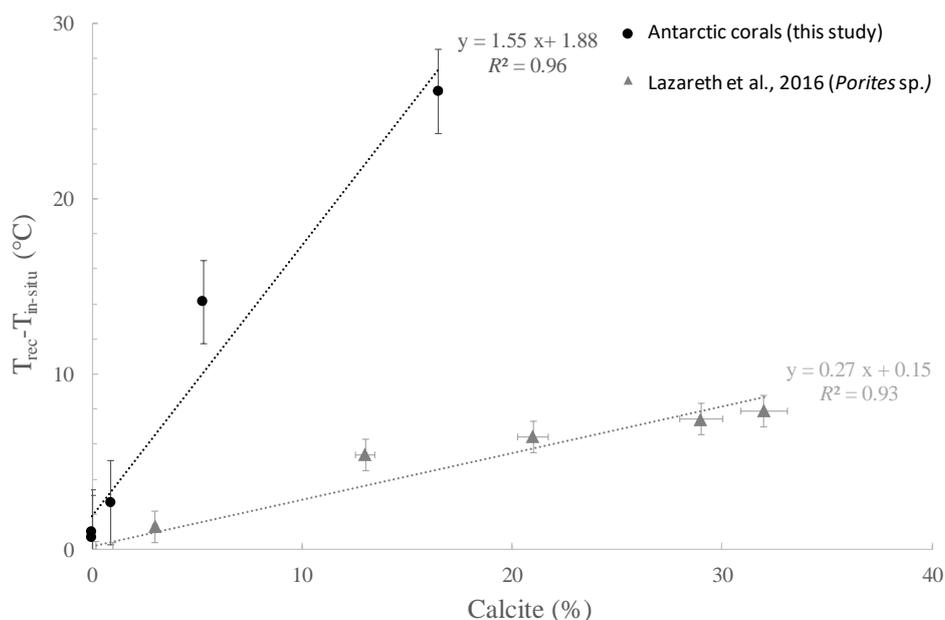
$$\text{Sr/Ca } (\text{mmol/mol}) = -0.03 (\pm 0.01) \times \% \text{Calcite} + 10.98 (\pm 0.09) \quad (3)$$

$$(R^2 = 0.70, p\text{-value} < 0.04)$$

$$\text{Li/Mg } (\text{mmol/mol}) = -0.21 (\pm 0.04) \times \% \text{Calcite} + 4.67 (\pm 0.34) \quad (4)$$

$$(R^2 = 0.89, p\text{-value} < 0.001)$$

Mg/Ca and Li/Ca increase by 0.89 mmol/mol and 0.67  $\mu\text{mol/mol}/\%$  calcite respectively, leading to a decrease in Li/Mg of 0.21 mmol/mol/% calcite, which corresponds to a Li/Mg-derived temperature sensitivity of  $\sim +1.5$   $^{\circ}\text{C}/\%$  calcite for the Antarctic cold-water coral samples (Fig. 9). This is much higher than the temperature sensitivity estimated for the *Porites* sp. in Lazareth et al. (2016) ( $+0.27$   $^{\circ}\text{C}/\%$  calcite; Fig. 9).



**Figure 9.** Difference between the reconstructed and instrumental temperature ( $T_{rec} - T_{in-situ}$ ) as a function of the percentage of high-Mg calcite in Antarctic corals (this study) and *Porites* sp. (Lazareth et al., 2016). Li/Mg-reconstructed temperatures were calculated using Montagna et al. (2014) equation.

This difference is likely related to a different composition of the calcite at both sites (e.g. high-Mg vs. low-Mg calcite), precipitated under very different environmental conditions, but further analyses are needed to support this hypothesis. The Sr/Ca ratio is less impacted by the presence of diagenetic calcite, as observed in Lazareth et al. (2016), showing a slight decrease of 0.03 mmol/mol/% calcite. Taking advantage of such strong linear correlations between Li/Ca and Mg/Ca with % of calcite ( $R^2=0.95$  and  $0.99$ , respectively) (Fig. 8), corrections were applied to Li/Mg ratios based on the presence of calcite.

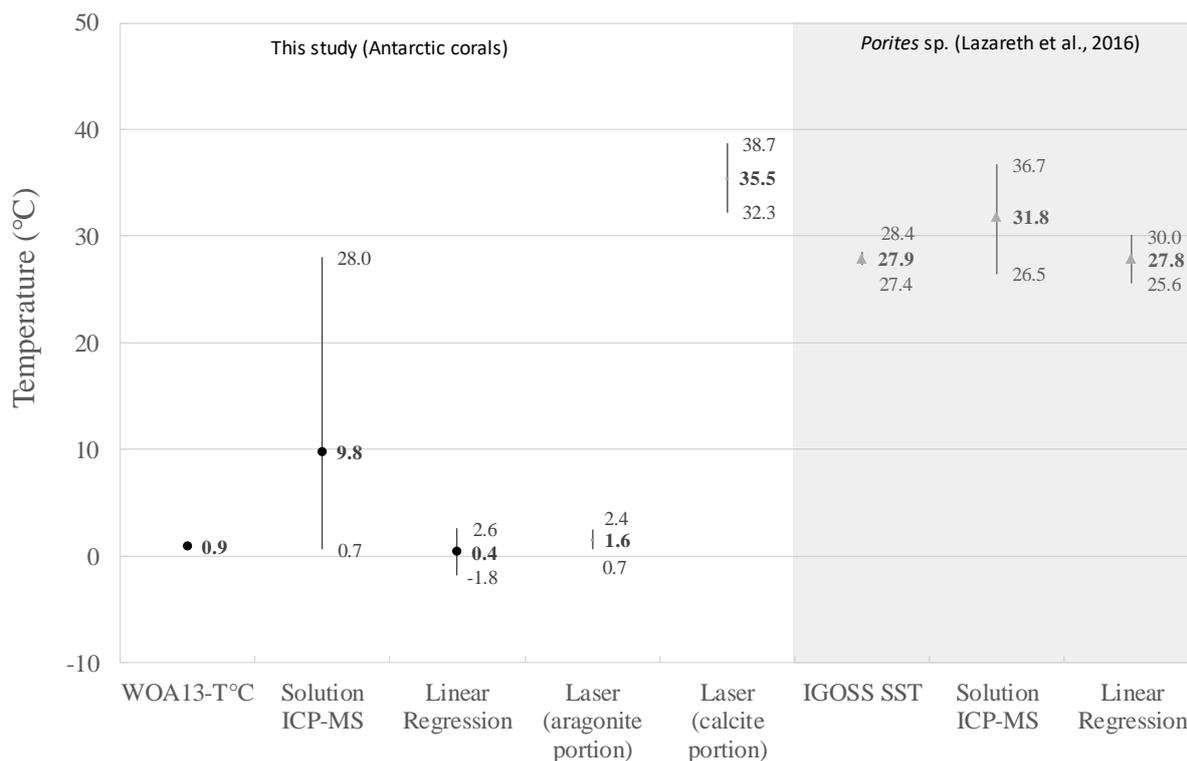
This correction is based on the assumption that calcite is the only source of anomalous Mg and Li. By normalizing the two intercepts of Li/Ca and Mg/Ca at 0% of calcite ( $14.51 \pm 0.70$   $\mu\text{mol/mol}$  and  $2.74 \pm 0.13$  mmol/mol, respectively), a Li/Mg (0% calcite) ratio of  $5.30 \pm 0.51$  mmol/mol is obtained. This corresponds to a reconstructed temperature of  $0.4 \pm 2.1$  °C, which is similar to the ambient seawater temperature of 0.9 °C. The difference between the Li/Mg-derived temperature and the ambient seawater temperature for the sample showing the highest calcite value (GRC-02-056; 16.5%) is thus significantly reduced, from  $26.2 \pm 2.4$  °C to  $0.5 \pm 2.1$  °C. Similar calculations for *Porites* sp. from Vanuatu provide average corrected temperatures of  $27.8 \pm 2.1$  °C ( $1\sigma$  SD,  $n=7$ ), which is consistent with in situ annual mean value of  $27.9 \pm 0.5$  °C (Lazareth et al., 2016; Fig. 10).

Although the calcite contribution on the Li/Mg proxy can be reasonably corrected based on a linear regression model, it is important to note that regression coefficients might depend on a series of different factors, including the Mg content of the infilling calcite (i.e. high-Mg vs. low-Mg calcite),

and specific regression lines need to be derived for each case study, making this approach problematic. Here, we emphasise the limitations of the Li/Mg-temperature proxy when utilising both live and fossil coral samples that contain traces of diagenetic calcite and suggest possible solutions rather than attempt to provide robust 'universal' equations. This approach might be employed when working with particularly valuable samples, such as the Antarctic aragonite cold-water corals, rather than discarding samples with detectable calcite.

As calcite within the aragonite skeleton can be located using both mRaman and optical microscopy (Fig. 6), high resolution analysis using laser ablation ICP-MS can be adopted to target pristine aragonite and hence avoid calcite contamination. We focused the laser beam on both the fibrous aragonite and the calcite vein of two Antarctic corals (*F. gardineri* GRC-02-056 and *P. antarcticus* GRC-02-014) (Fig. 6). The Li/Ca and Mg/Ca values of the calcite vein are much higher than those in the fibrous aragonite (Table S3), and are consistent with values obtained by extrapolating the linear regressions for Li/Ca (Eq. (1)) and Mg/Ca (Eq. (2)) to 100% calcite ( $81.51 \pm 9.7 \mu\text{mol/mol}$  and  $91.74 \pm 2.13 \text{ mmol/mol}$ , respectively). The Li/Mg-derived temperature is  $\sim 1.5 \text{ }^\circ\text{C}$  for the aragonite portion and  $\sim 35 \text{ }^\circ\text{C}$  for the calcite vein (Fig. 10, Table S3).

This value is close to the Li/Mg-derived temperature using the linear regression extrapolated to 100% of calcite ( $\sim 37 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Although, laser ablation micro-scale analysis of corals contaminated by calcite appears as a promising method to reconstruct reliable temperature by targeting only pristine aragonite portions, it would not necessarily avoid the issue of organic contaminants. An effective strategy might be to chemically clean coral slabs before analysing the pristine aragonite portions by laser ablation (see D'Olivo et al., 2018). This approach should be tested in the future to assess whether the organic-bound Mg content is totally removed before laser analysis.



**Figure 10.** Ambient and reconstructed temperatures from the Antarctic cold-water corals and *Porites* sp. (Lazareth et al., 2016) affected by diagenetic calcite. Temperatures values were derived from the Li/Mg-T exponential equation reported in Montagna et al. (2014), using the Li/Mg data obtained from the solution-based ICP-MS analysis and the laser ablation ICP-MS analysis of the aragonite and calcite portions, as well as the extrapolated Li/Ca and Mg/Ca values at 0% of calcite (“Linear regression”; see text).

#### 4.3. Depth and light conditions

The 25 *P. lobata* samples collected in New Caledonia along a depth gradient (from 3 to 51 m) were studied in order to investigate the potential effect of depth and light exposure on proxies as recently proposed (e.g. Reynaud et al., 2007; Dissard et al., 2012; Thil et al., 2016).

The Li/Mg ratios of these samples do not appear to be affected neither by organic matter nor by the presence of calcite. The Li/Mg-derived temperature, based on the general equation of Montagna et al. (2014), shows an average value of  $23.7 \pm 0.9$  °C ( $1\sigma$  SD,  $n=25$ ) that matches well the ambient seawater temperature ( $24.4 \pm 0.2$  °C, average  $\pm$  1SD of the first 51m of the water column) (Fig. 4), with a coherent signal of decreasing temperature with depth. Although the Li/Mg-derived temperature shows accurate values compared to ambient seawater for the upper 28 m, with a moderate offset of  $-0.4 \pm 0.6$  °C relative to WOA13 v2 temperatures, reconstructed temperatures differ below 35 m, with a greater temperature offset of  $-1.6 \pm 0.6$  °C between 35 and 51m (Table 2, Fig. 4). This underestimation of reconstructed temperature with depth may be attributed to the decrease of light availability along the water column. Impact of light on coral proxies (e.g. Sr/Ca, B/Ca,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{11}\text{B}$ ) has been highlighted previously (e.g. Cohen et al., 2001; Reynaud et al., 2007;

Dissard et al., 2012; Juillet-Leclerc et al., 2014; Thil et al., 2016; Juillet-Leclerc et al., 2018), but its effect on Li/Mg proxy is still to be documented.

To confirm the potential effect of light on Li/Mg accuracy, some *Porites* colonies were collected at various depths (6, 8, 11.5, 15.5 and 28 m; Table 2) under permanent shady conditions. Reconstructed

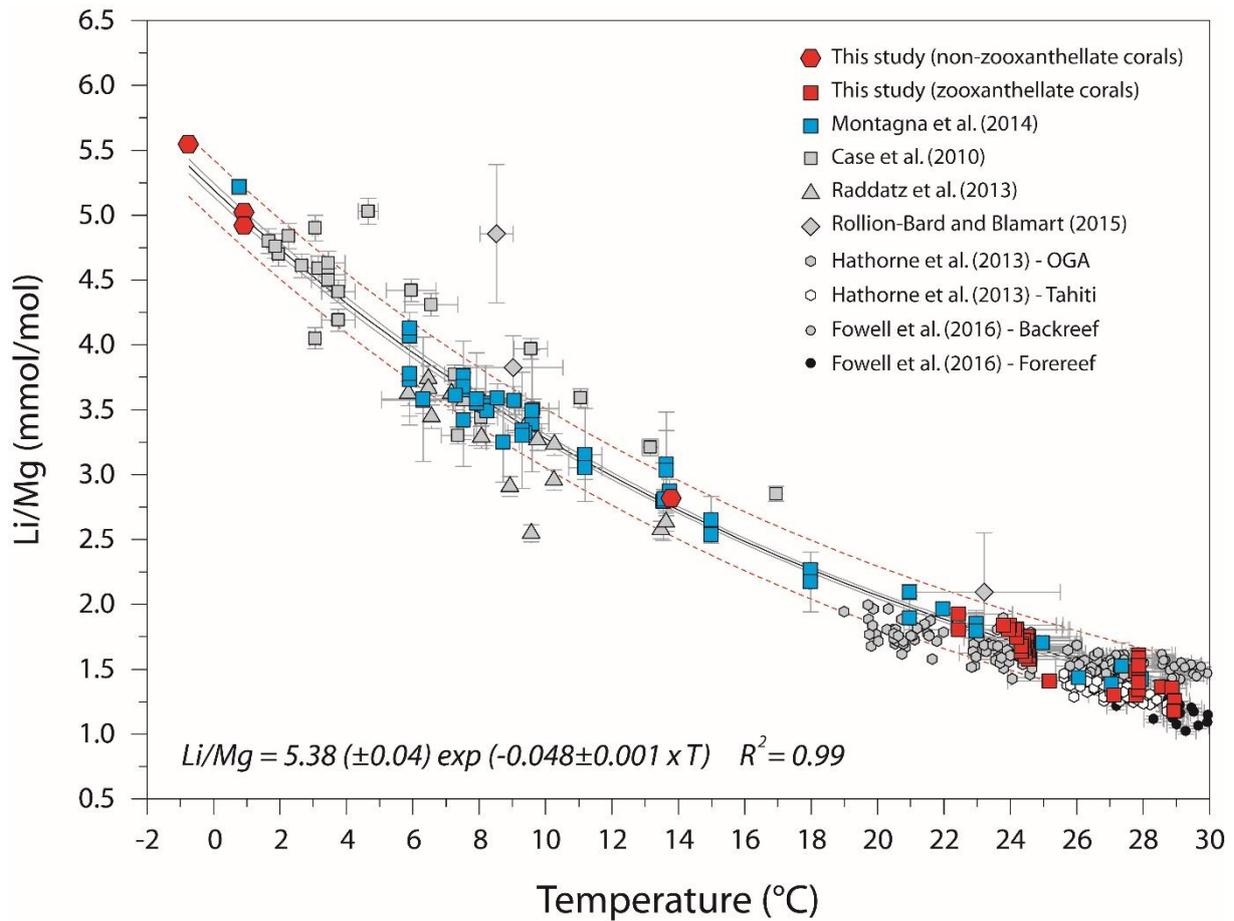
temperatures from these colonies tend to slightly underestimate the ambient values, with a mean shift of  $-0.8 \pm 0.5$  °C ( $n=4$ ) for the upper water column (3–15.5 m) and larger underestimation observed for *Porites* at 15.5m ( $-1.5 \pm 0.6$  °C). Such temperature difference is comparable to the values calculated from samples growing in deeper water (35–51 m). Shallow-water samples (3–15.5 m) exposed to direct sunlight show negligible temperature difference ( $0.0 \pm 0.7$  °C) ( $n=6$ ).

These observations confirm the possible influence of light on the Li/Mg ratio as already observed for other geochemical proxies, thus underestimating temperatures with increasing depth/shady conditions, and may represent a source of uncertainty for paleo-reconstructions from shallow water corals. This needs to be corroborated further with other field data (e.g. corals collected along a depth profile), and/or through culture experiments at different light conditions.

#### 4.4. Refining the Li/Mg calibration and the use of a multi-proxy approach

Most of the existing exponential and linear Li/Mg-temperature calibrations are not well constrained for the very low polar temperatures ( $< 1$  °C), especially owing to the paucity of coral living in extreme subfreezing conditions (Case et al., 2010; Hathorne et al., 2013; Raddatz et al., 2013; Montagna et al., 2014; Fowell et al., 2016; D'Olivo et al., 2018; Zinke et al., 2019), with the only notable exception being the *F. impensum* specimen analysed by Montagna et al. (2014). New Antarctic samples investigated in the present study represent a unique opportunity to extend the general Li/Mg-temperature equation described by Montagna et al. (2014) to temperatures lower than 1 °C.

A revised exponential regression was obtained by combining the Li/ Mg values of all the corals reported in Montagna et al. (2014) with those from the samples analysed in the present study, excluding the ones showing detectable traces of calcite and green bands to avoid integrating anomalous values in the calculation (Fig. 11). The regression analysis was also limited to the two datasets and excluded other less well constrained literature data to minimize differences in the analytical techniques and uncertainties associated with different sample treatments applied before the analysis (e.g. different cleaning protocols or coral sub-sampling).



**Figure 11.** Li/Mg ratios vs. ambient seawater temperature for the chemically-cleaned zooxanthellate and non-zooxanthellate corals analysed in the present study (red symbols), excluding the samples showing detectable traces of calcite and green bands, plotted together with literature data (Case et al., 2010; Raddatz et al., 2013; Hathorne et al., 2013; Montagna et al., 2014; Rollion-Bard and Blamart, 2015 and Fowell et al., 2016). The grey and red dashed lines show the 95% confidence and prediction intervals, respectively. Local SST values from the OGA and Tahiti coral sites were obtained from the Tokyo Metropolitan Ogasawara Fisheries Center and Gerard (1992), respectively. For further details, refer to Hathorne et al. (2013).

The new multi-species exponential regression is:

$$\text{Li/Mg (mmol/mol)} = 5.38 (\pm 0.04) \exp (-0.048 \pm 0.001 \times T) \quad (5)$$

( $R^2 = 0.99$ ,  $p\text{-value} < 0.001$ )

The slope and intercept of the exponential relationship and their respective errors were calculated using a weighted linear regression between seawater temperature and the natural logarithm of Li/Mg values, considering both Li/Mg and temperature uncertainties (Thirumalai et al., 2011).

The revised general exponential regression is identical, within the error, to the equation calculated by Montagna et al. (2014). The overall precision, based on the standard error of estimates, is  $\pm 1.0$  °C. If derived from the 95% prediction intervals, the uncertainty of the temperature estimates is  $\pm 0.9$  °C at 1 °C,  $\pm 1.5$  °C at 12 °C and  $\pm 2.6$  °C at 25 °C. Due to the exponential relationship in Eq. (5), the uncertainty becomes larger when the function becomes asymptotic at higher tropical temperatures. Therefore, the application of a general multi-species exponential equation to tropical corals appears to have strong limitations, and linear regression models restricted to the narrow SST range of the tropical species (22–30 °C) maybe more appropriate (Hathorne et al., 2013; Fowell et al., 2016; D'Olivo et al., 2018; Zinke et al., 2019).

Previous studies have highlighted a possible effect of the coral microstructures (COC and fibrous aragonite) on the Li/Mg paleothermometer (Case et al., 2010; Montagna et al., 2014; Rollion-Bard and Blamart, 2015; Marchitto et al., 2018). In particular, COC and fibres have different Li/Mg content, with the COC being generally depleted in Li/Mg compared to the fibres due to a stronger enrichment in Mg compared to Li (Case et al., 2010; Montagna et al., 2014; Marchitto et al., 2018). Similarly, it has been shown that coral Sr/Ca has a microstructure-related pattern, with some studies reporting a preferential Sr/Ca enrichment in COC (e.g. Cohen et al., 2001; Allison et al., 2005) and others showing depleted values (e.g. Shirai et al., 2005) or not much variability between COC and fibres (e.g. Allison et al., 2001; Gagnon et al., 2007). Although these studies used different analytical techniques and investigated different coral species (zooxanthellate and non-zooxanthellate), making results difficult to compare, there do not seem to be a systematic pattern for Sr/Ca in COC vs. fibres. Several hypotheses have been put forward to explain the mechanisms of incorporation of trace elements in COC and fibres and are reviewed in other recent studies (e.g. Rollion-Bard and Blamart, 2015).

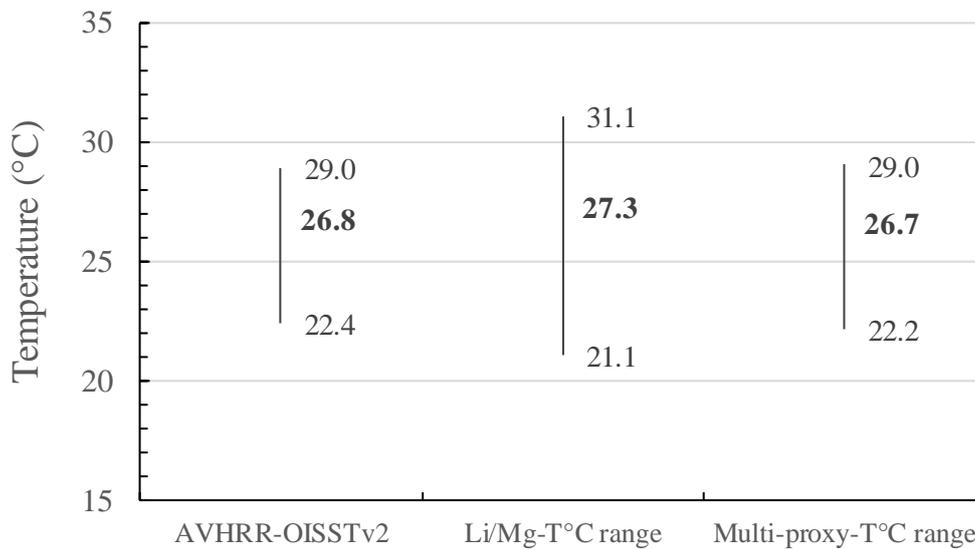
Given that Li/Mg and Sr/Ca ratios depend on both temperature and the amount of COC-fibres within the skeleton, they can be combined as a multi-proxy approach to minimize the microstructure effect. Three recent studies have applied a similar approach using Li/Mg and Sr/Ca, or a combination of Sr/Ca, Mg/Ca and Li/Ca to evaluate potential colony specific offsets in SST sensitivity for the tropical corals *Siderastrea siderea* (Fowell et al., 2016) and *Porites* spp. (D'Olivo et al., 2018; Zinke et al., 2019), which showed a slight improvement and a greater confidence in the SST reconstructions compared to individual proxies. Here we have combined Li/Mg and Sr/Ca using the values from the TARA *Porites* sp. samples that span a large temperature range (from ~22 to 29 °C) to obtain the following equation:

$$\text{SST (}^\circ\text{C)} = 48.437 (\pm 1.321) - 8.291 (\pm 0.376) \times \text{Li/Mg} - 1.092 (\pm 0.106) \times \text{Sr/Ca} \quad (6)$$

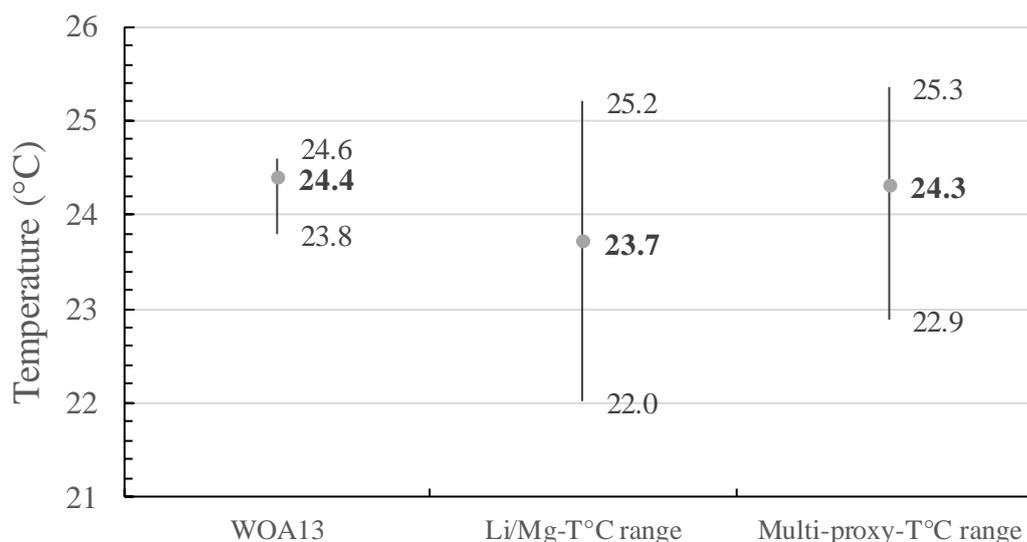
( $R^2 = 0.82$ ,  $p$ -value < 0.001)

which has a root mean square error of 1.03 °C, which is slightly better than the value of 1.4 °C calculated using the exponential equation by Montagna et al. (2014) on the same samples (Fig. 12). Once applied to the New Caledonia *P. lobata* samples, the multi-proxy equation provides reconstructed temperatures that are closer to the ambient seawater annual mean values, with a root mean square error of 0.6 °C, compared to 1.0 °C using the exponential equation by Montagna et al. (2014) (Fig. 13). This implies that using the combination of Li/Mg and Sr/Ca in *Porites* can effectively reduce the uncertainty of temperature reconstructions and yield values closer to ambient seawater temperatures.

However, we did not extend the multi-proxy approach to the entire dataset given the poor sensitivity of Sr/Ca to temperature in coldwater scleractinian corals, with the Sr/Ca ratio being mainly controlled by Rayleigh fractionation processes (Cohen et al., 2006).



**Figure 12.** SST ranges from AVHRR-OISST v2, and reconstructed from the *Porites* sp. samples from the TARA Pacific expedition using the Li/Mg-T exponential equation reported in Montagna et al. (2014), and the Li/Mg – Sr/Ca multi-proxy approach (see text, Eq. 6). Uncertainties on regressions are  $\pm 1.4^{\circ}\text{C}$  and  $\pm 1.03^{\circ}\text{C}$  for the Li/Mg and multi-proxy derived temperatures, respectively.



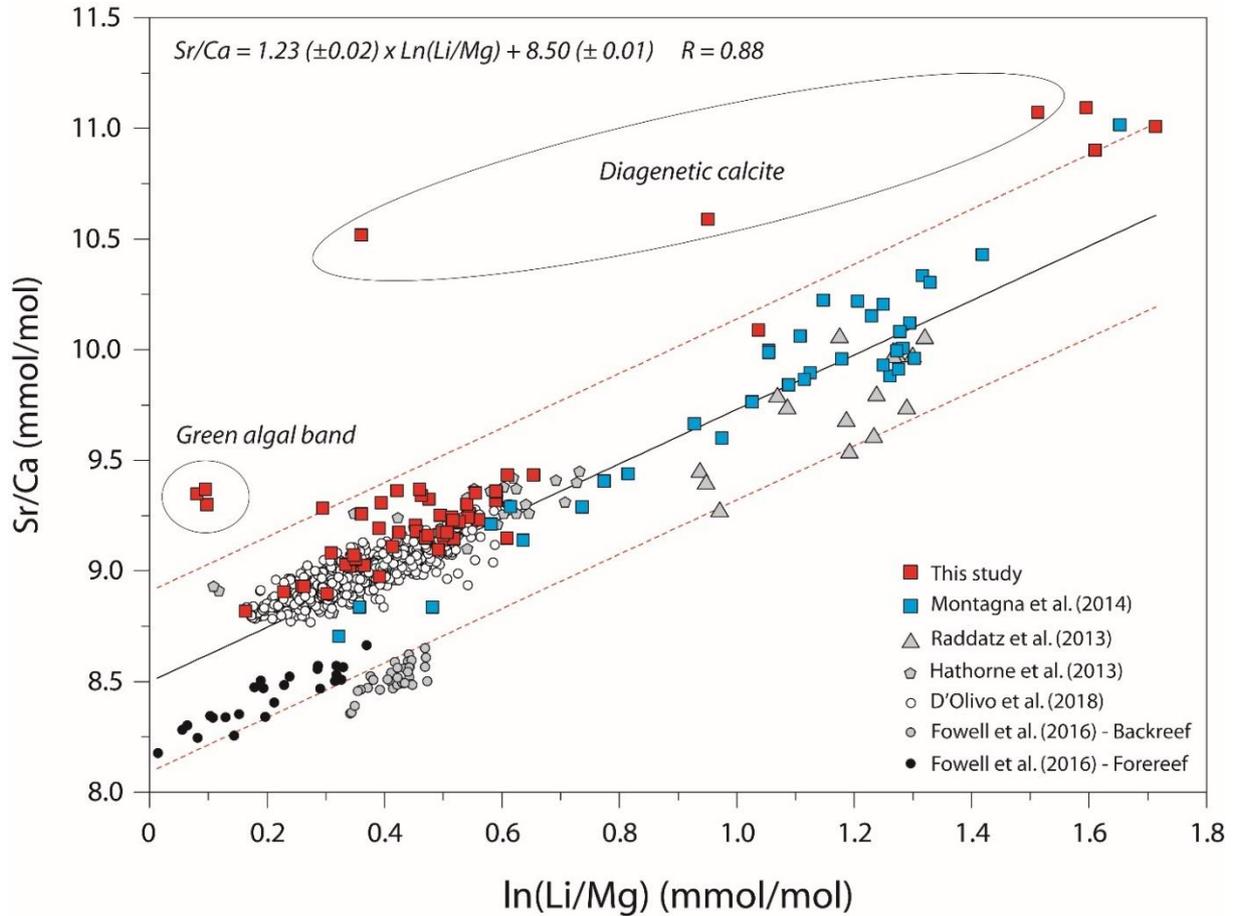
**Figure 13.** Ambient and reconstructed temperatures from the *Porites lobata* samples from New Caledonia. Temperature values were derived from the Li/Mg-T exponential equation reported in Montagna et al. (2014), and from the Li/Mg – Sr/Ca multi-proxy approach (see text). Uncertainties on regressions are  $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$  and  $\pm 0.6^{\circ}\text{C}$  for Li/Mg and multi-proxy derived temperatures, respectively.

#### 4.5. Quality criteria for the Li/Mg proxy

Although we confirm the strong relation of the Li/Mg ratio with seawater temperature based on multi-species exponential calibration from Montagna et al. (2014) (Fig. 11), this study clearly shows that the presence of organic matter, especially that related to endolithic green algae, has a strong effect on the Mg/Ca ratio and hence on the Li/Mg proxy. Thus, organics need to be removed using an oxidative cleaning method as described herein. Furthermore, intra-skeletal calcite deposition in live and fossil corals, even in low concentrations (< 1%), can bias the Li/Mg-reconstructed temperature and needs to be quantified and accounted for. However, given that the error associated with corrections can be large, it is more effective to screen the samples for the presence of calcite by XRD or mRaman. Samples with intra-skeletal calcite can nevertheless be useful to reconstruct paleo-temperatures if the Li/Mg ratios are obtained by laser ablation ICP-MS on pristine fibrous aragonite identified by mRaman.

We have determined criteria that can be useful to assess the quality of the Li/Mg data for paleo-temperature reconstructions: as the Sr/Ca and Li/Mg are both temperature-dependant in shallow-water zooxanthellate corals, they should display a very good correlation ( $R=0.88$ ,  $p\text{-value} < 0.001$ ; using data from D'Olivo et al. (2018), Fowell et al. (2016), Hathorne et al. (2013), Raddatz et al. (2013) and Montagna et al. (2014), and the cleaned and calcite-free samples data from this study) (Fig. 14). To first order, the quality of the samples can be evaluated using plots of Sr/Ca versus  $\ln(\text{Li/Mg})$  values

as shown in Fig. 14. Samples with values outside the 99% prediction bands should be discarded as they would induce a difference between reconstructed and ambient temperatures  $>3$  °C.



**Figure 14.** Paired Sr/Ca vs.  $\ln(\text{Li/Mg})$  values for all the chemically-cleaned samples analysed in the present study (red squares), plotted together with data from Hathorne et al. (2013) (Sr/Ca values are from Felis et al., 2009), Raddatz et al. (2013), Montagna et al. (2014), Fowell et al. (2016) and D'Olivo et al. (2018). Linear regression and 99% prediction intervals were calculated using all the available data, excluding the samples with detectable calcite.

## 5. Conclusions

This study confirms the strong relationship of aragonite coral Li/Mg with ambient seawater temperature for samples collected live from shallow tropical waters to sub-zero temperatures Antarctic water.

However, the reliability of Li/Mg ratios is also affected by the contamination of organic matter within green bands linked to *Ostreobium* algae, and diagenetic calcite within the coral skeleton. Both contaminants are enriched in Mg (and to a lesser degree in Li), leading to unusually low Li/Mg values and hence, to an overestimation of the reconstructed temperature that can be as large as 15–30 °C. We tested different cleaning protocols to remove the green algal band material, with the most effective chemical treatment being a mix of 15% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 0.5M NH<sub>4</sub>OH. Calcite contamination quantified by XRD can be corrected using the strong linear relationships between Mg/Ca and Li/Ca with the percentage of calcite. However, this requires that XRD must be undertaken on the same powdered samples used for geochemistry, which limits this approach. In contrast, the use of laser ablation ICP-MS together with careful fine-scale observations by optical microscopy or mRaman, can potentially overcome the problem of diagenetic calcite by targeting only pristine aragonite portions.

The revised Li/Mg vs. temperature calibration across contrasting environments, from Antarctic to tropical, yields a regression standard error of  $\pm 1.0$  °C. However, owing to the exponential nature of the calibration, large uncertainties are obtained for tropical corals. For these, a multi-linear regression calibration of Li/Mg and Sr/Ca vs. SST shows an identical regression standard error ( $\pm 1.0$  °C) for *Porites* sp. or better ( $\pm 0.6$  °C) for *P. lobata* samples from New Caledonia.

## Conclusions sur le Chapitre 2

La calibration multi-espèce avancée par Montagna et al (2014) a été ici revisitée et complétée par un ajout de 6 nouvelles espèces prélevées en milieu extrêmes afin de mieux contraindre la relation exponentielle dans ses valeurs limites. J'y ai notamment :

- Montré l'influence des contaminations par l'apport de matière organique via l'*Oestrobium algae*.
- Développé un protocole de nettoyage ciblé pour lessiver la matière organique tout en préservant le squelette carbonaté.
- Montré l'influence des contaminations par effets de diagénèse via la présence de calcite.
- Proposé une correction de la calcite par une méthode de régression linéaire ou par une approche analytique par LA-ICP-MS.
- Développé une méthode multi-proxy prenant en compte les ratios Li/Mg et Sr/Ca sur des *Porites* spp. afin de réduire les marges d'incertitudes de reconstruction des températures tropicales.

Toutefois, des effets microstructuraux ont été relevés, confirmant des observations précédemment établies par Case et al (2011) et Montagna et al (2014), mais n'ont pas été quantifiés ni corrigés bien qu'ils ont une forte influence sur le proxy Li/Mg (Rollion-Bard and Blamart, 2015). Ces effets microstructuraux pourraient d'ailleurs être une hypothèse qui expliquerait le décalage visible des données de Fowell et al (2016) dans la Figure 14. Ces colonies de coraux ont été prélevées dans un contexte particulier dit « backreef », c'est-à-dire en domaine lagunaire. Fowell et al (2016) avance l'hypothèse qu'une variabilité dans le taux de croissance ou qu'un changement de pH dans le lagon pourrait être à l'origine d'un comportement du Li/Mg et du Sr/Ca différent que pour la colonie prélevée en domaine « forereef », en océan ouvert.

Une manière d'approcher les effets de microstructure et de croissance est d'évaluer les effets du taux de croissance sur les rapports élémentaires. D'où l'idée de réaliser des mesures sur des coraux de cultures à températures contrôlées, afin d'isoler le paramètre *Température* et observer les possibles autres influences telle que la microstructure et/ou la vitesse de croissance sur le ratio Li/Mg. Pour cela, deux espèces de coraux, *D. Ramea* et *D. Cornigera* ont été cultivées sous différentes températures contrôlées sachant que la température est un paramètre qui influence fortement le taux de calcification, et peut donc potentiellement avoir un impact sur l'incorporation du Li et du Mg.





## CHAPITRE 3

*Évaluation de l'impact du taux de calcification sur le rapport  
Li/Mg à partir de mesures sur des coraux de cultures à  
températures contrôlées*



## Chapitre 3

### *Evaluation de l'impact du taux de calcification sur le proxy Li/Mg à partir de mesures sur des coraux de cultures à températures contrôlées*

#### 1. Introduction

Le chapitre précédent a confirmé la robustesse du traceur géochimique Li/Mg pour retracer les températures de l'eau de mer lorsque les coraux scléactiniaires ont calcifié, et ce, indépendamment de l'espèce corallienne ou du milieu environnemental. Il a également montré que l'apport d'une méthode multi-proxy, combinant les rapports Li/Mg et Sr/Ca, permettait de réduire les marges d'erreurs des reconstructions de températures pour les environnements tropicaux, passant ainsi de  $\pm 2,6^{\circ}\text{C}$  (en utilisant le Li/Mg seul) à  $\pm 0,6^{\circ}\text{C}$  (en combinant Li/Mg et Sr/Ca). Toutefois, ce travail a souligné des effets de microstructures, rattaché à des effets de calcification liés aux espèces impliquant des processus spécifiques de bio-minéralisation pouvant expliquer des différences d'abondance relative de centre de calcification (COC en anglais) vs. fibres dans l'aragonite du squelette corallien. Ces effets de microstructures sont probablement liés à des cinétiques de dépôt de l'aragonite et donc de croissance du corail pendant les processus de calcification (Cuif and Dauphin, 1998). Ces processus, aujourd'hui encore peu contraints, sont les acteurs principaux de ce qui est communément appelé « *effet vital* » et engendrent les incertitudes sur l'utilisation des traceurs géochimiques dans les coraux (Juillet-Leclerc and Reynaud, 2010 ; Juillet-Leclerc et al, 2014, 2018), notamment le Li/Mg (Raddatz et al, 2013 ; Rollion-Bard and Blamart, 2015). La calcification des coraux est connue pour être dépendante de la température (Lough and Barnes, 2000 ; Reynaud et al, 2004, 2007), et de la lumière via l'influence des zooxanthelles (Gattuso et al, 1999 ; Allemand et al, 2004 ; Bertucci et al, 2015). L'une des approches pour mieux évaluer l'impact de la calcification sur le proxy Li/Mg est d'étudier la géochimie élémentaire de coraux de culture qui se sont développés à des conditions de température contrôlées. Cela va nous permettre d'isoler le paramètre *température* d'autres facteurs environnementaux pour étudier de manière directe l'effet de la température sur la calcification, et *i.e.* son impact sur le comportement du Li/Mg.

Dans ce chapitre, deux espèces du genre *Dendrophyllia* ont été étudiées : *D. cornigera* et *D. ramea*, qui sont des coraux branchus profonds. Des échantillons de ces deux espèces ont été prélevés en Mer Méditerranée puis cultivés en aquarium sous 4 différentes températures (12, 16, 20 et 24°C), afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur les processus de calcification. Le fait d'avoir

deux espèces différentes soumises à une même température contrôlée permet d'étudier l'influence de l'espèce sur la calcification. Enfin, l'idée est d'étudier *in fine*, l'impact de ce processus sur l'incorporation du Li et du Mg dans le squelette corallien.

## 2. Matériel et Méthode

Cette étude est un complément au travail de Master 2 entamé au Centre Scientifique de Monaco (CSM) par Pascale Azzoulai (2016), suivi d'un stage de DUT effectué par Andrea Campagno (2017). Le lecteur est invité à se référer aux rapports de stage donnés en référence pour avoir de plus amples détails sur le protocole de mise en culture (Azzoulai, 2016 ; Campagno, 2017).

### 2.1. Prélèvements et mise en culture des colonies

Les échantillons de *D. ramea* ont été prélevés en Juin 2015 à Chypre (Ouest-Méditerranée), à une profondeur de 130 m, dans le cadre du projet CYCLAMEN. Les différentes colonies ont ensuite été ramenées au CSM et placées dans un aquarium à température constante de 16°C, correspondant à la température *in-situ* de la région d'origine. Conjointement, des échantillons de *D. cornigera* avaient été prélevés en Avril 2010 à Minorque (Est-Méditerranée), entre 180 et 330m de profondeur (Gori et al, 2014) ramenés au laboratoire et placés dans un aquarium à une température maintenue constante à 12°C, correspondant à la température *in-situ* du prélèvement.

Après une période d'acclimatation, des échantillons de taille homogène des 2 espèces, ont été répartis dans 6 aquariums de 27 L (5 échantillons par aquarium, Annexes B). Ces aquariums sont alimentés en continu avec de l'eau de la mer Méditerranée pompée au large de Monaco à 54 m de profondeur à un débit de 10 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>. Un brassage homogène est assuré par une pompe (New-Jet 600, 220-240 V, Italie) à un débit de 350 l h<sup>-1</sup>. Pour ne pas infliger de chocs thermiques aux coraux, la température a été augmentée progressivement de 0,5°C par jour à l'aide de résistances (Visitherm 300 W, Aquasystem, Italie) reliées à des régulateurs de température, et contrôlée par le biais de sondes (Ponsel, France) jusqu'à atteindre les températures désirées (soit 12, 16, 20 et 24°C). Ensuite La température a été maintenue constante dans chacun des aquariums (avec une précision de 0,05°C). Les coraux ont été nourris à raison de 2 *Mysis* (*Crustacea*, *Eumalacostraca*) congelées, par polype, et ce, 4 fois par semaine. Les mesures des processus physiologiques (dont la calcification) ont été initiées après 6 semaines d'acclimatation à la température désirée, puis de nouveau après 20

mois de culture.

Pour l'espèce *D. cornigera* (dont la température *in-situ* est de 12°C), nous avons augmenté la température de culture à 16°C. Nous avons essayé de cultiver cette espèce à 20°C mais au bout de 2 mois des nécroses sont apparues au niveau des tissus et les polypes restaient rétractés. Nous n'avons donc pas poursuivi à cette température. En revanche, pour l'espèce *D. ramea*, la température *in-situ* est de 16°C, nous l'avons donc baissé à 12°C et augmenté à 20 et 24°C. Ainsi, les bacs à 12°C et 16°C contenaient chacun une bouture de *D. cornigera* et de *D. ramea*, alors que les bacs à 20°C et 24°C ne contenaient chacun qu'une bouture de *D. ramea*. Les conditions de culture des deux espèces sont résumées dans le tableau 1.

**Tableau 1.** Stratégie de mise en culture dans les différents bassins à températures contrôlées pour les deux espèces *D. cornigera* et *D. ramea*.

Echantillon	Température de culture (°C)	Nombre de réplicats
<i>D. cornigera</i> C12	12	6
<i>D. cornigera</i> C16	16	6
<i>D. ramea</i> R12	12	3
<i>D. ramea</i> R16	16	6
<i>D. ramea</i> R20	20	5
<i>D. ramea</i> R24	24	6

## 2.2. Suivi du taux de calcification

Le taux de calcification des coraux a été calculé à partir de la mesure d'anomalie d'alcalinité totale, selon la méthode de Smith et Key (1975). L'alcalinité totale (AT ou TA en anglais : *total alkalinity*) est égale à la somme de l'alcalinité des carbonates et des autres molécules neutralisant les ions H<sup>+</sup>, à laquelle on retranche les ions H<sup>+</sup> en solution (soit le nombre de milliéquivalents de protons nécessaires à la neutralisation des bases contenues dans un litre d'eau).



L'AT diminue de 2 équivalents pour chaque mole de  $\text{CaCO}_3$  formée. Il existe donc une relation stoechiométrique entre l'AT et la calcification.

Cette mesure a été effectuée par titration potentiométrique à l'aide d'un titrateur (Metrohm 888 Titrando) avec logiciel TIAMO.

La libération d'ammonium par le corail, provenant du catabolisme des acides aminés, va augmenter l'AT ; il faudra donc tenir compte de la concentration en ammonium mesurée à l'aide d'un auto-analyseur en ligne (Technicon).

Ces mesures ont été faites au bout de 20 mois de mise en culture dans les aquariums du CSM, et effectuées sur 6 réplicats (Campagno, 2017).

Le taux de calcification **C** se calcule selon l'équation suivante :

$$C = \{(dTA + \text{NH}_4^+ \times 10^{-3}) \times 10^3 / 2 / d\} \times V \times 10^{-3}$$

où **dTA** est la différence d'alcalinité totale mesurée entre le temps  $T_0$  et le temps  $T_f$  après incubation, **d** est la durée d'incubation des échantillons (en heures), et **V** est le volume d'eau utilisé pour l'incubation (en litres). Le taux de calcification **C** est ensuite divisé par la surface du corail (en  $\text{cm}^2$ ), et la durée d'incubation est convertie en jours, afin d'obtenir une mesure en  $\mu\text{mol CaCO}_3 \text{ cm}^{-2} \text{ jour}^{-1}$ .

### 2.3. Mesures en éléments traces par spectrométrie de masse

Les échantillons utilisés pour cette étude sont deux colonies de *D. cornigera* ayant été cultivées à 12°C et 16°C, nommées Cornigera C12 et Cornigera C16 respectivement, ainsi que quatre colonies de *D. ramea*, cultivées à 12°C (Ramea R12), 16°C (Ramea R16), 20°C (Ramea R20) et 24°C (Ramea R24) (Tableau 1). Ces échantillons ont été prélevés des aquariums du CSM en Septembre 2017 afin d'effectuer les analyses en éléments traces au LSCE et d'étudier la réponse du proxy Li/Mg aux variations de température.

En se basant sur les photos avant et après la mise en culture, des prélèvements ont été effectués à l'aide d'une scie rotative sur les parties externes des polypes ayant grandi pendant la mise en culture, permettant un échantillonnage correspondant à la période de croissance aux 4 températures contrôlées. Pour chaque colonie, entre 3 et 6 prélèvements de 1 à 5 mm ont été effectués sur différents polypes de manière à avoir des mesures sur réplicats (Tableau 1). Les échantillons ont ensuite été broyés au mortier avant d'être nettoyés en suivant le protocole oxydant décrit en Chapitre 2, afin de s'affranchir de la présence de matière organique. Des mesures préalables par

Diffraction des Rayons X (DRX) n'ont montré aucune présence significative de calcite (< 1%, sous la limite de détection).

Une fois les échantillons dissous et mis en solution dans de l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub> 0,5N NORMAPUR), les mesures en <sup>7</sup>Li, <sup>24</sup>Mg, <sup>44</sup>Ca et <sup>88</sup>Sr ont été effectuées sur ICP-MS quadrupolaire X-Series<sup>II</sup> au LSCE, suivant le protocole décrit en Chapitre 2.

Les mesures sur le standard (poudre de *Porites* M1P-p) répétées de manière régulière tout au long de l'analyse donnent les valeurs et les reproductibilités analytiques suivantes (2σ, n=9) : Li/Mg = 1,39 mmol.mol<sup>-1</sup> (± 0,92%), Li/Ca = 6,05 μmol.mol<sup>-1</sup> (± 1,00%), Mg/Ca = 4,36 mmol.mmol<sup>-1</sup> (± 0,43%) et Sr/Ca = 8,94 mmol.mol<sup>-1</sup> (± 0,87%) .

### 3. Résultats

#### 3.1. Influence de la température et de l'espèce sur les rapports élémentaires

Les rapports Li/Ca, Mg/Ca, Li/Mg et Sr/Ca obtenus sur les deux espèces *D. cornigera* et *D. ramea* selon leur température de culture sont présentés dans le tableau 2.

**Tableau 2.** Rapports Li/Ca, Mg/Ca, Li/Mg et Sr/Ca obtenus par ICP-QMS pour les deux espèces *D. cornigera* et *D. ramea* selon les températures de culture. Les erreurs standards de l'ensemble des répliques sont mentionnées entre parenthèses.

Echantillon	Température de culture (°C)	Li/Ca (μmol.mol <sup>-1</sup> )	Mg/Ca (mmol.mol <sup>-1</sup> )	Li/Mg (mmol.mol <sup>-1</sup> )	Sr/Ca (mmol.mol <sup>-1</sup> )
<i>D. cornigera</i> C12	12	11,67 (0,35)	4,03 (0,13)	2,90 (0,05)	9,73 (0,07)
<i>D. cornigera</i> C16	16	10,03 (0,28)	3,99 (0,13)	2,51 (0,05)	9,68 (0,04)
<i>D. ramea</i> R12	12	11,85 (0,98)	3,77 (0,28)	3,14 (0,02)	10,15 (0,20)
<i>D. ramea</i> R16	16	9,37 (0,80)	3,58 (0,43)	2,62 (0,09)	9,74 (0,10)
<i>D. ramea</i> R20	20	8,67 (0,31)	3,87 (0,21)	2,24 (0,05)	9,62 (0,09)
<i>D. ramea</i> R24	24	7,48 (0,30)	3,83 (0,29)	1,95 (0,07)	9,35 (0,10)

Pour les 2 espèces le rapport Li/Ca baisse continuellement lorsque la température augmente. Il varie entre 11,67 ± 0,35 et 10,03 ± 0,28 μmol.mol<sup>-1</sup> pour l'espèce *D. cornigera*, cultivée à 12 et 16°C,

respectivement, et diminue de  $11,85 \pm 0,98$  à  $7,48 \pm 0,30$   $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$  entre  $12^{\circ}\text{C}$  et  $24^{\circ}\text{C}$ , chez l'espèce *D. ramea*, ce qui représente une diminution d'environ 3,5% et 3% par degré pour ces deux espèces, respectivement.

Le rapport Mg/Ca est peu impacté par les variations de températures, tant pour l'espèce *D. cornigera* que *D. ramea*. Ce rapport a une valeur moyenne de  $4,01 \pm 0,03$   $\text{mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour les échantillons de *D. cornigera*, et de  $3,76 \pm 0,12$   $\text{mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour les quatre échantillons de *D. ramea*. Cela correspond à une baisse de 0,3% par degrés pour les deux espèces, illustrant la faible sensibilité du Mg/Ca pour la température. Il est à noter que pour une même température de culture, le Mg/Ca est enrichi chez *D. cornigera* par rapport à *D. ramea*. Par exemple, pour le bac à  $12^{\circ}\text{C}$ , les deux échantillons C12 et R12 présentent un rapport de  $4,03 \pm 0,13$  et  $3,77 \pm 0,28$   $\text{mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectivement, suggérant un effet d'espèce dans l'incorporation du Mg. Cette tendance n'est pas observée pour le rapport Li/Ca, dont les valeurs sont sensiblement proches pour les échantillons C12 et R12 dans l'aquarium à  $12^{\circ}\text{C}$ , et pour les échantillons C16 et R16 dans le bac à  $16^{\circ}\text{C}$  (Tableau 2).

En conséquence de la variation du Lithium avec la température, le Li/Mg montre une relation inversement proportionnelle à la température, variant de  $2,90 \pm 0,05$   $\text{mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$  à  $2,51 \pm 0,05$   $\text{mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour les échantillons C12 et C16, et de  $3,14 \pm 0,02$  à  $1,95 \pm 0,07$   $\text{mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour les échantillons R12 et R24, respectivement, soit une baisse de 3% / $^{\circ}\text{C}$ , tant pour l'espèce *D. cornigera* que pour l'espèce *D. ramea*. Cela suggère la même sensibilité du Li/Mg à la température quelle que soit l'espèce étudiée. Toutefois, le ratio Li/Mg semble être enrichi pour l'espèce *D. ramea*, avec pour une même température de culture à  $12^{\circ}\text{C}$ , un rapport de  $2,90 \pm 0,05$   $\text{mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$  contre  $3,14 \pm 0,02$   $\text{mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour les échantillons C12 et R12, respectivement (Tableau 2). Cela est la conséquence de l'enrichissement en Mg observé pour l'espèce *D. cornigera* pour une même température de culture, faisant mécaniquement baisser le rapport Li/Mg de cette espèce par rapport à l'espèce *D. ramea*.

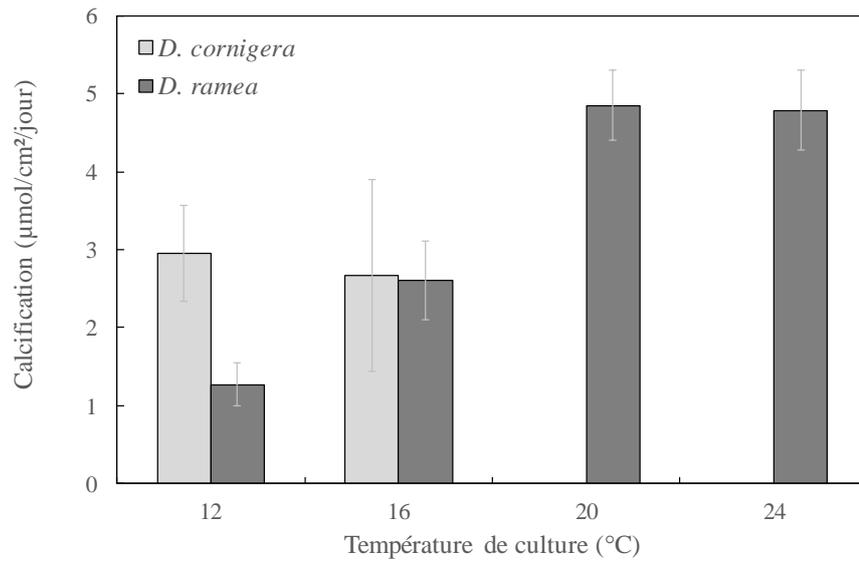
Le Sr/Ca varie légèrement avec la température, baissant de  $10,15 \pm 0,20$  à  $9,35 \pm 0,10$   $\text{mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour l'espèce *D. ramea* cultivée aux températures de 12 à  $24^{\circ}\text{C}$ , respectivement, soit une diminution de 0,7%/ $^{\circ}\text{C}$ . Une légère baisse est également observée pour l'espèce *D. cornigera*, avec un rapport Sr/Ca qui passe de  $9,73 \pm 0,07$  à  $9,68 \pm 0,04$   $\text{mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour les échantillons C12 et C16, respectivement, soit une baisse de 0,1%/ $^{\circ}\text{C}$ , bien moindre que pour l'espèce *D. ramea*. En d'autres termes, le Sr/Ca a bien une relation avec la température, mais celle-ci est moins sensible que le Li/Mg, particulièrement pour les températures froides. Surtout, cette relation diffère selon l'espèce, à la différence du Li/Mg.

### 3.2. Influence de la température sur le taux de calcification

Le taux de calcification montre une relation directe à la température pour l'espèce *D. ramea*, avec un taux de calcification qui augmente rapidement de 1,27 à 4,85  $\mu\text{mol CaCO}_3 \text{ cm}^{-2} \text{ j}^{-1}$  pour les températures de 12 à 20°C, respectivement, soit un taux de calcification 3,8 fois plus important à 20°C qu'à 12°C. Puis le taux de calcification stagne autour de  $4,82 \pm 0,08 \mu\text{mol CaCO}_3 \text{ cm}^{-2} \text{ j}^{-1}$  pour les températures de 20 et 24°C, suggérant un effet plateau à haute températures (Figure 1). Cette hausse de la calcification avec les températures a déjà été très fréquemment observée sur des coraux tempérés à tropicaux (Lough and Barnes, 2000 ; Reynaud et al, 2007 ; Inoue et al, 2012 ; Bell et al, 2017) et des coraux d'eaux froides (Gori et al, 2014 ; Naumann et al, 2014).

En revanche, la température n'a pas d'influence sur les taux de calcification de *D. cornigera* qui sont quasiment égaux à 2,95 et 2,67  $\mu\text{mol CaCO}_3 \text{ cm}^{-2} \text{ j}^{-1}$  pour les coraux cultivés à 12 et 16°C respectivement (Figure 1). Cependant, n'ayant que deux mesures pour cette espèce, il est difficile de tirer des conclusions statistiquement fiables sur la relation entre la température, la calcification, et leurs impacts sur l'incorporation du Li et du Mg pour cette espèce. D'autres mesures auraient été nécessaires à 20 et 24°C pour pouvoir déceler une tendance significative. Pour cette raison, il ne sera discuté par la suite que de l'effet de la calcification pour l'espèce *D. ramea* en se basant sur les 4 conditions de température.

Les valeurs de calcification à 12 et 16°C sont cohérentes avec les taux relevés dans les coraux profonds aux températures tempérées (entre 1,5 et 3,12  $\mu\text{mol CaCO}_3 \text{ cm}^{-2} \text{ jour}^{-1}$  ; Kevin and Hudson, 1979 ; Gori et al, 2014). Les valeurs plus élevées observées sur l'espèce *D. ramea* à 20 et 24°C peuvent témoigner d'une anomalie de la calcification due à des températures supérieures à leur température de croissance optimales, engendrant un stress thermique.



**Figure 1.** Mesure des taux de calcification (en  $\mu\text{mol CaCO}_3 \text{ cm}^{-2} \text{ j}^{-1}$ ) en fonction des températures de culture pour les deux espèces *D. cornigera* et *D. ramea*. Les marges d'erreurs représentées correspondent à l'écart-type des mesures de calcification sur les 6 réplicats.

## 4. Discussion

### 4.1. Mise en évidence de l'effet d'espèce

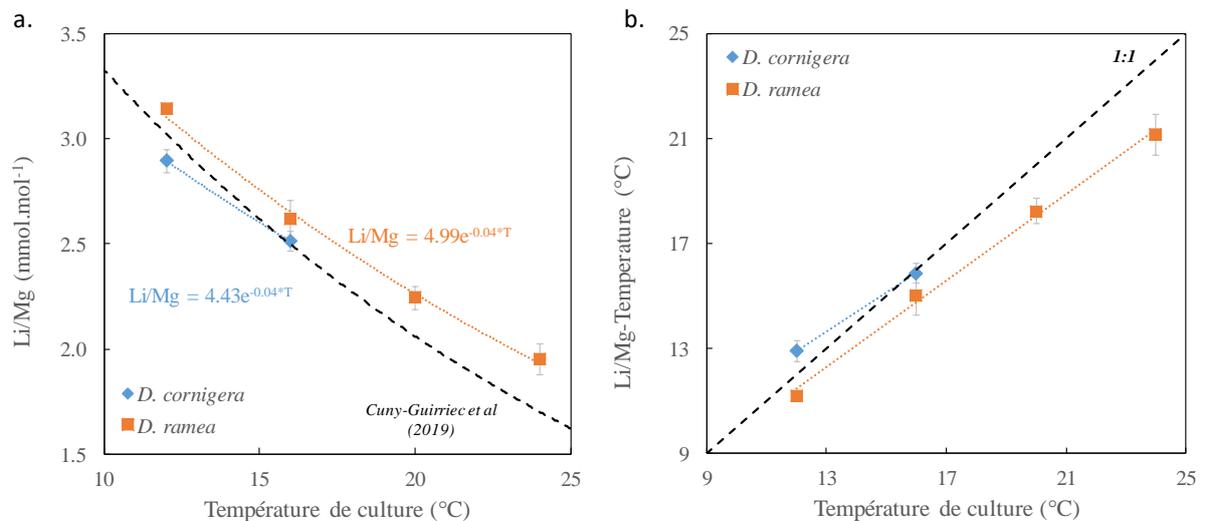
En observant le comportement du Li/Mg avec les différentes températures de culture on constate, tant pour l'espèce *D. cornigera* que pour l'espèce *D. ramea*, que les valeurs Li/Mg s'éloignent de la courbe de calibration multi-espèce (Cuny-Guirriec et al. 2019) mentionnée dans le Chapitre 2 (Figure 2a).

En particulier, les rapports Li/Mg sont plus enrichis qu'attendus pour une température donnée, et cet écart tend à augmenter au fur et à mesure que la température augmente. De plus, l'espèce *D. ramea* tend à être plus enrichie en Li/Mg par rapport à l'espèce *D. cornigera* pour une même température de culture (e.g. à 12°C, le Li/Mg est de  $2,90 \pm 0,05$  et de  $3,14 \pm 0,02$  mmol.mol<sup>-1</sup> pour les espèces *D. cornigera* et *D. ramea*, respectivement), conséquence d'un enrichissement en Mg pour l'espèce *D. cornigera* à cette même température de culture. Cela peut souligner un effet d'espèce, où il semble que l'application de la courbe multi-espèce à une espèce en particulier pour retracer précisément les températures ne semble pas optimale, et il conviendrait, dès lors, d'effectuer des calibrations propres à chaque espèce. Cette observation rejoint les constats déjà observés sur le proxy Sr/Ca pour les coraux tropicaux (Corrège, 2006 ; Gaetani et al, 2011). Malgré le faible nombre de points, la relation entre le Li/Mg et la température reste robuste ( $r^2 = 0,97$  en considérant les deux espèces, n=6). Les deux calibrations montrent une sensibilité du Li/Mg avec les températures de -3% °C<sup>-1</sup> pour les deux espèces, attestant le potentiel du rapport Li/Mg pour le genre *Dendrophyllia* pour retracer les températures des eaux de *sub*-surface Méditerranéennes (Figure 2a).

En appliquant l'équation de paléotempérature mentionnée dans le Chapitre 2 :

$$SST (^{\circ}C) = \ln\left(\frac{Li/Mg}{5,38}\right) / -0,048$$

Nous observons que les températures reconstruites à partir du Li/Mg sont très proches des valeurs attendues pour les deux échantillons de l'espèce *D. cornigera*, avec un écart moyen par rapport à la température de culture de  $0,4 \pm 0,7^{\circ}C$ . En revanche, les températures reconstruites pour l'espèce *D. ramea* sont sous-estimées par rapport aux températures de culture, en réponse à l'écart à la courbe multi-espèce discutée précédemment (Figure 2b). Cet écart augmente avec la température de culture, passant de  $-0,8 \pm 0,2$  à  $-2,9 \pm 0,8^{\circ}C$  pour les températures de cultures allant de 12°C à 24°C, respectivement (Figure 2b).



**Figure 2.** (a) Calibrations Li/Mg vs. température pour les deux espèces mises en culture *D. cornigera* (courbe bleue) et *D. ramea* (courbe orange), et comparaison avec la calibration multi-espèce de Cuny-Guiriec et al. 2019 (courbe noire pointillée). (b) Evaluation des écarts de températures reconstruites à partir de l'équation Li/Mg multi-espèces sur les deux espèces *D. cornigera* (ligne bleue) et *D. ramea* (ligne orange) par rapport à un écart de référence pour laquelle la température reconstruite est égale à la température de culture (ligne noire pointillée).

De fait, malgré une sensibilité du Li/Mg avec la température similaire pour les deux espèces l'ensemble de ces observations souligne un effet d'espèce, où l'application de la calibration multi-espèce à des coraux du genre *Dendrophyllia* s'avère non pertinente pour retracer précisément les températures. Il convient, dès lors, de calibrer le proxy Li/Mg spécifiquement pour l'espèce étudiée avant d'envisager des reconstructions environnementales.

Cet effet d'espèce est d'autant plus visible sur Sr/Ca, dont la relation avec la température diffère pour les deux espèces *D. cornigera* et *D. ramea*. A la différence du Li/Mg, où l'effet d'espèce se matérialise par une différence des courbes spécifiques avec la courbe multi-espèce, mais avec des coefficients directeurs similaires, les courbes spécifiques Sr/Ca ont, elles, des coefficients directeurs qui diffèrent selon l'espèce (-0.01 pour *D. cornigera* et -0.06 pour *D. ramea*).

Il apparaît intéressant de proposer des facteurs ou processus physiologiques qui expliquent la différence entre les calibrations multi-espèces et celles spécifiques obtenues ici. Parmi ces facteurs, le taux de calcification relativement rapide pour des coraux profonds pourrait jouer un rôle prépondérant dans l'incorporation des éléments traces, notamment le Li et le Mg (Rollion-Bard and Blamart, 2015 ; De Carlo et al, 2016 ; Marchitto et al, 2018). Pour cela, il est intéressant d'étudier le lien entre Li/Mg et Sr/Ca avec le taux de calcification.

#### 4.2. Impact du taux de calcification sur Li/Mg et Sr/Ca

Ayant vu en section 3.2 la faible représentativité statistique pour l'espèce *D. cornigera*, l'impact du taux de calcification sur le Li/Mg et le Sr/Ca ne sera discuté ici qu'à partir des résultats obtenus sur l'espèce *D. ramea*.

La dépendance du Li/Mg avec la température est principalement portée par le rapport Li/Ca, pour laquelle sa corrélation avec la température est significative ( $R^2 = 0,93$  ;  $n=4$ ), le Mg/Ca étant peu impacté par la température ( $R^2 = 0,23$  ;  $n=4$ ) (Figure 3). Si nous considérons le taux de calcification, son impact sur ces deux rapports élémentaires est très différent. En effet, il influence fortement le rapport Li/Ca, lequel décroît au fur et à mesure que la calcification augmente ( $R^2 = 0,85$  ;  $n=4$ ), alors que son impact sur le Mg/Ca est négligeable ( $R^2 = 0,31$  ;  $n=4$ ) (Figure 3). Cela suggère une moindre incorporation de Li pour les forts taux de calcification. En réponse à ce comportement du Li, le Li/Mg est fortement corrélé au taux de calcification ( $R^2 = 0,92$ ),

Le Sr/Ca est, à l'image du Li/Mg, fortement dépendant du taux de calcification, avec toutefois un coefficient de corrélation un peu moindre ( $R^2 = 0,83$ ) (Figure 3). Cela suggère un comportement assez similaire au Li/Mg (et à fortiori au Li/Ca) avec une incorporation moindre aux forts taux de calcifications.

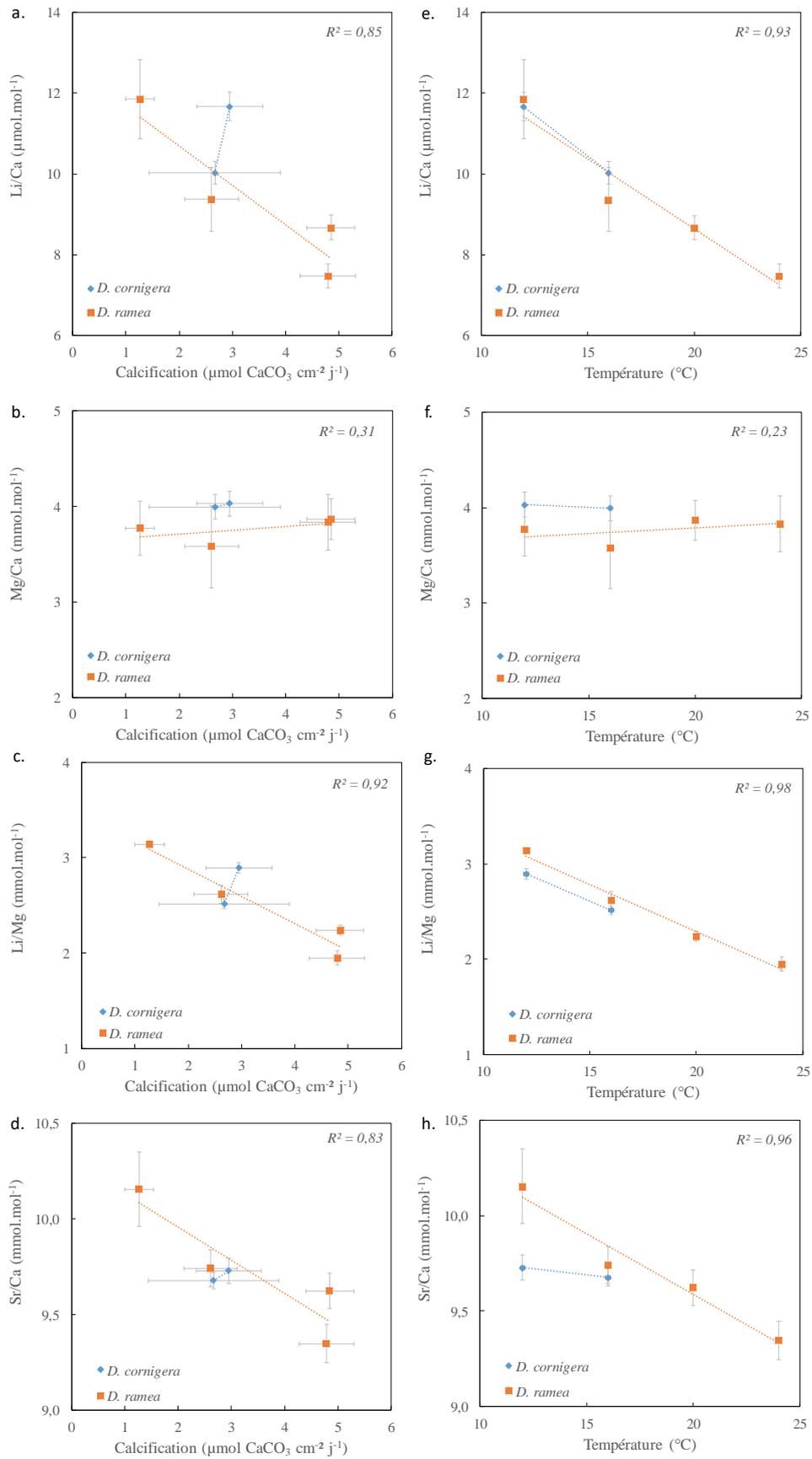
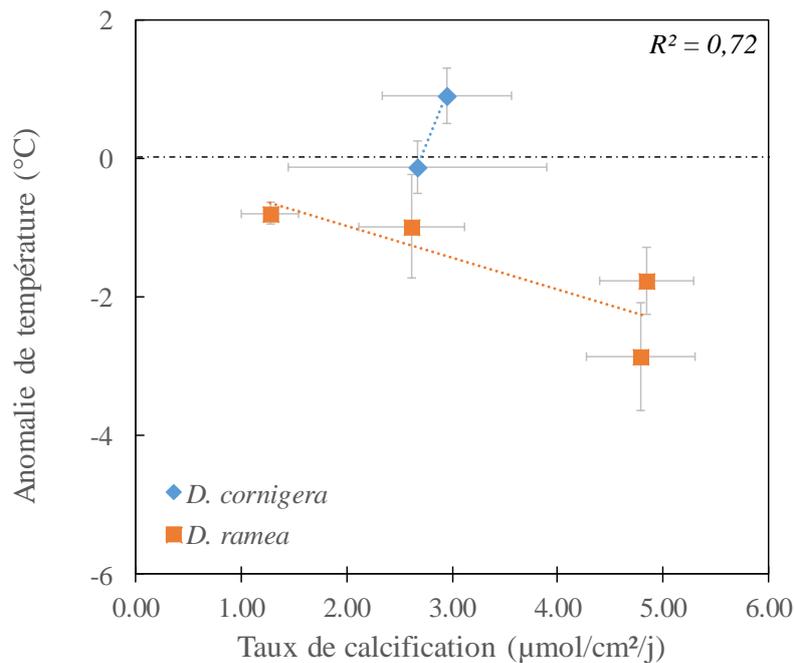


Figure 3. Evolution des rapports élémentaires Li/Ca, Mg/Ca, Li/Mg et Sr/Ca avec la calcification (a, b, c, d) et avec la température de culture (e, f, g, h) pour les deux espèces étudiées *D. cornigera* (en bleu) et *D. ramea* (en orange).

Cette influence du taux de calcification sur la teneur en éléments traces, et en particulier sur les teneurs en Li dans le squelette, peut expliquer la relation qu'ont ces rapports élémentaires avec la température. Lorsque la température augmente, le taux de calcification augmente en conséquence (jusqu'à atteindre un plateau), conduisant à une moindre incorporation de Li par rapport au Mg. Ainsi, le Li/Ca observe une relation inverse à la température. La température pourrait donc jouer un rôle indirect dans l'incorporation du Li, en agissant d'abord sur le taux de calcification. De plus, la différence de comportement du Li et du Mg avec le taux de calcification, forte dans le premier cas ( $R^2=0,85$ ) et faible dans le second cas ( $R^2=0,31$ ) peut également expliquer que la relation entre le rapport Li/Ca et la température est forte, alors que la relation entre le rapport Mg/Ca et la température est plus faible. De fait, la corrélation entre le Li/Mg et la température est principalement portée par le Li/Ca (Figure 3). Ces observations rejoignent les comportements généralement observés pour le Li/Mg (Bryan and Marchitto, 2008 ; Hathorne et al, 2013 ; Montagna et al, 2014), et pourraient corroborer le comportement du Sr/Ca avec la température, étant lui-même fortement corrélé au taux de calcification.

Nous avons vu que l'anomalie entre la température reconstruite par le Li/Mg et la température de culture était d'autant plus grande que la température de culture augmentait. Or nous avons montré que l'augmentation de cette température de culture induisait une augmentation du taux de calcification. Ce résultat démontre donc que l'augmentation des incertitudes sur le traceur Li/Mg est pour partie induite par le taux de calcification (Figure 4). Ce dernier étant propre à chaque espèce (Orejas et al, 2011 ; Naumann et al, 2013, 2014), cela peut expliquer la dispersion des calibrations établies spécifiquement pour les espèces *D. cornigera* et *D. ramea* par rapport à la calibration multi-espèces. De fait, pour des coraux enregistrant une forte variabilité de leur taux de calcification au cours du temps ou encore des taux de croissance très différents, l'application de la calibration Li/Mg multi-espèce à une espèce en particulier devient peu pertinente, et il convient d'établir des calibrations spécifiques.



**Figure 4.** Anomalie de la température reconstruite selon l'équation Li/Mg-multi-espèces (Cuny-Guirriec et al, 2019) par rapport aux températures de culture, en fonction du taux de calcification, pour les deux espèces étudiées *D. cornigera* (en bleu) et *D. ramea* (en orange).

Toutefois, il est difficile à ce stade de séparer l'effet de température de l'effet de calcification afin de savoir lequel de ces deux paramètres agit sur l'autre. Pour cela, il faudrait envisager d'autres expérimentations sur des coraux de culture où, pour une température fixe, le taux de calcification change au cours du temps, par exemple en modifiant l'apport de nutriments ou de lumière, afin de voir son effet direct sur les rapports élémentaires. Une approche microstructurale (observations microscopiques, SIMS, ...) pourrait également rendre compte de l'effet de la calcification sur la croissance préférentielle en COC ou en fibres, et qui pourrait expliquer l'incorporation plus ou moins importante du Li et du Sr. Une quantification de ces rapports COC vs. fibres avec le taux de calcification et les teneurs en éléments traces pourrait grandement améliorer la compréhension des mécanismes de leur incorporation.

#### 4.3. Implications pour la reconstruction saisonnière de température à partir du rapport Li/Mg

Suite aux observations précédentes, il convient donc de réévaluer la pertinence de l'application de la calibration multi-espèce à des coraux fortement soumis aux variations de températures saisonnières, lesquelles peuvent fortement influencer leur taux de calcification, observable par les bandes de densité. Typiquement, les coraux à zooxanthelles des zones tempérées peuvent subir de larges amplitudes de températures au sein de l'année. Egalement, les coraux tropicaux sont soumis à de fortes variations saisonnières en terme de régime de précipitations, avec une saison sèche et une saison humide marquée, qui peuvent également jouer sur la variabilité du taux de calcification au sein de l'année (Knutson et al., 1972 ; Gagan et al., 1994 ; Naqvi, 1994 ; Barnes and Lough, 1996). Ces variations engendrent des différences dans la cinétique de croissance et *a fortiori* dans l'incorporation de Li, pouvant conduire à des biais de reconstructions de températures si la calibration multi-espèce, qui ne tient pas compte de ces particularités, est appliquée. Cela peut expliquer l'évolution des marges d'erreurs de la calibration décrite dans le Chapitre 2, où les incertitudes sur les reconstructions de températures à partir de la calibration multi-espèces sont basses, autour de  $\pm 0,9^{\circ}\text{C}$ , pour les coraux profonds prélevés dans des eaux de mer à  $1^{\circ}\text{C}$ , puis augmentent jusqu'à  $\pm 2,6^{\circ}\text{C}$  pour les coraux de surface où la température excède  $25^{\circ}\text{C}$ . Hormis la nature exponentielle de la courbe qui joue bien sûr un rôle sur l'augmentation des incertitudes sur les reconstructions environnementales pour les températures élevées, le mode de croissance et le taux de calcification, propre à chaque espèce, qui semble impacter l'incorporation du Li, peut donc être source d'incertitudes dans les paléo-reconstructions temporelles de température de l'océan à partir du traceur Li/Mg.

**Dès lors, la question se pose de devoir établir une calibration saisonnière et par espèce, pour ces coraux fortement soumis aux variations de croissance au sein de l'année.**

De fait, quel pourrait être l'impact de telles variations saisonnières en calcification sur l'incorporation des éléments traces, et plus particulièrement quelles seraient les conséquences sur la fiabilité du proxy Li/Mg ? Au vu des résultats décrits dans ce chapitre axé sur l'analyse géochimique de coraux de culture, on peut s'attendre à ce qu'une calibration saisonnière du Li/Mg présente des écarts par rapport à la calibration multi-espèce, particulièrement en été où l'augmentation des températures devrait conduire à une augmentation du taux de calcification, engendrant une déviation du Li/Mg enregistré par le corail par rapport à la valeur attendue par la calibration Li/Mg multi-espèce.

## 5. Conclusions

L'étude du Li/Mg et du Sr/Ca sur des coraux de culture nous a permis d'observer l'effet de la température, l'effet d'espèce et l'effet du taux de calcification sur le comportement des éléments traces dans le squelette corallien. En ayant étudié deux espèces distinctes, *D. ramea* et *D. cornigera*, cultivées à différentes températures contrôlées entre 12 et 24°C, on a pu souligner **la forte relation entre le Li/Ca et le Sr/Ca avec la température, tandis que le Mg/Ca est peu impacté par les variations de températures**. On a montré que cette relation pouvait être liée au taux de calcification, qui augmente avec la température, et qui impacte fortement la teneur en Li/Ca et Sr/Ca. Il est toutefois difficile à ce stade de séparer de manière indépendante lequel des paramètres – température ou calcification – agit directement sur le Li, et donc sur le rapport Li/Mg, ainsi que sur le Sr/Ca. Pour cela, de futures expérimentations sur des coraux de culture sont nécessaires. Pour une température fixe, il serait intéressant de faire varier le taux de calcification (via un changement en apports nutritifs) afin de voir son effet sur les rapports Li/Mg et Sr/Ca, indépendamment de la température.

**Il a toutefois été montré ici que la calcification pouvait jouer un rôle dans l'augmentation des incertitudes lors de l'utilisation de la calibration Li/Mg-multi-espèces.** La relation entre le rapport Li/Mg et la température, calibrée ici pour chacune des deux espèces, présente des écarts par rapport à la calibration multi-espèce vue au chapitre précédent, et ces écarts peuvent être directement liés à l'augmentation du taux de calcification avec la température, qui joue sur l'incorporation du Lithium. Dès lors, ce comportement soulève la question de l'impact des variations saisonnières sur des coraux zooxanthelles à faibles profondeurs, fortement impacté par les variations cycliques en température, en précipitation et en lumière. Ces variations saisonnières peuvent agir sur leur taux de calcification et donc sur le comportement du Li/Mg au cours de l'année. Nonobstant une relation étroite entre le Li/Mg et la température confirmée ici ( $R^2 = 0,98$ ) pour le genre *Dendrophyllia*, ces observations peuvent expliquer une part de l'évolution des marges d'incertitudes sur les reconstructions de températures vues au Chapitre 2, passant de  $\pm 0,9^\circ\text{C}$  à  $\pm 2,6^\circ\text{C}$  pour des températures d'eau de mer passant de  $1^\circ\text{C}$  à  $25^\circ\text{C}$ , respectivement. En effet, les coraux zooxanthelles, principalement situés dans les eaux de surface des zones tropicales, sont plus soumis aux variations saisonnières que les coraux profonds, et donc plus impactés par les variations des processus de calcification et des paramètres de croissance.

**Afin de confirmer les observations faites ici sur des coraux mis en cultures, il conviendrait d'étudier de manière plus systématique le Li/Mg à échelle saisonnière sur un corail prélevé sur le terrain.** Pour cela, des analyses sur des coraux tropicaux pourraient être idéales, leur forte croissance

linéaire, de l'ordre de  $1 \text{ cm an}^{-1}$  (pour les coraux massifs) et allant jusqu'à  $1 \text{ cm mois}^{-1}$  (pour les coraux branchus) permettant un prélèvement mensuel. De plus, l'analyse précise et quantitative parallèle des bandes de densités (pour les coraux massifs) permettrait d'étudier plus finement la réponse du Li/Mg aux variations saisonnières de calcification.



## CHAPITRE 4

*Robustesse du proxy Li/Mg selon la stratégie de prélèvements  
et de calibrations : implications pour reconstruire les  
paléotempératures en région tropicale*



## Chapitre 4

### *Robustesse du proxy Li/Mg selon la stratégie de prélèvements et de calibrations : implications pour reconstruire les paléotempératures en région tropicale*

#### 1. Introduction

Dans les chapitres précédents, j'ai pu confirmer la robustesse du traceur Li/Mg pour reconstruire les températures à partir de coraux scléactiniaires (Hathorne et al, 2014 ; Montagna et al, 2014 ; d'Olivo et al, 2018 ; Zinke et al, 2019), incluant de nombreuses et diverses espèces de coraux, tant pour les environnements des hautes latitudes (Antarctique) que pour les régions tropicales (Caraïbes, Pacifique). Les incertitudes générales sur les reconstructions de températures à partir de la calibration multi-espèce qui en découle sont de l'ordre de  $\pm 1,0^{\circ}\text{C}$ . Toutefois, cette incertitude varie selon le milieu ou le type de coraux étudiés. Ainsi, pour les coraux en milieu profonds tels que les espèces *Madrepora oculata* ou *Lophelia pertusa*, l'erreur estimée est de l'ordre de  $\pm 0,9^{\circ}\text{C}$ . Pour les coraux tropicaux en revanche, cette incertitude est plus élevée, de l'ordre de  $\pm 2,6^{\circ}\text{C}$ . L'augmentation de l'erreur estimée avec la température peut être liée à la nature exponentielle de la calibration multi-espèce, engendrant mécaniquement des incertitudes croissantes pour le domaine des hautes températures supérieures à 20 – 25°C.

Des analyses sur des coraux de cultures du genre *Dendrophyllia*, cultivés à différentes températures contrôlées, ont montré que l'augmentation de la température engendre une augmentation du taux de calcification. Or, il apparaît que l'augmentation de la calcification engendre une augmentation des incertitudes lorsque la calibration multi-espèces est appliquée dans des reconstructions de températures. Dès lors, les erreurs estimées sur les reconstructions de températures à partir de coraux tropicaux peut également être liée aux variations importantes des taux de calcifications et des cinétiques de croissance (Rollion-Bard and Blamart, 2015 ; Fowell et al, 2016 ; D'Olivo et al, 2018 ; Marchitto et al, 2018).

A partir de ces observations, il devient nécessaire de remettre en question l'applicabilité de la calibration multi-espèces à des coraux tropicaux ou tempérés, fortement soumis aux variations environnementales tels que la luminosité, la température, la turbidité, les apports nutritifs etc., qui peuvent influencer de manière saisonnière le taux de calcification. Il convient alors d'étudier le comportement du Li/Mg à échelle saisonnière sur un corail de terrain afin de voir si le rapport Li/Mg

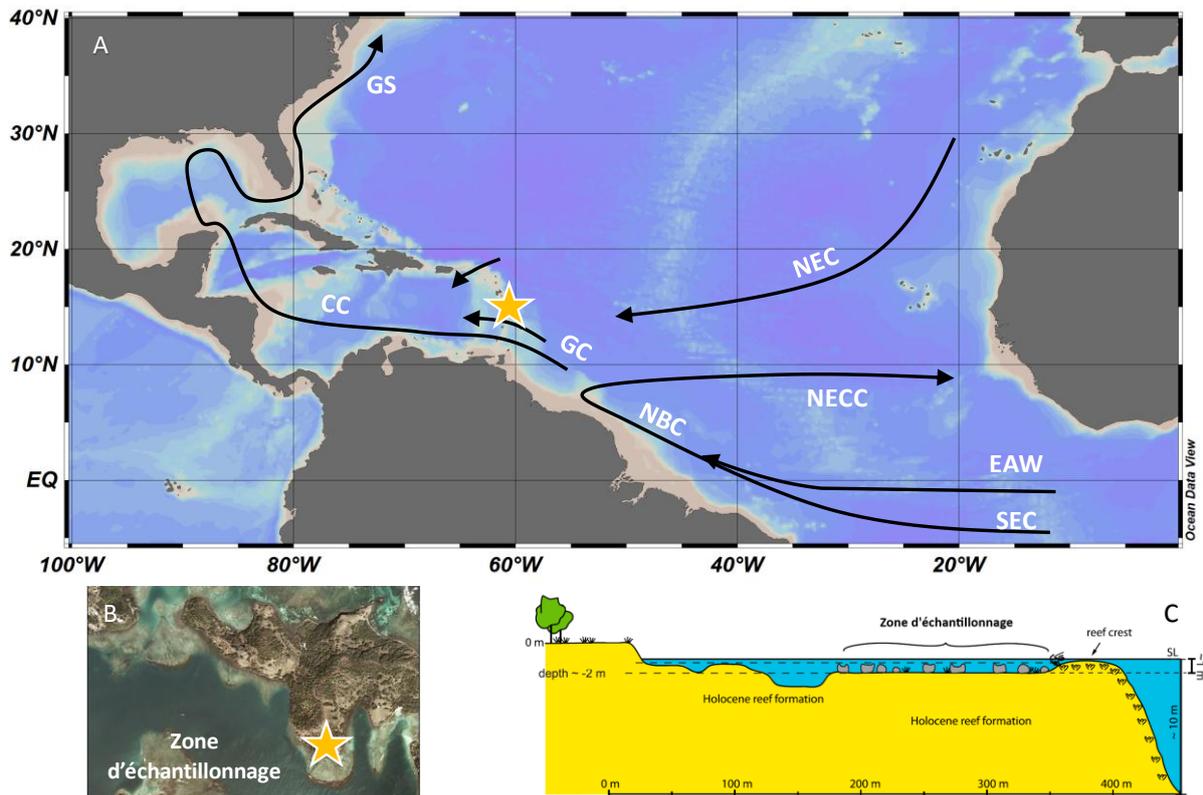
est impacté par des croissances préférentielles en saison hivernale ou estivale, qui peuvent impacter la robustesse du traceur.

Pour répondre à cette question, j'ai établi une calibration à haute résolution – mensuelle à bimensuelle – sur un corail massif de l'espèce *Siderastrea siderea* prélevé en Martinique, dans les Petites Antilles. J'ai cherché dans un premier temps à investiguer les différents facteurs saisonniers pouvant influencer la croissance du corail et ses impacts sur le traceur Li/Mg. Ensuite, j'ai adopté une approche multi-paramètres combinant les rapports Li/Mg et Sr/Ca afin de corriger ces effets saisonniers. Enfin, après avoir validé l'application d'une calibration saisonnière sur des échantillons prélevés à échelle annuelle, j'ai voulu retracer l'évolution des températures enregistrée par le squelette corallien depuis 1854 afin de tester la robustesse du Li/Mg pour retracer le réchauffement climatique observé sur la période récente, et pour discriminer des signaux océaniques tels que l'oscillation atlantique multidécennale (*Atlantic Multidecadal Oscillation*, AMO) ou l'Oscillation du Pacifique Sud (*Southern Oscillation Index*, SOI).

## 2. Matériel et Méthodes

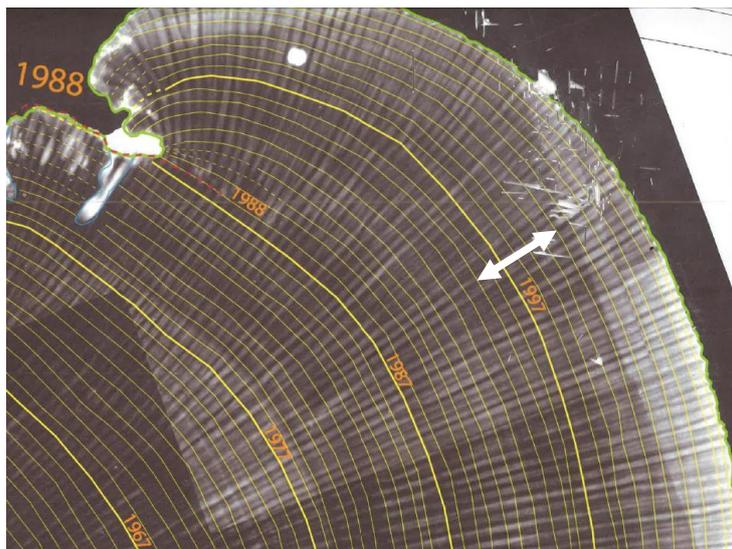
### *Echantillonnage*

Un micro-atoll vivant de l'espèce *Siderastrea siderea* a été prélevé en Janvier 2008 sur la côte Atlantique de la Martinique, au sud de l'îlet Chancel (14°41'20.24"N ; 60°53'18.21"W) à une profondeur d'environ 1.50 m (Weil-Accardo et al, 2016 ; Figure 1). Le choix de prélèvement de ce micro-atoll a été motivé par sa large envergure, offrant l'opportunité d'avoir un enregistrement sur plus d'un siècle de croissance. De plus, le lagon dans lequel l'échantillon a été prélevé est connecté à l'océan ouvert, permettant un brassage des eaux et évitant les conditions particulières qui caractérisent souvent les lagons (forte évaporation, large amplitude journalière et saisonnière des SST).



**Figure 1.** (A) Localisation de l'échantillon EC1 (SS) étudié dans ce travail, et courantologie du bassin Pacifique tropical. SEC : South-Equatorial Current ; EAW : Eastern-Atlantic Water ; NBC : North Brazil Current; NECC : North-Equatorial undercurrent; NEC : North-Equatorial Current; GC : Guiana Current ; CC : Caribbean Current ; GS : Gulf Stream. Figure modifiée de Paterne et al, 2018. (B) Zoom sur la localisation de l'échantillon EC1 (SS) au sud de l'îlot Chancel. (C) Figure tirée de Weil-Accardo et al (2016) montrant un schéma de coupe longitudinale de la zone d'échantillonnage, dans le lagon, ci-après référencé comme « backreef ».

A partir de ce micro-atoll, une plaque transversale d'environ 1 m de long a été échantillonnée le long de l'axe maximum de croissance, correspondant à l'échantillon nommé EC1 (SS) dans l'étude de Weil-Accardo et al (2016). L'analyse en radiographie à rayon X a permis de révéler les bandes annuelles de densité, permettant par sclérochronologie de reconstruire le modèle de croissance et de précisément dater l'échantillon à résolution annuelle, de l'année de prélèvement (top-core : 2008) jusqu'à la base remontant jusqu'à 1817 (Figure 2). Des datations ponctuelles en U/Th ont confirmé le modèle d'âge obtenu par comptage de bandes de croissance (Weil-Accardo et al, 2016 ; Paterne et al, 2018). Les analyses en diffraction à rayons X ont confirmé un squelette pur en aragonite et n'ont donc pas révélé la présence de calcite, ou celles-ci sont en-dessous de la limite de détection (< 1%).



**Figure 2.** Photo du scanner à rayon X (positif) de l'échantillon EC1 (SS) avec le marquage des années par sclérochronologie. La flèche blanche représente la zone d'échantillonnage saisonnier entre 1996 et 2001, où les prélèvements ont été faits tous les 0.5mm permettant une résolution saisonnière (mensuelle à bimensuelle).

Deux stratégies d'échantillonnages distinctes ont été suivies :

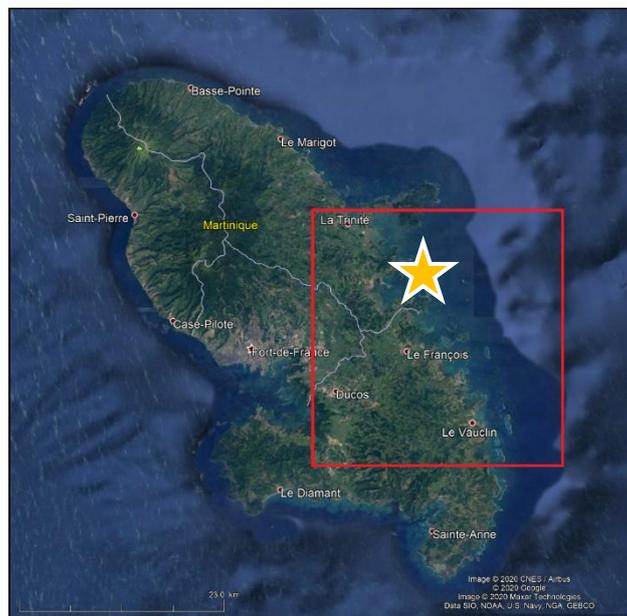
D'une part, un échantillonnage mensuel à bimensuel a été effectué, afin de voir si une calibration Li/Mg saisonnière était cohérente avec la calibration multi-espèces (Montagna et al, 2014 ; Cuny-Guirriec et al, 2019), ou si elle s'en éloignait, soulignant un effet d'espèce ou des effets de calcifications inhérents à la croissance saisonnière. Cette étape a donc consisté à procéder à un prélèvement saisonnier sur les années les plus récentes du corail afin de pouvoir comparer les données géochimiques aux données environnementales disponibles. Pour cela, un micro-échantillonnage à résolution mensuelle à bimensuelle s'est effectué à l'aide d'une micro-fraise diamantée de diamètre 5 mm. Les années sélectionnées, entre 1996 et 2001 incluses, ont été choisies car d'après les relevés AVHRR-SST, ces années présentaient une large amplitude de température saisonnière. Egalement, elles incluent le fort épisode El-Niño de l'année 1998. L'ablation s'est donc effectuée continuellement à partir de l'année 1996 et jusqu'à l'année marquée 2002, sur une profondeur de 7 mm et sur bande de 13mm de largeur, tous les 0.5 à 1mm le long de l'axe maximum de croissance, permettant d'obtenir entre 7 et 11 échantillons de poudre par an, soit un échantillonnage mensuel à bimensuel (Figure 2). Le poids de la poudre résultant pour chaque échantillon était compris entre 17 et 67 mg.

D'autre part, **l'objectif a été de vérifier si la calibration saisonnière était applicable à un échantillonnage annuel**, afin de reconstruire une série temporelle à échelle annuelle et retracer la tendance à long terme d'évolution des SST. Pour limiter le nombre d'échantillon, un échantillonnage annuel a été réalisé le long de l'axe de croissance de la colonie, couvrant l'ensemble de la série

temporelle de 2006 (la partie récente vivante, riche en matière organique, ayant été exclue) à 1817 afin de retracer, à partir du Li/Mg et du Sr/Ca, l'évolution des températures sur la période historique. Toutefois, afin de s'affranchir des possibles biais induits par des changements dans l'axe de prélèvement des échantillons, les reconstructions de températures seront effectuées jusqu'en 1854, l'axe de prélèvement étant différent au-delà de cette période. Les prélèvements annuels ont été obtenus après découpe par un disque diamanté ultra-fin ( $\varnothing$  1 cm) de cubes consécutifs permettant de suivre le modèle d'âge annuel reproduit sur un calque à l'échelle 1:1 à partir de la radiographie aux rayons X. De l'ordre de 200 – 500 mg de poudre ont été prélevés pour chaque échantillon.

#### *Données environnementales*

N'ayant pas d'enregistrement continue de mesures locales des paramètres environnementaux à proximité directe du corail, les températures de surface mensuelles entre les années 1996 et 2001 utilisées pour la calibration saisonnière des données géochimiques ont été obtenues à partir de la base de données Advanced Very High Resolution Reconstructed Optimum Interpolation Sea Surface Temperature (AVHRR-OISST v2, Reynolds et al, 2007) à une haute résolution spatiale de  $0.25^{\circ} \times 0.25^{\circ}$ . Bien que la zone géographique soit assez étendue (Figure 3), la résolution reste la meilleure disponible en l'absence de mesures locales et continues.



**Figure 3.** Représentation du maillage  $0,25 \times 0,25^{\circ}$  de la base de donnée AVHRR-OISSTv2 pour lequel les données de SST ont été intégrées (carré rouge). L'étoile jaune représente le site d'échantillonnage.

Les températures annuelles de surface utilisées pour analyser et étudier la série temporelle qui couvre la période historique ont été obtenues à partir de la base de données Extended Reconstructed Sea Surface Temperature (ERSST v4 ; Hung et al, 2015) à une résolution spatiale de 2.0°x2.0°, avec une résolution temporelle mensuelle qui s'étend jusqu'à Janvier 1854. Sur la période de recouvrement des deux bases de données AVHRR-OISST v2 et ERSST v4, entre 1982 et 2006, l'écart moyen des températures annuelles est de  $0,29 \pm 0,08^{\circ}\text{C}$ . Bien que cet écart ne soit pas négligeable, il reste peu significatif en regard de l'erreur estimée sur les reconstructions de températures à partir du Li/Mg, de l'ordre de  $\pm 1,0^{\circ}\text{C}$ , voire plus élevée pour les coraux tropicaux (voir Chapitre 2).

Les données de précipitations discutées sont issues la base de données Global Precipitation Climatology Project (GPCP v2.3 ; Adler et al, 2018) à une résolution spatiale de 2.5°x2.5° avec une résolution temporelle mensuelle uniquement depuis Janvier 1979. A partir de ces données, deux saisons distinctes, l'Hiver (saison sèche) et l'Eté (saison humide), ont été définies comme étant respectivement les 4 mois qui ont enregistré les températures les plus froides et les précipitations les plus faibles, de Janvier à Avril inclus, et les 4 mois aux températures et précipitations les plus élevées, d'Août à Novembre inclus.

#### *Nettoyage*

Afin de s'affranchir des biais potentiels liés à la présence de matière organique, l'ensemble des poudres de carbonate ont été nettoyés suivant un protocole oxydant selon la méthode décrite au Chapitre 2 (Cuny-Guirriec et al., 2019). Brièvement, ce protocole consiste en un premier rinçage à l'eau milliQ (18 M $\Omega$ ), puis un nettoyage de chaque poudre dans une solution à 15% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tamponné avec du NH<sub>4</sub>OH 0.5M, laquelle est chauffée à ~ 60°C pendant 20 min. Enfin, trois rinçages successifs en eau milliQ permettent d'éliminer la solution oxydante et les potentiels résidus de matière organique. Après séchage à 40°C, les échantillons sont ensuite dissous avec du HNO<sub>3</sub> 0.5N (Optima Fisher Ultra Trace Element Analysis, 67%).

#### *Analyses en éléments traces*

Après dissolution, les échantillons sont analysés par ICP-QMS Xseries<sup>II</sup> du LSCE (Gif-sur-Yvette, France). Les rapports élémentaires Li/Mg et Sr/Ca dans les échantillons de carbonate ont été obtenus par la mesure quantitative des isotopes <sup>7</sup>Li, <sup>24</sup>Mg, <sup>86,87,88</sup>Sr et <sup>43,44</sup>Ca selon le protocole décrit en Chapitre 2. Une poudre de corail (*Porites*) d'un standard interne du LSCE M1P-p, a été préparée dans les mêmes conditions avant sa mesure régulière tous les 5 à 10 échantillons afin d'évaluer la

reproductibilité externe des mesures ( $2\sigma$  RSD). La moyenne et l'écart-type obtenus sur 10 mesures de la solution standard M1P-p ont été  $\text{Li/Ca} = 5,97 \pm 0,10 \mu\text{mol.mol}^{-1}$ ;  $\text{Mg/Ca} = 4,37 \pm 0,05 \text{mmol.mol}^{-1}$ ;  $\text{Sr/Ca} = 8,98 \pm 0,06 \text{mmol.mol}^{-1}$ ;  $\text{Li/Mg} = 1,37 \pm 0,02 \text{mmol.mol}^{-1}$ , soient respectivement 1,7% ; 1,1% ; 0,7% et 1,4 %.

Afin d'évaluer la robustesse des températures reconstruites à partir du Li/Mg, les erreurs estimées sur les reconstructions de températures, *i.e.* l'écart entre la température reconstruite par le traceur et les températures recensées par les bases de données, ont été calculées à partir de la méthode Root Mean Square Error (RMSE), définit comme étant :

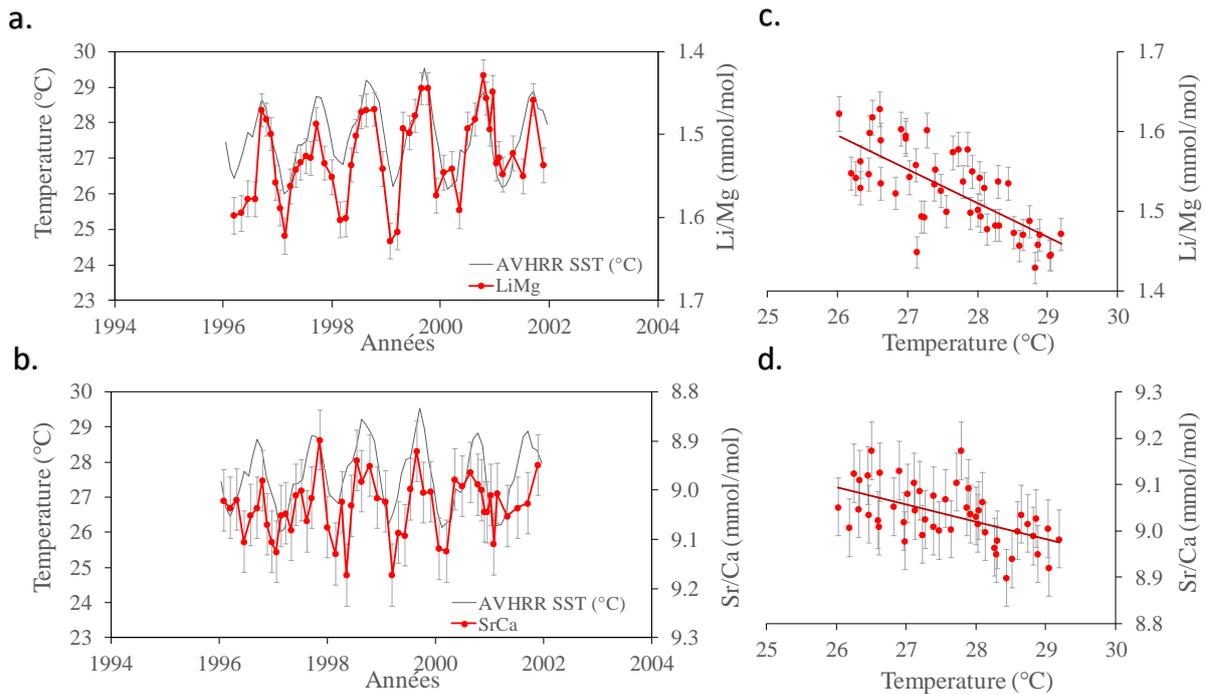
$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum (T_{reconstruite,n} - T_{mesurée,n})^2}$$

Où  $T_{reconstruite,n}$  est la température calculée à partir du Li/Mg pour l'échantillon  $n$ ,  $T_{mesurée,n}$  est la température recensée par la base de donnée correspondant au nième mois correspondant, et  $N$  est le nombre total d'échantillons pris en considération.

### 3. Calibration saisonnière du Li/Mg et du Sr/Ca à l'espèce *S. siderea*

#### 3.1. Comportement du Li/Mg et Sr/Ca à échelle mensuelle

Comme attendus, à l'échelle saisonnière (résolution mensuelle à bimensuelle), les ratios Li/Mg et Sr/Ca enregistrés par le *S. siderea* EC1 (SS) montrent bien une oscillation cohérente avec les variations saisonnières en température et les données AVHRR-OISST v2 (Reynolds et al, 2007), avec des rapports plus élevés durant les mois d'Hiver et appauvris durant les mois d'Eté. Ces résultats confirment bien la relation inverse à la température qu'ont le Sr/Ca (*e.g.* Beck et al, 1992 ; de Villiers et al, 1994 ; Corrège, 2006) et le Li/Mg (*e.g.* Hathorne et al, 2013 ; Montagna et al, 2014) (Figure 4).



**Figure 4.** Données mensuelles à bimensuelles des rapports élémentaires (A) Li/Mg et (B) Sr/Ca de la colonie EC1 (SS) prélevée au Sud de l'îlet Chancel, comparées aux relevés mensuels interpolés de SST (Reynolds et al, 2007), et les calibrations associées pour la relation des éléments traces (C) Li/Mg et (D) Sr/Ca avec la température.

Le rapport Li/Mg oscille entre  $1,43$  et  $1,63 \pm 0,02$  mmol.mol<sup>-1</sup> avec un écart-type saisonnier moyen sur les 6 années de 6,02% (n=50, 2σ). Ces variations sont principalement portées par le Li/Ca plutôt que par le Mg/Ca (4,41% et 3,90% en moyenne sur les 6 ans, respectivement). Le Sr/Ca observe également un signal saisonnier, oscillant entre 8,90 et  $9,17 \pm 0,06$  mmol.mol<sup>-1</sup>, mais avec une variabilité relative moindre que les précédents rapports élémentaires, de l'ordre de 1,27% en moyenne. Il peut être noté que les variations intra-annuelles observées pour le rapport Sr/Ca apparaissent plus accidentées et donc moins fidèles à la température que celles observées pour le rapport Li/Mg, avec d'une part un coefficient de corrélation plus faible et d'autre part des barres d'erreurs analytiques plus élevés (Figure 4). Outre la précision analytique, cette plus faible corrélation du Sr/Ca avec la température peut indiquer que d'autres variables que la température contrôlent ce rapport dans la colonie ici étudiée, auxquelles le rapport Li/Mg serait finalement moins sensible. Cette observation confirme celles précédemment relevées par Raddatz et al (2013) et Fowell et al (2016). Pour traiter et comparer les données géochimiques avec les SST mensuelles correspondantes, le logiciel AnalySeries (Paillard et al, 1996) a été utilisé de manière à faire corrélérer les valeurs extrêmes de Sr/Ca et de Li/Mg avec les pics hivernaux et estivaux en suivant la relation inverse existante entre ces rapports élémentaires et la température (Figure 4).

Bien que le Li/Mg et le Sr/Ca suivent des cycles saisonniers bien définis, on observe que leur corrélation avec la température n'est pas forte, où les variations en SST expliquent à un peu plus de 50% les valeurs Li/Mg ( $R^2 = 0,52$ ,  $n=50$ ), et seulement à 30% les valeurs Sr/Ca ( $R^2 = 0,30$ ,  $n=50$ ) (Figure 4). Les calibrations saisonnières spécifiques qui en découlent sont :

Equation 1

$$\frac{Li}{Mg} = -0,043 * SST(^{\circ} C) + 2,70$$

Equation 2

$$\frac{Sr}{Ca} = -0,037 * SST(^{\circ} C) + 10,07$$

Comparées aux calibrations saisonnières « backreef » (en lagon) et « forereef » (récif exposé à l'océan ouvert) publiées par Fowell et al (2016) sur un *S. siderea* prélevé en Mer des Caraïbes, il ressort que les paramètres de la corrélation linéaire du ratio Li/Mg avec les SST est similaire à celle établie par Fowell et al (2016) pour le *S. siderea* prélevé en contexte « backreef » ( $Li/Mg = -0,033 * SST(^{\circ} C) + 2,46$ ,  $R^2 = 0,4$ ), confirmant ici un environnement similaire, sachant que la colonie EC1 (SS) a été prélevée au Sud de Chancel à l'intérieur du lagon (Figure 1C). En revanche, un écart non négligeable est observé entre les calibrations Sr/Ca. La pente reste relativement similaire entre les deux études (-0,037 et -0,032 pour cette étude et celle de Fowell et al., 2016, respectivement), mais l'ordonnée à l'origine diffère de 5% (10,07 et 9,41, respectivement) générant des écarts majeurs de potentielle reconstruction des SST. Cela confirme la nécessité de développer une calibration spécifique à chaque colonie avant d'appliquer le Sr/Ca à l'échelle saisonnière (de Villiers et al, 1995 ; Marshall and McCulloch, 2002 ; Gaetani et al, 2011).

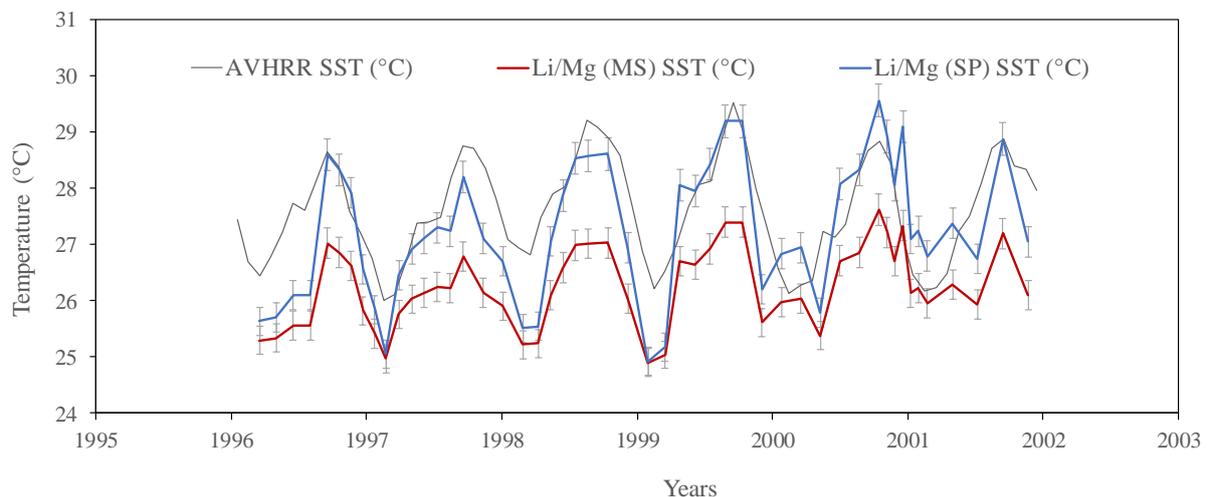
### 3.2. Reconstructions de températures à échelle saisonnière

Afin de comparer et évaluer les potentielles différences entre la calibration multi-espèces (ci-après nommée *calibration Li/Mg (MS)*) et une calibration saisonnière spécifique établie uniquement avec les données géochimiques mensuelles de l'échantillon EC1 (SS) (ci-après nommée *calibration Li/Mg (SP)*), j'ai reconstruit les températures à partir des deux calibrations distinctes. **L'objectif est de vérifier s'il existe un écart entre la calibration saisonnière et la calibration multi-espèces, qui**

soulignerait des effets d'espèces ou des effets de calcifications. Pour cela, les reconstructions de températures à partir des mesures mensuelles de Li/Mg ont dans un premier temps été effectuées à partir de l'équation de la calibration multi-espèces revisitée au Chapitre 2 (Cuny-Guirriec et al., 2019):

$$\text{Li/Mg} = 5,38 \exp^{(-0,048 (\pm 0,001) \times T)}$$

Les températures reconstruites qui en résultent montrent un clair signal saisonnier pour l'échantillon EC1 (SS). L'amplitude saisonnière, c'est-à-dire l'écart entre les températures maximales et minimales reconstruites par année, varie autour de  $1,9 \pm 1,2^\circ\text{C}$  ( $2\sigma$ ,  $n=50$ ) en moyenne sur les six années, montrant une variabilité saisonnière en-deçà de celle relevée par les AVHRR-OISST v2 (Reynolds et al, 2007) qui oscille autour de  $2,7 \pm 0,8^\circ\text{C}$  ( $2\sigma$ ,  $n=72$  ; Figure 5).



**Figure 5.** Comparaison des températures reconstruites à partir de la calibration générale Li/Mg – multi-espèces (nommée Li/Mg MS), de la calibration spécifique saisonnière (nommée Li/Mg SP), et des SST relevés par l'AVHRR-OISSTv2 (Reynolds et al, 2007).

En outre, en calculant les écarts de température, *i.e.* la différence entre la température reconstruite par le Li/Mg et la température relevée, les températures reconstruites sont systématiquement sous-estimées, en moyenne de l'ordre de  $-1,3 \pm 1,2^\circ\text{C}$  ( $2\sigma$ ,  $n=50$ ). Il est important de noter que la calibration mise à jour dans le Chapitre 2 (Cuny-Guirriec et al., 2019) réduit légèrement cet écart systématique de températures par rapport à la calibration de Montagna et al (2014) où la sous-estimation de température est de l'ordre de  $-1,8 \pm 1,2^\circ\text{C}$  ( $2\sigma$ ,  $n=50$ ).

La comparaison des SST reconstruites avec celles mesurées indiquent également que les températures Li/Mg apparaissent plus sous-estimées pour les saisons estivales qu'hivernales. Il

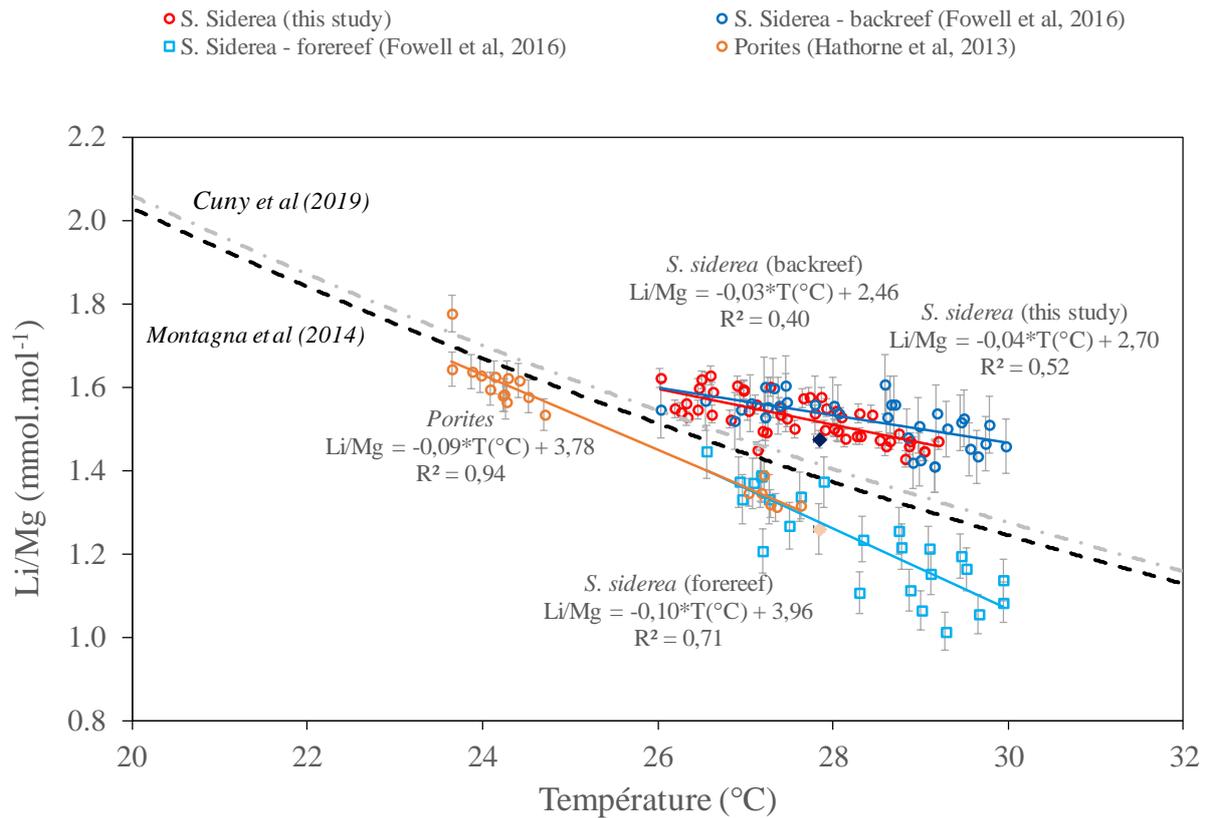
apparaît que l'amplitude des variations saisonnières enregistrée par les Li/Mg-températures est plus faible que celle issue des SST relevées. Ainsi, lorsque les températures augmentent avec l'Eté, les températures Li/Mg ne suivent pas la hausse avec autant d'intensité, engendrant une sous-estimation plus marquée en été.

Enfin, de manière générale, l'erreur estimée sur les reconstructions de températures à partir de l'équation multi-espèce est de l'ordre de  $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$  (RMSE) sur l'ensemble des échantillons mensuels, incertitudes qui limitent la précision et la fiabilité des travaux de reconstruction des températures passées pour les régions tropicales.

En appliquant cette fois-ci la calibration saisonnière spécifique établie uniquement avec les données géochimiques issues de l'Equation 1, les températures Li/Mg reconstruites montrent le même signal saisonnier mais avec une amplitude plus prononcée, autour de  $3,0^{\circ}\text{C}$  en moyenne sur les six années, plus en harmonie avec l'amplitude de  $2,7^{\circ}\text{C}$  relevée par les AVHRR-OISSTv2 (Reynolds et al, 2007 ; Figure 5). L'écart moyen des températures reconstruites avec celles mesurées est également amoindrie, passant de  $-1,3 \pm 1,2^{\circ}\text{C}$  avec l'application de la calibration multi-espèce à  $-0,3 \pm 1,7^{\circ}\text{C}$  ( $2\sigma$ ,  $n=50$ ) avec la calibration saisonnière. L'incertitude associée aux reconstructions de températures s'abaisse à  $\pm 0,9^{\circ}\text{C}$  (RMSE) sur l'ensemble des échantillons mensuels, bien plus appropriée pour des travaux de reconstruction et notamment ici pour la région tropicale des petites Antilles.

**Il apparaît donc qu'une calibration saisonnière paraît plus pertinente que la calibration multi-espèces pour reconstruire les températures à échelle mensuelle avec précision.**

Les différentes calibrations du rapport Li/Mg avec la température à partir du genre corallien *S. siderea*, spécifiques ou plus générales et dans des contextes variés à l'intérieur ou à l'extérieur du lagon sont regroupés en Figure 6 et illustrent parfaitement les incertitudes associées à ce jour au proxy Li/Mg pour cette espèce. Comparé aux calibrations établies par Montagna et al (2014) et Cuny-Guirriec et al (2019), les calibrations spécifiques pour l'espèce *S. siderea* de cette étude ou pour celles étudiées par Fowell et al (2016) s'éloignent légèrement de la calibration multi-espèce présentant ainsi une structure en éventail (Figure 6) avec des différences de courbes de calibration et donc des écarts de températures reconstruites de plus en plus marqués lorsque la température augmente. Cela explique les sous-estimations de températures plus importantes en Eté, lorsque la calibration multi-espèces est appliquée. Ceci a également été remarqué pour le genre *Porites* (Hathorne et al., 2013). **En outre, ces observations sur un corail de terrain confirment les observations faites sur les coraux de culture du genre *Dendrophyllia* vues au chapitre 3.**



**Figure 6.** Comparaison des calibrations linéaires du Li/Mg avec la température par espèce ou par zone d'échantillonnage en contexte tropical, à résolution mensuelle à bimensuelle pour des coraux de type *Porites* sp. (Hathorne et al, 2013) ou de type *Siderastrea siderea* en contexte forereef et backreef (cette étude et celle de Fowell et al, 2016). La comparaison avec les courbes de calibration multi-espèces de Montagna et al (2014) et Cuny-Guirricet et al (2019) est également montrée.

Il ressort également une différence entre les colonies de coraux prélevés en contexte lagunaire (*backreef*) et en contexte ouvert (*forereef*), comme en témoigne les calibrations de Fowell et al (2016). Notre étude sur un *S. siderea* prélevé en contexte lagunaire semble s'aligner à la calibration établie par Fowell et al (2016) dans ce même contexte, témoignant ici d'un environnement particulier.

Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ces comportements.

- La première relève de la nature exponentielle de la calibration multi-espèce, la pente de la courbe étant nécessairement amoindrie au fur et à mesure qu'on se rapproche des températures tropicales et chaudes, cela ayant pour effet d'augmenter les incertitudes. Ces incertitudes peuvent notamment être liées au fait que la mesure des faibles teneurs en Li par ICPMS est potentiellement moins précise.
- La seconde relève plus du fait de faire référence à une courbe générale, certes plus universelle et qui intègre de nombreuses espèces de coraux scléactiniaires en contextes variés, mais qui présente des incertitudes plus élevées qu'une courbe de calibration

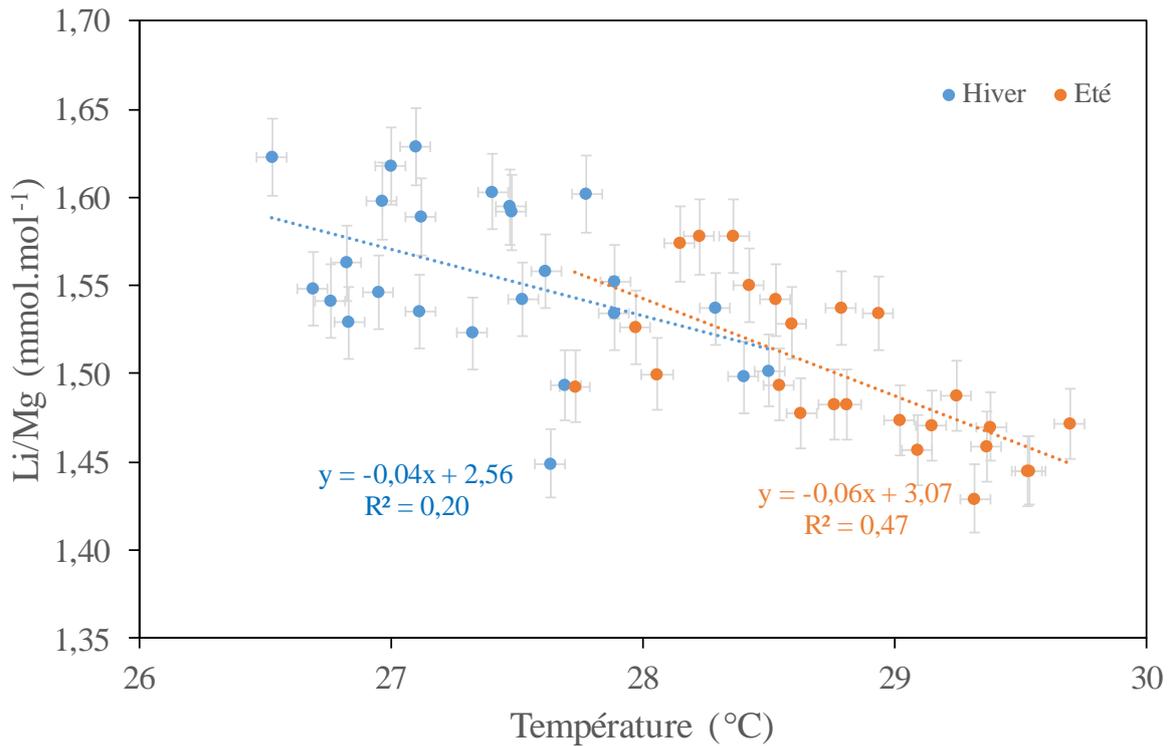
spécifique à l'espèce et/ou au site étudiée. La figure 6 tend à illustrer que l'utilisation de la calibration multi-espèce semble faiblement adaptée en milieu tropical du fait de l'augmentation des marges d'erreurs dans cette gamme de température, notamment pour les SST supérieures à 25°C, et qu'il convient donc de préférer des calibrations spécifiques.

**Compte-tenu de ces écarts entre les calibrations saisonnières par espèces avec la calibration multi-espèce, on peut se poser la question de l'impact d'un changement d'échelle dans le cadre de l'utilisation d'une calibration de type saisonnière sur des reconstructions à résolution annuelle.** Ces écarts répondent à des influences saisonnières qui biaisent la calibration multi-espèces, et qu'il convient d'identifier et de corriger.

### 3.3. Mise en évidence des facteurs saisonniers pouvant biaiser la calibration Li/Mg

Les différences entre les calibrations spécifiques/saisonnières et multiespèces/annuelles, ainsi que la dispersion des droites de régression au fur et à mesure que les températures augmentent (*i.e.* en saison estivale), soulèvent la possibilité d'une influence saisonnière et des facteurs ou des processus autres que la température qui contrôlent l'incorporation du Lithium et du Magnésium dans le squelette. Afin de différencier la relation du Li/Mg avec la température selon la saison, j'ai départagé la relation existante entre le Li/Mg et la température en saison hivernale d'une part et en saison estivale d'autre part (Figure 7). Pour cela, j'ai tenu compte des âges d'échantillonnage recalibrés par le logiciel AnalySeries. Les échantillons compris entre les mois de Décembre à Mai sont considérés comme des données hivernales, correspondant aux mois où la température et les précipitations sont les plus faibles, et ceux compris entre les mois de Juin à Novembre comme des données estivales, correspondant aux mois où la température et les précipitations sont les plus élevées.

Il apparaît que la réponse du proxy à de faible variation de température est différent selon la saison, avec un faible coefficient de corrélation et une pente négative modeste en Hiver ( $R^2 = 0,20$  ;  $n=25$ ) et une pente plus marquée et robuste en Été ( $R^2 = 0,47$  ;  $n=25$ ), suggérant une sensibilité accrue en cette saison.



**Figure 7.** Comportement du Li/Mg enregistré par le carbonate EC1 (SS) avec la température selon la saison hivernale sèche (en bleu) et la saison estivale humide (en orange). La saison hivernale a été déterminée selon les 6 mois où les températures et les précipitations sont les plus faibles, de Décembre à Mai. La saison estivale correspond aux 6 mois où la température et les précipitations sont les plus élevées, de Juin à Novembre inclus. Les données mensuelles de températures et de précipitations ont été moyennées sur 30 ans de mesures (AVHRR-OISSTv2 pour les températures, GPCP v2.3 pour les précipitations) afin d’avoir une statistique climatique robuste.

Outre la température, les variations saisonnières sont marquées par des forts changements de précipitations associés au passage de la zone de convergence intertropicale (ZCIT). Ces précipitations induisent des changements de lumière ou encore de turbidité, avec l’apport de matériaux détritiques dans le lagon, facteurs pouvant avoir un impact sur la croissance ou la géochimie des coraux. Or, ces différents facteurs saisonniers (températures, précipitations, luminosité, turbidité) peuvent influencer le taux de calcification.

Nous avons vu dans le Chapitre 3 l’influence de la température sur le taux de calcification sur des coraux de culture, ceux-ci étant positivement corrélés, corroborant d’autres études (Inoue et al, 2012 ; Bell et al, 2017). Egalement, Naqvi (1994) a montré que l’apport d’éléments détritiques lors de la saison des moussons étaient associé aux bandes de haute densité sur un *Porites* sp. Or, on a montré dans le chapitre 3 que l’augmentation du taux de calcification tendait à augmenter les incertitudes sur les reconstructions de températures à partir du Li/Mg, engendrant une sous-estimation des températures reconstruites. Nous pouvons donc nous poser la question suivante :

quels effets les saisons ont- elles sur le taux de calcification, et *in fine*, sur l'incorporation du Li et du Mg dans les coraux ?

Pour cela, j'ai souhaité dans un premier temps évaluer le comportement du taux de croissance en fonction des deux paramètres saisonniers suivants, la température et les précipitations. J'ai ainsi comparé le taux de croissance annuel (extension linéaire) mesuré à partir de la largeur des bandes de croissance avec les taux annuels de précipitations relevés entre 1979 et 2006, à partir de la base de données GPCP v3.2 (Adler et al, 2018). L'ensemble des données représentées sont des moyennes glissantes sur 5 ans, afin de s'affranchir de la variabilité interannuelle et d'ainsi mieux faire ressortir des périodes sèches ou humides. Puis j'ai comparé ce même taux d'extension linéaire avec les relevés de températures AVHRR-OISST v2 (Reynolds et al, 2007) depuis 1984, également moyenné sur 5 ans. On observe que près de 70% des valeurs de taux de croissance sont expliqués par les précipitations ( $R^2=0,68$ ,  $n=25$  ; Figure 8A) avec une relation inversement corrélée et une croissance plus marquée en saison sèche. En revanche, et de manière plus surprenante, il apparaît que le taux d'extension linéaire n'est pas clairement corrélé à la température ( $R^2=0,10$ ,  $n=20$  ; Figure 8B). Ceci est l'inverse de ce qui a été observé par Vásquez-Bedoya et al (2012) dans le Golfe du Mexique pour l'espèce *S. siderea*, mais en revanche cohérent avec des récentes études de Chen et al (2019) et Zinke et al (2019). En faisant l'analogie entre conditions sèches et saison hivernale sèche d'une part, et conditions humides et saison estivale d'autre part, il ressort que les variations saisonnières de croissance du squelette du corail, en accord par ailleurs avec les variations saisonnières de densité des coraux, serait plutôt dépendante des variations saisonnières en précipitation avec une croissance favorisée en saison hivernale sèche.

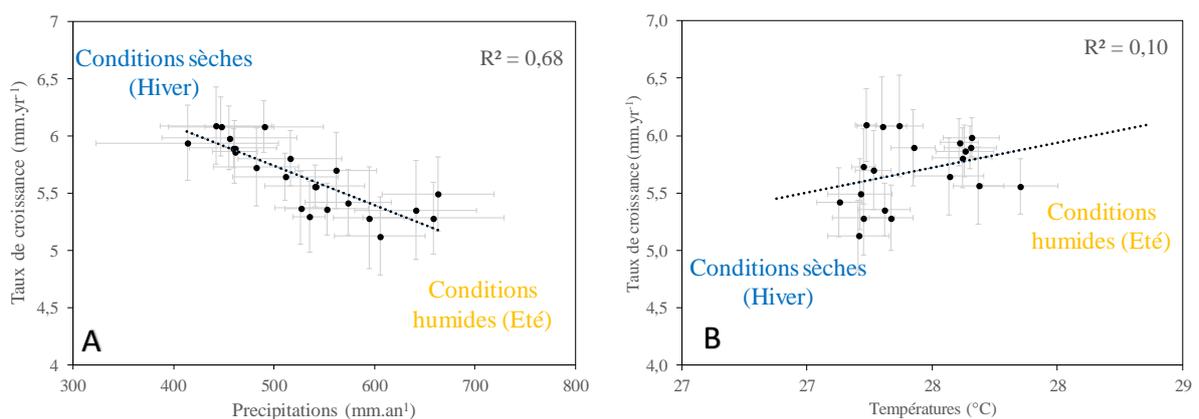
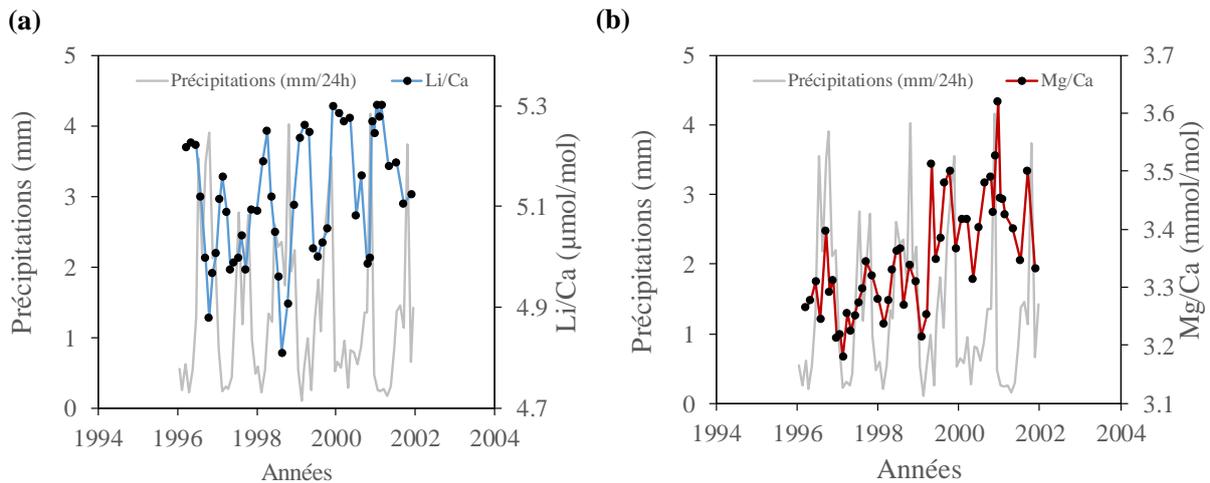


Figure 8. Evolution du taux d'extension linéaire de l'échantillon EC1 (SS) en fonction (A) des précipitations et (B) des températures locales. Les données représentées sont des moyennes glissantes sur 5 ans pour s'affranchir de la variabilité interannuelle. Les marges d'erreurs mentionnées correspondent aux écarts-types ( $1\sigma$ ) sur les 5 ans intégrés pour chaque moyenne.

Si le taux d'extension linéaire des coraux est dépendant des précipitations, ces dernières peuvent être le reflet d'autres facteurs contrôlant directement la calcification des coraux et leur croissance. En effet lors de la saison humide, les soudaines et fortes précipitations vont conduire, d'une part, à un run-off important créant de la turbidité dans le lagon et pouvant apporter des apports extérieurs via l'érosion des surfaces continentales environnantes ; et d'autre part, ces périodes sont souvent associées à une baisse de la luminosité du fait de l'augmentation de la couverture nuageuse. Dans les deux cas, turbidité ou couverture nuageuse, nous assistons à une baisse notable de la lumière pouvant abaisser la productivité primaire et l'activité photosynthétique algale et donc affecter la croissance des coraux symbiotiques. A même température, cette modification de croissance peut induire un fractionnement de Rayleigh lors de la précipitation du carbonate, modifiant *in fine* le rapport Li/Mg ou Sr/Ca, qui n'est alors plus directement dépendant de la température. L'érosion et l'apport de matières dissoutes et particulaires peuvent également modifier le rapport Li/Mg dans les coraux, en particulier dans un lagon fermé. Ainsi, les apports de Li et de Mg par l'érosion, par exemple des basaltes fortement présents sur ces îles volcaniques des Petites Antilles, peuvent être questionnés (Milot et al, 2010 ; Tang et al, 2014). En effet, si la concentration de ces éléments change dans le lagon de manière saisonnière en réponse à une altération des basaltes par les fortes pluies estivales, alors la composition du fluide de calcification s'en trouvera également modifiée, impactant *in fine* les rapports élémentaires incorporés dans le carbonate précipité. Si tel était le cas, on devrait observer des pics de Li ou de Mg lors des saisons humides, montrant la signature de l'apport de ces éléments par l'érosion ou par apport détritique. Or, le Li/Ca est inversement corrélé aux précipitations, avec un enrichissement plutôt présent durant les saisons sèches, rejetant de fait un fort apport via les run-off (Figure 9a).



**Figure 9.** Comportement du (a) Li/Ca et du (b) Mg/Ca en fonction des précipitations saisonnières (base de données GPCP v2.3, Adler et al, 2018)

Si les précipitations jouaient un rôle par modification des apports élémentaires dans le lagon, elles auraient tendance à diminuer les rapports Li/Ca, et non l'inverse. Le Li/Ca semble donc suivre une incorporation majoritairement pilotée par la température, avec une relation plutôt régulière et inversement proportionnelle comme observée par de précédentes études (Hathorne et al, 2013 ; Montagna et al, 2014 ; Marchitto et al, 2018) et appuyée par les chapitres 2 et 3. En revanche, le Mg/Ca est positivement corrélé aux températures confirmant les observations de précédentes études sur des coraux tropicaux (Mitsuguchi et al, 1996 ; Fallon et al, 2003 ; Montagna et al, 2014) avec des pics observés en été. Toutefois, il apparaît également en Figure 9b que, lors de la saison estivale humide, des excursions du rapport Mg/Ca semblent corrélés avec les événements de précipitation parfois abrupts. Si tel était le cas, les précipitations auraient pour conséquences directes de diminuer le rapport Li/Mg et donc de surestimer les températures reconstruites. Les résultats observés en Figure 6 ne vérifient pas cette hypothèse car les SST reconstruites ont tendance à être plutôt sous-estimées en saison estivale humide. Afin de mieux contraindre les effets directs de précipitations sur les apports ou modifications de matière au lagon, un suivi élémentaire et isotopique saisonnier du Lithium et du Magnésium à la fois dans l'eau et dans des coraux présents en sortie d'exutoire pourrait rendre compte de la possible influence des apports détritiques en milieu lagunaire.

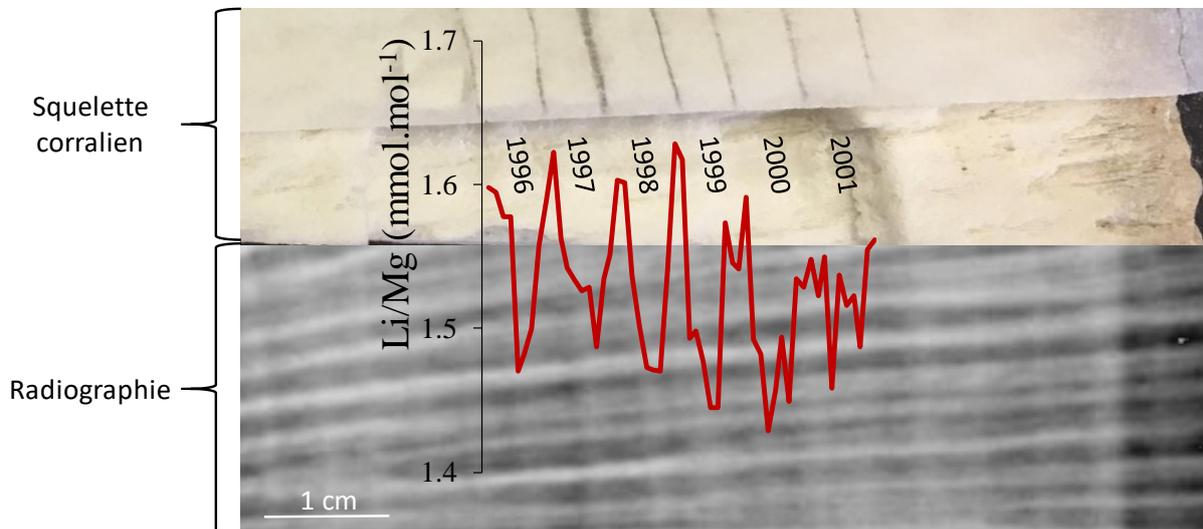
Outre les apports détritiques, les variations de lumière peuvent jouer un rôle déterminant sur les écosystèmes coralliens et leur potentiel développement. Lors de la saison humide et des épisodes de fortes précipitations, la couverture nuageuse d'une part et la turbidité d'autre part conduisent nécessairement à une baisse de la luminosité. Il a déjà été montré que la lumière influait la

croissance du corail avec une extension linéaire favorisée sous irradiation augmentée (Reynaud et al, 2007 ; Juillet-Leclerc et al, 2014). Nos observations confirment ces études, avec une croissance intensifiée en saison sèche où la nébulosité est faible, et une croissance ralentie en saison humide où la luminosité diminue (Figure 8).

L'impact d'un changement modéré ou majeur du taux d'extension linéaire sur le Li/Mg est à ce jour peu documenté. Des études ont récemment montré que le proxy Li/Mg ne semble pas ou peu dépendre du taux d'extension linéaire (D'Olivo et al, 2018 ; Ross et al, 2019). Outre la croissance linéaire, le taux de calcification et/ou la densité peuvent être les autres paramètres de croissance qui pourraient plus jouer un rôle prépondérant dans l'incorporation des éléments traces (Reynaud et al, 2007 ; Rollion-Bard and Blamart, 2015 ; Bell et al, 2017). Il a ainsi été montré qu'un taux de calcification lent favorise la précipitation d'aragonite proche de l'équilibre thermodynamique, et est associé à la genèse de fibres d'aragonite qui favorisent un squelette plus dense (Watson, 2004 ; Gagnon et al, 2007 ; Gabitov et al, 2008, 2011 ; Holcomb et al, 2009 ; Brahmi et al, 2012 ; Montagna et al, 2014). A l'inverse, une croissance rapide favorise la genèse de centres de calcifications (*center of calcification*, COC), moins denses (Brahmi et al, 2012), lesquels permettent une plus forte incorporation du Li et du Mg et donc un enrichissement de leur teneur voire un fractionnement élémentaire à même température (Montagna et al, 2014 ; Rollion-Bard and Blamart, 2015 ; Marchitto et al, 2018). On peut donc imaginer que la croissance du corail suivrait une logique de calcification suivant deux régimes en fonction de la saison : en Hiver, la forte luminosité engendre une croissance rapide, qui favorise la genèse et la présence relative marquée de COC, lesquels précipitent de manière plus éloignée de l'équilibre thermodynamique. Cela aurait pour conséquence d'impacter la relation du Li/Mg dans le squelette avec la température engendrant une faible corrélation entre ces deux variables (Figure 7). En Été, à l'inverse, la faible luminosité associée à une forte couverture nuageuse et/ou à une augmentation de la turbidité dans le lagon conduit à une croissance plus lente du corail et à une augmentation de la densité du corail, favorisant la genèse de fibres d'aragonite qui précipitent proche de l'équilibre thermodynamique (Gagnon et al, 2007), et induisant un rapport Li/Mg plus sensible à la température (Figure 7). Par conséquent ici pour le *S. siderea* de Martinique, il semble que la densité du corail varie en accord avec la croissance préférentielle de COC en Hiver et des bandes de faibles densités, et la présence relative de fibres d'aragonites favorisée en Été associée à une plus forte densité du squelette.

Les observations faites sur les bandes de densité à partir de l'image en radiographie RX confirment cette dynamique saisonnière, où dans la zone d'échantillonnage entre 1996 et 2001, on observe que les pics de Li/Mg (entre 1,60 et 1,65 mmol.mol<sup>-1</sup>, SST plus froides) correspondent aux

bandes sombres, peu denses, et les zones où le Li/Mg est le plus faible (inférieur à 1,5 mmol.mol<sup>-1</sup>, SST les plus chaudes) correspondent aux bandes claires, denses (Figure 10).



**Figure 10.** Photo composite du squelette corallien (en haut) avec la zone d'échantillonnage et le marquage des années sous-échantillonnées, de 1996 à 2001, superposé à l'imagerie en radiographie négative (en bas) mettant en évidence les bandes sombres (et claires) qui indiquent les faibles (et hautes) densités du squelette. L'évolution saisonnière du Li/Mg mesuré a été superposée afin de souligner sa variabilité saisonnière en lien avec la densité du squelette.

De ces observations, il ressort les hypothèses suivantes :

- A température constante, le manque de lumière associé aux précipitations (nuages et ou turbidité) favoriserait un ralentissement de l'extension linéaire au profit d'une calcification plus dense, associée à des fibres d'aragonites. Ce type de comportement est observé préférentiellement en Eté, durant la période humide. Cela se traduit par un rapport Li/Mg plus sensible à la température.
- En Hiver à l'inverse, la période sèche est favorable à une plus forte luminosité et une extension linéaire accrue des colonies serait caractérisé par une plus faible densité du squelette et une proportion relative de COC/fibres plus importante. Cela se traduit par un rapport Li/Mg moins sensible à la température.

**Il serait toutefois intéressant, afin de vérifier ces observations, d'utiliser une approche par microtomographie pour quantifier les variations saisonnières en densité et en taux de calcification, et évaluer leurs impacts sur le ratio Li/Mg.**

Ces effets saisonniers peuvent être d'autant plus marqués pour les coraux situés en environnement « backreef » au sein du lagon, du fait de leur plus grande exposition à la turbidité, les apports continentaux issus de l'érosion, et les fortes variations de luminosité associées. Cette situation particulière pourrait expliquer les résultats de Fowell et al (2016) pour le *S. siderea* prélevé en backreef, qui avait d'ailleurs attribué les biais de températures reconstruites à une différence de pH dans le lagon, ou à un taux d'extension plus important en contexte « backreef » qu'en « forereef » (Castillo et al, 2011).

### 3.4. Correction des biais saisonniers par une approche multi-proxy

Nous avons relevé dans le Chapitre 2 qu'une approche multi-proxy combinant les rapports Li/Mg et Sr/Ca permettait de réduire les incertitudes sur les reconstructions de températures des coraux tropicaux, passant de  $\pm 2,6^{\circ}\text{C}$  avec la calibration Li/Mg multi-espèce à  $\pm 0,6^{\circ}\text{C}$  avec une régression multi-paramètres combinant les deux ratios (Cuny-Guirriec et al., 2019 ; Fowell et al., 2016). Ayant souligné ici (1) le contexte particulier « backreef » de la colonie étudiée en Martinique, rendant la croissance du corail et son enregistrement géochimique potentiellement plus vulnérable aux effets saisonniers, mais également (2) un potentiel effet d'espèces avec une dispersion des calibrations spécifiques entre les genres *Porites* et *Siderastrea* par rapport à la courbe multi-espèce, je propose ici d'évaluer l'approche multi-proxy dans la réduction des incertitudes des reconstructions pour la colonie issue de l'îlet Chancel.

L'approche adoptée s'est inspirée de celle de Fowell et al. (2016) avec une multi-régression qui consiste à combiner les rapports élémentaires Li/Mg et Sr/Ca mesurés sur l'échantillon EC1 (SS), et sera nommée ci-après calibration Chancel-MLR1. La calibration a été faite à partir du logiciel R en tenant compte des rapports élémentaires mesurés sur les échantillons à l'échelle saisonnière (mensuels à bimensuels) prélevés entre 1996 et 2001 inclus. Les coefficients des régressions ainsi que les incertitudes associées sur les reconstructions de températures saisonnières (sur la période 1996 - 2006) sont présentés en Table 1. Les reconstructions de température à partir des différentes calibrations : (i) Li/Mg multi-espèces (nommé Li/Mg-MS) (ii) spécifiques intégrant uniquement les données saisonnières de l'échantillon EC1 SS (nommé Li/Mg-SP, Eq. 1), et (iii) la calibration Sr/Ca spécifique (Eq. 2), sont aussi montrés Table 1 afin de comparer les incertitudes selon l'approche utilisée. De même, il est également montré une calibration Li/Mg intégrant à la fois les données de l'échantillon EC1 (SS) et les données backreef de l'échantillon BR-06 (Fowell et al, 2016), nommée calibration Li/Mg-Backreef, afin de tester une équation générale spécifique aux *S. siderea* en contexte « backreef ».

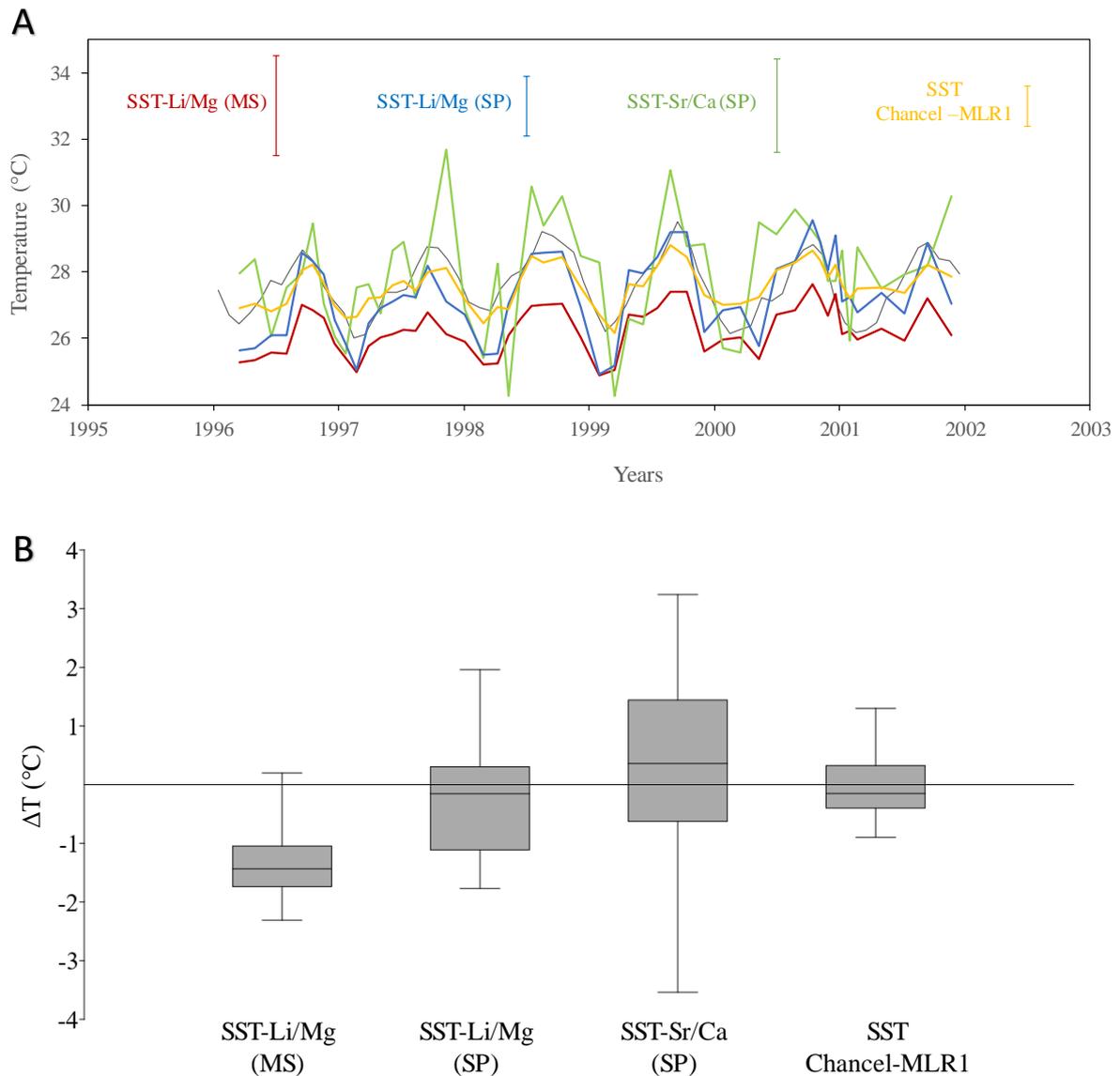
**Tableau 1.** Coefficients des régressions linéaires et statistiques associées. La calibration Chancel-MLR1 est de la forme  $SST(^{\circ}C) = 81.371 + (x1 * Li/Mg) + (x2 * Sr/Ca)$ . Pour comparaison, les statistiques des calibrations Sr/Ca spécifique (équation 2), et des calibrations Li/Mg multi-espèce (Cuny-Guirricet et al., 2019), spécifique (équation 1) et backreef (tenant compte de l'échantillon EC1 SS de cette étude et de l'échantillon BR-06 de Fowell et al, 2016) sont également mentionnées.

	b	x1	x2	R <sup>2</sup>	RMSE (°C)
Chancel-MLR1	81,371	-8,919	-4,448	0,53	0,6
Sr/Ca – Spécifique	10,070	-	-0,037	0,30	1,4
Li/Mg – Multi-espèces				0,52	1,5
Li/Mg – Spécifique	2,700	-0,043	-	0,52	0,9
Li/Mg – Backreef	2,482	-0,034	-	0,43	1,1

Les résultats montrent une forte réduction des marges d'erreurs sur les températures reconstruites, passant de  $\pm 1,5^{\circ}C$  pour la calibration Li/Mg-multi-espèces à  $\pm 0,6^{\circ}C$  pour l'approche Chancel-MLR1 (Table 1). La calibration Li/Mg spécifique (Eq. 1) permet également une réduction des marges d'erreurs, de l'ordre de  $\pm 0,9^{\circ}C$ , là où à l'inverse, la calibration Sr/Ca spécifique (Eq. 2) ne permet pas de réduire les marges d'erreurs, de l'ordre de  $\pm 1,4^{\circ}C$ . Egalement, la calibration Li/Mg intégrant l'ensemble des données *S. siderea* en contexte « backreef » (Li/Mg – BR) montre une incertitude sur les reconstructions de températures de  $\pm 1,1^{\circ}C$ , ce qui montre une légère amélioration vis-à-vis de la calibration multi-espèces. Cette incertitude demeure élevée comparée à celle de la régression multi-paramètres Chancel-MLR1 ( $\pm 0,6^{\circ}C$ ) et ne montre donc pas un apport significatif par rapport à la calibration multi-espèces.

Outre les incertitudes associées aux différentes calibrations, leur application à l'échantillon EC1 (SS) pour la période 1996 – 2001 ont donné les résultats suivants. Comme décrit précédemment en section 3.2., la calibration Li/Mg multi-espèces tend à systématiquement sous-estimer les températures, de l'ordre de  $-1,3 \pm 1,2^{\circ}C$  ( $2\sigma$ ) en moyenne avec une sous-estimation d'autant plus prononcée lors des saisons estivales, et présente une amplitude saisonnière plus faible que celle mesurée localement. La calibration Li/Mg spécifique réduit considérablement ces écarts, avec une sous-estimation moyenne de l'ordre de  $0,3 \pm 1,7^{\circ}C$  ( $2\sigma$ ). En revanche, la calibration Sr/Ca spécifique présente une forte incertitude sur les températures reconstruites ( $\pm 1,4^{\circ}C$ , Table 1) et intensifie les amplitudes saisonnières reconstruites, surestimant les températures estivales et sous-estimant les températures hivernales.

Enfin il ressort clairement de l'analyse de ces différentes calibrations que les reconstructions de températures à partir de la régression multi-paramètres Chancel-MLR1 montrent un cycle saisonnier en SST dont les amplitudes sont plus fidèles à celles effectivement relevée par les AVHRR-OISSTv2, permettant ainsi une réduction des marges d'erreurs sur les températures reconstruites par rapport aux autres calibrations (Figure 11).



**Figure 11.** (A) Reconstructions des SST sur la colonie EC1 (SS) pour la période 1996 – 2001 à partir du Li/Mg – Multi-espèces (rouge), Li/Mg – Spécifique (bleu), Sr/Ca – Spécifique (vert) et de la régression multi-paramètres Chancel-MLR1 combinant le Sr/Ca et Li/Mg (jaune). Les barres d’erreurs sont représentées. (B) « Box plot » représentant les anomalies de SST reconstruites à partir de ces mêmes calibrations par rapport aux températures de la base de données AVHRR-OISSTv2 (Reynolds et al, 2007). Les anomalies  $\Delta T$  représentent l’écart entre la température reconstruite par le proxy sur chaque échantillon (mensuel à bimensuel) et la température relevée par la base de données AVHRR-OISSTv2.

Ces résultats soulignent la réduction des incertitudes avec une approche multi-proxy par rapport à une calibration tenant compte uniquement du Li/Mg, confirmant de précédentes études (Fowell et al, 2016 ; D’Olivo et al, 2018 ; Zinke et al, 2019). On attribue cette plus-value de la régression multi-paramètres à l’utilisation de plusieurs variables qui permettent de réduire la dépendance à d’autres facteurs que la température, tels que la cinétique de croissance, les processus de biominéralisation voire les effets saisonniers (Rollion-Bard and Blamart, 2015 ; Marchitto et al, 2018), lesquels influencent les ratios Li/Mg ou Sr/Ca utilisés seuls. Gaetani et al (2011) ont avancé notamment

l’hypothèse selon laquelle une approche combinant plusieurs rapports d’éléments traces permet d’isoler le paramètre *température* lié au fractionnement de Rayleigh lors de la précipitation d’aragonite, en s’affranchissant des autres paramètres non-induits par la température.

### 3.5. Validation de la calibration saisonnière sur une échelle annuelle

Une calibration annuelle du Li/Mg sur l’espèce *S. siderea* est difficile ici compte-tenu de la faible variabilité de température annuelle. On cherche donc à vérifier que la calibration saisonnière, plus précise ici, peut s’appliquer sur des échantillons à résolution annuelle, afin de reconstruire l’évolution des températures depuis 1854 à partir de cette calibration. Pour cela, j’ai appliqué la calibration saisonnière (Equation 1) aux échantillons prélevés annuellement sur le même axe de croissance que les échantillons saisonniers, entre 1996 et 2001, afin de vérifier si les températures reconstruites par le Li/Mg sont cohérentes avec les relevés de SST annuelles ERSSTv4 (Hung et al, 2015). En comparant les écarts entre les températures reconstruites et les températures relevées par année – *cet écart est noté  $\Delta T$*  – et en comparant l’incertitude sur les reconstructions de températures (RMSE) par le Li/Mg sur l’ensemble des 6 années pour chacune des calibrations, il apparaît que la calibration saisonnière semble non seulement applicable à des échantillons à résolution annuelle, mais permet en plus de réduire par un facteur 2 l’incertitude sur les reconstructions de températures, passant de  $\pm 1,4^{\circ}\text{C}$  pour la calibration multi-espèces à  $\pm 0,8^{\circ}\text{C}$  pour la calibration saisonnière (Tableau 2). On confirme également la plus grande précision sur les reconstructions de températures à partir de la calibration saisonnière multi-paramètres *Chancel-MLR1*, où les incertitudes sont réduites à  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .

**Tableau 2.** Ecart des températures reconstruites par les calibrations Li/Mg multi-espèces, Li/Mg saisonnière spécifique (Equation 1) et multi-paramètres Chancel-MLR1, avec les températures ERSSTv4 (Hung et al, 2015) pour les échantillons à résolution annuelle sur la période 1996-2001.

	$\Delta T$ (Calibration multi-espèces)	$\Delta T$ (Calibration saisonnière, Eq. 1)	$\Delta T$ (Calibration Chancel-MLR1)
1996	-1,2	-0,1	0,1
1997	-1,2	-0,1	-0,0
1998	-2,4	-1,6	-0,9
1999	-1,4	-0,1	-0,3
2000	-0,8	0,6	0,4
2001	-0,7	0,8	0,5
<b>RMSE</b>	<b><math>\pm 1,4</math></b>	<b><math>\pm 0,8</math></b>	<b><math>\pm 0,5</math></b>

**L'application de la calibration saisonnière à des échantillons annuels valide la possibilité d'effectuer un changement d'échelle, et justifie l'utilisation de cette calibration pour reconstruire l'évolution des températures annuelles sur l'échelle historique depuis 1854.** L'idée est de vérifier, d'une part, si cette calibration permet de retranscrire le signal du réchauffement climatique déjà enregistré dans ces régions (Good et al, 2007 ; Strong et al, 2008, Chollett et al, 2012 ; Rhein et al, 2013), et d'autre part, d'étudier et d'interpréter les potentielles variations de températures en lien avec signal océanique de type interannuel ou décennal notamment en se référant aux indices climatiques applicables aux petites Antilles : le Southern Oscillation Index (SOI) et l'Atlantic Multi-decennial Oscillation (AMO).

#### 4. Reconstruction du réchauffement climatique depuis la Révolution Industrielle à partir du traceur Li/Mg

##### 4.1. Comparaison inter-proxy sur l'évolution des températures à l'échelle historique

Dans une première approche, j'ai souhaité comparer le signal du réchauffement climatique au cours des 150 dernières années enregistrées par le squelette corallien (sur la période 1854 – 2006) donné par les différents traceurs précédemment étudiés. Outre les calibrations développées ici et notamment la régression multi-paramètres Chancel-MLR1, un autre traceur géochimique des SST à partir des éléments traces dans les coraux a également été récemment développé, le couple Sr-U (DeCarlo et al, 2015, 2016 ; Rodriguez et al, 2019 ; Ross et al, 2019). Celui-ci trouve son potentiel dans le fait que le Sr/Ca est impacté à la fois par la température, et par la calcification, là où l'U/Ca ne serait impacté que par la calcification. Faire la pondération du Sr/Ca par l'U/Ca suppose donc d'isoler le paramètre température en s'affranchissant des paramètres de calcification (De Carlo et al, 2015, 2016). A la manière de Ross et al (2019), l'équation de paléotempérature à partir du Sr-U mentionnée dans l'étude de De Carlo et al (2016) a été utilisée afin de tester son potentiel et de comparer cette nouvelle approche avec mes différentes calibrations ici développées à partir des éléments traces pour reconstruire le plus fidèlement possible les changements de température des eaux de surfaces en Martinique pendant les 150 dernières années (1854 – 2006). Pour mener à bien cela, pour chaque année d'enregistrement j'ai déterminé une valeur de Sr-U à partir des rapports annuels Sr/Ca et U/Ca mesurés à partir de l'équation suivante :

$$\text{Sr-U} = \text{Sr/Ca} - 1,1107 * \text{U/Ca}$$

A partir de ce rapport Sr-U, la température peut être extraite selon l'équation suivante (De Carlo et al, 2016) :

$$\text{Température (°C)} = -10 * (\text{Sr-U} - 7,7) + 28,8$$

Pour comparer les paléo-reconstructions et évaluer leur qualité, les variations en SST et la tendance climatique long-terme ont été comparées aux températures enregistrées dans la base de données ERSSTv4 (Hung et al, 2015).

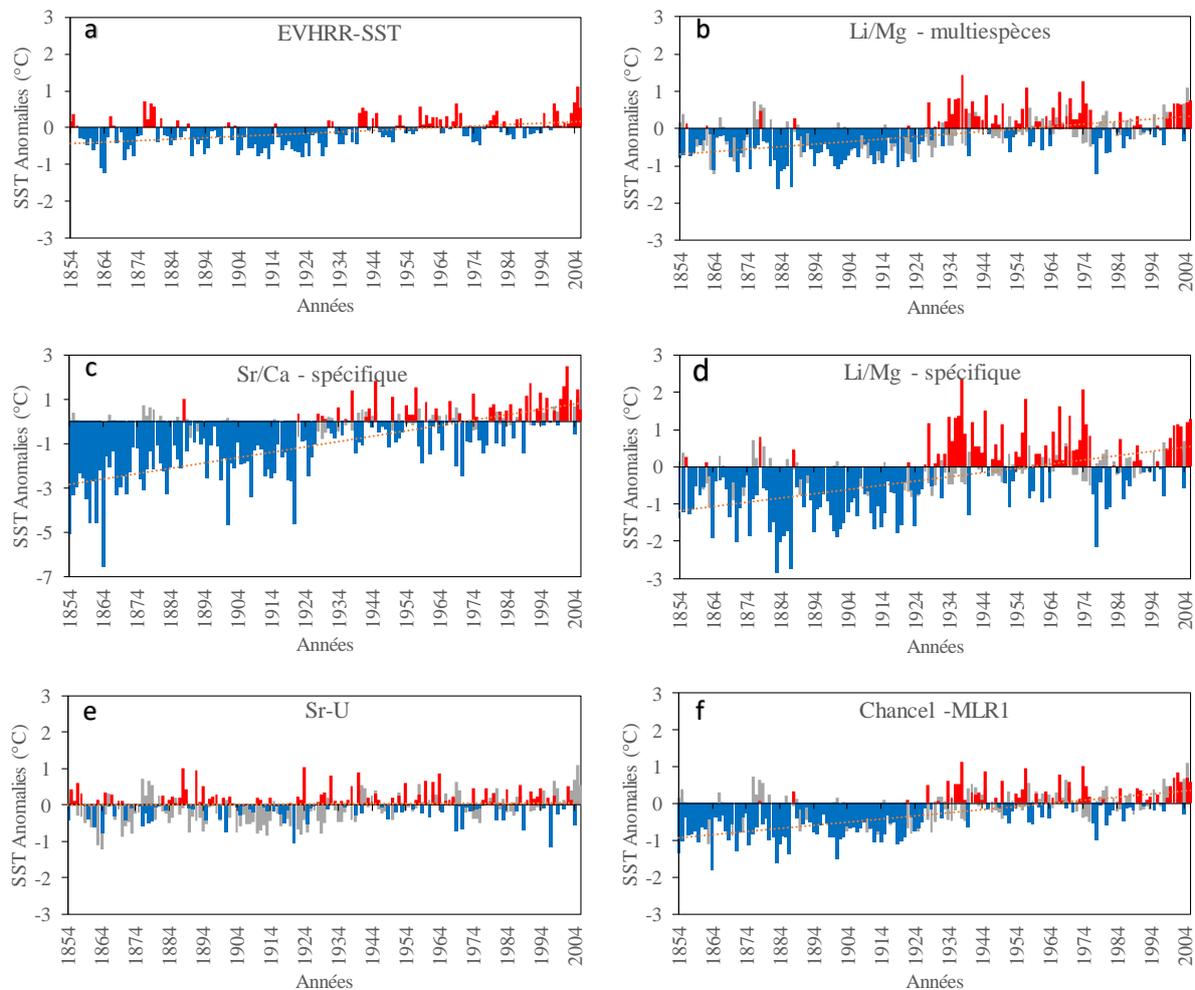
Afin d'illustrer les variations reconstruites de température, j'ai calculé et tracé en Figure 12 les différentes anomalies de température obtenues à partir des différentes approches. De même, les taux de réchauffement des masses d'eau présentés en Tableau 3 ont été calculés pour 2 périodes historiques et représentatives de l'ère anthropique et du réchauffement climatiques en cours, depuis 1854 et depuis 1975. Les anomalies sont calculées à partir de la différence entre la température enregistrée par le corail chaque année et celle moyennée sur 30 ans, entre 1971 et 2000, servant de référence. Selon l'approche utilisée, les incertitudes pour chaque reconstruction temporelle de températures sont déterminées à partir du RMSE. Celui-ci est calculé pour l'ensemble de la période 1854 – 2006, à partir des écarts entre les températures annuelles reconstruites et les valeurs ERSST v4 correspondantes.

**Tableau 3.** Synthèse des taux décennaux du réchauffement climatique des masses d'eau en Martinique pour les périodes 1854-2006 et 1975-2006 déterminés, à partir des températures reconstruites selon les calibrations utilisées (Li/Mg multi-espèces, Li/Mg spécifique, Sr/Ca spécifique, régression multi-paramètres MLR1 et Sr-U). Les taux sont comparés à ceux relevés par la base de données ERSSTv4 (Hung et al, 2015). Pour chaque traceur géochimique étudié, les incertitudes sur les reconstructions de températures sont également mentionnées.

	Vitesse de réchauffement depuis 1854 (°C/décade)	Vitesse de réchauffement depuis 1975 (°C/décade)	RMSE (°C)
ERSSTv4	0,04	0,21	-
Li/Mg (MS)	0,07	0,23	1,46
Li/Mg (SP)	0,12	0,39	1,05
Sr/Ca (SP)	0,24	0,50	1,77
Sr-U	0,00	0,06	1,35
Chancel – MLR1	0,08	0,23	0,64

La synthèse comparative faite en Tableau 3 indique que, pour le long-terme, la vitesse du réchauffement des eaux de surface depuis 1854 dépend largement de la méthode de calibration utilisée, et diffère systématiquement de 2 à 6 fois avec le taux déterminé à partir de la base de données ERSSTv4. Ainsi, le rapport Sr/Ca est ici l'approche qui présente le taux le plus exacerbé avec un rythme de réchauffement de l'ordre de +0,24 °C/décade ce qui est 6 fois supérieur au

réchauffement observé de  $+0,04^{\circ}\text{C}/\text{décade}$  dans l'enregistrement de référence. L'application de la calibration Sr-U, à l'inverse, ne retrace aucune évolution significative de la température sur les 150 dernières années, et l'erreur estimée sur les reconstructions de températures reste élevé, de l'ordre  $\pm 1,35^{\circ}\text{C}$ . Ceci peut trouver une explication sur le fait que la calibration de De Carlo et al (2016) a été produite à partir de colonies du genre *Porites*. Nous ne pouvons pas exclure un potentiel effet d'espèce sous-jacent et de futurs travaux de calibration du couple Sr-U spécifiques à l'espèce *S. siderea* demeurent indispensable pour tester et valider la méthode. En revanche, l'amplitude des anomalies sur l'ensemble de l'enregistrement, souvent circonscrites autour de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  selon les années, apparaît plus cohérente avec les anomalies effectivement recensées par la base de données ERSSTv4, là où l'amplitude des anomalies recensées par les autres traceurs est souvent plus marquée, entre  $-3$  et  $+3^{\circ}\text{C}$  (Figure 12).



**Figure 12.** Anomalies de températures annuelles relatives à la période de référence 1971-2000 (a) relevées par la base de données ERSSTv4 ou ici reconstruites par (b) le Li/Mg multi-espèces (c) le Sr/Ca spécifique (d) le Li/Mg spécifique (e) le Sr-U et (f) la régression multi-paramètres Chancel-MLR1 combinant le Li/Mg et le Sr/Ca. Les barres bleues représentent les anomalies négatives et les barres rouges les positives, les barres grises se réfèrent à la base de données ERSSTv4. Les

anomalies sont calculées comme étant la différence entre les valeurs annuelles des SST déterminée pour chaque calibration testée par rapport à la moyenne des températures reconstruites par la même approche sur la période 1971-2000.

Notamment, le Sr/Ca tend particulièrement à surestimer les anomalies négatives au cours du XIX<sup>ème</sup> siècle et début XX<sup>ème</sup> siècle, avec des anomalies négatives peu réalistes et atteignant jusqu'à -6°C. Cette exagération des anomalies négatives peut expliquer le gradient exacerbé du réchauffement observé sur ce proxy depuis 1854 et tend à indiquer la faible robustesse de la calibration Sr/Ca spécifique ( $r^2 = 0,3$ ) décrite en section 3.1. Le fait d'appliquer une calibration saisonnière à des données annuelles, impliquant donc un changement de résolution, pourrait induire des biais de reconstructions de températures avec l'utilisation du Sr/Ca seul. En particulier, on a vu que Sr/Ca tendait à surestimer les températures estivales et sous-estimer les températures hivernales, expliquant les trop grandes amplitudes saisonnières. Ainsi dû à ces effets saisonniers, les reconstructions de températures à partir du Sr/Ca surestiment fortement les anomalies annuelles de températures et les différents taux de réchauffement qui en résultent ici pour la colonie EC1 (SS).

L'application des équations Li/Mg multi-espèces et spécifique tend à retracer plus fidèlement la tendance climatique ERSSTv4 avec des anomalies et des taux plus réalistes qu'avec Sr/Ca. Il apparait toutefois que les taux du réchauffement sur le long-terme, depuis 1854, sont toujours légèrement surestimés, respectivement +0,07°C/décade et +0,12°C/décade pour le Li/Mg multi-espèces et spécifique. De même l'erreur estimée sur les reconstructions de température demeure importante ( $\pm 1,5$  et  $\pm 1,1$ °C, respectivement). Toutefois, il ressort que les périodes d'anomalies positives relevées par les ERSSTv4 autour des années 1930 à 1970 puis à nouveau à partir de 1995, sont bien retranscrites par le rapport Li/Mg, quelle que soit la calibration utilisée, multi-espèces ou spécifique (Figure 12).

L'approche qui semble retracer le plus fidèlement les anomalies en SST et la tendance climatique est la calibration multi-paramètres Chancel-MLR1, avec un taux de réchauffement long terme de l'ordre de +0,08°C/décade, en accord avec l'approche Li/Mg multi-espèces (+0,07°C/décade), et une erreur estimée sur les reconstructions de températures réduite à  $\pm 0,64$ °C. Même si cette tendance est deux fois plus grande que le taux ERSSTv4 (+0,04°C/décade), elle est comparable à celles récemment observées par une approche similaire dans la région des Kimberley au Nord-Ouest de l'Australie (+0,09°C/décade ; Chen et al, 2019). L'écart de taux entre ceux reconstruits ici et ceux issus des bases de données peut être attribuée à la différence de résolution spatiale de la comparaison. En effet, ERSSTv4 se caractérise par un maillage des données de 2x2° qui couvrent une large zone géographique intégrant à la fois le lagon mais aussi des masses d'eau de l'océan ouvert. Cela peut indiquer que le réchauffement ayant eu lieu dans le lagon à proximité de CHANCEL est probablement plus marqué que celui observé dans l'océan ouvert dans la région des

petites Antilles. De plus, les données ERSSTv4 doivent être considérées avec prudence, dans le sens où elles sont largement dépendantes de la qualité du réseau de mesure. Ainsi, les données sont de moins en moins représentatives dans le temps du fait d'une moindre densité de mesures, et elles sont modélisées à partir de méthodes statistiques pour la période antérieure aux instruments, engendrant nécessairement une augmentation des incertitudes sur les données de températures.

Pour les dernières décennies, l'ensemble des taux calculés à partir des données Li/Mg et Sr/Ca indiquent systématiquement une nette accélération du réchauffement climatique depuis 1975, d'un facteur 2 à 3, et variant entre +0,23°C et +0,50°C/décade sur les trente dernières années d'enregistrement selon le proxy utilisé (Tableau 3). Cette accélération confirme celle observée à partir des enregistrements ERSSTv4, où le réchauffement passe de +0,04°C/décade sur l'ensemble de la série temporelle 1854 – 2006 à +0,21°C/décade depuis 1975, soit un facteur 5. Seul le Sr-U retrace un réchauffement modéré pour la période récente de +0,06°C/décade, clairement en-deçà de la tendance générale. Les calibrations Li/Mg-spécifique et le Sr/Ca-spécifique tendent à surestimer le réchauffement climatique par rapport aux ERSSTv4, avec des réchauffements de +0,39 et +0,50°C/décade, respectivement. Il ressort ici que la calibration Li/Mg-multi-espèces et la régression multi-paramètres Chancel-MLR1 retracent un réchauffement similaire à celui relevé par les ERSSTv4, avec une augmentation de température au rythme de +0,23°C/décade. De fait, exceptée la tendance observée sur le Sr-U qui peut être mise sur le fait de l'application d'une calibration qui n'est probablement pas appropriée à l'espèce *S. siderea*, l'ensemble de ces résultats est en accord avec de précédentes études, où **le réchauffement est estimé entre +0,2°C à +0,6°C/décade depuis 1985 dans la région des Caraïbes** (Good et al, 2007 ; Strong et al, 2008, Chollett et al, 2012 ; Rhein et al, 2013) **arguant d'une bonne fiabilité des traceurs ici étudiés, notamment l'apport de la calibration Li/Mg Multi-espèces revisitée (Cuny-Guirriec et al., 2019) mais surtout la multi-régression combinant le Li/Mg et le Sr/Ca qui permet de retracer le plus fidèlement la tendance climatique à long-terme, malgré un changement de résolution d'analyse passant du mensuel à l'annuel.**

Au-delà de la tendance long-terme décrivant un réchauffement climatique en lien avec l'ère industrielle des masses d'eau de surface à proximité de la Martinique, il ressort également des excursions positives ou négatives sur des périodes plus longues, de genre décennal ou multi-décennal. Il ressort ainsi les périodes suivantes marquées par de plus faibles SST entre 1890 et 1930 et entre 1980 et 1998 s'intercalant avec des périodes visiblement plus chaudes de 1930 à 1980 et de 1998 à 2006. Ces variations multi-décennales des SST a d'ailleurs déjà été observées dans de précédentes études (Delworth and Mann, 2000 ; Enfield et al, 2001 ; Zhang et al, 2007 ; Vásquez-Bedoya et al, 2012), et ont été attribuées à l'Atlantic Multidecadal Oscillation (AMO). Cette oscillation se caractérise par des variations d'anomalies en température autour de  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  qui

s'étalent sur plusieurs décennies, pouvant être comprises entre 60 et 90 ans. L'AMO influence les SST de l'*Atlantic Warm Pool* (AWP), bassin situé dans les Caraïbes et le Golfe du Mexique où les eaux de surface sont particulièrement élevées comparées à l'ensemble du bassin Atlantique (Wang et al, 2006). Cette variabilité est observable ici tant sur les données ERSSTv4 que sur les reconstructions de températures réalisées à partir des données Li/Mg et Sr/Ca (Figure 12). Dans ce cadre, j'ai souhaité évaluer ce lien potentiel entre les variations multi-décennales et l'indice de l'AMO, mais aussi avec d'autres indices climatiques tel que Southern Oscillation Index (SOI) enregistré dans le Pacifique Sud, qui pilote les événements *El-Niño Southern Oscillation* (ENSO) et qui peut localement impacter l'Atlantique tropical (Enfield and Mayer, 1997). Notamment, dans quelle mesure Li/Mg et Sr/Ca sont capables de retracer ces variations interannuelles ou décennales ?

#### 4.2. Variabilité interannuelle observée par la combinaison Li/Mg et Sr/Ca

De manière à mieux distinguer la tendance long terme observée depuis les 150 dernières années avec les variabilités à plus court terme (annuelles, décennales) contraintes par les connexions océan/atmosphère et décrites par les index AMO et SOI, j'ai comparé les anomalies observées dans cette étude avec ces index climatiques. Pour information, Sr/Ca a déjà été étudié sur le genre *S. siderea* dans le Golfe du Mexique pour mettre en évidence les oscillations à court terme (Vásquez-Bedoya et al, 2012). Egalement, Delworth and Mann (2000) ont montré une cohérence entre les enregistrements à partir d'archives climatiques prélevées en Atlantique et les modélisations pour mettre en évidence le signal de l'AMO dans les températures de surface de l'Atlantic Warm Pool.

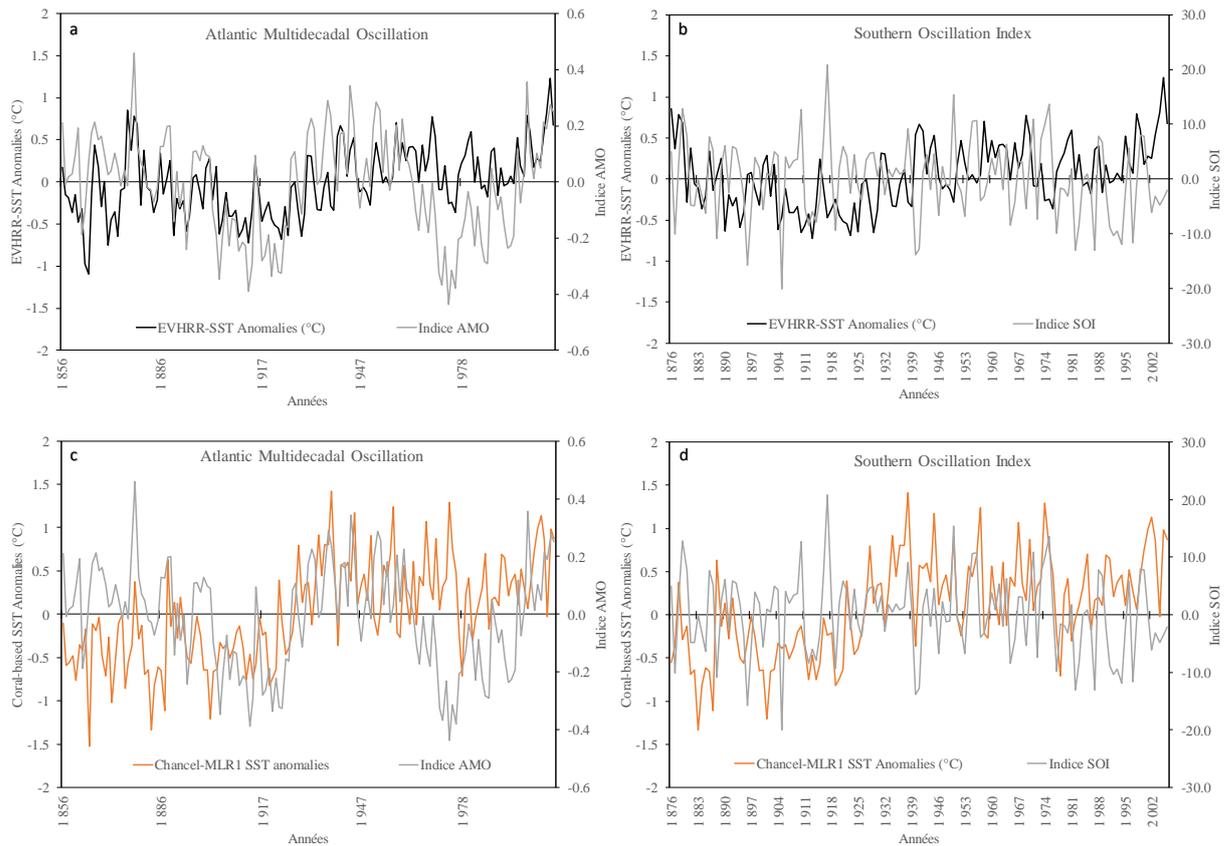
Pour ce travail, j'ai conservé uniquement l'enregistrement basé sur les SST reconstruites à partir de la calibration multi-paramètres Chancel-MLR1 combinant les rapports Li/Mg et Sr/Ca, compte tenu des plus faibles incertitudes de reconstruction de températures et des tendances de réchauffement à long terme les plus réalistes. On cherche également à confirmer l'influence, en marge de connexions atmosphériques, du phénomène El-Niño-Southern-Oscillation (ENSO) qui prend place dans l'Océan Pacifique et impacte la mer des caraïbes (Giannini et al, 2000 ; Jury et al, 2007 ; Felis et al, 2011 ; Gouirand et al, 2012). Ainsi, l'intensité d'un épisode El-Niño ou La-Niña peut être mesurée à partir du Southern Oscillation Index (SOI), c'est-à-dire la différence de pression atmosphérique entre Tahiti et Darwin. Si l'anomalie est positive, cela signifie que les vents d'Est autour de l'équateur (*i.e.* les alizés) sont intensifiés : un épisode La-Niña est en place. A l'inverse, si l'anomalie est négative, les alizés sont amoindris voire inversés, le vent d'Ouest ramène alors des eaux de surfaces chaudes vers les côtes Ouest-Américaines : un épisode El-Niño est répertorié. Les

indices SOI répertoriés ici sont issus du Bureau de Météorologie du Gouvernement Australien, et sont calculés comme suit :

$$SOI = 10 \times \frac{P_{diff} - P_{diffav}}{SD_{Pdiff}}$$

Où  $P_{diff}$  représente la différence de pression, pour un mois donné, entre Tahiti et Darwin ;  $P_{diffav}$  représente la différence à long terme de  $P_{diff}$  pour ce mois donné, et  $SD_{Pdiff}$  est l'écart type à long terme de  $P_{diff}$  pour ce mois donné. Les indices SOI mensuels sont ensuite moyennés sur une année afin de construire la série temporelle.

Afin d'effectuer ces comparaisons et extraire le signal décennal du signal séculaire, les anomalies de SST reconstruites à partir de la calibration Chancel-MLR1 et les anomalies relevées par les ERSSTv4 sont cette fois-ci calculées à partir d'une période de référence qui prend non pas uniquement la moyenne des températures sur la période récente 1971 – 2000, mais la moyenne des températures sur l'ensemble de la série temporelle (*i.e.* 1854 – 2006). Ces anomalies sont alors comparées aux moyennes annuelles de l'indice AMO répertoriées depuis 1856 (Enfield et al, 2001) et aux moyennes annuelles de l'indice SOI, répertoriées depuis 1876 (Figure 13).



**Figure 13.** Comparaison des anomalies de températures recensées par les ERSSTv4 (ligne noire) avec (a) l'indice AMO sur la période 1856 – 2006 et (b) l'indice SOI sur la période 1876 – 2006 (lignes grises). (c) Comparaison des anomalies de températures reconstruites par la calibration multi-paramètres Chancel-MLR1 (ligne orange) avec l'indice AMO sur la période 1856 – 2006 et (d) l'indice SOI sur la période 1876 – 2006. Les anomalies représentent l'écart entre les températures annuelles et la température moyenne pour la période 1854-2006.

L'enregistrement ERSSTv4, conformément à ce qui a été observé dans de précédentes études, est effectivement fortement corrélé à l'AMO, avec des périodes relativement chaudes entre les années 1930 – 1960 où les anomalies de températures augmentent conjointement à une augmentation de l'indice AMO, puis à nouveau depuis le milieu des années 1990. Ces périodes chaudes s'alternent avec des périodes relativement fraîches, où l'indice AMO négatif correspond à des anomalies de SST de plus en plus négatives, observables entre les années 1890 – 1930, et à nouveau entre les années 1960 – 1990, conformément aux observations de Vásquez-Bedoya et al (2012). A noter que pour cette dernière période, malgré des indices AMO négatifs autour de -0,4, comparables aux indices répertoriés entre les années 1880 – 1990, les anomalies de ERSSTv4 n'accusent pas la même baisse ; en effet, les anomalies positives stagnent sur cette période. On peut penser que malgré l'oscillation multi-décennale en lien avec l'AMO bien mise en évidence ici, demeure le signal de fond non négligeable du réchauffement climatique qui freine et masque pour cette période la baisse de température des eaux de surface associée à l'AMO

Les températures reconstruites dans les petites Antilles en Martinique à partir de la calibration Chancel – MLR1 confirment un signal corrélé à l'indice AMO. Les anomalies retranscrites ici estiment des variations de températures induites par l'AMO de  $\pm 0,6^{\circ}\text{C}$ , là où elles sont estimées à  $\pm 0,4^{\circ}\text{C}$  pour les ERSSTv4. Les oscillations faibles fréquences sur 60-90 ans sont mises en évidence, mais également les variations à plus haute fréquence sur 10 ans. On retrouve la période fraîche où l'indice AMO, négatif, correspond à une baisse des anomalies des SST reconstruites, dans les années 1890 – 1930. Celle-ci est suivie d'une période plus chaude, où l'indice AMO en hausse est cohérent avec les anomalies de SST reconstruites qui deviennent fortement positives entre 1930 et 1960. En revanche, entre 1960 et 1980, la corrélation n'est plus évidente, à l'image de ce qui est observé sur les anomalies ERSSTv4. L'indice AMO, en forte baisse, n'est pas corrélé avec les anomalies de SST reconstruites qui restent particulièrement positives, notamment les années 1974 – 1975 où l'anomalie atteint  $+1,5^{\circ}\text{C}$  alors que l'indice AMO est de  $-0,4$  (Figure 13). Il s'avère que ces années correspondent à un indice SOI particulièrement élevé (13,6 en 1975), correspondant à un fort épisode La-Niña. Pour ces années régulièrement observées le long de l'enregistrement, le signal du SOI apparaît corrélé aux anomalies de SST reconstruites. Ces épisodes ENSO pourrait alors expliquer la non-corrélation locale entre le signal AMO et les températures reconstruites à proximité de l'îlet Chancel à partir calibration Chancel-MLR1, mais expliquerait également la stagnation des anomalies ERSSTv4 observée sur ces années. On peut donc penser que le phénomène ENSO, peut étendre son influence jusqu'aux petites Antilles, venant ainsi interférer avec les variations méridionales multi-décennales de l'Océan Pacifique.

## 5. Conclusions

Les coraux massifs de la Mer des Caraïbes tels que *Porites* ou *Orbicella faveolata* représentent un atout majeur dans les études paléoclimatiques des basses latitudes de l'Océan Atlantique. Par leur enregistrement continu à résolution annuelle et saisonnière, ils permettent de produire de longues séries temporelles à haute résolution. Notre étude basée ici sur les éléments traces sur une colonie de corail EC1 SS du genre *Siderastra siderea* prélevée à proximité de l'îlet Chancel a démontré tout le potentiel à la fois de cette espèce, mais également de l'apport du rapport Li/Mg dans son squelette pour retracer les changements passés de la température de surface dans cette région. J'ai ainsi pu reconstruire en Martinique, dans les petites Antilles, les variations de la température sur les 150 dernières années, correspondant à la période historique recouvrant l'ère industrielle.

Dans une volonté de tester la robustesse du Li/Mg à échelle saisonnière, un travail de calibration a été ici réalisé par prélèvements mensuels ou bimensuels entre 1996 et 2001 et a permis de montrer qu'il est préférable, au moins pour le domaine des hautes températures océaniques telles que les régions tropicales, de privilégier l'application d'une calibration spécifique à l'espèce étudiée, voire à chaque colonie, permettant alors de réduire l'incertitude générale des reconstructions de températures de  $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$  à  $\pm 0,9^{\circ}\text{C}$ . **Ce travail original a révélé la limite de l'utilisation des courbes de calibration Li/Mg multi-espèces existantes pour fidèlement reconstruire les SST précises des régions tropicales, confirmant les observations faites au Chapitre 3.**

Il ressort de cette étude un effet saisonnier qui semble altérer la robustesse des calibrations Li/Mg et Sr/Ca, pouvant être à l'origine d'une part des incertitudes de ces traceurs géochimiques. Il apparaît ainsi que la baisse de luminosité observée pendant les périodes estivales humides engendre un ralentissement du taux d'extension linéaire au profit d'une plus forte densité, associée à la formation marquée de fibre d'aragonite. Une étude parallèle par micro-tomographie et LA-ICPMS pourrait permettre de contraindre de manière précise la relation entre la densité, le taux de calcification et les traceurs géochimiques Li /Mg et Sr/Ca, afin de mieux évaluer l'influence des saisons et des paramètres environnementaux (SST, lumière, etc.) sur la calcification et la croissance des coraux, à l'origine des incertitudes de reconstruction de température à partir de Li/Mg voire de Sr/Ca.

D'autre part, un effet lié à la position de colonie au sein du lagon (ici « *backreef* ») a été observé, confirmant les observations de Fowell et al (2016). On attribue cet effet à la plus grande vulnérabilité du lagon, milieu souvent plus fermé comparé au récif extérieur « *forereef* » face aux effets saisonniers, et notamment aux pluies (turbidité, luminosité, run-off) qui peuvent influencer l'activité primaire et la croissance des coraux. Le contexte particulier des coraux présents dans le lagon rend possible d'éventuelles modifications saisonnières des paramètres Li et Mg via des apports par run-off de l'île. Même si ce processus semble écarté pour la colonie EC1 SS, un suivi élémentaire et isotopique permettrait d'évaluer de potentiels changements de source périodique du Li et du Mg qui pourraient correspondre ici à une altération du basalte continental.

Comme récemment proposé par Fowell et al (2016), une approche multi-paramètres combinant à la fois les rapports Li/Mg et le Sr/Ca permet de réduire ces effets saisonniers ou ces effets de lagons. On constate alors une nette réduction des incertitudes sur les températures reconstruites, de l'ordre de  $\pm 0.6^{\circ}\text{C}$ . Cette combinaison multi-proxy a donc été retenue et appliquée à pas annuel afin de retracer l'évolution des températures sur les 150 dernières années en Martinique. Elle révèle un signal de fond, séculaire, tout au long du XXème siècle montrant un réchauffement climatique de

l'ordre de +0,08°C/décade depuis 1854, lequel s'accélère à partir de 1975 avec une hausse de +0,23°C/décade, taux comparable à la tendance relevée par les ERSSTv4 (+0,21°C/décade). Cette variation séculaire montre toutefois une non-linéarité qui peut être attribuée à l'influence multi-décennales de l'AMO, dont le cycle de 60 à 90 ans modifie les anomalies de températures de l'AWP de l'ordre de  $\pm 0.6^\circ\text{C}$ . Sur des échelles de temps plus courtes, notamment interannuelle, l'influence de l'ENSO sur les Petites Antilles a également été enregistrée.

Ayant ici caractérisé et confirmé le fort potentiel d'une approche combinant Li/Mg et Sr/Ca pour reconstruire des séries temporelles sur l'échelle historique à partir de coraux massifs scléactiniens, il apparaît justifié de revisiter certaines archives disponibles et d'étendre l'application paléoclimatique de cette approche sur des périodes plus anciennes (variabilité naturelle) et à des échelles de temps plus longues, telle que l'échelle orbitale. Cela permettrait de retracer plus fidèlement l'impact des cycles glaciaires / interglaciaires sur les températures océaniques, et *in fine* de mieux contraindre les modèles climatiques. Ce travail de reconstructions à partir des éléments traces dans les coraux s'est essentiellement concentré sur les eaux de surface des basses latitudes, lié notamment à l'abondance des coraux massifs dans les régions tropicales. Il demeure un challenge pour la communauté de développer une approche similaire basée sur les éléments traces et incluant le rapport le Li/Mg dans les coraux profonds afin de retracer l'évolution passée des températures des eaux intermédiaires, en particulier aux hautes latitudes, aujourd'hui peu documentées. Cette approche permettrait de mieux contraindre le rôle global de l'océan sur le réchauffement climatique et établir des bilans et flux de chaleur plus précis.





## CHAPITRE 5

*Evolution des températures des eaux intermédiaires de la mer Méditerranée au cours du dernier cycle climatique, enregistré par le rapport Li/Mg dans des coraux profonds fossiles*



## Chapitre 5

### *Evolution des températures des eaux intermédiaires de la mer Méditerranée au cours du dernier cycle climatique, enregistré par le rapport Li/Mg dans des coraux profonds fossiles*

#### Contexte de l'étude et problématique scientifique

On a démontré dans le Chapitre 4 la capacité du traceur Li/Mg à retracer l'évolution des températures des eaux de surface en contexte tropical depuis les 150 dernières années. Toutefois, les reconstructions climatiques souffrent d'un manque de reconstruction de températures des eaux intermédiaires et profondes, pourtant composantes essentielles des flux de chaleurs des zones tropicales vers les zones polaires via la circulation thermohaline. La connaissance précise des températures des eaux intermédiaires représente un enjeu important pour améliorer les modèles climatiques.

Ayant confirmé dans le Chapitre 2 la robustesse du rapport Li/Mg pour reconstruire les températures des coraux profonds, avec une erreur estimée à  $\pm 0.9^{\circ}\text{C}$  pour ce domaine de températures froides, on souhaite désormais appliquer la calibration du traceur Li/Mg dans des coraux profonds fossilisés afin de faire une étude paléoclimatique. La très faible vitesse de croissance des coraux profonds associée à l'absence de l'impact saisonnier des paramètres environnementaux sur la calcification écarte les biais induits par la calibration multi-espèce dans les coraux tropicaux, vus en Chapitre 3 et 4. Le traceur Li/Mg offre ici la possibilité de retranscrire avec précision les températures enregistrées par les coraux profonds.

C'est dans ce cadre que des échantillons de coraux d'eaux froides (*Cold Water Corals*, CWC) ont été échantillonnés en Mer Méditerranée, à des profondeurs entre 347 et 465 m. Des colonies de différentes espèces de coraux d'eaux froides telles que des *Madrepora oculata*, des *Lophelia pertusa* et des *Desmophyllum dianthus* ont été prélevés dans le Déroit Siculo-Tunisien au cours de la mission DECORS en 2011, dans le Déroit de Sardaigne au cours de la mission RECORD en 2013, ainsi qu'en Mer d'Alboran (Dubois-Dauphin et al, 2016) et en Mer Adriatique (Taviani et al, 2019). Ces différents sites présentent l'intérêt d'être traversés par le courant intermédiaire Levantin (*Levantine Intermediate Water*, LIW), dont les coraux peuvent alors enregistrer l'évolution de la température.

L'objectif de ce chapitre réside donc dans la reconstruction de l'évolution de la température de la LIW à partir de la calibration multi-espèces révisée au Chapitre 2 et appliquée à des squelettes de coraux fossiles, datés jusqu'à 55 kans. Cela permet d'avoir, pour la première fois, une reconstruction originale des températures des eaux Méditerranéennes intermédiaires au cours du dernier cycle glaciaire, incluant le Dernier Maximum Glaciaire (*Last Glacial Maximum*, LGM) entre 20 – 26.5 kans, la déglaciation, et la période Holocène.

Cette étude est présentée ci-après sous format d'article, et vise à faire l'objet d'une prochaine publication dans le journal **Quaternary Science Reviews**.

**Temperature changes of the Levantine Intermediate Water during the last climatic cycle inferred from cold-water coral Li/Mg ratio**

**Kristan Cuny-Guirriec<sup>1\*</sup>, Eric Douville<sup>1</sup>, Nathalie Vigier<sup>2</sup>, Louise Bordier<sup>1</sup>, Arnaud Dapoigny<sup>1</sup>, Cécile Gonzalez<sup>1</sup>, Edwige Pons-Branchu<sup>1</sup>, Norbert Frank<sup>3</sup>, Paolo Montagna<sup>4</sup>**

**1** Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE/IPSL, CEA-CNRS-UVSQ, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France. \*Corresponding author: kristan.cuny@lsce.ipsl.fr

**2** Laboratoire Océanographique de Villefranche sur Mer (LOV, OOV), CNRS, UPMC Univ Paris 06, 181 chemin du Lazaret, 06230, Villefranche sur Mer, France

**3** Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 229, 69120, Heidelberg, Germany

**4** Institute of Polar Sciences (ISP), CNR, Via Gobetti 101, Bologna, Italy

### Abstract

The Mediterranean Sea is a semi-enclosed basin whose thermohaline circulation is highly sensitive to climate change, particularly during the last climatic cycle. While several paleo-climate reconstruction studies have documented a large sea surface temperature shift during the glacial-interglacial transition, especially in the western Mediterranean, to date, such temperature records do not exist for the intermediate waters of the Mediterranean Sea, which represent a critical component of its thermohaline circulation. This study presents the first temperature reconstruction of the Levantine Intermediate Water in the central and western Mediterranean basin over the last 55 kyr, derived from the recently developed Li/Mg proxy in scleractinian cold-water corals (CWC). The temperature record reveals a progressive and marked drop in temperature from 10.6°C at 55 kyr to 1-2°C around 24-20 kyr, corresponding to the Last Glacial Maximum, followed by a steady increase during Termination 1 to present-day temperature values at intermediate depths in the Holocene. With the exception of a ~ 2°C drop at the end of the Little Ice Age, the Holocene record does not show any significant temperature variation, with values oscillating between 11.7±0.9°C and 13.1±0.9°C over the last 12 kyr. Based on lithium isotopes and Sr/Ca analysis of the same CWC specimens and various hypothesis, biases in temperature reconstruction have been discarded. The substantially cold temperature values reconstructed for the glacial period in the Strait of Sicily at 340 m water depth may be the result of either a stronger Atlantic Water component at the sampling location, owing to the ~ 120 m sea level drop, or a different circulation pattern in the Mediterranean Sea, with the possible influence of a cold Adriatic Surface Water reaching the Strait of Sicily.

**Keywords:** Mediterranean Sea, Levantine intermediate Waters, Temperature, Cold Water Corals, last climatic cycle.

## 1. Introduction

Surrounded by the European, African and Asian continents and located between sub-tropical and mid-latitude atmospheric circulation regimes, the Mediterranean region is a sensitive area for climate change (Durrieu de Madron et al., 2011) and it has experienced large and rapid climate fluctuations in the recent and geological past (Robinson *et al.*, 2006). Several studies have attempted to reconstruct the temperature changes in this region, showing a climate response directly related to glacial-interglacial conditions and to abrupt warming phases known as Dansgaard-Oeschger events registered in Greenland ice cores (Stein *et al.*, 2009). Yet, despite several studies focusing on the climate transition from the last glacial period to the Holocene in the Mediterranean, large uncertainties still remain on past continental and marine temperature during the Last Glacial Maximum (LGM) (Pons et al., 1989). Oligotrophic conditions were dominant in Eastern Mediterranean lakes during the LGM, due to a larger ice cover (Belmecheri *et al.*, 2009 ; Wagner *et al.*, 2010). Continental temperatures were at least 6 to 9°C lower than the present-day values (Peyron *et al.*, 1998; Hayes *et al.*, 2005), with a biome characteristic of steppe and polar conditions around the Mediterranean area (Allen *et al.*, 1999; Allen and Hutley, 2000). However, an east-west gradient seems to have existed, with dryer conditions towards the eastern basin (Langgut *et al.*, 2011). Given such longitudinal difference, from a continental regime in the eastern basin to the North Atlantic oceanic climate to the west, investigate past climate changes in the Strait of Sicily provides the rare opportunity to study the different oceanographic processes that occurred at the boundary between the western and eastern Mediterranean basins during a glacial-interglacial transition.

Despite the importance of the intermediate water, particularly the Levantine Intermediate Water (LIW), in the general thermohaline circulation of the Mediterranean Sea and in supplying high-salinity waters to the intermediate-depth North Atlantic, little is known about its physico-chemical variations in the past. Recent studies on  $\delta^{13}\text{C}$  and Nd isotopes in foraminiferal tests and leachates have documented large variations of the Mediterranean intermediate-deep circulation since the LGM, with enhanced LIW ventilation during cold periods (Cornuault et al., 2018; Dubois-Dauphin et al., 2017; Toucanne et al., 2012). However, to our knowledge no temperature records at glacial-interglacial scale exist for the LIW.

The main goal of this study is to reconstruct and discuss the temperature and circulation changes at intermediate depth in the Strait of Sicily (350-440 m) and in the South of Sardinia (410-450 m) over the last climatic cycle, including the last glacial period (Marine Isotope Stage 3), the Last Glacial Maximum, Termination 1 and the Holocene. We investigated Li/Mg ratio in fossil specimens

of three cold-water corals, *Madrepora oculata*, *Lophelia pertusa* and *Desmophyllum dianthus*. This elemental ratio in aragonite corals serves as a robust temperature proxy for shallow and sub-surface waters (Hathorne et al., 2013; Montero-Serrano et al., 2013; Montagna et al., 2014; Bonneau et al., 2018). Cuny-Guirriec et al. (2019) have recently confirmed the strong potential of this coral temperature proxy to reliably reconstruct seawater temperature, spanning a range from -1 to 29.5°C, provided that uncertainties related to the presence of organic matter and calcite within the coral skeleton are taken into account. Accordingly, this paper also discusses potential biases in the LIW temperature reconstruction and the use of other coral proxies, such as Sr/Ca and Li isotopes, to validate the temperature record.

## 2. Oceanographic setting

The Pelagian Sea also called the Strait of Sicily, located in Siculo-Tunisian troughs, is characterized by its central settlement in Mediterranean Sea, and their complex bathymetry with large continental shelves and deep channels, which give to this area a major role of connection between Eastern Mediterranean Sea (EMS) and Western Mediterranean Sea (WMS) (Freiwald et al., 2009). Indeed, it permits the confluence of different currents (Fig. 1), such as (1) the Modified Atlantic Water (MAW) for the upper layer up to 200 m, which is composed of North Atlantic surface water inflow from Strait of Gibraltar and flows eastward to the Tyrrhenian Sea, and then triggered to Adriatic Sea and Levantine Basin. (2) The Levantine Intermediate Waters (LIW) between 100m and 500m in the vicinity of the Strait of Sicily form in the Levantine basin within the Rhodes gyre, where the net evaporation favours an increase salinity and allows the sinking of water mass, and flows westward. A part of this LIW enters the Adriatic Sea, to form the Eastern Mediterranean Deep Water (EMDW), the other part flows through the Tyrrhenian Sea, the Corsica Channel and then the Gulf of Lion on its north part, or through the Strait of Sicily, the South of Sardinia toward the Strait of Gibraltar on its South part. There, the water mass becomes cooled enough to sink and contribute to the Western Mediterranean Deep Water production (WMDW), flowing through Alboran Sea. (3) The Eastern Mediterranean Deep Water (EMDW), below 1000 m, is formed on the Adriatic Sea and flows westward, following the LIW layout (Astraldi et al., 2002; Millot and Taupier-Letage, 2005), passing through the Sicilia Channel and becoming the Western Mediterranean Deep Water (WMDW) (Fig. 1). The LIW and WMDW then merge in order to emerge towards the Atlantic through the Gibraltar Sea, as the Mediterranean Outflow Water (MOW). Specifically, the LIW, which characterize water masses surrounding the locations where CWC have been collected for this study, shows modern temperatures of  $13.8 \pm 0.1^\circ\text{C}$  and a salinity of  $38.8 \pm 0.1$  around 300 m (Schlitzer et al., 2015), with a

slight spatial heterogeneity, being warmer and saltier on the Levantine Basin where its forms, and becoming fresher and cooler along its circulation through the west. Although the LIW behaviour is well established for the modern context, particularly for the WMS (Cacho et al., 2000; Toucanne et al., 2012), little is known about its past evolution on the EMS (Cornuault et al., 2016).

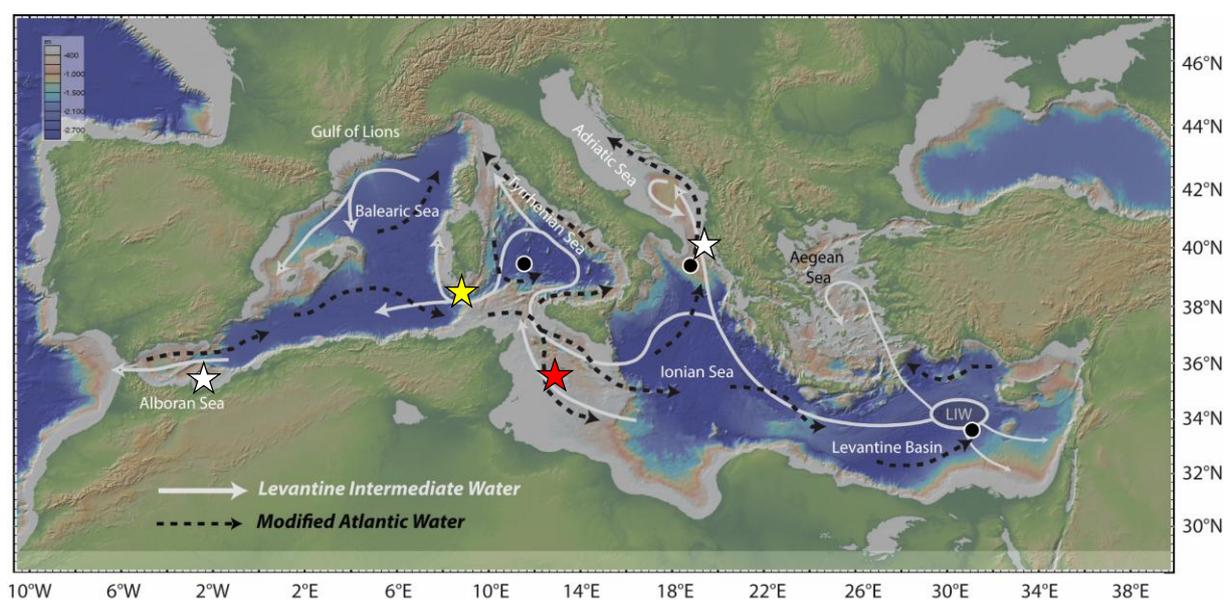
### 3. Material and Methods

#### 3.1. Cold Water Corals and water samples

56 scleractinian corals were investigated in this study, containing 44 *Madrepora oculata*, 11 *Lophelia pertusa* and 1 *Desmophyllum dianthus* (Table 1). CWC were collected during the two oceanographic CNR cruises DECORS (2011) and RECORD (2013) aboard Italian R/V Urania using a gravity corer. The DECORS Cruise in 2011 was settled on the Strait of Sicily (Fig. 1) and allowed the sampling of 3 sediment cores with presence of fossil CWC fragments. The first core, Decors\_27 (35°45.86'N; 12°57.92'E), sampled at 347 m depth, contains 18 fragments of *Madrepora oculata* collected along the 2.14 m core length. The Decors\_30 core (35°46.86'N; 12°57.93'E), located 2km next to the Decors\_27 core at the same depth, contains 9 *Madrepora oculata* along an 81 cm core length. Jointly, the Decors\_7 (Coordinates) cores performed at 437 m depth contains one sample of modern *Madrepora oculata* sampled at the surface of the core. In parallel, the RECORD Cruise in 2013 took place in Sardinia Chanel (Fig. 1). Two cores containing CWC pieces were performed with success. The Record\_21 core (Coordinates), sampled at 455 m depth, contains only two living specimens of *Madrepora oculata* used here for Li isotopes analysis. The Record\_23 core (Coordinates), sampled at 414 m depth, contains 24 fossil corals samples along the 3.62 m core length, including 13 *Madrepora oculata*, 10 *Lophelia pertusa* and 1 *Desmophyllum dianthus*. To confirm spatial temperature homogeneity observed at the LGM for the intermediates waters in the Mediterranean Sea, two supplementary fossil CWC were analysed: a *Madrepora oculata* from Adriatic Sea (sample COC-13-21; 40°05.83'N - 19°29.86'E; 354 m; Taviani et al., 2019) and a *Lophelia pertusa* from Alboran Sea (GP21-CF11; 35°26.498'N - 2°31.004'W; 465 m; Dubois-Dauphin et al., 2016) (Table 1).

Modern and fossil CWC polyps were cut along the major growth axis and mechanically cleaned using a fine diamond saw, in order to carefully remove parts which are enriched in Centres of calcification or any organic material residues for modern samples collected alive, or Fe-Mn hydro-oxide coatings for the fossil fragments. Resulting cleaned skeleton corresponding to one or few years of skeletal

growth (Orejas et al., 2011) was sub-sampled and finely crushed with agate pestle and mortar. Subsequent homogenized powder was rinsed in an ultrasonic cleaning bath with milliQ water (18.2 M $\Omega$ ). About 50-100 mg of each sample powder was split into two aliquots. The first one (~50 mg) was used for Li/Mg and Sr/Ca ratio measurements, and the second one (~15 mg) for lithium isotopy analysis. In parallel, 3 seawater samples were collected on Adriatic Sea (Coordinates), Levantine Sea (Coordinates) and Tyrrhenian Sea (Coordinates) at 5, 300 and 800 m depth, respectively, in order to investigate the modern Li isotopes to evaluate the water homogeneity of the Mediterranean basin.



**Figure 1.** Map of the Mediterranean surface water (black narrow) and intermediate water currents (white narrow) with location of the CWC analysed in this study. The red star refers to the DECORS Cruise in the Strait of Sicily (4 cores), the yellow star refers to the RECORD Cruise in the South of Sardinia (2 cores), and the white stars refer to the two LGM *M. oculata* samples collected from Alboran Sea and Adriatic Sea. The black circles correspond to the seawater sampling locations in Tyrrhenian Sea, Adriatic Sea and Levantine Sea for Li isotopes analysis.

### 3.2. U-Th measurements

All fossil CWC fragments used in this study were analyzed for uranium and thorium isotopes to obtain absolute U-Th dating using the Thermo Scientific™ Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (MC-ICP-MS) Neptune<sup>Plus</sup>, at the Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE, CEA-CNRS-UVSQ, Gif-sur-Yvette, France). First, the samples were carefully cleaned with diamond blade to remove any visible contamination and sediment-filled cavities of presence of Fe-Mn oxide/hydroxide coatings. The fragments were examined under a binocular microscope to ensure against the presence of bio-eroded zones. Finally, they were crushed into a

coarse-grained powder with an agate mortar and pestle. Part of this powder was sub-sampled for X-ray diffraction (XRD) analysis to guarantee that the cleaned corals were constituted of 100% aragonite. 60–100 mg of powder were chemically cleaned, dissolved and mixed with an internal triple spike with known concentrations of  $^{229}\text{Th}$ ,  $^{233}\text{U}$  and  $^{236}\text{U}$ . Then, the solutions were evaporated, re-dissolved and loaded into Eichrom UTEVA resin columns to isolate and elute uranium and thorium. For Record cruise CWC samples, the U and Th separation and purification followed a procedure slightly modified from Douville et al. (2010). The U and Th isotopes were determined following the protocol recently revisited at LSCE (Pons-Branchu et al., 2014). Details of all chemical steps and U-Th age determination as well as part of U-Th ages of fossil CWC collected from the core Record\_23 have been recently published in Dubois-Dauphin et al. (2017). U-Th ages of the two LGM fossil CWCs from Alboran and Adriatic Seas have been already published by Dubois-Dauphin et al. (2016) and Taviani et al. (2019), respectively.

### 3.3. Elemental ratios

Cleaned coral powder were dissolved with 0.5N  $\text{HNO}_3$  (Optima Fisher Ultra Trace Element Analysis, 67%) and diluted in order to obtain Ca-100 ppm solutions. Elemental ratios were measured using a Thermo Scientific Quadrupole ICP-MS X-Series<sup>II</sup> (Gif-sur-Yvette, France), following the protocol developed at the LSCE (Bourdin et al., 2011; Hathorne et al., 2013; Montagna et al., 2014). The mean values and external reproducibility ( $n=22$ ,  $1\sigma$ ) obtained for the coral standard JCp-1 are Li/Ca = 6.25  $\mu\text{mol/mol}$  ( $\pm 1.4\%$ ), Mg/Ca = 4.20  $\text{mmol/mol}$  ( $\pm 0.3\%$ ), Sr/Ca = 8.84  $\text{mmol/mol}$  ( $\pm 0.2\%$ ), U/Ca = 1.19  $\text{mmol/mol}$  ( $\pm 0.5\%$ ) and Li/Mg = 1.49  $\text{mmol/mol}$  ( $\pm 1.2\%$ ). The deduced Li/Mg temperature uncertainty due to the analytical protocol is  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ . These ratios are within values obtained for JCp-1 in an inter-laboratory exercise (Hathorne et al., 2013) and are coherent with previous published values (Montagna et al., 2014). In addition, nine CWC fragments (Tables 1 and 2) were 5 or 6-fold sub-sampled ( $n$ ) in order to evaluate the robustness and reproducibility of Li/Mg measurements, and the homogeneity of Li/Mg ratios in each analysed sub samples and studied fragments. Measured Li/Mg values in the nine samples confirmed the external reproducibility obtained for JCp-1 with the highest standard deviation observed for the sample Decors\_27 (14.5cm) with Li/Mg =  $2.89 \pm 0.08$   $\text{mmol/mol}$  ( $n=5$ ), corresponding to a maximal reconstructed temperature uncertainty of  $\pm 0.6^\circ\text{C}$ . Finally, the following error margins associated to each reconstructed temperature is  $\pm 0.9^\circ\text{C}$ , induced from the multi-species calibration curve uncertainty (Montagna et al. 2014, Cuny-Guirriec et al., 2019).

### 3.4. Li isotopes ( $\delta^7\text{Li}$ )

Li being four orders of magnitude less concentrated than Mg in waters, it can be more impacted by source changes (e.g. rivers, aerosols), particularly in the semi-enclosed Mediterranean basin. Thus, in order to evaluate potential changes of seawater Li/Mg ratio during the last climatic cycle linked to temporal changes of lithium sources in the Mediterranean Sea, Li isotopes ( $\delta^7\text{Li}$ ) were measured on 16 samples of modern and fossil CWC: 2 *L. pertusa* and 14 *M. oculata* issued from the Strait of Sicily, Adriatic Sea and Alboran Sea. In parallel, three water samples from Levantine, Adriatic and Tyrrhenian Sea were also analysed to confirm the homogeneity of the modern Mediterranean basin. For each coral sample, about 15mg of powder were cleaned by ultra-pure water and dissolved in 500 $\mu\text{L}$  of HCl 1N, giving Li concentrations of about 15-30 ppb. For seawater samples, 100 $\mu\text{L}$  were collected and diluted in 500 $\mu\text{L}$  of HCl 1N in order to obtain Li - 30 ppb solutions. The measurements of Li isotopes require an entire isolation of Li from the sample matrix, to avoid Li isotopic bias due to any interferences or matrix effect during its isotopic measurement (Millot et al., 2004). The separation of Li from other elements such as Ca (corals) and Na (seawater) was made by cation exchange chromatography on column loaded with a AG50-X12 resin column using 1 M HCl, following the method published in Vigier et al. (2008) recently readapted at LOV - Laboratoire d'Océanographie de Villefranche-sur-Mer, France (Bastian et al., 2017). Purified Li solutions were analysed using the MC-ICP-MS Neptune<sup>plus</sup> installed at LSCE (Gif-sur-Yvette, France). Standards and samples concentrations were adjusted at 3ppb low values to control and limit memory effects.  $\delta^7\text{Li}$  was determined relative to the Li isotopic standard L-SVEC following the equation  $\delta^7\text{Li} (\text{‰}) = 1000 \times ((^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{Sample}} / (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{L-SVEC}} - 1)$ . The external reproducibility measured for the standard Li<sup>7</sup>N is 0.3 ‰ (1 $\sigma$ ). Mean values for the reference standard Li<sup>7</sup>N and seawater samples were  $30.1 \pm 0.3$  (n=15) and  $31.02 \pm 0.12\text{‰}$  (n=3), respectively, confirming the previous published values ( $\delta^7\text{Li}_{\text{Li}^7\text{N}} = 30.3 \pm 0.4\text{‰}$  in Bastian et al., 2018 and  $\delta^7\text{Li}_{\text{Seawater}} = 31.0 \pm 0.1\text{‰}$ , Bastian et al., 2017).

## 4. Results

### 4.1. U-Th ages

All U-Th ages and associated uncertainties of fossils CWC are reported in Table 1. The 26 CWC fragments from Sardinia Channel were sampled along the sedimentary Record\_21 and Record\_23 cores. U-Th ages range from modern period to  $11.22 \pm 0.05$  kyr covering the whole Holocene period. In parallel, 28 *M. oculata* fragments from the Strait of Sicily have been dated from  $0.25 \pm 0.01$  kyr for

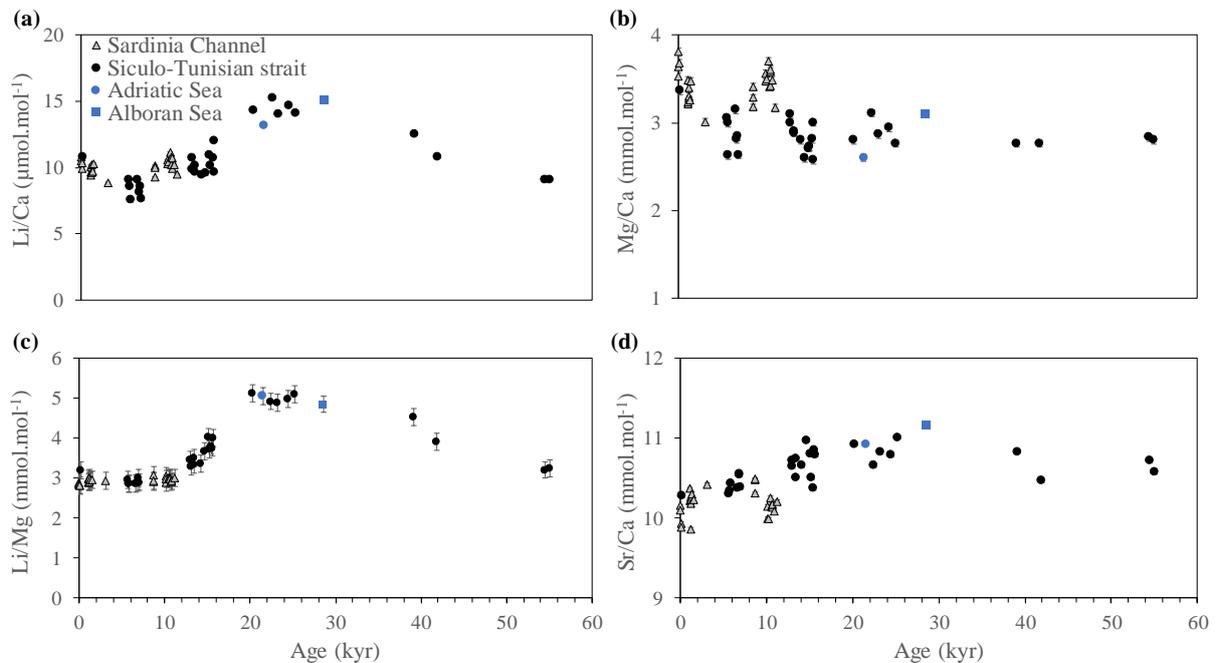
the Decors-7 topcore, to  $55.04 \pm 0.15$  kyr for the Decors-27 downcore. This enables to cover the last climate cycle, from the Marine Isotopic Stage (MIS) 3 to Holocene period, including the LGM. Jointly, the the *M. oculata* sampled in Adriatic Sea and the *L. pertusa* in Alboran Sea are dated at  $21.49 \pm 0.15$  kyr (Taviani et al, 2019) and  $28.56 \pm 0.19$  kyr (Dubois-Dauphin et al, 2106), respectively, corresponding to the LGM.

#### 4.2. Trace elements series

The Li/Ca ratios in Strait of Sicily CWC show a stronger variability through time than Mg/Ca (Table 2), with Li/Ca values ranging from  $7.58 \pm 0.25$  to  $14.6 \pm 0.19$   $\mu\text{mol/mol}$  (factor 2) corresponding to interglacial (7 kyr, Holocene) and glacial (24 kyr, MIS 2) periods, respectively, while Mg/Ca ranges between 2.57 and  $3.36 \pm 0.03$   $\text{mmol/mol}$  ( $\sim 20\%$ ) at 15 kyr and 0.25 kyr, respectively (Table 2). The global variability throughout the whole period covering the 55 kyr is 18% for Li/Ca and 6% for Mg/Ca, based on the standard deviation of the 26 samples ratios. The higher variability of Li/Ca than Mg/Ca is even more visible during the Termination 1, where there is a doubling of the Li/Ca content between LGM and Holocene. Alternatively, in the Sardinia Channel, the Li/Ca ratio varies from 8.81 to 11.14  $\mu\text{mol/mol}$ , and the Mg/Ca oscillates between 3.01 and  $3.81 \pm 0.09$   $\text{mmol/mol}$ , between 3 kyr and modern period, respectively. Both ratios are thus showing a variability of around 5% at this site during the Holocene. It can be noted a clear peak of Mg/Ca around 9-10 kyr at the beginning of the Sapropel S1. Sr/Ca records vary between 9.86 and 10.48  $\text{mmol/mol}$  in the Sardinia Channel, and between 10.27 and 11.00  $\text{mmol/mol}$  in the Siculo-Tunisian Strait, the lowest value corresponding to the Holocene period (0.1 kyr), and the highest value corresponding to glacial period (25 kyr) in agreement with the expected lowest temperatures. The mean variation of Sr/Ca during the last climate transition is about 5%, illustrating a lesser sensibility of this ratio with temperature compare to Li/Ca. The scattered evolution of Sr/Ca over the last climate cycle confirms its poor capacity to be easily used in CWC as a precise proxy of temperature (Raddatz et al., 2013).

In parallel, the weighting of Li/Ca by Mg/Ca, hence the Li/Mg signal shows a clear and continue oscillation through time, varying from  $2.79 \pm 0.04$   $\text{mmol/mol}$  during the Holocene to  $5.16 \pm 0.04$   $\text{mmol/mol}$  at 20.3 kyr corresponding to the LGM (Fig. 2). Specifically, the ratio is quite stable and identical on both sites of studies (*i.e.* Sardinia Channel and Strait of Sicily) throughout the Holocene, from modern values to 12 kyr, varying around a mean value of  $2.93 \pm 0.12$   $\text{mmol/mol}$  ( $2\sigma$ ,  $n=8$ ) in the Strait of Sicily and  $2.93 \pm 0.14$   $\text{mmol/mol}$  ( $2\sigma$ ,  $n=26$ ) for the Sardinia Channel. Compared to the others ratios, a rapid and well defined decrease is then observed from 16 to 13 kyr, corresponding to the Termination I, where Li/Mg values decrease from 4.00 to  $3.46 \pm 0.04$   $\text{mmol/mol}$  on the Strait of Sicily.

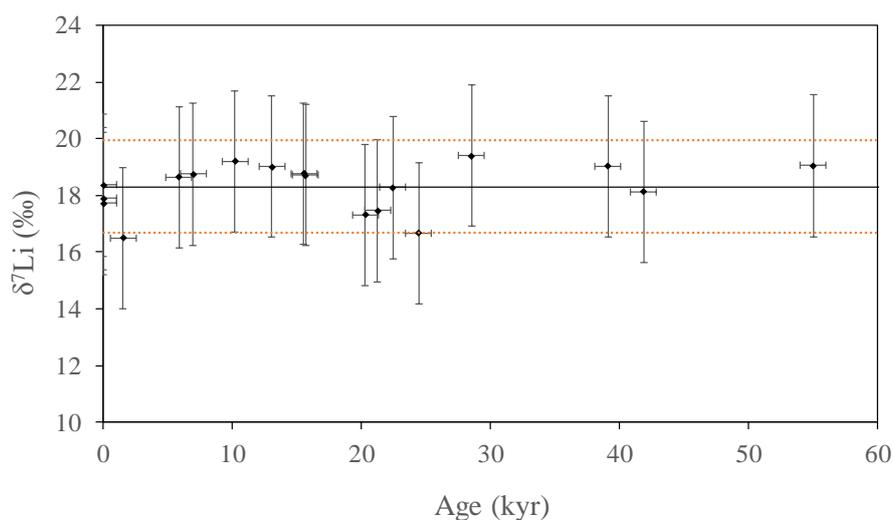
The highest records are observed during the MIS 2, from 20 to 24 kyr, where Li/Mg reaches a ratio of  $5.12 \pm 0.11$  mmol/mol (based on 6 replicates) at 20.3 kyr. Afterwards, a slow decline of Li/Mg values characterize the MIS 3, decreasing from 4.51 to  $3.20 \pm 0.04$  mmol/mol between 39 and 55 kyr, respectively. Given the strong variation of Li/Ca through time, we can assume that the variability of Li/Mg with Milankovitch cycles are mainly driven by Li/Ca changes in link to temperature changes, as suggested by Montagna et al (2014) who showed the strong dependence of Li/Ca with temperature. The coherence of Li/Mg data and evolution from the two sites allows us to establish a temporal series of the reconstructed temperature from Li/Mg ratio. It can be finally noted that the two CWC from the Adriatic and Alboran Seas, dated from LGM, highlight similar geochemical properties than the CWC from the Strait of Sicily for the same period, with Li/Mg ratios of  $5.05 \pm 0.04$  and  $4.84 \pm 0.04$  mmol/mol, respectively.



**Figure 2.** Measured CWC (a) Li/Ca, (b) Mg/Ca, (c) Li/Mg and (d) Sr/Ca ratios and their evolution over the last 55 kyr observed in Sardinia Channel (grey triangles), Strait of Sicily (black circles), Adriatic Sea (blue circle) and Alboran Sea (blue square). Li/Ca and Li/Mg ratios show a near-doubling of their content during the LGM compare to their Holocene value, whilst Sr/Ca changes is more moderate and scattered, and Mg/Ca shows an evolution of only 5% throughout the 55 kyr time-series.

### 4.3. Lithium isotopy series

Lithium isotopes ( $\delta^7\text{Li}$ ) in the fossil and modern CWC analysed in this study doesn't show any significant variation in Mediterranean biogenic carbonates through the late Quaternary, with a constant value around a mean ratio of  $18.3 \pm 1.7$  ‰ at  $2\sigma$  since 55 kyr (Fig. 3). This result is in agreement with previous studies on modern corals, e.g.  $18.8 \pm 0.4$  ‰ found in *Porites sp.* (Marriott et al., 2004b), or  $18.9 \pm 2.3$  ‰ in *L. pertusa* (Rollion-Bard et al., 2009). Higher values were found on *Acropora sp.* ( $21 \pm 0.4$  ‰, Marriott et al., 2004b) and on *Porites* using SIMS analysis ( $22.8 \pm 1.7$  ‰, Rollion-Bard et al., 2009), suggesting a possible species effect and an offset between MC-ICP-MS and SIMS measurements. The quite stable value through time is coherent with the conservative behaviour of Lithium in seawater (StoffynEgli and Mackeinzie, 1984) and its long residence time in ocean of about 1.5 Ma (Huh et al., 1998). All values range between the  $2\sigma$  uncertainties throughout the last 55 kyr, with uncertainties similar to those found in Rollion-Bard et al (2009).



**Figure 3.** Time evolution since 55 kyr of the  $\delta^7\text{Li}$  recorded from 18 modern and fossil CWCs in central Mediterranean Sea. All values range within the  $2\sigma$  uncertainty (orange line) around a mean value of 18.31‰ (black line).

Moreover, analysis conducted on the 3 selected seawater samples show a mean value of  $31.1 \pm 0.4$  ‰ in Mediterranean basin, with values of  $30.9 \pm 0.3$  ‰,  $31.1 \pm 0.3$  ‰ and  $31.4 \pm 0.3$  ‰ found in Levantine Sea, Adriatic Sea and Tyrrhenian Sea, respectively, confirming the expected homogeneity within the eastern and western basins composing the Mediterranean Sea. Furthermore, these results are similar to the IRMM BCR-403 seawater reference material (Millot et al., 2004) and similar to seawater isotopic values found in Atlantic and Indian Ocean ( $32.1$  and  $33.0 \pm$

1.2 ‰, respectively; Hall et al, 2005) suggesting a global mixing throughout all oceans. Given the long residence time of Li in ocean (~ 1.5 Ma), these values are not expected to be changed throughout the last glacial/interglacial cycle (100 kyr).

## 5. Discussion

### 5.1. Temporal series from Li/Mg ratio

Using CWC Li/Mg ratios and the revised Li/Mg-temperature equation from Cuny-Guirriec et al (2019), the temporal evolution of temperature on the Strait of Sicily from 55 kyr has been reconstructed. First, temperatures are discussed for the modern and Holocene periods, especially over the last 12 kyr on the Sardinia Channel, to test the robustness and the reliability of Li/Mg proxy to reconstruct past temperatures from fossil CWC from the Mediterranean intermediate water. Once the ability of Li/Mg to reconstruct past temperatures is verified, it has been extended to the last glacial cycle, including the Termination 1, the LGM (20-26.5 kyr) and the MIS 3.

#### 5.1.1. Holocene period

In terms of reconstructed temperatures, the Holocene period is characterized by very stable thermal conditions with Li/Mg-reconstructed temperature oscillating around a mean value of  $12.6 \pm 1.0^\circ\text{C}$  ( $2\sigma$ ,  $n=26$ ) in Sardinia Channel, and  $12.7 \pm 1.6^\circ\text{C}$  ( $2\sigma$ ,  $n=8$ ) in the Strait of Sicily. The modern values recorded from two living *M. oculata* in Sardinia Channel and three *Lophelia p.* in the Strait of Sicily give temperature of  $13.3 \pm 0.6^\circ\text{C}$  and  $13.2 \pm 0.6^\circ\text{C}$ , respectively, in agreement with the measured regional ones for the LIW, about  $13.8 \pm 0.2^\circ\text{C}$  (Schlitzer et al, 2015). An increase of  $\sim 1^\circ\text{C}$  due to global warming is today accepted for surface waters of the Mediterranean Sea compare to the mean Holocene temperature. Consequently, the mean temperatures of  $12.6^\circ\text{C}$  reconstructed here for the entire Holocene is  $0.6^\circ\text{C}$  below the modern values and tend to confirm the warming of the Mediterranean sub-surface waters. The main variability during Holocene is actually due to a little stall, observed on Sardinia Channel at 250 years and corresponding to the end of the Little Ice Age (LIA), where Li/Mg-temperature drops to  $10.9 \pm 0.1^\circ\text{C}$  ( $n=5$  aliquots). This decrease is attributed to the well-known cold episode in Europe due to a sudden cooling of the Northern Hemisphere. Some historical records such as chronicles or paintings describes particularly sever winters in the Adriatic

region, characterized by formation of ice sheet in the Venice Lagoon (Camuffo et al, 2014). SST in this period accused a decrease in relation with atmospheric forcing, driving cold northerly through the Mediterranean region. Unfortunately, no record for the intermediate waters are available to confirm the propagation in depth of the cold signal impulsed by the LIA. During the Holocene, it can be noted the absence of temperature change in our record during the Sapropel event S1. This Mediterranean Sea episode, dated between 9 kyr and 6.5 kyr, is well characterized by the formation of sediments enriched in organic matter. The absence of recorded temperature variation can be also explained by the weak numbers of fossil CWC in our record during this period.

### *5.1.2. Termination I*

The Termination is marked by a large amplitude of temperature, varying from 1-2°C for the LGM (20-26.5 kyr) to  $12.9 \pm 1.2^\circ\text{C}$  for the Holocene (Table 2). This amplitude is clearly larger than the temperature change recorded by Cacho et al (2006) in Alboran Sea. In this area, alkenone data described a SST increase of 9°C from the LGM to the Holocene, and an increase of only 6°C for the deep water inferred from Mg/Ca on foraminifera. Hayes et al (2005) estimated a SST difference of 3°C - 5°C in the central Mediterranean region. In contrast, a larger amplitude is found in the Adriatic Sea, with a warming of SST reaching 16°C between MIS 2 and Holocene (Piva et al, 2008). This marked temperature change has been attributed to the particular topography of Adriatic Sea which make this basin more sensitive to atmospheric changes during LGM (Piva et al, 2008). Compared to  $\delta^{18}\text{O}$  stable isotope signal from *G. bulloides* and *U. peregrina* spp. for the Mediterranean Sea published by Toucanne et al. (2012), our Li/Mg-temperatures signal follow relatively well the  $\delta^{18}\text{O}$  curve for the same period, as well as the North Grip  $\delta^{18}\text{O}$  ice record which shows a progressive warming of climate (Fig. 4). This comparison suggests a direct correlation between the atmospheric forcing relative to climate oscillation and the Mediterranean Sea response to this forcing, including here the intermediate waters of the Siculo-Tunisian strait. Unfortunately, the low resolution of our record due to missing presence of fossil CWC doesn't allow us to distinguish neither the Bolling-Allerød nor the Younger Dryas events.

### *5.1.3. Last Glacial Maximum*

The Last Glacial Maximum, between 20 – 26.5 kyr is known as the maximum of glacial extension in response to orbital forcing. The Li/Mg ratio recorded in this period give a mean reconstructed

temperature of  $1.6 \pm 0.8^{\circ}\text{C}$  ( $n=5$ ) between 20.3 and 25.2 kyr in the Siculo-Tunisian Strait at 347 m depth. These cold temperatures are spatially confirmed by reconstructed temperature on Adriatic Sea and Alboran Sea ( $1.3$  and  $2.2 \pm 0.9^{\circ}\text{C}$  at 21.5 and 28.6 kyr, respectively). This temperature for intermediate waters is really colder than existing values reported in literature in the similar region of the Mediterranean Sea (Cacho et al, 2006; Hayes et al, 2005; Toucanne et al, 2012; Kuhlemann et al, 2008). Notwithstanding, there is evidence of a strong glacial signal in this period, with *e.g.* the presence of cold microfossil assemblages or pollen characteristics of cold and arid vegetation (Rouis-Zaragouni et al, 2010; Giunta et al, 2003) and the presence of arctic species of dinoflagellates (Combourieu-Nebout et al, 1998). Recent studies have also suggested a possible overestimation of reconstructed temperatures during LGM, particularly in the EMS (Hayes et al, 2005). This particularly cold reconstructed temperature may be due to some discrete and cold abrupt events which may emphasized the low temperature trend observed at the LGM. Also, the Mediterranean Sea during LGM is extremely exposed to climate and sea level changes. This could potentially limit the exchanges with the North Atlantic. Thus, owing to these uncertainties, it appears important to evaluate and discuss the reliability of the Li/Mg proxy to reconstruct past glacial temperatures, particularly for the semi-closed Mediterranean basin which may have experienced changes in erosion brought by the rivers or aerosols and/or geochemical properties of seawater constituting the basin at this period.

## 5.2. Questioning the accuracy of the LGM-reconstructed temperatures

Although the Li/Mg-derived temperature follows the N-GRIP signal and is coherent with  $\delta^{18}\text{O}$  signal from Toucanne et al (2012), the LGM reconstructed temperature on intermediate water appears interestingly low. The following discussion focuses on the different aspects of the Li/Mg proxy which can explain the discrepancy of the LGM reconstructed temperatures, in order to reject, or validate, the geochemical data from Li/Mg. The main challenge still to validate the Li/Mg signal in scleractinian corals as a direct response of water temperature. This question raises the need of a calibration work (Hathorne et al, 2013; Montagna et al, 2014; Cuny-Guirriec et al, 2019). Indeed, does the Li/Mg elemental ratio observed in the Mediterranean corals reflect the environment where the corals live, or can it be biased by potential other components such as vital effects or change of sources? Here we investigate different hypotheses to confirm the Li/Mg signal as a pure environmental signal.

*5.2.1. Applicability of the Li/Mg-proxy to glacial fossil corals*

The first raising question is the applicability of the Li/Mg proxy to CWC, particularly for waters approaching 0°C. Deep water corals from the family of Caryophylliidae were analysed by Case et al (2010) with temperatures dropping to 1.7°C, showing the ability of Li/Mg proxy to reconstruct temperature, even at these cold temperatures, with an error of  $\pm 1.6^\circ\text{C}$ . The multi-species calibration established by Montagna et al (2014) confirms this trend by constraining the calibration with both tropical and cold water corals, including deep water corals from Balleny Islands with a temperature of 0.75°C. The resulting error on temperature reconstructions reach  $\pm 0.9^\circ\text{C}$ , with Li/Mg values consistent with previous calibration from Case et al (2010). More recently, measured Li/Mg ratios in Antarctic corals including specimen growing under negative temperature give reliable reconstructed temperature (Cuny-Guirriec et al, 2019).

To our knowledge, no fossil corals dating from LGM were analysed with Li/Mg proxy yet. Nevertheless, Bryan and Marchitto (2008) have tested this proxy on foraminifera dated from LGM, including *H. elegans* which is made of aragonite. They have shown that reconstructed temperatures were less scattered with Li/Mg rather than Mg/Ca. Yet, they underlined an overestimation of reconstructed temperatures for some samples, which they attributed to a contamination of high-Mg diagenetic carbonate. In our case, the Mg is relative stable between LGM and Holocene, showing a variability of only 20% along the time series, whereas the Li content is doubling between LGM and Holocene. The Li/Mg variation through time is therefore mainly due to Li variation instead of Mg variations. This stability of moderate Mg contents in CWC excludes any contamination by calcite or other diagenetic processes which is confirmed by XRD analysis. This Mg steadiness is related to low values of U, excluding organic matter incorporation and microstructural effects (Rollion-Bard and Blamart, 2015; Cuny-Guirriec et al, 2019). Conversely, the variability recorded by Li is known to be driven by temperature (Montagna et al, 2014). Therefore, the Li/Mg proxy seems here suitable to be applied on cold water corals, including past glacial environment. Furthermore, to avoid any local effects or analytic errors, two cores – Decors 27 and Decors 30 – were sampled close to each other to compare their signal. Both of them show a similar reconstructed temperature for LGM (Table 2).

*5.2.2. Change of sources, chemical weathering*

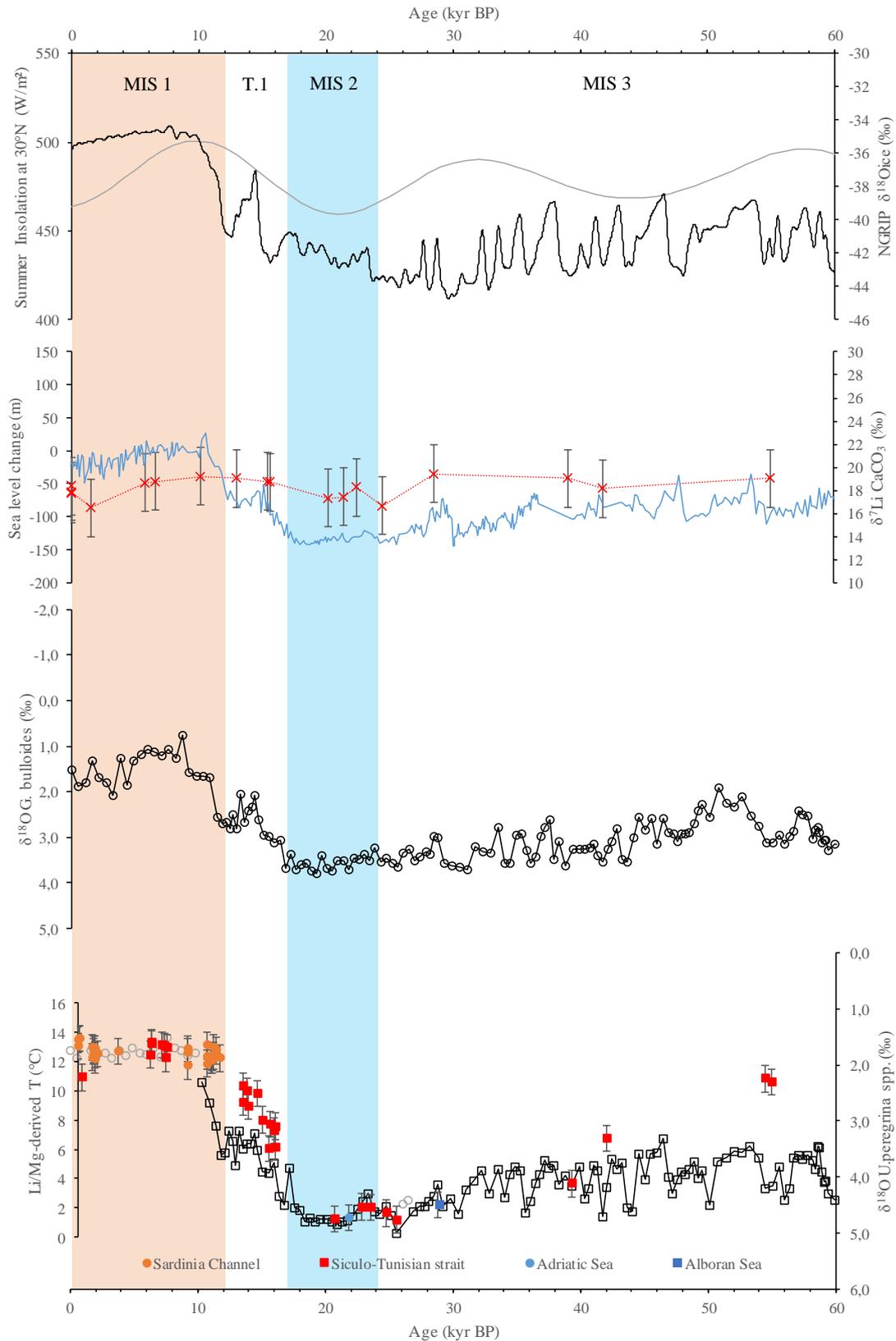
Given the long residence time of Li and Mg in the ocean, around 1 Ma (Huh et al, 1998), against the relative fast mix time of oceans (1 kyr), one can expect that concentration still constant in the

Mediterranean Sea. However, due to low sea level during LGM, and changes on continental climatic conditions that may lead to a change on rivers runoff, the concentration as well as isotopic signature of oceanic Lithium or Magnesium could had been modified through time (Cacho *et al.*, 2006). Therefore, such changes could be marked by the isotopic composition of Li which would reflect a change of source and, by extension, a possible change of concentration in the Mediterranean basin (Marriott *et al.*, 2004; Hall *et al.*, 2005). Conversely, if Li isotopic composition remains constant through time, Li being 4-fold less concentrated in seawater, a variation in Li/Mg in the coral skeleton can be directly correlated to a variation in the incorporation of trace elements in the carbonate, related to a change of temperature. This hypothesis was already tested in foraminifera from North Atlantic (Hall *et al.*, 2005), showing a constant  $\delta^7\text{Li}$  around 28.4‰ since 44 kyr, suggesting no change in Li isotopic composition of oceans during the Glacial/Interglacial transition. We challenged here the same hypothesis on Mediterranean CWC. The stability observed with a  $\delta^7\text{Li}$  constant within the  $2\sigma$  errors, with a mean value of  $18.3 \pm 1.7$  ‰ since 55 kyr (Fig. 3), confirm the steadiness of Lithium in the Mediterranean Sea through the late Quaternary, despite variations in sea level. This result excludes any change of sources which can affect the seawater Li/Mg ratio. Furthermore, average  $\delta^7\text{Li}$  of the modern seawaters collected from three distinct Mediterranean areas or depths, around  $31.1 \pm 0.4$  ‰, is consistent with literature values and are in agreement with the different ocean basins (Jeffcoate *et al.*, 2004; Millot *et al.*, 2004), suggesting a total mixing of different oceans, including Mediterranean Sea and this over the last climatic cycle. As a result, variations in different sources of Lithium during the transition LGM/Holocene, resulting in possible change of Li/Mg ratio in Mediterranean waters, are therefore excluded and cannot explain easily the low LGM temperatures.

### 5.2.3. Biologic evidences

The *L. pertusa* and *M. oculata* species are known to live under deep-water and cold conditions, from 0 to 10°C and from 4 to 15°C, respectively, with a main suitability around 10°C (Davies and Guinotte, 2011). They are mostly recorded along the north east of Atlantic Ocean (Davies and Guinotte, 2011, Matos *et al.*, 2017). The main question still to validate the ability of these species to live under colder conditions, as low as 1°C during the LGM. Corals mounds need three major conditions to grow: (i) food availability, (ii) distinct physico-chemical water mass properties, and (iii) vigorous bottom current regime (Matos *et al.*, 2017). Although cold-water corals were dominant during Younger Dryas in Mediterranean Sea, it seems that they were absent during LGM, due to cold-water conditions (McCulloch *et al.*, 2010). Conversely, it is assumed that colder conditions in Gulf of Cadiz had permitted a better supply of nutrients, offsetting the stress induced by a temperature decrease and

thus, allowing a maintenance of *Lophelia* and *Madrepora* species during LGM (Wienberg *et al.*, 2010). Even if today's environmental conditions are well constrained for these species, conditions during LGM were drastically different. A colder and drier climate, linked to a better supply of nutrients, could have changed the resilience of cold water corals, permitting an adaptation of very low temperature by a buffering of the extracytoplasmic calcifying fluid, and thus allowing a maintenance of these species during LGM. Thanks to the morphology of Strait of Sicily and Sicilia Channel, the convergence of currents permits the convergence of nutrient supply in this area (Agostini and Bakun, 2002). During glacial periods, the increased ventilation of waters and acceleration of thermohaline circulation could have enhanced this nutrient supply (Combourieu-Nebout *et al.*, 1998), answering the conditions of coral growth despite cold conditions. Nevertheless, further investigations are needed to study the capacity of resilience for these species during glacial periods.



**Figure 4.** Time evolution of the Li/Mg-derived temperature since 55 kyr in the Siculo-Tunisian Strait (red squares) and in Sardinia Channel (orange circles), and their comparison with the evolution of the  $\delta^{18}\text{O}$  of *U. peregrina* and *G. bulloides* (from Toucanne et al, 2012),  $\delta^{18}\text{O}$  recorded on NGRIP ice core, and summer insolation at  $30^\circ\text{N}$ . Values of  $\delta^7\text{Li}$  recorded on fossils cold-water corals are also shown with comparison with the sea level change

### 5.3. Implication for the Levantine intermediate water pattern

The very low Li/Mg reconstructed temperatures in the LIW during the LGM implies a reorganisation of marine currents in this period, in response of a chain reactions that we will hypothesize hereafter. First, due to glacial conditions, the sea level has been lowered, conducting to a reduced amount of Atlantic Water inflow through Gibraltar Strait (Mikolajewicz, 2011). Then, it has been shown that the connexion between EMS and WMS has been weakened, conducting to a desynchronization of this two basins, with their own thermohaline circulation (Cornuault et al, 2018). The enhanced circulation during glacial period has conducted to an enhanced deep water formation, especially the LIW formation, which was formed preferentially in the Adriatic Sea rather than in Levantine basin at this period (Mikolajewicz, 2011; Cornuault et al, 2018). These different modifications of circulation may have changed the major contributor in the Strait of Sicily during LGM, passing from Atlantic influence in interglacial periods, to Adriatic influence in glacial periods. However, the Adriatic Sea is particularly sensitive to glacial conditions, as seen during the LIA (Camuffo et al, 2014). Due to its shallow depth and semi-enclosed basin, surrounded by the Alps, Adriatic Sea is largely exposed to cold norther winds and to the influence of Alps glaciers. As a result, the formation of LIW in Adriatic Sea suggest cold initial conditions to this water mass. Furthermore,  $\epsilon\text{Nd}$  analysis have shown a mixing between EMDW and the overlying LIW during LGM (Dubois-Dauphin et al, 2017), which conditions another source of cooling of the LIW.

We therefore suggest that the particularly low recorded temperatures during LGM may reflect a change of general Mediterranean circulation, particularly in the Siculo-Tunisian Strait, where glacial conditions favors an Adriatic influence conditioning a cooler LIW formation, and where interglacial conditions favors an Atlantic influence, conditioning a warmer LIW formation in the Levantine basin. Reconstructed temperatures on LGM corals sampled in Adriatic Sea and in Alboran Sea tend to confirm an homogenous cold signal of the LIW along an eastern-western transect impulsed by the formation of the deep and cold waters from the Adriatic region.  $\epsilon\text{Nd}$  time series is required in Levantine basin, Adriatic Sea and Alboran Sea, to confirm the potential major influence of Adriatic or Atlantic water during glacial and interglacial periods, respectively, in order to better constrain the modification of intermediate water behaviour of Mediterranean Sea in response to climate cycles. In a future study, it will also be interesting to evaluate the consequences of such cold temperatures in the modelisation of the thermohaline circulation and climate of the Mediterranean Sea.

## 6. Conclusions

A time series of the intermediate water in central Mediterranean area have been proposed for the first time, by applying the Li/Mg proxy to fossil deep sea corals. We showed that the reconstructed temperatures since 55 kyr follow the N-Grip signal, suggesting a correlation between atmospheric forcing, North Atlantic and Mediterranean temperatures, including intermediate water. Nevertheless, the Li/Mg-reconstructed temperature during LGM seems surprisingly low. Different hypotheses have been questioned to reject or validate these values: (1) the applicability of Li/Mg to glacial fossil corals, (2) a change of Li sources modifying seawater properties between glacial and interglacial periods, and (3) the sustainability of corals under extreme temperatures. So far, and by a convergence of some geochemical observations like high Sr/Ca values observed in LGM corals, there is no evidence to refute reconstructed Li/Mg temperatures during the LGM. A manner to explain such cold intermediate water temperature would be a change of circulation in the Mediterranean basin. We therefore advanced the hypothesis that the LGM cold temperatures is potentially due to a reorganisation of Mediterranean currents, marked here in the intermediate waters of Strait of Sicily, where we propose a changing system of the most influent water masses, passing from Levantine influence for interglacial periods, to Adriatic influence for glacial periods. This hypothesis needs confirmation by Li/Mg measurements, jointly to  $\epsilon\text{Nd}$  analysis on Alboran, Adriatic and Levantine corals to confirm our cold LGM temperatures, and to better evaluate the modification of waters flows in relation with glacial/interglacial periods. A further modelling approach could estimate the possible consequences of such cold LIW in the thermohaline circulation and climate of the Mediterranean Sea during the LGM.

**Table 1.** Location and depths of coral specimens analysed in this study with corresponding dated U-Th ages. Samples analysed in replicates are indicated by an asterisk, and the number of replicates are mentioned for each sample.

Sample code	Species	Depth (m)	Age (kyr cal.)	
<b>Sardinia Channel</b>				
*Record_21_6 (98) (n=6)	<i>Madrepora oculata</i>	455	0	
*Record_21_6 (113) (n=6)	<i>Madrepora oculata</i>	455	0	
*Record_23_V_0-3.5 (n=6)	<i>Madrepora oculata</i>	414	0.07	± 0.02
*Record_23_V_3-7 (n=6)	<i>Madrepora oculata</i>	414	0.11	± 0.01
Record_23_V_7-10	<i>Madrepora oculata</i>	414	1.1	± 0.03
Record_23_V_8-10	<i>Madrepora oculata</i>	414	1.12	± 0.01
Record_23_IV_1-3	<i>Desmophyllum dianthus</i>	414	1.18	± 0.04
Record_23_IV_3-5	<i>Madrepora oculata</i>	414	1.21	± 0.02
Record_23_IV_27-30	<i>Madrepora oculata</i>	414	1.25	± 0.03
Record_23_IV_18-23	<i>Madrepora oculata</i>	414	1.26	± 0.01
Record_23_IV_6-9	<i>Madrepora oculata</i>	414	1.33	± 0.02
Record_23_IV_37-40	<i>Madrepora oculata</i>	414	1.52	± 0.02
Record_23_IV_56-58	<i>Madrepora oculata</i>	414	3.13	± 0.02
Record_23_III_63-66	<i>Madrepora oculata</i>	414	8.68	± 0.07
Record_23_III_58-61	<i>Madrepora oculata</i>	414	8.68	± 0.05
Record_23_III_55-57	<i>Madrepora oculata</i>	414	8.71	± 0.03
Record_23_I_0-2	<i>Lophelia pertusa</i>	414	10.15	± 0.03
Record_23_II_62-65	<i>Lophelia pertusa</i>	414	10.17	± 0.08
Record_23_II_50-52	<i>Lophelia pertusa</i>	414	10.21	± 0.09
Record_23_I_12-14	<i>Lophelia pertusa</i>	414	10.5	± 0.04
Record_23_I_5-7	<i>Lophelia pertusa</i>	414	10.56	± 0.03
Record_23_II_94-98	<i>Lophelia pertusa</i>	414	10.64	± 0.07
Record_23_I_15-17	<i>Lophelia pertusa</i>	414	10.68	± 0.04
Record_23_II_96-100	<i>Lophelia pertusa</i>	414	10.73	± 0.06
Record_23_II_93-95	<i>Lophelia pertusa</i>	414	10.88	± 0.05
Record_23_I_51-53	<i>Lophelia pertusa</i>	414	11.22	± 0.05
<b>Siculo-Tunisian strait</b>				
*Decors 7C (n=5)	<i>Madrepora oculata</i>	437	0.25	± 0.01
Decors 30 Top core	<i>Madrepora oculata</i>	347	5.69	± 0.03
Decors 30 (144) or SPI (16-18)	<i>Madrepora oculata</i>	347	5.78	± 0.02
Decors 30 (154) or SPI (7-9)	<i>Madrepora oculata</i>	347	5.84	± 0.02
Decors 30 (104) or SPI (57-59)	<i>Madrepora oculata</i>	347	6.65	± 0.03
Decors 30 (134) or SPI (29-31)	<i>Madrepora oculata</i>	347	6.84	± 0.02
Decors 30 (124) or SPI (37-39)	<i>Madrepora oculata</i>	347	6.95	± 0.02
*Decors 27 (14.5) (n=5)	<i>Madrepora oculata</i>	347	7.06	± 0.02
Decors 27 SPII (20-23)	<i>Madrepora oculata</i>	347	13.05	± 0.03
Decors 27 SPII (23-25)	<i>Madrepora oculata</i>	347	13.06	± 0.03
Decors 27 SPII (25-27)	<i>Madrepora oculata</i>	347	13.41	± 0.03
Decors 27 (46)	<i>Madrepora oculata</i>	347	13.43	± 0.03
Decors 30 (31) or SPII (71-72)	<i>Madrepora oculata</i>	347	14.18	± 0.04

Decors 27 SPII (16-18)	<i>Madrepora oculata</i>	347	14.63	± 0.04
Decors 27 (87)	<i>Madrepora oculata</i>	347	15.14	± 0.04
Decors 27 (78)	<i>Madrepora oculata</i>	347	15.25	± 0.02
Decors 27 (76)	<i>Madrepora oculata</i>	347	15.51	± 0.02
Decors 27 SPII (13-15)	<i>Madrepora oculata</i>	347	15.62	± 0.04
Decors 30 (22) or SPII (80-82)	<i>Madrepora oculata</i>	347	15.66	± 0.04
*Decors 27 (96.5) (n=6)	<i>Madrepora oculata</i>	347	20.29	± 0.08
Decors 27_SPIII_100cm	<i>Madrepora oculata</i>	347	22.47	± 0.06
Decors30-Core bottom	<i>Madrepora oculata</i>	347	23.24	± 0.20
Decors 27 (116.5) (n=6)	<i>Madrepora oculata</i>	347	24.47	± 0.05
Decors 27_SPIII_113cm	<i>Madrepora oculata</i>	347	25.25	± 0.05
Decors 27 (156.5)	<i>Madrepora oculata</i>	347	39.14	± 0.08
Decors 27 (166.5)	<i>Madrepora oculata</i>	347	41.89	± 0.07
Decors 27 (186.5)	<i>Madrepora oculata</i>	347	54.52	± 0.15
Decors 27 (176.5)	<i>Madrepora oculata</i>	347	55.04	± 0.15
<b>Adriatic Sea</b>				
COC_13_21 (Taviani et al, 2019)	<i>Madrepora oculata</i>	354	21.49	± 0.15
<b>Alboran Sea</b>				
GP21_CF11 (Dubois-Dauphin et al, 2016)	<i>Lophelia pertusa</i>	465	28.56	± 0.19

---

## Chapitre 5. Evolution des températures des eaux intermédiaires de la mer Méditerranée

**Table 2.** Element/Ca ratios measured in fossil CWC from Sardinia Channel, Strait of Sicily, Adriatic Sea and Alboran Sea, and reconstructed Li/Mg temperatures using Cuny-Guirriec et al (2019) calibration. Uncertainties based on the standard deviation of replicates are mentioned.

Sample code	Age (kyr cal.)		Reconstructed temperature (°C)		Li/Ca ( $\mu\text{mol/mol}$ )		Mg/Ca ( $\text{mmol/mol}$ )		Sr/Ca ( $\text{mmol/mol}$ )		U/Ca ( $\mu\text{mol/mol}$ )		Li/Mg ( $\text{mmol/mol}$ )	
<b>Sardinia Channel</b>														
*Record_21_6 (98) (n=6)	0		13.06	$\pm 0.35$	10.45	$\pm 0.09$	3.64	$\pm 0.07$	10.15	$\pm 0.02$	1.56	$\pm 0.01$	2.87	$\pm 0.05$
*Record_21_6 (113) (n=6)	0		13.49	$\pm 0.33$	10.72	$\pm 0.10$	3.81	$\pm 0.09$	10.09	$\pm 0.02$	1.51	$\pm 0.01$	2.82	$\pm 0.05$
*Record_23_V_0-3.5 (n=6)	0.07	$\pm 0.02$	13.57	$\pm 0.25$	9.91	$\pm 0.12$	3.53	$\pm 0.01$	9.93	$\pm 0.02$	1.55	$\pm 0.01$	2.80	$\pm 0.03$
*Record_23_V_3-7 (n=6)	0.11	$\pm 0.01$	13.57	$\pm 0.13$	10.33	$\pm 0.07$	3.68	$\pm 0.01$	9.88	$\pm 0.03$	1.42	$\pm 0.01$	2.80	$\pm 0.02$
Record_23_V_7-10	1.1	$\pm 0.03$	12.29		9.59		3.21		10.37		1.82		2.98	
Record_23_V_8-10	1.12	$\pm 0.01$	12.96		10.07		3.49		10.21		1.57		2.89	
Record_23_IV_1-3	1.18	$\pm 0.04$	12.84		9.41		3.24		9.86		1.55		2.91	
Record_23_IV_3-5	1.21	$\pm 0.02$	12.69		9.58		3.27		10.26		1.79		2.93	
Record_23_IV_27-30	1.25	$\pm 0.03$	12.84		9.59		3.30		10.22		1.73		2.90	
Record_23_IV_18-23	1.26	$\pm 0.01$	12.14		10.20		3.40		10.18		1.65		3.00	
Record_23_IV_6-9	1.33	$\pm 0.02$	12.45		9.65		3.26		10.30		1.81		2.96	
Record_23_IV_37-40	1.52	$\pm 0.02$	12.52		10.25		3.48		10.23		1.56		2.95	
Record_23_IV_56-58	3.13	$\pm 0.02$	12.69		8.81		3.01		10.42		2.00		2.93	
Record_23_III_63-66	8.68	$\pm 0.07$	11.71		10.08		3.29		10.47		1.81		3.07	
Record_23_III_58-61	8.68	$\pm 0.05$	12.86		9.22		3.18		10.48		1.89		2.90	
Record_23_III_55-57	8.71	$\pm 0.03$	12.65		9.99		3.41		10.30		1.63		2.93	
Record_23_I_0-2	10.15	$\pm 0.03$	11.86		10.56		3.47		10.14		1.42		3.04	
Record_23_II_62-65	10.17	$\pm 0.08$	13.10		10.22		3.56		9.99		1.34		2.87	
Record_23_II_50-52	10.21	$\pm 0.09$	12.36		10.40		3.50		9.98		1.27		2.97	
Record_23_I_12-14	10.5	$\pm 0.04$	12.14		11.14		3.71		10.25		1.33		3.00	
Record_23_I_5-7	10.56	$\pm 0.03$	12.26		10.19		3.41		10.15		1.53		2.99	
Record_23_II_94-98	10.64	$\pm 0.07$	12.10		10.79		3.58		10.14		1.37		3.01	
Record_23_I_15-17	10.68	$\pm 0.04$	12.42		10.68		3.60		10.16		1.37		2.96	
Record_23_II_96-100	10.73	$\pm 0.06$	12.92		9.90		3.42		10.17		1.56		2.89	
Record_23_II_93-95	10.88	$\pm 0.05$	12.75		10.16		3.48		10.08		1.46		2.92	

Chapitre 5. Evolution des températures des eaux intermédiaires de la mer Méditerranée

Record_23_I_51-53	11.22	± 0.05	12.23		9.48		3.17		10.20		1.72		2.99	
<b>Siculo-Tunisian strait</b>														
*Decors 7C (n=5)	0.25	± 0.01	10.91	± 0.06	10.72	± 0.05	3.36	± 0.01	10.27	± 0.02	1.63	± 0.01	3.19	± 0.01
Decors 30 Top core	5.69	± 0.03	12.47		9.03		3.05		10.30		1.73		2.96	
Decors 30 (144) or SPI (16-18)	5.78	± 0.02	13.28		8.52		2.99		10.34		1.73		2.84	
Decors 30 (154) or SPI (7-9)	5.84	± 0.02	13.23		7.49		2.63		10.43		1.91		2.85	
Decors 30 (104) or SPI (57-59)	6.65	± 0.03	13.14		9.01		3.15		10.37		1.71		2.86	
Decors 30 (134) or SPI (29-31)	6.84	± 0.02	13.06		8.07		2.81		10.54		1.90		2.87	
Decors 30 (124) or SPI (37-39)	6.95	± 0.02	12.23		8.50		2.84		10.53		1.91		2.99	
*Decors 27 (14.5) (n=5)	7.06	± 0.02	12.95	± 0.60	7.58	± 0.25	2.63	± 0.06	10.38	± 0.06	1.84	± 0.03	2.89	± 0.08
Decors 27 SPII (20-23)	13.05	± 0.03	9.21		10.72		3.10		10.64		1.69		3.46	
Decors 27 SPII (23-25)	13.06	± 0.03	10.32		9.83		3.00		10.71		1.75		3.28	
Decors 27 SPII (25-27)	13.41	± 0.03	10.01		9.58		2.88		10.50		1.73		3.33	
Decors 27 (46) (n=5)	13.43	± 0.03	8.98	± 0.49	10.13	± 0.22	2.90	± 0.03	10.74	± 0.04	1.88	± 0.05	3.50	± 0.08
Decors 30 (31) or SPII (71-72)	14.18	± 0.04	9.81		9.40		2.80		10.65		1.83		3.36	
Decors 27 SPII (16-18)	14.63	± 0.04	8.01		9.50		2.59		10.97		2.08		3.66	
Decors 27 (87)	15.14	± 0.04	6.06		10.89		2.71		10.80		1.74		4.02	
Decors 27 (78)	15.25	± 0.02	7.73		10.12		2.73		10.49		1.81		3.71	
Decors 27 (76)	15.51	± 0.02	7.29		10.66		2.81		10.37		1.67		3.79	
Decors 27 SPII (13-15)	15.62	± 0.04	7.56		9.62		2.57		10.85		2.11		3.74	
Decors 30 (22) or SPII (80-82)	15.66	± 0.04	6.17		12.01		3.00		10.79		1.79		4.00	
*Decors 27 (96.5) (n=6)	20.29	± 0.08	1.22	± 0.43	14.27	± 0.28	2.80	± 0.03	10.92	± 0.09	2.05	± 0.05	5.12	± 0.11
Decors 27_SPIII_100cm	22.47	± 0.06	2.06	± 0.35	15.22	± 0.35	3.11	± 0.08	10.65	± 0.09	1.63	± 0.04	4.91	± 0.08
Decors30-Core bottom	23.24	± 0.20	2.02		13.98		2.86		10.81		1.95		4.88	
Decors 27 (116.5) (n=6)	24.47	± 0.05	1.63		14.64		2.94		10.78		1.72		4.98	
Decors 27_SPIII_113cm	25.25	± 0.05	1.17		14.04		2.76		11.00		2.11		5.09	
Decors 27 (156.5)	39.14	± 0.08	3.65		12.47		2.76		10.82		1.63		4.51	
Decors 27 (166.5)	41.89	± 0.07	6.73		10.76		2.76		10.46		1.61		3.89	
Decors 27 (186.5)	54.52	± 0.15	10.84		9.06		2.83		10.71		1.79		3.20	

*Chapitre 5. Evolution des températures des eaux intermédiaires de la mer Méditerranée*

---

Decors 27 (176.5)	55.04	± 0.15	10.59	9.06	2.80	10.57	1.81	3.24
<b>Adriatic Sea</b>								
COC_13_21 (Taviani et al, 2019)	21.49	± 0.15	1.33	13.14	2.60	10.92	2.26	5.05
<b>Alboran Sea</b>								
GP21_CF11 (Dubois-Dauphin et al, 2016)	28.560	± 0.19	2.21	15.00	3.10	11.16	1.65	4.84

---

*Chapitre 5. Evolution des températures des eaux intermédiaires de la mer Méditerranée*

**Table 3.**  $\delta^7\text{Li}$  (relative to L-SVEC) measured in modern seawaters and U-Th dated fossil CWC from the Mediterranean Sea, and corresponding Li/Mg-reconstructed temperatures using Cuny-Guirriec et al (2019) calibration.

Sample ID	Location	Depth (m)	Age (kyr)		Reconstructed temperature (°C)	$\delta^7\text{Li}$ (‰ relative to LSVEC)
<b>Sea Water</b>						
SW294	Levantine Sea	300	0			30.93
SW309	Adriatic Sea	5	0			31.15
SW317	Thyreanean Sea	800	0			31.37
<b>Carbonates</b>						
JCP standard						16.84
Li1		500	0			18.36
Li2		486	0			17.72
*Record_21_6 ( <i>n</i> =3)	Sardinia Channel	455	0		13.06	17.89 ± 0.37
Record_23_IV_37-40	Sardinia Channel	414	1.52	± 0.02	12.52	16.49
Decors 30 (154) or SPI (7-9)	Siculo-Tunisian Strait	347	5.84	± 0.02	13.23	18.64
Decors 30 (124) or SPI (37-39)	Siculo-Tunisian Strait	347	6.65	± 0.03	12.23	18.75
Record_23_II_50-52	Sardinia Channel	414	10.21	± 0.09	12.36	19.20
Decors 27 SPII (23-25)	Siculo-Tunisian Strait	347	13.06	± 0.03	10.32	19.02
Decors 27 (76)	Siculo-Tunisian Strait	347	15.51	± 0.02	7.29	18.77
Decors 30 (22) or SPII (80-82)	Siculo-Tunisian Strait	347	15.66	± 0.04	6.17	18.72
*Decors 27 (96.5) ( <i>n</i> =4)	Siculo-Tunisian Strait	347	20.29	± 0.08	1.22	17.31 ± 0.27
COC_13_21 ( <i>Taviani et al, 2019</i> )	Adriatic Sea	354	21.49	± 0.15	1.33	17.46
Decors 27_SPIII_100cm	Siculo-Tunisian Strait	347	22.47	± 0.06	2.06	18.28
Decors 27 (116.5)	Siculo-Tunisian Strait	347	24.47	± 0.05	1.63	16.67
GP21_CF11 ( <i>Dubois-Dauphin et al, 2016</i> )	Alboran Sea	465	28.560	± 0.19	2.21	19.41
Decors 27 (156.5)	Siculo-Tunisian Strait	347	39.14	± 0.08	3.65	19.03

*Chapitre 5. Evolution des températures des eaux intermédiaires de la mer Méditerranée*

---

Decors 27 (166.5)	Siculo-Tunisian Strait	347	41.89	± 0.07	6.73	18.13
Decors 27 (176.5)	Siculo-Tunisian Strait	347	55.04	± 0.15	10.59	19.05

---

## Conclusions et Perspectives



## Conclusions et Perspectives

La connaissance fine des mécanismes du climat, de ses forçages et de ses changements est un enjeu majeur pour les simulations du climat futur dans le contexte de réchauffement climatique. Selon les scénarios des rejets des gaz à effets de serre liés aux activités humaines, la communauté scientifique souhaite réduire les incertitudes des prédictions issues des modèles climatiques. Cela nécessite de réduire autant que possible les marges d'erreurs sur les reconstructions de températures des climats passés, afin de mieux comprendre le système climatique dans son ensemble et les interactions qui existent entre l'océan, l'atmosphère et les continents, mais aussi afin de vérifier la cohérence des sorties de modèles avec les données sur le terrain.

Dans cette nécessité de développer des traceurs géochimiques comme paléothermomètre, l'utilisation du rapport Li/Mg dans les coraux sclérentinaires est rapidement apparu comme un traceur prometteur des températures océaniques. Le principal objectif de cette thèse a donc consisté à revisiter et développer ce nouveau traceur afin de mieux définir les limites de son utilisation. Ensuite, l'objectif a été de l'appliquer sur des coraux fossiles afin de reconstituer l'évolution des températures, aussi bien sur la période historique (*i.e.* depuis la révolution industrielle) qu'au cours du dernier cycle climatique.

Cette thèse présente deux grands axes de recherche. Le premier a consisté à développer le proxy Li/Mg sur de nouvelles espèces de corail afin de revisiter et mieux contraindre la calibration multi-espèces, établie par Montagna et al (2014), en particulier pour les valeurs extrêmes de températures. Le développement du proxy s'est aussi effectué par l'identification et la correction, si possible, des différents biais inhérents à son utilisation, tels que la matière organique, les effets de diagenèse, ou les processus de calcification du corail. Ces travaux se sont appuyés sur l'analyse géochimique de coraux provenant de différentes régions océaniques d'une part, et sur des coraux issus de cultures à températures contrôlées d'autre part.

Le second axe a consisté à effectuer des reconstructions climatiques sur des coraux fossilisés à partir de la calibration mise à jour dans deux milieux différents. En milieu tropical d'abord, l'évolution des températures a été reconstruite depuis le milieu du XIX<sup>ème</sup> Siècle. Ensuite, à partir de coraux profonds fossiles prélevés au Détroit Siculo-Tunisien (Mer Méditerranée), l'évolution de la température de l'Eau Intermédiaire Levantine (*Levantine Intermediate Water, LIW*) a été retracée au cours des derniers 60.000 ans, incluant le Dernier Maximum Glaciaire (*Last Glacial Maximum, LGM, 20-24* ans), la déglaciation et l'Holocène. La démarche scientifique entreprise au cours de ma thèse est

résumée en Figure 1. Cette conclusion vise à synthétiser cette démarche et à en souligner les limites et les applications qui en découlent.

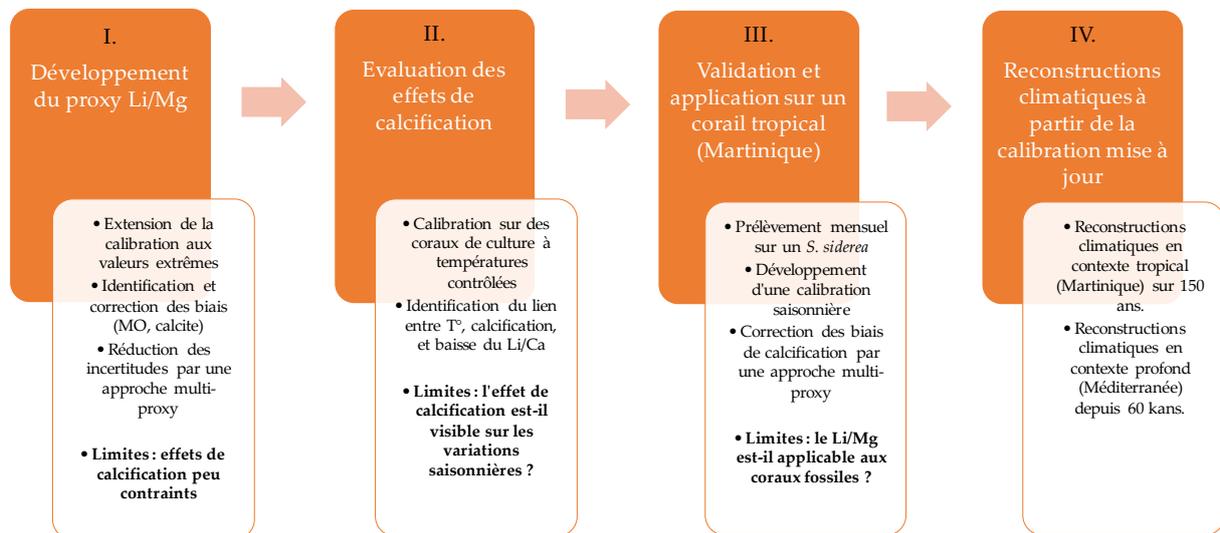


Figure 1. Démarche scientifique entreprise au cours de ma thèse avec les quatre principaux axes de recherche.

### 1. Evaluation du traceur géochimique Li/Mg et exercices de calibration

#### 1.1. Applications à de nouvelles espèces, effet de la matière organique et impact de la diagenèse précoce

La première partie de cette thèse a consisté à revisiter la calibration multi-espèce (Montagna et al, 2014) en l'étendant à de nouvelles espèces de coraux profonds et tropicaux. Le domaine d'applicabilité de la nouvelle courbe de calibration a été étendue sur toute la gamme de température océanique, de -1 à 29°C. Au cours de mes analyses, il a été détecté la présence de calcite sur les espèces de coraux Antarctiques *P. antarcticus* et *F. gardineri*. Différentes approches ont été adoptées pour corriger cet effet de calcite. La première méthode consiste à préférer une approche analytique par spectrométrie laser plutôt que par voie liquide classique après dissolution (analyse par Quadrupole ICP-MS), ce qui permet de directement cibler les zones aragonitiques en évitant les zones diagenésisées/calcitiques. La seconde méthode consiste à faire des analyses à partir de micro-échantillonnages dont la teneur en calcite a été quantifiée par Diffraction à Rayon X (DRX). La teneur

en éléments traces peut alors être corrélée à la teneur en calcite de chaque micro-échantillon, permettant ainsi de corriger le rapport élémentaire pour une teneur nulle en calcite. En parallèle, l'influence de la matière organique, apportée par la présence d'algue verte *Ostreobium*, sur le rapport Li/Mg a été mise en évidence pour des coraux tropicaux de l'espèce *Orbicella* spp. Cette influence se caractérise par un apport considérable en Mg, biaisant les reconstructions de températures à partir du Li/Mg. Il a alors fallu développer une nouvelle méthode de nettoyage permettant de lessiver la matière organique sans altérer le squelette aragonitique. Un nettoyage oxydant mêlant du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tamponné avec du NH<sub>3</sub> a permis de corriger les apports en Mg par la matière organique. Enfin, j'ai montré que la marge d'incertitudes sur les reconstructions de température à partir du Li/Mg évoluait de  $\pm 0.9^\circ\text{C}$  à  $\pm 2.6^\circ\text{C}$  pour les eaux allant de  $1^\circ\text{C}$  à  $25^\circ\text{C}$ , respectivement. Une approche multi-proxy combinant le Li/Mg et le Sr/Ca dans les coraux tropicaux a permis de considérablement réduire les marges d'incertitudes de reconstructions, les ramenant à  $\pm 0.6^\circ\text{C}$ .

Toutefois, ces travaux ont souligné un effet d'espèce, probablement relié à des processus de calcification et à la présence de microstructures dans le squelette dont l'influence sur les incertitudes demeure encore mal contrainte.

### 1.2. Compréhension de l'impact de la calcification sur l'incorporation du Li et du Mg

C'est dans ce cadre que j'ai réalisé des analyses géochimiques sur deux espèces de coraux de culture, *Dendrophyllia cornigera* et *Dendrophyllia ramea*. Ces deux espèces, prélevées en Mer Méditerranée, ont été élevées dans des bassins à différentes températures contrôlées, afin d'isoler le paramètre *température* d'autres paramètres environnementaux et d'étudier l'effet de ce dernier sur la calcification, et son impact sur les rapports élémentaires enregistrés par le squelette corallien. Il ressort que la température agit directement sur le taux de calcification qui, en augmentant, agit sur le Li/Mg. De même, il apparaît un fort lien entre la température, le taux de croissance et le rapport Li/Ca, mais en contrepartie aucun effet clair n'est observé sur Mg/Ca. Ce résultat tend à indiquer que la variabilité du Li/Mg avec la température est principalement portée par celle du Li. La température jouerait alors un rôle indirect dans l'incorporation du Li (et en moindre mesure du Mg), en agissant en premier lieu sur la calcification. En réponse à ces effets de calcifications, il est apparu que les calibrations effectuées sur une espèce en particulier était shiftée par rapport à la calibration intégrant plusieurs espèces, et que l'écart était d'autant plus grand lorsque la température augmentait. Cela suggère que l'application de cette dernière dans les reconstructions de

températures sur des coraux tropicaux n'est pas optimale pour retracer les températures avec précision.

Ces observations ont soulevé la question de l'influence des saisons sur la croissance des coraux tropicaux. En effet, si les stimuli en température, en précipitation et en luminosité varient de manière saisonnière, on peut s'attendre à ce que le taux de calcification réponde de manière cyclique, engendrant des variations sur le Li/Mg.

Dans le but de confirmer les observations faites sur des coraux de culture, des mesures géochimiques ont été effectuées avec une résolution mensuelle sur un échantillon de terrain, un *Siderastra siderea* prélevé en Martinique, afin de voir si le forçage saisonnier engendrait lui-même un impact sur l'interaction entre la calcification et l'incorporation des éléments traces dans le squelette corallien.

Ce travail a montré que les variations de densité du squelette corallien répondaient au forçage saisonnier, avec une densité plus faible en hiver et plus forte en été, et que les rapports élémentaires variaient en conséquence. Ce chapitre a donc confirmé les observations faites sur les coraux de culture, avec une augmentation de la densité en réponse à une augmentation des températures saisonnières. Ces variations saisonnières engendrent un écart d'autant plus important entre les calibrations Li/Mg spécifiques et la calibration multi-espèce pour les températures les plus élevées. On confirme ici des processus de calcification inhérents à chaque espèce, qui impliquent d'effectuer des calibrations spécifiques pour les coraux zooxanthelles soumis à des variations saisonnières afin de réduire les marges d'incertitudes sur les reconstructions de températures des eaux tropicales. La marge d'incertitude sur les reconstructions de températures passe alors de  $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$ , en appliquant la calibration multi-espèce, à  $\pm 0.9^{\circ}\text{C}$ , en utilisant une calibration spécifique de l'espèce étudiée. De plus, une approche multi-proxy combinant les rapports Li/Mg et Sr/Ca, à l'image de ce qui a été effectué au **Chapitre 2**, permet de considérablement réduire les incertitudes de reconstructions saisonnières associées à l'impact des taux de calcification. Ainsi, la marge d'erreur s'abaisse de  $\pm 0.9^{\circ}\text{C}$  en utilisant le Li/Mg seul, à  $\pm 0.6^{\circ}\text{C}$  en utilisant la combinaison des rapports Li/Mg et Sr/Ca.

L'ensemble de ces travaux de calibrations démontrent le potentiel du Li/Mg pour retracer les températures des eaux de mer où les coraux ont grandi, tout en soulignant des biais tels que la matière organique, la diagénèse, ou les effets de calcifications propres à chaque espèce. Ces biais sont aisément corrigeables soit par une méthode analytique spécifique, soit par une combinaison des proxys Li/Mg et Sr/Ca afin de réduire les marges d'incertitudes des reconstructions de températures jusqu'à  $\pm 0.6^{\circ}\text{C}$ .

Cependant, le proxy Li/Mg a été très peu utilisé sur des coraux fossiles afin de reconstruire les variations climatiques passées et tester sa pertinence par rapport aux autres traceurs usuellement

utilisés. Plus particulièrement, le potentiel offert par le Li/Mg pour retracer les températures des coraux profonds est une opportunité unique de retracer l'évolution des eaux intermédiaires au cours des cycles climatiques du Quaternaire. C'est dans ce contexte que la calibration température vs. Li/Mg a été utilisée afin de reconstruire les paléoenvironnements marins.

## 2. Reconstructions climatiques en domaine tropical et profond

### 2.1. Estimation du réchauffement climatique aux Caraïbes depuis la Révolution Industrielle

Dans un premier temps, j'ai effectué une reconstruction des températures de surface en contexte tropical sur un *Siderastrea siderea* prélevé dans les eaux de sub-surface dans le lagon de la Martinique. J'ai montré que quel que soit le proxy utilisé – soit le Li/Mg seul, soit la combinaison du Li/Mg et du Sr/Ca – on retrace une accélération du réchauffement climatique, qui passe de +0.07°C/décade depuis 1854 à +0.23°C/décade depuis 1975, soit une augmentation d'un facteur 3. Bien que ces valeurs soient légèrement supérieures aux relevés instrumentaux, l'accélération du réchauffement est cohérente avec les données instrumentales, qui montrent un réchauffement passant de +0.04 à +0.21°C/décade depuis 1854 et 1975, respectivement (Hung et al, 2015). L'application du Li/Mg a également montré son potentiel pour retracer les variabilités multi-décennales affectant les eaux tropicales. En effet, en-dehors du signal de fond du réchauffement à long-terme, les températures reconstruites à partir de la calibration mise à jour montrent une oscillation marquée sur un cycle d'une trentaine d'année qui correspond à l'oscillation Atlantique multi-décennale. Une corrélation avec l'indice SOI, qui pilote les événements El-Niño, semble aussi émerger, soulevant l'influence des oscillations Pacifique dans la Mer des Caraïbes.

### 2.2. Estimation de la dynamique des eaux intermédiaires Méditerranéennes en réponse au dernier cycle glaciaire

Ayant démontré la robustesse du Li/Mg pour retracer l'évolution des températures en milieu tropical pour les eaux de surface, nous avons utilisé ce proxy dans des coraux profonds de la Mer Méditerranée afin de tester son aptitude à retracer l'évolution des eaux intermédiaires depuis 60

kans, en réponse aux forçages orbitaux. L'évolution des températures retracées par le Li/Mg au cours de l'Holocène est cohérente avec les autres proxies. En revanche, l'amplitude de températures au cours de la déglaciation retracée par le Li/Mg, d'environ 11°C, est supérieure à ce qui est communément admis par les travaux précédents basés principalement sur l'utilisation du  $\delta^{18}\text{O}$  comme paléothermomètre. Les valeurs extrêmement froides retracées par le Li/Mg au LGM soulèvent donc la question de sa fiabilité pour retracer les environnements froids dans des coraux fossiles. Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer ces valeurs basses. La première d'entre elles a été de questionner l'homogénéité temporelle du Li dans le bassin Méditerranéen au cours du dernier cycle glaciaire, afin de voir si la baisse du niveau marin avait engendré de nouveaux apports en Li pouvant biaiser l'enregistrement du Li/Mg dans les coraux. Pour cela, les isotopes du Li ont été mesurés dans des coraux fossiles correspondant à la même période temporelle. Les valeurs isotopiques sont stables au cours des derniers 60 kans, indiquant un rapport Li/Mg de l'eau de mer à priori constant au cours du temps et donc aucun changement de sources de Li significatif dans la Mer Méditerranée ayant pu entraîner un biais sur notre traceur géochimique.

D'un point de vue géochimique, l'ensemble des hypothèses étudiées ne permet pas d'écarter catégoriquement ces valeurs de températures très basses reconstruites par le Li/Mg. Une étude utilisant d'autres proxies, tels que le  $\delta^{18}\text{O}$  de foraminifères benthiques prélevés sur une carotte sédimentaire à proximité, ou les clumped isotopes et la méthode Sr-U sur des coraux profonds de la même zone géographique, permettraient de conforter les valeurs obtenues ici.

D'un point de vue paléoclimatique, il convient de réfléchir par quels processus les eaux intermédiaires de la Méditerranée pourraient se refroidir à de tels niveaux au LGM. J'ai donc élaboré une hypothèse tenant compte de la réorganisation de courants marins observés en Méditerranée par les analyses en  $\epsilon\text{Nd}$  (Mikolajewicz, 2011 ; Dubois-Dauphin et al, 2017 ; Cornuault et al, 2018). La baisse du niveau marin, conséquent à la glaciation, conduit à une moindre connexion entre les bassins Est et Ouest Méditerranéens. La formation des eaux profondes ne se ferait donc plus dans le bassin Levantin, mais au niveau de la Mer Ionienne et Adriatique. Cela pourrait engendrer une bascule dans l'influence des courants marins intermédiaires au niveau du Déroit Siculo-Tunisien, qui passerait alors d'une influence Levantine chaude, à une influence Adriatique beaucoup plus froide et plus sensible aux variations brutales du climat. Cela pourrait conduire à un refroidissement conséquent des eaux intermédiaires dans le Déroit Siculo-Tunisien, et expliquer les valeurs de températures très basses reconstruites par le Li/Mg dans les coraux profonds dans cette zone.

2.3. Bilan sur la pertinence de l'utilisation du Li/Mg dans les reconstructions climatiques

L'ensemble de ce travail a démontré la pertinence de l'utilisation du rapport Li/Mg dans les coraux scléactiniaires afin de reconstruire les températures océaniques passées, et de nombreuses perspectives offertes par la meilleure connaissance de ce traceur apportée par cette thèse.

- ✓ Le domaine d'applicabilité de ce proxy a été étendu à des gammes de températures allant de -1°C à 29°C. Cette nouvelle gamme permet de retracer les températures quelle que soit l'espèce et le milieu de développement du corail, des eaux profondes antarctiques aux eaux de surfaces tropicales. L'erreur estimée sur les reconstructions de températures atteint  $\pm 0.6^\circ\text{C}$  en combinant les rapports Li/Mg et Sr/Ca.
- ✓ Cette calibration a permis de reconstruire des paléoclimats dans des environnements très différents. En contexte tropical d'une part, une reconstruction du réchauffement climatique depuis la révolution industrielle a été rendue possible. Les températures reconstruites par le Li/Mg ont ainsi mis en évidence une accélération du réchauffement climatique au cours du XX<sup>ème</sup> siècle cohérente avec les relevés instrumentaux, arguant de la fiabilité de l'utilisation de ce traceur géochimique. D'autre part, son utilisation en contexte profond a permis une reconstruction de l'évolution des températures des eaux intermédiaires de la Méditerranée depuis 60 ans. Cela présente une originalité dans le sens où c'est la première fois qu'une reconstruction des eaux intermédiaires au cours du dernier cycle climatique est effectuée. Le Li/Mg présente donc un potentiel considérable pour entreprendre des reconstructions environnementales encore peu voire pas étudiées dans le contexte des eaux intermédiaires et profondes.

Toutefois, ce travail a mis en lumière des limites à l'utilisation de ce traceur, notamment :

- L'influence du taux de calcification dans l'incorporation du Li et du Mg. En effet, le taux de calcification dépend fortement de l'espèce, et implique donc d'effectuer des calibrations espèce par espèce au lieu d'appliquer la calibration multi-espèces, notamment pour les coraux zooxanthelles soumis à de fortes variations de la calcification au cours de leur croissance.
- L'utilisation du traceur Li/Mg dans les coraux profonds datés du LGM en Méditerranée afin de reconstruire les températures des eaux intermédiaires montre des températures extrêmement froides. Cela soulève la question de l'applicabilité de ce proxy dans des coraux

profonds fossiles, et la nécessité de poursuivre des mesures dans cette zone afin de confirmer ces valeurs par une comparaison avec d'autres traceurs de températures.

### 3. Perspectives

Le développement de la calibration du traceur Li/Mg et les limites mises en évidence soulèvent de nouvelles questions de recherche, que l'on peut décliner en deux axes principaux. Le premier, d'ordre géochimique, vise à corriger l'effet de calcification, qui semble être l'enjeu principal pour comprendre le fonctionnement du proxy Li/Mg. Le second, d'ordre paléoclimatique, vise à intégrer les reconstructions effectuées au Détroit Siculo-Tunisien dans un ensemble de reconstruction de la Mer Méditerranée, à la fois en terme de température et de réorganisation de la circulation thermohaline dans ce bassin, afin de valider les données enregistrées par le Li/Mg.

#### 3.1. Aller plus loin dans la compréhension de l'incorporation du Li et du Mg dans le carbonate

- ❖ Les chapitres 3 et 4 montrent les influences probables de la luminosité, des précipitations et des températures sur la calcification. Une manière de mieux contraindre ces différentes variables serait d'envisager des analyses sur des coraux de culture, avec une température fixe, différents taux de calcification, ou bien différents taux de luminosité, et d'évaluer l'effet de ces variables sur le Li/Mg enregistré par le squelette corallien.
- ❖ Dans le but d'évaluer avec robustesse l'influence de la calcification, une approche par microtomographie serait utile afin de quantifier la densité du squelette corallien, et étudier son évolution le long des bandes de croissance. La variabilité de la densité en fonction des saisons permettrait d'évaluer précisément son impact sur le Li/Mg et de confirmer mes observations faites sur les chapitres 3 et 4. Le projet *CORDENSITE*, en cours d'élaboration porté par le LSCE et la plateforme DOSEO (CEA), vise justement à quantifier à haute résolution les effets de microstructures, de calcification et de densité. En corrélant ces données aux mesures Li/Mg, il serait alors possible de quantifier avec précision l'effet de ces variables sur le traceur.
- ❖ L'*effet vital* est régulièrement invoqué comme un facteur limitant de l'utilisation des traceurs de température, mais ses causes et son influence restent floues pour le traceur Li/Mg. Il est nécessaire d'entreprendre des analyses géochimiques sur de l'aragonite précipitée de manière abiogénique afin de déterminer l'écart du Li/Mg enregistré dans l'aragonite abiogénique par rapport au Li/Mg enregistré dans un squelette corallien. Cet écart nous

donnerait des indications sur l'importance de l'effet vital sur ce traceur, et permettrait de mieux comprendre les processus d'incorporation du Li et du Mg dans le carbonate.

- ❖ Afin d'évaluer l'influence des apports érosifs dans les bassins fermés, tels que les lagons, une étude de l'isotopie du Li et du Mg pourrait être envisagée. Les différences de reconstructions de températures à partir du Li/Mg observés entre les contextes « backreef » (lagons) et « forereef » (océan ouvert) pourraient en effet être dues à des influences directes du continent à proximité du lagon. Egalement, la mesure en isotopie du Li au cours du temps dans le bassin Méditerranéen effectué au cours de ce Doctorat pourrait être enrichie par un même travail fait sur l'isotopie du Mg, afin de définitivement contraindre l'homogénéité temporelle du Li/Mg dans le bassin Méditerranéen notamment.

### 3.2. Valider et étendre les séries temporelles de températures reconstruites par le Li/Mg

- ❖ Ayant proposé une courbe d'évolution des températures reconstruites depuis la Révolution Industrielle en Mer des Caraïbes à partir d'un *Siderastrea siderea*, il serait intéressant de comparer le signal observé du réchauffement climatique dans d'autres zones de la bande tropicale. Des projets en cours actuellement, tels que les projets TARA et Clim'Eparses, permettraient de tracer de nouvelles séries temporelles à partir du Li/Mg au niveau du Pacifique tropical et des Îles Eparses dans l'Océan Indien, afin de voir si le réchauffement sur la période historique est homogène au sein de la zone tropicale. Ces projets offrent également la possibilité de comparer le signal du réchauffement climatique enregistré par différentes espèces, telles que les *Porites* ou les *Diplorastrea*, afin de voir la cohérence du signal quelle que soit l'espèce étudiée. Cela permettrait de mieux contraindre la relation Li/Mg en fonction de la température pour les espèces tropicales qui, on l'a vu, semblent nécessiter des calibrations par espèce plutôt qu'une calibration générale.
- ❖ Les reconstructions de températures de la LIW au détroit Siculo-Tunisien durant le LGM soulèvent de nombreuses perspectives de recherche afin de valider les données observées par le Li/Mg. En premier lieu, il faudrait effectuer une étude comparative des différents traceurs de températures au niveau des eaux intermédiaires de la Méditerranée. Pour cela, des analyses conjointes en  $\delta^{18}\text{O}$ , en clumped isotopes et en Sr-U pourraient être envisagées dans des foraminifères benthiques ou des coraux profonds.

- ❖ Afin de vérifier l'hypothèse de la réorganisation de la circulation thermohaline en Méditerranée pour expliquer une possible chute des températures de la LIW, il serait également intéressant de retracer les changements de courantologie, particulièrement au sein du détroit Siculo-Tunisien, du bassin Levantin, de la Mer Adriatique et de la Mer d'Alboran. Une analyse en  $\epsilon\text{Nd}$  sur des coraux profonds pourrait être conduite dans ces zones afin d'établir une série temporelle au cours du dernier cycle climatique, et vérifier si le signal retrouvé dans le détroit Siculo-Tunisien au LGM correspond à une signature Levantine, une signature Adriatique ou une signature Atlantique.
- ❖ Enfin, afin de mieux cerner les conséquences – et donc la plausibilité – d'un tel refroidissement, il convient de simuler l'impact qu'aurait une LIW à des niveaux de températures très froides sur l'ensemble de la courantologie de la Méditerranée, et quel en serait l'impact sur le climat de l'ensemble du bassin. Le modèle régional à haute définition NEMOMED8 (Beuvier et al, 2010 ; Hermann et al, 2010) pourrait répondre à cette question, en forçant la variable température de la LIW en entrée. Les résultats de simulation pourraient ensuite être comparés aux relevés polliniques continentaux ou aux analyses géochimiques faites sur les carottes sédimentaires et les coraux afin de valider, ou de rejeter le cas échéant, la cohérence entre une LIW très froide au LGM et le climat retracé sur l'ensemble du pourtour Méditerranéen.



# Bibliographie



## Bibliographie

- Adkins, Cheng, Boyle, Druffel, Edwards, 1998. Deep-Sea coral evidence for rapid change in ventilation of the deep north atlantic 15,400 years Ago. *Science* 280, 725–728.
- Adkins, J.F., Boyle, E.A., Curry, W.B., Lutringer, A., 2003. Stable isotopes in deep-sea corals and a new mechanism for “vital effects.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 1129–1143.
- Adkins, J.F., Henderson, G.M., Wang, S.-L., O’Shea, S., Mokadem, F., 2004. Growth rates of the deep-sea scleractinia *Desmophyllum cristagalli* and *Enallopsammia rostrata*. *Earth and Planetary Science Letters* 227, 481–490
- Adler, R.F., Sapiano, M.R.P., Huffman, G.J., Wang, J.-J., Gu, G., Bolvin, D., Chiu, L., Schneider, U., Becker, A., Nelkin, E., Xie, P., Ferraro, R., Shin, D.-B., 2018. The Global Precipitation Climatology Project (GPCP) Monthly Analysis (New Version 2.3) and a Review of 2017 Global Precipitation. *Atmosphere* 9, 138.
- Agostini, V.N., Bakun, A., 2002. ‘Ocean triads’ in the Mediterranean Sea: physical mechanisms potentially structuring reproductive habitat suitability (with example application to European anchovy, *Engraulis encrasicolus*). *Fisheries Oceanography* 11, 129–142.
- Alibert, C., McCulloch, M.T., 1997. Strontium/calcium ratios in modern porites corals From the Great Barrier Reef as a proxy for sea surface temperature: Calibration of the thermometer and monitoring of ENSO. *Paleoceanography* 12, 345–363.
- Allemand, D., Ferrier-Pagès, C., Furla, P., Houlbrèque, F., Puvarel, S., Reynaud, S., Tambutté, É., Tambutté, S., Zoccola, D., 2004. Biomineralisation in reef-building corals: from molecular mechanisms to environmental control. *Comptes Rendus Palevol* 3, 453–467.
- Allen, J.R.M., Brandt, U., Brauer, A., Hubberten, H.-W., Huntley, B., Keller, J., Kraml, M., Mackensen, A., Mingram, J., Negendank, J.F.W., Nowaczyk, N.R., Oberhänsli, H., Watts, W.A., Wulf, S., Zolitschka, B., 1999. Rapid environmental changes in southern Europe during the last glacial period. *Nature* 400, 740–743.
- Allen, J.R.M., Huntley, B., 2000. Weichselian palynological records from southern Europe: correlation and chronology. *Quaternary International, EDLP - Med Special* 73–74, 111–125.
- Allen, M.R., Dube, O.P., Solecki, W., Aragon-Durand, F., Cramer, W., Humphreys, S., Kainuma, M., Kala, J., Mahowald, N., Mulugetta, Y., Perez, R., Wairiu, M., Zickfeld, K., 2018;al., in press. Framing and Context. In: Masson-Delmotte, V., Zhai, P., Portner, H.-O., Roberts, D., Skea, J., Shukla, P.R., Pirani, A., Moufouma-Okia, W., Pean, C., Pidcock, R., Connors, S., Matthews, J.B.R., Chen, Y., Zhou, X., Gomis, M.I., Lonnoy, E., Maycock, T., Tignor, M., Waterfield, T. (Eds.), *Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty*, (In Press).
- Allison, N., 1996. Geochemical anomalies in coral skeletons and their possible implications for palaeoenvironmental analyses. *Marine Chemistry* 55, 367–379.

- Allison, N., Finch, A.A., Newville, M., Sutton, S.R., 2005. Strontium in coral aragonite: 3. Sr coordination and geochemistry in relation to skeletal architecture. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 3801–3811.
- Allison, N., Finch, A.A., Sutton, S.R., Newville, M., 2001. Strontium heterogeneity and speciation in coral aragonite: implications for the strontium paleothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 2669–2676.
- Allison, N., Finch, A.A., Webster, J.M., Clague, D.A., 2007. Palaeoenvironmental records from fossil corals: The effects of submarine diagenesis on temperature and climate estimates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 4693–4703.
- Amiel, A.J., Friedman, G.M., Miller, D.S., 1973a. Distribution and nature of incorporation of trace elements in modern aragonitic corals\*. *Sedimentology* 20, 47–64.
- Amiel, A.J., Miller, D.S., Friedman, G.M., 1973b. Incorporation of uranium in modern corals. *Sedimentology* 20, 523–528.
- Astraldi, M., Gasparini, G.P., Gervasio, L., Salusti, E., 2001. Dense Water Dynamics along the Strait of Sicily (Mediterranean Sea). *Journal of Physical Oceanography* 31, 3457–3475.
- Augustin, L., Barbante, C., Barnes, P.R.F., Barnola, J.M., Bigler, M., Castellano, E., Cattani, O., Chappellaz, J., Dahl-Jensen, D., Delmonte, B., Dreyfus, G., Durand, G., Falourd, S., Fischer, H., Flückiger, J., Hansson, M.E., Huybrechts, P., Jugie, G., Johnsen, S.J., Jouzel, J., Kaufmann, P., Kipfstuhl, J., Lambert, F., Lipenkov, V.Y., Littot, G.C., Longinelli, A., Lorrain, R., Maggi, V., Masson-Delmotte, V., Miller, H., Mulvaney, R., Oerlemans, J., Oerter, H., Orombelli, G., Parrenin, F., Peel, D.A., Petit, J.-R., Raynaud, D., Ritz, C., Ruth, U., Schwander, J., Siegenthaler, U., Souchez, R., Stauffer, B., Steffensen, J.P., Stenni, B., Stocker, T.F., Tabacco, I.E., Udisti, R., Van De Wal, R.S.W., Van Den Broeke, M., Weiss, J., Wilhelms, F., Winther, J.-G., Wolff, E.W., Zucchelli, M., EPICA community members, 2004. Eight glacial cycles from an Antarctic ice core. *Nature* 429, 623–628.
- Ausín, B., Hernández-Almeida, I., Flores, J.-A., Sierro, F.-J., Grosjean, M., Francés, G., Alonso, B., 2015. Development of coccolithophore-based transfer functions in the western Mediterranean sea: a sea surface salinity reconstruction for the last 15.5 kyr. *Climate of the Past* 11, 1635–1651.
- Azzoulai, P. 2016. Acclimatation physiologique de 2 espèces de coraux profonds (*Dendrophyllia ramea* et *Dendrophyllia cornigera*) aux variations de températures. Rapport de stage Master 2.
- Baker, A., Asrat, A., Fairchild, I.J., Leng, M.J., Wynn, P.M., Bryant, C., Genty, D., Umer, M., 2007. Analysis of the climate signal contained within  $\delta^{18}\text{O}$  and growth rate parameters in two Ethiopian stalagmites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 2975–2988.
- Banzon, V., Smith, T.M., Liu, C., Hankins, W., 2016. A long-term record of blended satellite and in situ sea surface temperature for climate monitoring, modeling and environmental studies. *Open Access* 13.
- Barker, S., Greaves, M., Elderfield, H., 2003. A study of cleaning procedures used for foraminiferal Mg/Ca paleothermometry. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 4.
- Barnes, D.J., Lough, J.M., 1996. Coral skeletons: storage and recovery of environmental information. *Global Change Biology* 2, 569–582.

- Barnes, R.D., 1974. *Invertebrate Zoology*, Second Printing. ed. Saunders, Philadelphia, Pennsylvania, U.S.A.
- Bastian, L., Revel, M., Bayon, G., Dufour, A., Vigier, N., 2017. Abrupt response of chemical weathering to Late Quaternary hydroclimate changes in northeast Africa. *Sci Rep* 7, 1–8.
- Bastian, L., Vigier, N., Reynaud, S., Kerros, M.-E., Revel, M., Bayon, G., 2018. Lithium Isotope Composition of Marine Biogenic Carbonates and Related Reference Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research* 42, 403–415. <https://doi.org/10.1111/ggr.12218>
- Beck, J.W., Edwards, R.L., Ito, E., Taylor, F.W., Recy, J., Rougerie, F., Joannot, P., Henin, C., 1992. Sea-surface temperature from coral skeletal strontium/calcium ratios. *Science* 257, 644–647.
- Bell, T., Nishida, K., Ishikawa, K., Suzuki, A., Nakamura, T., Sakai, K., Ohno, Y., Iguchi, A., Yokoyama, Y., 2017. Temperature-controlled culture experiments with primary polyps of coral *Acropora digitifera*: Calcification rate variations and skeletal Sr/Ca, Mg/Ca, and Na/Ca ratios. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, Modern calibration of palaeoenvironmental proxies from biogenic carbonate geochemistry* 484, 129–135.
- Belmecheri, S., Namiotko, T., Robert, C., von Grafenstein, U., Danielopol, D.L., 2009. Climate controlled ostracod preservation in Lake Ohrid (Albania, Macedonia). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 277, 236–245.
- Bemis, E.B., Spero, H.J., Bijma, J., Lea, D.W., 1998. Reevaluation of the oxygen isotopic composition of planktonic foraminifera: experimental results and revised paleotemperature equations. *Paleoceanography* 13, 150–160.
- Benthien, A., Müller, P.J., 2000. Anomalously low alkenone temperatures caused by lateral particle and sediment transport in the Malvinas Current region, western Argentine Basin. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 47, 2369–2393.
- Berger, A., 1978. Long-term variations of caloric insolation resulting from the earth's orbital elements. *Quaternary Research* 9, 139–167.
- Berner, R.A., 1975. The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 39, 489.
- Bertucci, A., Forêt, S., Ball, E.E., Miller, D.J., 2015. Transcriptomic differences between day and night in *Acropora millepora* provide new insights into metabolite exchange and light-enhanced calcification in corals. *Molecular Ecology* 24, 4489–4504.
- Blamart, D., Rollion-Bard, C., Cuif, J.-P., Juillet-Leclerc, A., Lutringer, A., van Weering, T.C.E., Henriot, J.-P., 2005. C and O isotopes in a deep-sea coral (*Lophelia pertusa*) related to skeletal microstructure, in: Freiwald, A., Roberts, J.M. (Eds.), *Cold-Water Corals and Ecosystems*, Erlangen Earth Conference Series. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 1005–1020.
- Böhm, E., Lippold, J., Gutjahr, M., Frank, M., Blaser, P., Antz, B., Fohlmeister, J., Frank, N., Andersen, M.B., Deininger, M., 2015. Strong and deep Atlantic meridional overturning circulation during the last glacial cycle. *Nature* 517, 73–76.

- Boiseau, M., Juillet-Leclerc, A., 1997. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of recent coral aragonite: oxygen and carbon isotopic implications. *Chemical Geology* 143, 171–180.
- Bonneau, L., Colin, C., Pons-Branchu, E., Mienis, F., Tisnérat-Laborde, N., Blamart, D., Elliot, M., Collart, T., Frank, N., Foliot, L., Douville, E., 2018. Imprint of Holocene Climate Variability on Cold-Water Coral Reef Growth at the SW Rockall Trough Margin, NE Atlantic. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 19, 2437–2452.
- Bourdin, C., 2012. Enregistrement des variations climatiques par les éléments traces dans les spéléothèmes (thesis). Paris 11.
- Bourdin, C., Douville, E., Genty, D., 2011. Alkaline-earth metal and rare-earth element incorporation control by ionic radius and growth rate on a stalagmite from the Chauvet Cave, Southeastern France. *Chemical Geology* 290, 1–11.
- Boyer, T.P., Antonov, J.I., Baranova, O.K., Coleman, C., Garcia, H.E., Grodsky, A., Johnson, D.R., Locarnini, R.A., Mishonov, A.V., O'Brien, T.D., Paver, C.R., Reagan, J.R., Seidov, D., Smolyar, I.V., Zweng, M.M., 2013. *World Ocean Database 2013*. (Report). NOAA Printing Office.
- Brahmi, C., Kopp, C., Domart-Coulon, I., Stolarski, J., Meibom, A., 2012. Skeletal growth dynamics linked to trace-element composition in the scleractinian coral *Pocillopora damicornis*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 99, 146–158.
- Brassell, S.C., Eglinton, G., Marlowe, I.T., Pflaumann, U., Sarnthein, M., 1986. Molecular stratigraphy: a new tool for climatic assessment. *Nature* 320, 129–133.
- Brewer, S., n.d. Pollen data as climate proxies.
- Brewer, S., Giesecke, T., Davis, B.A.S., Finsinger, W., Wolters, S., Binney, H., de Beaulieu, J.-L., Fyfe, R., Gil-Romera, G., Köhl, N., Kuneš, P., Leydet, M., Bradshaw, R.H., 2017. Late-glacial and Holocene European pollen data. *Journal of Maps* 13, 921–928.
- Broecker, W.S., 1998. Paleocean circulation during the Last Deglaciation: A bipolar seesaw? *Paleoceanography* 13, 119–121.
- Broecker, W.S., Thurber, D.L., Goddard, J., Ku, T.L., Matthews, R.K., Mesolella, K.J., 1968. Milankovitch hypothesis supported by precise dating of coral reefs and deep-sea sediments. *Science* 159, 297–300.
- Bryan, S.P., Marchitto, T.M., 2008. Mg/Ca–temperature proxy in benthic foraminifera: New calibrations from the Florida Straits and a hypothesis regarding Mg/Li. *Paleoceanography* 23.
- Cacho, I., Grimalt, J.O., Sierro, F.J., Shackleton, N., Canals, M., 2000. Evidence for enhanced Mediterranean thermohaline circulation during rapid climatic coolings. *Earth and Planetary Science Letters* 183, 417–429.
- Cacho, I., Shackleton, N., Elderfield, H., Sierro, F.J., Grimalt, J.O., 2006. Glacial rapid variability in deep-water temperature and  $\delta^{18}\text{O}$  from the Western Mediterranean Sea. *Quaternary Science Reviews* 25, 3294–3311.
- Caillon, N., Severinghaus, J.P., Jouzel, J., Barnola, J.-M., Kang, J., Lipenkov, V.Y., 2003. Timing of Atmospheric CO<sub>2</sub> and Antarctic Temperature Changes Across Termination III. *Science* 299, 1728–1731.

- Camoin, G.F., Ebrén, P., Eisenhauer, A., Bard, E., Faure, G., 2001. A 300 000-yr coral reef record of sea level changes, Mururoa atoll (Tuamotu archipelago, French Polynesia). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 175, 325–341.
- Campagno, 2017. Etude physiologique de deux coraux de profondeur : *Dendrophyllia ramea* et *Dendrophyllia cornigera*, 2017. Rapport de stage DUT Génie Biologique. 34p.
- Camuffo, D., Bertolin, C., Schenal, P., Craievich, A., Granziero, R., 2014. The Little Ice Age in Italy from documentary proxies and early instrumental records. *Méditerranée* 17–30.
- Case, D.H., Robinson, L.F., Auro, M.E., Gagnon, A.C., 2010. Environmental and biological controls on Mg and Li in deep-sea scleractinian corals. *Earth and Planetary Science Letters* 300, 215–225.
- Castillo, K.D., Ries, J.B., Bruno, J.F., Westfield, I.T., 2014. The reef-building coral *Siderastrea siderea* exhibits parabolic responses to ocean acidification and warming. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences* 281, 20141856. <https://doi.org/10.1098/rspb.2014.1856>
- 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). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 187, 259–283.
- Cheddadi, R., Yu, G., Guiot, J., Harrison, S.P., Prentice, I.C., 1996. The climate of Europe 6000 years ago. *Climate Dynamics* 13, 1–9.
- Chen, X., D’Olivo, J.P., Wei, G., McCulloch, M., 2019. Anthropogenic ocean warming and acidification recorded by Sr/Ca, Li/Mg,  $\delta^{11}\text{B}$  and B/Ca in *Porites* coral from the Kimberley region of northwestern Australia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 528, 50–59.
- Cheng, H., Adkins, J., Edwards, R.L., Boyle, E.A., 2000. U-Th dating of deep-sea corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 2401–2416.
- Cheng, H., Edwards, R.L., Shen, C.C., Polyak, V.J., Asmerom, Y., Woodhead, J., Hellstrom, J., Wang, Y., Kong, X., Spötl, C., Wang, X., Alexander, E.C., 2013. Improvements in  $^{230}\text{Th}$  dating,  $^{230}\text{Th}$  and  $^{234}\text{U}$  half-life values, and U-Th isotopic measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *EARTH & PLANET. SCI. LETT.* 371–372, 82–91.
- Chollett, I., Müller-Karger, F.E., Heron, S.F., Skirving, W., Mumby, P.J., 2012. Seasonal and spatial heterogeneity of recent sea surface temperature trends in the Caribbean Sea and southeast Gulf of Mexico. *Marine Pollution Bulletin* 64, 956–965.
- Cohen, A.L., Gaetani, G.A., Lundälv, T., Corliss, B.H., George, R.Y., 2006. Compositional variability in a cold-water scleractinian, *Lophelia pertusa*: New insights into “vital effects.” *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 7.
- Cohen, A.L., Layne, G.D., Hart, S.R., Lobel, P.S., 2001. Kinetic control of skeletal Sr/Ca in a symbiotic coral: Implications for the paleotemperature proxy. *Paleoceanography* 16, 20–26.
- Cohen, A.L., McConnaughey, T.A., 2003. Geochemical Perspectives on Coral Mineralization. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 54, 151–187.

- Combourieu-Nebout, N., Paterne, M., Turon, J.-L., Siani, G., 1998. A HIGH-RESOLUTION RECORD OF THE LAST DEGLACIATION IN THE CENTRAL MEDITERRANEAN SEA: PALAEOVEGETATION AND PALAEOHYDROLOGICAL EVOLUTION. *Quaternary Science Reviews* 17, 303–317.
- Conte, M.H., Sicre, M.-A., Rühlemann, C., Weber, J.C., Schulte, S., Schulz-Bull, D., Blanz, T., 2006. Global temperature calibration of the alkenone unsaturation index (UK'37) in surface waters and comparison with surface sediments. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 7.
- Copard, K., Colin, C., Henderson, G.M., Scholten, J., Douville, E., Sicre, M.-A., Frank, N., 2012. Late Holocene intermediate water variability in the northeastern Atlantic as recorded by deep-sea corals. *E&PSL* 313, 34–44.
- Cornuault, M., Tachikawa, K., Vidal, L., Guihou, A., Siani, G., Deschamps, P., Bassinot, F., Revel, M., 2018. Circulation Changes in the Eastern Mediterranean Sea Over the Past 23,000 Years Inferred From Authigenic Nd Isotopic Ratios. *Paleoceanography and Paleoclimatology* 33, 264–280.
- Cornuault, M., Vidal, L., Tachikawa, K., Licari, L., Rouaud, G., Sonzogni, C., 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. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 459, 1–14.
- Corrège, T., 2006. Sea surface temperature and salinity reconstruction from coral geochemical tracers. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 232, 408–428.
- Cruz, F.W., Burns, S.J., Karmann, I., Sharp, W.D., Vuille, M., Cardoso, A.O., Ferrari, J.A., Silva Dias, P.L., Viana, O., 2005. Insolation-driven changes in atmospheric circulation over the past 116,000 years in subtropical Brazil. *Nature* 434, 63–66.
- Cuif, J.-P., Dauphin, Y., 1998. Microstructural and physico-chemical characterization of 'centers of calcification' in septa of some Recent scleractinian corals. *Paläontol Z* 72, 257–269.
- Cuif, J.P., Dauphin, Y., Farre, B., Nehrke, G., Nouet, J., Salomé, M., 2008. Distribution of sulphated polysaccharides within calcareous biominerals suggests a widely shared two-step crystallization process for the microstructural growth units. *Mineralogical Magazine* 72, 233–237. [https://doi.org/Cuif, J. P. , Dauphin, Y. , Farre, B. , Nehrke, G. , Nouet, J. and Salomé, M. \(2008\) Distribution of sulphated polysaccharides within calcareous biominerals suggests a widely shared two-step crystallization process for the microstructural growth units, Mineralogical Magazine, 72 \(1\), pp. 233-237 .](https://doi.org/Cuif, J. P. , Dauphin, Y. , Farre, B. , Nehrke, G. , Nouet, J. and Salomé, M. (2008) Distribution of sulphated polysaccharides within calcareous biominerals suggests a widely shared two-step crystallization process for the microstructural growth units, Mineralogical Magazine, 72 (1), pp. 233-237 .)
- Cuny-Guirriec, K., Douville, E., Reynaud, S., Allemand, D., Bordier, L., Canesi, M., Mazzoli, C., Taviani, M., Canese, S., McCulloch, M., Trotter, J., Rico-Esenaro, S.D., Sanchez-Cabeza, J.-A., Ruiz-Fernández, A.C., Carricart-Ganivet, J.P., Scott, P.M., Sadekov, A., Montagna, P., 2019. Coral Li/Mg thermometry: Caveats and constraints. *Chemical Geology* 523, 162–178.
- Dahl-Jensen, D., Mosegaard, K., Gundestrup, N., Clow, G.D., Johnsen, S.J., Hansen, A.W., Balling, N., 1998. Past Temperatures Directly from the Greenland Ice Sheet. *Science* 282, 268–271.
- Dansgaard, W., 1953. The Abundance of O18 in Atmospheric Water and Water Vapour. *Tellus* 5, 461–469.

- Davies, A.J., Guinotte, J.M., 2011. Global Habitat Suitability for Framework-Forming Cold-Water Corals. *PLOS ONE* 6, e18483.
- De Rosa, M., Gambacorta, A., 1988. The lipids of archaeobacteria. *Progress in Lipid Research* 27, 153–175.
- de Vernal, A., Henry, M., Matthiessen, J., Mudie, P.J., Rochon, A., Boessenkool, K.P., Eynaud, F., Grøsfjeld, K., Guiot, J., Hamel, D., Harland, R., Head, M.J., Kunz-Pirrung, M., Levac, E., Loucheur, V., Peyron, O., Pospelova, V., Radi, T., Turon, J.-L., Voronina, E., 2001. Dinoflagellate cyst assemblages as tracers of sea-surface conditions in the northern North Atlantic, Arctic and sub-Arctic seas: the new 'n = 677' data base and its application for quantitative palaeoceanographic reconstruction. *Journal of Quaternary Science* 16, 681–698.
- de Vernal, A., Hillaire-Marcel, C., Rochon, A., Fréchette, B., Henry, M., Solignac, S., Bonnet, S., 2013. Dinocyst-based reconstructions of sea ice cover concentration during the Holocene in the Arctic Ocean, the northern North Atlantic Ocean and its adjacent seas. *Quaternary Science Reviews, Sea Ice in the Paleoclimate System: the Challenge of Reconstructing Sea Ice from Proxies* 79, 111–121.
- de Vernal, A., Rosell-Melé, A., Kucera, M., Hillaire-Marcel, C., Eynaud, F., Weinelt, M., Dokken, T., Kageyama, M., 2006. Comparing proxies for the reconstruction of LGM sea-surface conditions in the northern North Atlantic. *Quaternary Science Reviews* 25, 2820–2834.
- de Villiers, S. de, Nelson, B.K., Chivas, A.R., 1995. Biological Controls on Coral Sr/Ca and  $\delta^{18}\text{O}$  Reconstructions of Sea Surface Temperatures. *Science* 269, 1247–1249.
- de Villiers, S., Shen, G.T., Nelson, B.K., 1994. The SrCa-temperature relationship in coralline aragonite: Influence of variability in (SrCa)seawater and skeletal growth parameters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 197–208.
- DeCarlo, T.M., Gaetani, G.A., Cohen, A.L., Foster, G.L., Alpert, A.E., Stewart, J.A., 2016. Coral Sr-U thermometry. *Paleoceanography* 31, 626–638.
- DeCarlo, T.M., Gaetani, G.A., Holcomb, M., Cohen, A.L., 2015. Experimental determination of factors controlling U/Ca of aragonite precipitated from seawater: Implications for interpreting coral skeleton. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 162, 151–165.
- DeCarlo, T.M., Ren, H., Farfan, G.A., 2018. The Origin and Role of Organic Matrix in Coral Calcification: Insights From Comparing Coral Skeleton and Abiogenic Aragonite. *Front. Mar. Sci.* 5.
- Dekens, P.S., Lea, D.W., Pak, D.K., Spero, H.J., 2002. Core top calibration of Mg/Ca in tropical foraminifera: Refining paleotemperature estimation. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 3, 1–29.
- Delworth, T.L., Mann, M.E., 2000. Observed and simulated multidecadal variability in the Northern Hemisphere. *Climate Dynamics* 16, 661–676.
- 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 Bølling warming 14,600 years ago. *Nature* 483, 559–564.

- Dissard, D., Douville, E., Reynaud, S., Juillet-Leclerc, A., Montagna, P., Louvat, P., McCulloch, M., 2012. Light and temperature effects on  $\delta^{11}\text{B}$  and B / Ca ratios of the zooxanthellate coral *Acropora* sp.: results from culturing experiments. *Biogeosciences* 9, 4589–4605.
- D’Olivo, J.P., Sinclair, D.J., Rankenburg, K., McCulloch, M.T., 2018. A universal multi-trace element calibration for reconstructing sea surface temperatures from long-lived *Porites* corals: Removing ‘vital-effects.’ *Geochimica et Cosmochimica Acta* 239, 109–135.
- Douville, E., Sallé, E., Frank, N., Eisele, M., Pons-Branchu, E., Ayrault, S., 2010. Rapid and accurate U–Th dating of ancient carbonates using inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry. *Chemical Geology* 272, 1–11.
- Druffel, E.R.M., King, L.L., Belastock, R.A., Buesseler, K.O., 1990. Growth rate of a deep-sea coral using  $^{210}\text{Pb}$  and other isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 1493–1499.
- Drugat, L., Pons-Branchu, E., Douville, E., Foliot, L., Bordier, L., Roy-Barman, M., 2019. Rare earth and alkali elements in stalagmites, as markers of Mediterranean environmental changes during Termination I. *Chemical Geology* 525, 414–423.
- Dubois-Dauphin, Q., Bonneau, L., Colin, C., Montero-Serrano, J.-C., Montagna, P., Blamart, D., Hebbeln, D., Van Rooij, D., Pons-Branchu, E., Hemsing, F., Wefing, A.-M., Frank, N., 2016. South Atlantic intermediate water advances into the North-east Atlantic with reduced Atlantic meridional overturning circulation during the last glacial period: HYDROLOGY OF THE NORTH ATLANTIC. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 17, 2336–2353.
- Dubois-Dauphin, Q., Montagna, P., Siani, G., Douville, E., Wienberg, C., Hebbeln, D., Liu, Z., Kallel, N., Dapoigny, A., Revel, M., Pons-Branchu, E., Taviani, M., Colin, C., 2017. Hydrological variations of the intermediate water masses of the western Mediterranean Sea during the past 20 ka inferred from neodymium isotopic composition in foraminifera and cold-water corals. *Climate of the Past* 13, 17–37.
- Dunbar, R.B., Wellington, G.M., Colgan, M.W., Glynn, P.W., 1994. Eastern Pacific sea surface temperature since 1600 A.D.: the  $\delta^{18}\text{O}$  record of climate variability in Galapagos corals. *Paleoceanography* 9, 291–315.
- Durrieu de Madron, X., Guieu, C., Sempéré, R., Conan, P., Cossa, D., D’Ortenzio, F., Estournel, C., Gazeau, F., Rabouille, C., Stemmann, L., Bonnet, S., Diaz, F., Koubbi, P., Radakovitch, O., Babin, M., Baklouti, M., Bancon-Montigny, C., Belviso, S., Bensoussan, N., Bonsang, B., Bouloubassi, I., Brunet, C., Cadiou, J.-F., Carlotti, F., Chami, M., Charmasson, S., Charrière, B., Dachs, J., Doxaran, D., Dutay, J.-C., Elbaz-Poulichet, F., Eléaume, M., Eyrolles, F., Fernandez, C., Fowler, S., Francour, P., Gaertner, J.C., Galzin, R., Gasparini, S., Ghiglione, J.-F., Gonzalez, J.-L., Goyet, C., Guidi, L., Guizien, K., Heimbürger, L.-E., Jacquet, S.H.M., Jeffrey, W.H., Joux, F., Le Hir, P., Leblanc, K., Lefèvre, D., Lejeusne, C., Lemé, R., Loÿe-Pilot, M.-D., Mallet, M., Méjanelle, L., Mélin, F., Mellon, C., Mériçot, B., Merle, P.-L., Migon, C., Miller, W.L., Mortier, L., Mostajir, B., Mousseau, L., Moutin, T., Para, J., Pérez, T., Petrenko, A., Poggiale, J.-C., Prieur, L., Pujo-Pay, M., Pulido-Villena, Raimbault, P., Rees, A.P., Ridame, C., Rontani, J.-F., Ruiz Pino, D., Sicre, M.A., Taillandier, V., Tamburini, C., Tanaka, T., Taupier-Letage, I., Tedetti, M., Testor, P., Thébaud, H., Thouvenin, B., Touratier, F., Tronczynski, J., Ulses, C., Van Wambeke, F., Vantrepotte, V., Vaz, S., Verney, R., 2011. Marine ecosystems’ responses to climatic and anthropogenic forcings in the Mediterranean. *Progress in Oceanography* 91, 97–166.

- Eiler, J.M., 2007. "Clumped-isotope" geochemistry—The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues. *Earth and Planetary Science Letters* 262, 309–327.
- Elderfield, H., Ganssen, G., 2000. Past temperature and  $\delta^{18}\text{O}$  of surface ocean waters inferred from foraminiferal Mg/Ca ratios. *Nature* 405, 442–445.
- Elderfield, H., Yu, J., Anand, P., Kiefer, T., Nyland, B., 2006. Calibrations for benthic foraminiferal Mg/Ca paleothermometry and the carbonate ion hypothesis. *Earth and Planetary Science Letters* 250, 633–649.
- Elliot, M., Labeyrie, L., Duplessy, J., 2002. Changes in North Atlantic deep-water formation associated with the Dansgaard-Oeschger temperature oscillations (60-10ka). *Quaternary Science Reviews* 21, 1153–1165.
- Enfield, D.B., Mestas-Nuñez, A.M., Trimble, P.J., 2001. The Atlantic Multidecadal Oscillation and its relation to rainfall and river flows in the continental U.S. *Geophysical Research Letters* 28, 2077–2080.
- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H., Urey, H.C., 1951. CARBONATE-WATER ISOTOPIC TEMPERATURE SCALE. *Geological Society of America Bulletin* 62, 417.
- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H.A., Urey, H.C., 1953. REVISED CARBONATE-WATER ISOTOPIC TEMPERATURE SCALE. *GSA Bulletin* 64, 1315–1326.
- Fairchild, I.J., Borsato, A., Tooth, A.F., Frisia, S., Hawkesworth, C.J., Huang, Y., McDermott, F., Spiro, B., 2000. Controls on trace element (Sr–Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records. *Chemical Geology* 166, 255–269.
- Fallon, S.J., McCulloch, M.T., Alibert, C., 2003. Examining water temperature proxies in *Porites* corals from the Great Barrier Reef: a cross-shelf comparison. *Coral Reefs* 22, 389–404.
- Fallon, S.J., McCulloch, M.T., van Woesik, R., Sinclair, D.J., 1999. Corals at their latitudinal limits: laser ablation trace element systematics in *Porites* from Shirigai Bay, Japan. *Earth and Planetary Science Letters* 172, 221–238.
- Fallon, S.J., Thresher, R.E., Adkins, J., 2014. Age and growth of the cold-water scleractinian *Solenastrea variabilis* and its reef on SW Pacific seamounts. *Coral Reefs* 33, 31–38.
- Felis, T., Giry, C., Koelling, M., Scholz, D., Lohmann, G., Scheffers, S., 2011. Southern Caribbean climate variability during the mid to late Holocene from monthly resolved coral records. *AGU Fall Meeting Abstracts* 22, PP22C-02.
- Felis, T., Suzuki, A., Kuhnert, H., Dima, M., Lohmann, G., Kawahata, H., 2009. Subtropical coral reveals abrupt early-twentieth-century freshening in the western North Pacific Ocean. *Geology* 37, 527–530.
- Flato, G., Marotzke, J., Abiodun, B., Braconnot, P., Chou, S.C., Collins, W., Cox, P., Driouech, F., Emori, S., Eyring, V., Forest, C., Gleckler, P., Guilyardi, E., Jakob, C., Kattsov, V., Reason, C., Rummukainen, M., 2013. Evaluation of Climate Models. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.*

- Flores, J.-A., Gersonde, R., Sierro, F.J., 1999. Pleistocene fluctuations in the Agulhas Current Retroflexion based on the calcareous plankton record. *Marine Micropaleontology* 37, 1–22.
- Fowell, S.E., Sandford, K., Stewart, J.A., Castillo, K.D., Ries, J.B., Foster, G.L., 2016. Intrareef variations in Li/Mg and Sr/Ca sea surface temperature proxies in the Caribbean reef-building coral *Siderastrea siderea*. *Paleoceanography* 31, 1315–1329.
- Frank, N., Freiwald, A., Correa, M.L., Wienberg, C., Eisele, M., Hebbeln, D., Rooij, D.V., Henriët, J.-P., Colin, C., Weering, T. van, Haas, H. de, Buhl-Mortensen, P., Roberts, J.M., Mol, B.D., Douville, E., Blamart, D., Hatté, C., 2011. Northeastern Atlantic cold-water coral reefs and climate. *Geology* 39, 743–746.
- Freiwald, A., Fosså, J., Grehan, A., Koslow, T., Roberts, J., 2013. Cold-water Coral Reefs. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, Elsevier 22.
- Freiwald, A., Roberts, J.M. (Eds.), 2005. Cold-Water Corals and Ecosystems, Erlangen Earth Conference Series. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Freiwald, A., Wilson, J.B., 1998. Taphonomy of modern deep, cold-temperate water coral reefs. *Historical Biology* 13, 37–52.
- Gabitov, R.I., Gaetani, G.A., Watson, E.B., Cohen, A.L., Ehrlich, H.L., 2008. Experimental determination of growth rate effect on U6+ and Mg2+ partitioning between aragonite and fluid at elevated U6+ concentration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 4058–4068.
- Gabitov, R.I., Schmitt, A.K., Rosner, M., McKeegan, K.D., Gaetani, G.A., Cohen, A.L., Watson, E.B., Harrison, T.M., 2011. In situ  $\delta^{7}\text{Li}$ , Li/Ca, and Mg/Ca analyses of synthetic aragonites. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 12.
- Gaetani, G.A., Cohen, A.L., 2006. Element partitioning during precipitation of aragonite from seawater: A framework for understanding paleoproxies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4617–4634.
- Gaetani, G.A., Cohen, A.L., Wang, Z., Crusius, J., 2011. Rayleigh-based, multi-element coral thermometry: A biomineralization approach to developing climate proxies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 1920–1932.
- Gagan, M.K., 1998. Temperature and Surface-Ocean Water Balance of the Mid-Holocene Tropical Western Pacific. *Science* 279, 1014–1018.
- Gagan, M.K., Chivas, A.R., Isdale, P.J., 1994. High-resolution isotopic records from corals using ocean temperature and mass-spawning chronometers. *Earth and Planetary Science Letters* 121, 549–558.
- Gagnon, A.C., Adkins, J.F., Fernandez, D.P., Robinson, L.F., 2007. Sr/Ca and Mg/Ca vital effects correlated with skeletal architecture in a scleractinian deep-sea coral and the role of Rayleigh fractionation. *Earth and Planetary Science Letters* 261, 280–295.
- Ganachaud, A., Wunsch, C., 2000. Improved estimates of global ocean circulation, heat transport and mixing from hydrographic data. *Nature* 408, 453–457.

- Gattuso, J.-P., Allemand, D., Frankignoulle, M., 1999. Photosynthesis and Calcification at Cellular, Organismal and Community Levels in Coral Reefs: A Review on Interactions and Control by Carbonate Chemistry. *Integr Comp Biol* 39, 160–183.
- Genty, D., Blamart, D., Ouahdi, R., Gilmour, M., Baker, A., Jouzel, J., Van-Exter, S., 2003. Precise dating of Dansgaard–Oeschger climate oscillations in western Europe from stalagmite data. *Nature* 421, 833–837.
- Genty, D., Quinif, Y., 1996. Annually laminated sequences in the internal structure of some Belgian stalagmites; importance for paleoclimatology. *Journal of Sedimentary Research* 66, 275–288.
- Ghosh, P., Adkins, J., Affek, H., Balta, B., Guo, W., Schauble, E.A., Schrag, D., Eiler, J.M., 2006. <sup>13</sup>C–<sup>18</sup>O bonds in carbonate minerals: A new kind of paleothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 1439–1456.
- Giannini, A., Kushnir, Y., Cane, M.A., 2000. Interannual Variability of Caribbean Rainfall, ENSO, and the Atlantic Ocean. *J. Climate* 13, 297–311.
- Giraudeau, J., 1992. Distribution of Recent nannofossils beneath the Benguela system: Southwest African continental margin. *Marine Geology* 108, 219–237.
- Giraudeau, J., Rogers, J., 1994. Phytoplankton Biomass and Sea-Surface Temperature Estimates from Sea-Bed Distribution of Nannofossils and Planktonic Foraminifera in the Benguela Upwelling System. *Micropaleontology* 40, 275–285.
- Giunta, S., Negri, A., Morigi, C., Capotondi, L., Combourieu-Nebout, N., Emeis, K.C., Sangiorgi, F., Vigliotti, L., 2003. Coccolithophorid ecostratigraphy and multi-proxy paleoceanographic reconstruction in the Southern Adriatic Sea during the last deglacial time (Core AD91-17). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 190, 39–59.
- Gliozzi, A., Paoli, G., De Rosa, M., Gambacorta, A., 1983. Effect of isoprenoid cyclization on the transition temperature of lipids in thermophilic archaeobacteria. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes* 735, 234–242.
- Good, S.A., Corlett, G.K., Remedios, J.J., Noyes, E.J., Llewellyn-Jones, D.T., 2007. The Global Trend in Sea Surface Temperature from 20 Years of Advanced Very High Resolution Radiometer Data. *Journal of Climate* 20, 1255–1264.
- Gori, A., Reynaud, S., Orejas, C., Gili, J.-M., Ferrier-Pagès, C., 2014. Physiological performance of the cold-water coral *Dendrophyllia cornigera* reveals its preference for temperate environments. *Coral Reefs* 33, 665–674.
- Gouirand, I., Jury, M.R., Sing, B., 2012. An Analysis of Low- and High-Frequency Summer Climate Variability around the Caribbean Antilles. *Journal of Climate* 25, 3942–3952.
- Grauel, A.-L., Schmid, T.W., Hu, B., Bergami, C., Capotondi, L., Zhou, L., Bernasconi, S.M., 2013. Calibration and application of the ‘clumped isotope’ thermometer to foraminifera for high-resolution climate reconstructions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 108, 125–140.
- Guerreiro, C., Oliveira, A., de Stigter, H., Cachão, M., Sá, C., Borges, C., Cros, L., Santos, A., Fortuño, J.-M., Rodrigues, A., 2013. Late winter coccolithophore bloom off central Portugal in response to river discharge and upwelling. *Continental Shelf Research* 59, 65–83.

- Guiot, J., Wu, H.B., Garreta, V., Hatté, C., Magny, M., 2009. A few prospective ideas on climate reconstruction: from a statistical single proxy approach towards a multi-proxy and dynamical approach. *Climate of the Past* 5, 571–583.
- Haddam, N.A., Michel, E., Siani, G., Cortese, G., Bostock, H.C., Duprat, J.M., Isguder, G., 2016. Improving past sea surface temperature reconstructions from the Southern Hemisphere oceans using planktonic foraminiferal census data. *Paleoceanography* 31, 822–837.
- Hall, J.M., Chan, L.-H., McDonough, W.F., Turekian, K.K., 2005. Determination of the lithium isotopic composition of planktic foraminifera and its application as a paleo-seawater proxy. *Marine Geology* 217, 255–265.
- Hartmann, D.L., Tank, A.M.G.K., Rusticucci, M., Alexander, L.V., Brönnimann, S., Charabi, Y.A.R., Dentener, F.J., Dlugokencky, E.J., Easterling, D.R., Kaplan, A., Soden, B.J., Thorne, P.W., Wild, M., Zhai, P., 2013. Observations: Atmosphere and surface. *Climate Change 2013 the Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* 159–254.
- Hathorne, E.C., Felis, T., James, R.H., Thomas, A., 2011. Laser ablation ICP-MS screening of corals for diagenetically affected areas applied to Tahiti corals from the last deglaciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 1490–1506.
- Hathorne, E.C., Felis, T., Suzuki, A., Kawahata, H., Cabioch, G., 2013. Lithium in the aragonite skeletons of massive Porites corals: A new tool to reconstruct tropical sea surface temperatures. *Paleoceanography* 28, 143–152.
- Hays, J.D., Imbrie, J., Shackleton, N.J., 1976. Variations in the Earth's Orbit: Pacemaker of the Ice Ages. *Science* 194, 1121–1132.
- Herfort, L., Schouten, S., Boon, J.P., Sinninghe Damsté, J.S., 2006. Application of the TEX86 temperature proxy to the southern North Sea. *Organic Geochemistry, Advances in Organic Geochemistry 2005* 37, 1715–1726.
- Holcomb, M., Cohen, A.L., Gabitov, R.I., Hutter, J.L., 2009. Compositional and morphological features of aragonite precipitated experimentally from seawater and biogenically by corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 4166–4179.
- Holcomb, M., DeCarlo, T.M., Schoepf, V., Dissard, D., Tanaka, K., McCulloch, M., 2015. Cleaning and pre-treatment procedures for biogenic and synthetic calcium carbonate powders for determination of elemental and boron isotopic compositions. *Chemical Geology* 398, 11–21.
- Hopmans, E.C., Weijers, J.W.H., Schefuß, E., Herfort, L., Sinninghe Damsté, J.S., Schouten, S., 2004. A novel proxy for terrestrial organic matter in sediments based on branched and isoprenoid tetraether lipids. *Earth and Planetary Science Letters* 224, 107–116.
- Huang, B., Banzon, V.F., Freeman, E., Lawrimore, J., Liu, W., Peterson, T.C., Smith, T.M., Thorne, P.W., Woodruff, S.D., Zhang, H.-M., 2015. Extended Reconstructed Sea Surface Temperature Version 4 (ERSST.v4). Part I: Upgrades and Intercomparisons. *Journal of Climate* 28, 911–930.
- Huh, Y., Chan, L.-H., Zhang, L., Edmond, J.M., 1998. Lithium and its isotopes in major world rivers: implications for weathering and the oceanic budget. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 2039–2051.

- Hutson, W.H., 1980. The agulhas current during the late pleistocene: analysis of modern faunal analogs. *Science* 207, 64–66.
- Imbrie, J., Kipp, N.G., 1971. A new micropaleontological method for quantitative paleoclimatology : Application to a late Pleistocene Caribbean Core. *The Late Cenozoic Glacial Ages* 3, 71–181.
- Inoue, M., Nakamura, T., Tanaka, Y., Suzuki, A., Yokoyama, Y., Kawahata, H., Sakai, K., Gussone, N., 2018. A simple role of coral-algal symbiosis in coral calcification based on multiple geochemical tracers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 235, 76–88.
- Inoue, M., Shinmen, K., Kawahata, H., Nakamura, T., Tanaka, Y., Kato, A., Shinzato, C., Iguchi, A., Kan, H., Suzuki, A., Sakai, K., 2012. Estimate of calcification responses to thermal and freshening stresses based on culture experiments with symbiotic and aposymbiotic primary polyps of a coral, *Acropora digitifera*. *Global and Planetary Change* 92–93, 1–7.
- Jeffcoate, A.B., Elliott, T., Thomas, A., Bouman, C., 2004. Precise/ Small Sample Size Determinations of Lithium Isotopic Compositions of Geological Reference Materials and Modern Seawater by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* 28, 161–172.
- Jeffrey, S.W., 1968. Pigment Composition of Siphonales algae in the Brain Coral *Favia*. *Biological Bulletin* 135, 141–148.
- Jones, J.P., Carricart-Ganivet, J.P., Iglesias Prieto, R., Enríquez, S., Ackerson, M., Gabitov, R.I., 2015. Microstructural variation in oxygen isotopes and elemental calcium ratios in the coral skeleton of *Orbicella annularis*. *Chemical Geology* 419, 192–199.
- Jouzel, J., Stievenard, M., Johnsen, S.J., Landais, A., Masson-Delmotte, V., Sveinbjornsdottir, A., Vimeux, F., von Grafenstein, U., White, J.W.C., 2007. The GRIP deuterium-excess record. *Quaternary Science Reviews* 26, 1–17.
- Juillet-Leclerc, A., Reynaud, S., 2010. Light effects on the isotopic fractionation of skeletal oxygen and carbon in the cultured zooxanthellate coral, *Acropora*: implications for coral-growth rates. *Biogeosciences* 7, 893–906.
- Juillet-Leclerc, A., Reynaud, S., Dissard, D., Tisserand, G., Ferrier-Pagès, C., 2014. Light is an active contributor to the vital effects of coral skeleton proxies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 140, 671–690.
- Juillet-Leclerc, A., Rollion-Bard, C., Reynaud, S., Ferrier-Pagès, C., 2018. A new paradigm for  $\delta^{18}\text{O}$  in coral skeleton oxygen isotope fractionation response to biological kinetic effects. *Chemical Geology* 483, 131–140.
- Juillet-Leclerc, A., Schmidt, G., 2001. A calibration of the oxygen isotope paleothermometer of coral aragonite from porites. *Geophysical Research Letters* 28, 4135–4138.
- Jury, M., Malmgren, B.A., Winter, A., 2007. Subregional precipitation climate of the Caribbean and relationships with ENSO and NAO. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 112.
- Kano, A., Ferdelman, T.G., Williams, T., Henriot, J.-P., Ishikawa, T., Kawagoe, N., Takashima, C., Kakizaki, Y., Abe, K., Sakai, S., Browning, E.L., Li, X., 2007. Age constraints on the origin and

- growth history of a deep-water coral mound in the northeast Atlantic drilled during Integrated Ocean Drilling Program Expedition 307. *Geology* 35, 1051–1054.
- Kerr, R.A., 2000. A North Atlantic Climate Pacemaker for the Centuries. *Science* 288, 1984–1985.
- Kevin, K.M., Hudson, R.C.L., 1979. The rôle of zooxanthellae in the hermatypic coral *Plesiastrea urvillei* (Milne Edwards and Haime) From cold waters. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 36, 157–170.
- Kim, J.-H., Schouten, S., Hopmans, E.C., Donner, B., Sinninghe Damsté, J.S., 2008. Global sediment core-top calibration of the TEX86 paleothermometer in the ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 1154–1173.
- Kim, J.-H., van der Meer, J., Schouten, S., Helmke, P., Willmott, V., Sangiorgi, F., Koç, N., Hopmans, E.C., Damsté, J.S.S., 2010. New indices and calibrations derived from the distribution of crenarchaeal isoprenoid tetraether lipids: Implications for past sea surface temperature reconstructions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 4639–4654.
- Kinsman, D.J.J., Holland, H.D., 1969. The co-precipitation of cations with CaCO<sub>3</sub>—IV. The co-precipitation of Sr<sup>2+</sup> with aragonite between 16° and 96°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33, 1–17.
- Knight, J.R., Allan, R.J., Folland, C.K., Vellinga, M., Mann, M.E., 2005. A signature of persistent natural thermohaline circulation cycles in observed climate. *Geophysical Research Letters* 32.
- Knutson, D.W., Buddemeier, R.W., Smith, S.V., 1972. Coral Chronometers: Seasonal Growth Bands in Reef Corals. *Science* 177, 270–272.
- Kucera, M., Weinelt, M., Mara, K., Kiefer, T., Pflaumann, U., Hayes, A., Weinelt, M., Martin, Chen, M.-T., Mix, A.C., Barrows, T.T., Cortijo, E., Duprat, J., Juggins, S., Waelbroeck, C., 2005. Reconstruction of sea-surface temperatures from assemblages of planktonic foraminifera: multi-technique approach based on geographically constrained calibration data sets and its application to glacial Atlantic and Pacific Oceans. *Quaternary Science Reviews, Multiproxy Approach for the Reconstruction of the Glacial Ocean surface* 24, 951–998.
- Kuhlemann, J., Rohling, E.J., Krumrei, I., Kubik, P., Ivy-Ochs, S., Kucera, M., 2008. Regional Synthesis of Mediterranean Atmospheric Circulation During the Last Glacial Maximum. *Science* 321, 1338–1340.
- Lalli, C.M., Parsons, T.R., 2006. *Biological oceanography: an introduction*, 2. ed., reprinted. ed, Open University oceanography series. Elsevier Butterworth-Heinemann, Amsterdam.
- Langer, G., Sadekov, A., Thoms, S., Mewes, A., Nehrke, G., Greaves, M., Misra, S., Bijma, J., Elderfield, H., 2015. Li partitioning in the benthic foraminifera *Amphistegina lessonii*. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 16, 4275–4279.
- Langgut, D., Almogi-Labin, A., Bar-Matthews, M., Weinstein-Evron, M., 2011. Vegetation and climate changes in the South Eastern Mediterranean during the Last Glacial-Interglacial cycle (86 ka): new marine pollen record. *Quaternary Science Reviews* 30, 3960–3972.
- Lazareth, C.E., Soares-Pereira, C., Douville, E., Brahmi, C., Dissard, D., Le Cornec, F., Thil, F., Gonzalez-Roubaud, C., Caqueneau, S., Cabioch, G., 2016. Intra-skeletal calcite in a live-collected *Porites*

- sp.: Impact on environmental proxies and potential formation process. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 176, 279–294.
- Le Campion-Alsumard, T., Golubic, S., Hutchings, P., 1995. Microbial endoliths in skeletons of live and dead corals: *Porites lobata* (Moorea, French Polynesia). *Marine Ecology Progress Series* 117, 149–157.
- Le Quéré, C., Andrew, R.M., Friedlingstein, P., Sitch, S., Hauck, J., Pongratz, J., Pickers, P.A., Korsbakken, J.I., Peters, G.P., Canadell, J.G., Arneeth, A., Arora, V.K., Barbero, L., Bastos, A., Bopp, L., Chevallier, F., Chini, L.P., Ciais, P., Doney, S.C., Gkritzalis, T., Goll, D.S., Harris, I., Haverd, V., Hoffman, F.M., Hoppema, M., Houghton, R.A., Hurtt, G., Ilyina, T., Jain, A.K., Johannessen, T., Jones, C.D., Kato, E., Keeling, R.F., Goldewijk, K.K., Landschützer, P., Lefèvre, N., Lienert, S., Liu, Z., Lombardozzi, D., Metzl, N., Munro, D.R., Nabel, J.E.M.S., Nakaoka, S., Neill, C., Olsen, A., Ono, T., Patra, P., Peregon, A., Peters, W., Peylin, P., Pfeil, B., Pierrot, D., Poulter, B., Rehder, G., Resplandy, L., Robertson, E., Rocher, M., Rödenbeck, C., Schuster, U., Schwinger, J., Séférian, R., Skjelvan, I., Steinhoff, T., Sutton, A., Tans, P.P., Tian, H., Tilbrook, B., Tubiello, F.N., van der Laan-Luijkx, I.T., van der Werf, G.R., Viovy, N., Walker, A.P., Wiltshire, A.J., Wright, R., Zaehle, S., Zheng, B., 2018. Global Carbon Budget 2018. *Earth System Science Data* 10, 2141–2194.
- Lea, D.W., 2003. Trace elements in foraminiferal calcite, in: Sen Gupta, B.K. (Ed.), *Modern Foraminifera*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 259–277.
- Lomitschka, M., Mangini, A., 1999. Precise Th/U-dating of small and heavily coated samples of deep sea corals. *Earth and Planetary Science Letters* 170, 391–401.
- Lough, J.M., Barnes, D.J., 2000. Environmental controls on growth of the massive coral *Porites*. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 245, 225–243.
- Lutringer, A., Blamart, D., Frank, N., Labeyrie, L., 2005. Paleotemperatures from deep-sea corals: scale effects, in: Freiwald, A., Roberts, J.M. (Eds.), *Cold-Water Corals and Ecosystems*, Erlangen Earth Conference Series. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 1081–1096.
- Manley, G., 1974. Central England temperatures: Monthly means 1659 to 1973. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 100, 389–405.
- Marchitto, T.M., Bryan, S.P., Doss, W., McCulloch, M.T., Montagna, P., 2018. A simple biomineralization model to explain Li, Mg, and Sr incorporation into aragonitic foraminifera and corals. *Earth and Planetary Science Letters* 481, 20–29.
- Marchitto, T.M., Curry, W.B., Lynch-Stieglitz, J., Bryan, S.P., Cobb, K.M., Lund, D.C., 2014. Improved oxygen isotope temperature calibrations for cosmopolitan benthic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 130, 1–11.
- Marlowe, I.T., Brassell, S.C., Eglinton, G., Green, J.C., 1984. Long chain unsaturated ketones and esters in living algae and marine sediments. *Organic Geochemistry* 6, 135–141.
- Marriott, Caedmon S, Henderson, G.M., Belshaw, N.S., Tudhope, A.W., 2004. Temperature dependence of  $\delta^7\text{Li}$ ,  $\delta^{44}\text{Ca}$  and Li/Ca during growth of calcium carbonate. *Earth and Planetary Science Letters* 222, 615–624.

- Marriott, Caedmon S., Henderson, G.M., Crompton, R., Staubwasser, M., Shaw, S., 2004. Effect of mineralogy, salinity, and temperature on Li/Ca and Li isotope composition of calcium carbonate. *Chemical Geology* 212, 5–15.
- Marshall, J.F., McCulloch, M.T., 2002. An assessment of the Sr/Ca ratio in shallow water hermatypic corals as a proxy for sea surface temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 3263–3280.
- Mass, T., Drake, J.L., Haramaty, L., Kim, J.D., Zelzion, E., Bhattacharya, D., Falkowski, P.G., 2013. Cloning and characterization of four novel coral acid-rich proteins that precipitate carbonates in vitro. *Curr. Biol.* 23, 1126–1131.
- Massé, A., Domart-Coulon, I., Golubic, S., Duché, D., Tribollet, A., 2018. Early skeletal colonization of the coral holobiont by the microboring Ulvophyceae *Ostreobium* sp. *Scientific Reports* 8.
- Matos, L., Wienberg, C., Titschack, J., Schmiedl, G., Frank, N., Abrantes, F., Cunha, M.R., Hebbeln, D., 2017. Coral mound development at the Campeche cold-water coral province, southern Gulf of Mexico: Implications of Antarctic Intermediate Water increased influence during interglacials. *Marine Geology* 392, 53–65.
- Mayewski, P.A., Rohling, E.E., Curt Stager, J., Karlén, W., Maasch, K.A., David Meeker, L., Meyerson, E.A., Gasse, F., van Kreveld, S., Holmgren, K., Lee-Thorp, J., Rosqvist, G., Rack, F., Staubwasser, M., Schneider, R.R., Steig, E.J., 2004. Holocene climate variability. *Quaternary Research* 62, 243–255.
- McCulloch, M., Mortimer, G., Esat, T., Xianhua, L., Pillans, B., Chappell, J., 1996. High resolution windows into early Holocene climate: SrCa coral records from the Huon Peninsula. *Earth and Planetary Science Letters* 138, 169–178.
- McCulloch, M., Taviani, M., Montagna, P., López Correa, M., Remia, A., Mortimer, G., 2010. Proliferation and demise of deep-sea corals in the Mediterranean during the Younger Dryas. *Earth and Planetary Science Letters* 298, 143–152.
- McGregor, H.V., Gagan, M.K., 2003. Diagenesis and geochemistry of porites corals from Papua New Guinea: Implications for paleoclimate reconstruction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 2147–2156.
- Meibom, A., Yurimoto, H., Cuif, J.-P., Domart-Coulon, I., Houlbreque, F., Constantz, B., Dauphin, Y., Tambutté, E., Tambutté, S., Allemand, D., Wooden, J., Dunbar, R., 2006. Vital effects in coral skeletal composition display strict three-dimensional control. *Geophysical Research Letters* 33.
- Mikaloff Fletcher, S.E.M., Gruber, N., Jacobson, A.R., Doney, S.C., Dutkiewicz, S., Gerber, M., Follows, M., Joos, F., Lindsay, K., Menemenlis, D., Mouchet, A., Müller, S.A., Sarmiento, J.L., 2006. Inverse estimates of anthropogenic CO<sub>2</sub> uptake, transport, and storage by the ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 20.
- Mikolajewicz, U., 2011. Modeling Mediterranean Ocean climate of the Last Glacial Maximum. *Climate of the Past* 7, 161–180.
- Millot, C., Taupier-Letage, I., 2005. Circulation in the Mediterranean Sea, in: Saliot, A. (Ed.), *The Mediterranean Sea*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 29–66.

- Millot, R., Guerrot, C., Vigier, N., 2004. Accurate and High-Precision Measurement of Lithium Isotopes in Two Reference Materials by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* 28, 153–159.
- Millot, R., Scaillet, B., Sanjuan, B., 2010. Lithium isotopes in island arc geothermal systems: Guadeloupe, Martinique (French West Indies) and experimental approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 1852–1871.
- Min, G., Lawrence Edwards, R., Taylor, F.W., Recy, J., Gallup, C.D., Warren Beck, J., 1995. Annual cycles of UCa in coral skeletons and UCa thermometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 2025–2042.
- Mitsuguchi, T., Matsumoto, E., Abe, O., Uchida, T., Isdale, P.J., 1996. Mg/Ca Thermometry in Coral Skeletons. *Science* 274, 961–963.
- Mitsuguchi, T., Uchida, T., Matsumoto, E., Isdale, P.J., Kawana, T., 2001. Variations in Mg/Ca, Na/Ca, and Sr/Ca ratios of coral skeletons with chemical treatments: implications for carbonate geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 2865–2874.
- Mix, A.C., Morey, A.E., Pisias, N.G., Hostetler, S.W., 1999. Foraminiferal faunal estimates of paleotemperature: Circumventing the No-analog problem yields cool Ice Age tropics. *Paleoceanography* 14, 350–359.
- Montagna, P., McCulloch, M., Douville, E., López Correa, M., Trotter, J., Rodolfo-Metalpa, R., Dissard, D., Ferrier-Pagès, C., Frank, N., Freiwald, A., Goldstein, S., Mazzoli, C., Reynaud, S., Rüggeberg, A., Russo, S., Taviani, M., 2014. Li/Mg Systematics in Scleractinian Corals: Calibration of the Thermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 132.
- Montero-Serrano, J.-C., Frank, N., Tisnérat-Laborde, N., Colin, C., Wu, C.-C., Lin, K., Shen, C.-C., Copard, K., Orejas, C., Gori, A., De Mol, L., Van Rooij, D., Reverdin, G., Douville, E., 2013. Decadal changes in the mid-depth water mass dynamic of the Northeastern Atlantic margin (Bay of Biscay). *Earth and Planetary Science Letters* 364, 134–144.
- Müller, P.J., Kirst, G., Ruhland, G., von Storch, I., Rosell-Melé, A., 1998. Calibration of the alkenone paleotemperature index U37K' based on core-tops from the eastern South Atlantic and the global ocean (60°N-60°S). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1757–1772.
- Naqvi, S.A.S., 1994. Seasonal variation in an annually-banded coral *Porites*: A scanning electron microscopy investigation. *Marine Geology* 118, 187–194.
- Naumann, M.S., Orejas, C., Ferrier-Pagès, C., 2014. Species-specific physiological response by the cold-water corals *Lophelia pertusa* and *Madrepora oculata* to variations within their natural temperature range. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, Biology and Geology of Deep-Sea Coral Ecosystems: Proceedings of the Fifth International Symposium on Deep Sea Corals* 99, 36–41.
- Naumann, M.S., Orejas, C., Ferrier-Pagès, C., 2013. High thermal tolerance of two Mediterranean cold-water coral species maintained in aquaria. *Coral Reefs* 32, 749–754.
- Nothdurft, L.D., Webb, G.E., Bostrom, T., Rintoul, L., 2007. Calcite-filled borings in the most recently deposited skeleton in live-collected *Porites* (Scleractinia): Implications for trace element archives. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 5423–5438.

- Okumura, M., Kitano, Y., 1986. Coprecipitation of alkali metal ions with calcium carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 49–58.
- Orejas, C., Ferrier-Pagès, C., Reynaud, S., Gori, A., Beraud, E., Tsounis, G., Allemand, D., Gili, J.M., 2011. Long-term growth rates of four Mediterranean cold-water coral species maintained in aquaria. *Marine Ecology Progress Series* 429, 57–65.
- Paillard, D., Labeyrie, L., Yiou, P., 1996. Macintosh Program performs time-series analysis. *Eos, Transactions American Geophysical Union* 77, 379–379.
- Paterne, M., Feuillet, N., Cabioch, G., Cortijo, E., Blamart, D., Weill-Accardo, J., Bonneau, L., Colin, C., Douville, E., Pons-Branchu, E., 2018. Reservoir Ages in the Western Tropical North Atlantic from One Coral off Martinique Island (Lesser Antilles). *Radiocarbon* 60, 639–652.
- Peral, M., Daëron, M., Blamart, D., Bassinot, F., Dewilde, F., Smialkowski, N., Isguder, G., Bonnin, J., Jorissen, F., Kissel, C., Michel, E., Vázquez Riveiros, N., Waelbroeck, C., 2018. Updated calibration of the clumped isotope thermometer in planktonic and benthic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 239, 1–16.
- Peyron, O., Guiot, J., Cheddadi, R., Tarasov, P., Reille, M., de Beaulieu, J.-L., Bottema, S., Andrieu, V., 1998. Climatic Reconstruction in Europe for 18,000 YR B.P. from Pollen Data. *Quaternary Research* 49, 183–196.
- Piva, A., Asioli, A., Andersen, N., Grimalt, J.O., Schneider, R.R., Trincardi, F., 2008. Climatic cycles as expressed in sediments of the PROMESS1 borehole PRAD1-2, central Adriatic, for the last 370 ka: 2. Paleoenvironmental evolution: EVOLUTION OF PROMESS1 BOREHOLE PRAD1-2. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 9, n/a-n/a.
- Pons, A., Campy, M., Guiot, J., 1989. The last climatic cycle in France: The diversity of records. *Quaternary International* 3–4, 49–55.
- Pons-Branchu, E., Douville, E., Roy-Barman, M., Dumont, E., Branchu, P., Thil, F., Frank, N., Bordier, L., Borst, W., 2014. A geochemical perspective on Parisian urban history based on U–Th dating, laminae counting and yttrium and REE concentrations of recent carbonates in underground aqueducts. *Quaternary Geochronology* 24, 44–53.
- Prahl, F.G., Muehlhausen, L.A., Zahnle, D.L., 1988. Further evaluation of long-chain alkenones as indicators of paleoceanographic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 2303–2310.
- Prahl, F.G., Wakeham, S.G., 1987. Calibration of unsaturation patterns in long-chain ketone compositions for palaeotemperature assessment. *Nature* 330, 367–369.
- Quinn, T.M., Crowley, T.J., Taylor, F.W., 1996. New stable isotope results from a 173-year coral from Espiritu Santo, Vanuatu. *Geophysical Research Letters* 23, 3413–3416.
- Raddatz, J., Liebetrau, V., Rüggeberg, A., Hathorne, E., Krabbenhöft, A., Eisenhauer, A., Böhm, F., Vollstaedt, H., Fietzke, J., López Correa, M., Freiwald, A., Dullo, W.-C., 2013. Stable Sr-isotope, Sr/Ca, Mg/Ca, Li/Ca and Mg/Li ratios in the scleractinian cold-water coral *Lophelia pertusa*. *Chemical Geology* 352, 143–152.

- Raddatz, J., Rüggeberg, A., Flögel, S., Hathorne, E.C., Liebetrau, V., Eisenhauer, A., Dullo, W.-C., 2014. The influence of seawater pH on U / Ca ratios in the scleractinian cold-water coral *Lophelia pertusa*; *Biogeosciences* 11, 1863–1871.
- Rahmstorf, S., 2002. Ocean circulation and climate during the past 120,000 years. *Nature* 419, 207–214.
- Raitzsch, M., Kuhnert, H., Hathorne, E.C., Groeneveld, J., Bickert, T., 2011. U/Ca in benthic foraminifers: A proxy for the deep-sea carbonate saturation. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 12.
- Reynaud, S., Ferrier-Pagès, C., Meibom, A., Mostefaoui, S., Mortlock, R., Fairbanks, R., Allemand, D., 2007. Light and temperature effects on Sr/Ca and Mg/Ca ratios in the scleractinian coral *Acropora* sp. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 354–362.
- Reynolds, R.W., Smith, T.M., Liu, C., Chelton, D.B., Casey, K.S., Schlax, M.G., 2007. Daily High-Resolution-Blended Analyses for Sea Surface Temperature. *J. Climate* 20, 5473–5496.
- Rimstidt, J.D., Balog, A., Webb, J., 1998. Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1851–1863.
- Ripple, W.J., Wolf, C., Newsome, T.M., Galetti, M., Alamgir, M., Crist, E., Mahmoud, M.I., Laurance, W.F., 2017. World Scientists' Warning to Humanity: A Second Notice. *BioScience* 67, 1026–1028.
- Roberts, J.M., 2006. Reefs of the Deep: The Biology and Geology of Cold-Water Coral Ecosystems. *Science* 312, 543–547.
- Robinson, L.F., Adkins, J.F., Fernandez, D.P., Burnett, D.S., Wang, S.-L., Gagnon, A.C., Krakauer, N., 2006. Primary U distribution in scleractinian corals and its implications for U series dating. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 7.
- Rodriguez, L.G., Cohen, A.L., Ramirez, W., Oppo, D.W., Pourmand, A., Edwards, R.L., Alpert, A.E., Mollica, N., 2019. Mid-Holocene, Coral-Based Sea Surface Temperatures in the Western Tropical Atlantic. *Paleoceanography and Paleoclimatology* 34, 1234–1245.
- Rollion-Bard, C., Blamart, D., 2015. Possible controls on Li, Na, and Mg incorporation into aragonite coral skeletons. *Chemical Geology* 396, 98–111.
- Rollion-Bard, C., Blamart, D., Cuif, J.P., Dauphin, Y., 2010. In situ measurements of oxygen isotopic composition in deep-sea coral. *Lophelia pertusa* : re-examination of the current geochemical models of biomineralization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, :1338-1349 (IF 4.235).
- Rollion-Bard, C., Vigier, N., Meibom, A., Blamart, D., Reynaud, S., Rodolfo-Metalpa, R., Martin, S., Gattuso, J.-P., 2009. Effect of environmental conditions and skeletal ultrastructure on the Li isotopic composition of scleractinian corals. *Earth and Planetary Science Letters* 286, 63–70.
- Rosenthal, Y., Perron-Cashman, S., Lear, C.H., Bard, E., Barker, S., Billups, K., Bryan, M., Delaney, M.L., deMenocal, P.B., Dwyer, G.S., Elderfield, H., German, C.R., Greaves, M., Lea, D.W., Marchitto, T.M., Pak, D.K., Paradis, G.L., Russell, A.D., Schneider, R.R., Scheiderich, K., Stott, L., Tachikawa, K., Tappa, E., Thunell, R., Wara, M., Weldeab, S., Wilson, P.A., 2004. Interlaboratory comparison study of Mg/Ca and Sr/Ca measurements in planktonic foraminifera for paleoceanographic research. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 5.

- Ross, C.L., DeCarlo, T.M., McCulloch, M.T., 2019. Calibration of Sr/Ca, Li/Mg and Sr-U Paleothermometry in Branching and Foliose Corals. *Paleoceanography and Paleoclimatology* 34, 1271–1291.
- Rouis-Zargouni, I., Turon, J.-L., Londeix, L., Essallami, L., Kallel, N., Sicre, M.-A., 2010. Environmental and climatic changes in the central Mediterranean Sea (Siculo–Tunisian Strait) during the last 30ka based on dinoflagellate cyst and planktonic foraminifera assemblages. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 285, 17–29.
- Rousseau, D.D., Hatté, C., Guiot, J., Duzer, D., Schevin, P., Kukla, G., 2006. Reconstruction of the Grande Pile Eemian using inverse modeling of biomes and  $\delta^{13}\text{C}$ . *Quaternary Science Reviews* 25, 2806–2819.
- Rüggeberg, A., Flögel, S., Dullo, W.-C., Raddatz, J., Liebetrau, V., 2016. Paleoseawater density reconstruction and its implication for cold-water coral carbonate mounds in the northeast Atlantic through time. *Paleoceanography* 31, 365–379.
- Sadekov, A., Lloyd, N.S., Misra, S., Trotter, J., D’Olivo, J., McCulloch, M., 2019. Accurate and precise microscale measurements of boron isotope ratios in calcium carbonates using laser ablation multicollector-ICPMS. *J. Anal. At. Spectrom.*
- Salamatin, A.N., Lipenkov, V.Y., Barkov, N.I., Jouzel, J., Petit, J.R., Raynaud, D., 1998. Ice core age dating and paleothermometer calibration based on isotope and temperature profiles from deep boreholes at Vostok Station (East Antarctica). *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 103, 8963–8977.
- Schauble, E.A., Ghosh, P., Eiler, J.M., 2006. Preferential formation of  $^{13}\text{C}$ – $^{18}\text{O}$  bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 2510–2529.
- Schlitzer, R., 2015. Data Analysis and Visualization with Ocean Data View. *CMOS Bulletin SCMO* 43, 9–13.
- Schouten, S., Hopmans, E.C., Schefuß, E., Sinninghe Damsté, J.S., 2002. Distributional variations in marine crenarchaeotal membrane lipids: a new tool for reconstructing ancient sea water temperatures? *Earth and Planetary Science Letters* 204, 265–274.
- Severinghaus, J.P., Sowers, T., Brook, E.J., Alley, R.B., Bender, M.L., 1998. Timing of abrupt climate change at the end of the Younger Dryas interval from thermally fractionated gases in polar ice. *Nature* 391, 141–146.
- Shackleton, N., 1967. Oxygen Isotope Analyses and Pleistocene Temperatures Re-assessed. *Natur* 215, 15–17.
- Shackleton, N.J., 1974. Attainment of isotopic equilibrium between ocean water and the benthonic foraminifera genus *Uvigerina*: isotopic changes in the ocean during the last glacial [WWW Document]. EPIC3England, Colloques Internationaux du C.N.R.S. URL
- Shannon, R.D., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst A* 32, 751–767.

- Shen, C.-C., Lee, T., Chen, C.-Y., Wang, C.-H., Dai, C.-F., Li, L.-A., 1996. The calibration of D[Sr/Ca] versus sea surface temperature relationship for Porites corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 3849–3858.
- Shen, G.T., Dunbar, R.B., 1995. Environmental controls on uranium in reef corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 2009–2024.
- Shirai, K., Kusakabe, M., Nakai, S., Ishii, T., Watanabe, T., Hiyagon, H., Sano, Y., 2005. Deep-sea coral geochemistry: Implication for the vital effect. *Chemical Geology* 224, 212–222.
- Sikes, E.L., Volkman, J.K., 1993. Calibration of alkenone unsaturation ratios (Uk'37) for paleotemperature estimation in cold polar waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 1883–1889.
- Sinclair, D.J., Kinsley, L.P.J., McCulloch, M.T., 1998. High resolution analysis of trace elements in corals by laser ablation ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1889–1901.
- Smith, J.E., Schwarcz, H.P., Risk, M.J., McConnaughey, T.A., Keller, N., 2000. Paleotemperatures from Deep-Sea Corals: Overcoming “Vital Effects.” *PALAIOS* 15, 25–32.
- Smith, S.V., Buddemeier, R.W., Redalje, R.C., Houck, J.E., 1979. Strontium-Calcium Thermometry in Coral Skeletons. *Science* 204, 404–407.
- Smith, S.V., Key, G.S., 1975. Carbon dioxide and metabolism in marine environments. *Limnology and Oceanography* 20, 493–495.
- Smith, T.M., Reynolds, R.W., Peterson, T.C., Lawrimore, J., 2008. Improvements to NOAA’s Historical Merged Land–Ocean Surface Temperature Analysis (1880–2006). *Journal of Climate* 21, 2283–2296.
- Stoffynegli, P., Mackenzie, F.T., 1984. Mass balance of dissolved lithium in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 859–872.
- Strong, A.E., Liu, G., Eakin, C.M., Christensen, J.D., Skirving, W., Gledhill, D.K., Heron, S.F., Morgan, J.A., 2008. Implications for our coral reefs in a changing climate over the next few decades – Hints from the past 22 years. In: *Proceedings of the 11th International Coral Reef Symposium, Fort Lauderdale, Florida*, pp. 1130–1334.
- Swart, P.K., Elderfield, H., Greaves, M.J., 2002. A high-resolution calibration of Sr/Ca thermometry using the Caribbean coral *Montastraea annularis*. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 3, 1–11.
- Takeuchi, T., Yamada, L., Shinzato, C., Sawada, H., Satoh, N., 2016. Stepwise Evolution of Coral Biomineralization Revealed with Genome-Wide Proteomics and Transcriptomics. *PLOS ONE* 11, e0156424.
- Tang, M., Rudnick, R.L., Chauvel, C., 2014. Sedimentary input to the source of Lesser Antilles lavas: A Li perspective. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 144, 43–58.
- Taviani, M., Angeletti, L., Canese, S., Cannas, R., Cardone, F., Cau, A., Cau, A.B., Follesa, M.C., Marchese, F., Montagna, P., Tessarolo, C., 2017. The “Sardinian cold-water coral province” in the context of the Mediterranean coral ecosystems. *Deep Sea Research Part II: Topical*

Studies in Oceanography, Towards ecosystem based management and monitoring of the deep Mediterranean, North-East Atlantic and Beyond 145, 61–78.

- Taviani, M., Angeletti, L., Fogliani, F., Corselli, C., Nasto, I., Pons-Branchu, E., Montagna, P., 2019. U/Th dating records of cold-water coral colonization in submarine canyons and adjacent sectors of the southern Adriatic Sea since the Last Glacial Maximum. *Progress in Oceanography* 175, 300–308.
- Thil, F., Blamart, D., Assailly, C., Lazareth, C.E., Leblanc, T., Butsher, J., Douville, E., 2016. Development of laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry for boron isotopic measurement in marine biocarbonates: new improvements and application to a modern *Porites* coral. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 30, 359–371.
- Thirumalai, K., Singh, A., Ramesh, R., 2011. A MATLABTM Code to Perform Weighted Linear Regression with (correlated or uncorrelated) Errors in Bivariate Data 4.
- Tisnérat-Laborde, N., Montagna, P., McCulloch, M., Siani, G., Silenzi, S., Frank, N., 2013. A High-Resolution Coral-Based  $\Delta^{14}\text{C}$  Record of Surface Water Processes in the Western Mediterranean Sea. *Radiocarbon* 55, 1617–1630.
- Thompson, L.G., Davis, M.E., Mosley-Thompson, E., Sowers, T.A., Henderson, K.A., Zagorodnov, V.S., Lin, P.-N., Mikhalenko, V.N., Campen, R.K., Bolzan, J.F., Cole-Dai, J., Francou, B., 1998. A 25,000-Year Tropical Climate History from Bolivian Ice Cores. *Science* 282, 1858–1864.
- Thompson, L.G., Mosley-Thompson, E., Bolzan, J.F., Koci, B.R., 1985. A 1500-Year Record of Tropical Precipitation in Ice Cores from the Quelccaya Ice Cap, Peru. *Science* 229, 971–973.
- Toucanne, S., Jouet, G., Ducassou, E., Bassetti, M.-A., Dennielou, B., Angue Minto'o, C.M., Lahmi, M., Touyet, N., Charlier, K., Lericolais, G., Mulder, T., 2012. A 130,000-year record of Levantine Intermediate Water flow variability in the Corsica Trough, western Mediterranean Sea. *Quaternary Science Reviews* 33, 55–73.
- Tribollet, A., 2008. The boring microflora in modern coral reef ecosystems: a review of its roles, in: Wisshak, M., Tapanila, L. (Eds.), *Current Developments in Bioerosion*, Erlangen Earth Conference Series. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 67–94.
- Tripathi, A.K., Eagle, R.A., Thiagarajan, N., Gagnon, A.C., Bauch, H., Halloran, P.R., Eiler, J.M., 2010.  $^{13}\text{C}$ – $^{18}\text{O}$  isotope signatures and 'clumped isotope' thermometry in foraminifera and coccoliths. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 5697–5717.
- Tzedakis, P.C., Andrieu, V., de Beaulieu, J.-L., Crowhurst, S., Follieri, M., Hooghiemstra, H., Magri, D., Reille, M., Sadori, L., Shackleton, N.J., Wijmstra, T.A., 1997. Comparison of terrestrial and marine records of changing climate of the last 500,000 years. *Earth and Planetary Science Letters* 150, 171–176.
- Uda, I., Sugai, A., Itoh, Y.H., Itoh, T., 2001. Variation in molecular species of polar lipids from *Thermoplasma acidophilum* depends on growth temperature. *Lipids* 36, 103–105.
- Urey, H.C., 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *J Chem Soc* 562–581.

- V. Henry, L., Torres, J., 2013. Metabolism of an Antarctic solitary coral, *Flabellum impensum*. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 449, 17–21.
- van Breukelen, M.R., Vonhof, H.B., Hellstrom, J.C., Wester, W.C.G., Kroon, D., 2008. Fossil dripwater in stalagmites reveals Holocene temperature and rainfall variation in Amazonia. *Earth and Planetary Science Letters* 275, 54–60.
- van der Land, C., Eisele, M., Mienis, F., de Haas, H., Hebbeln, D., Reijmer, J.J.G., van Weering, T.C.E., 2014. Carbonate mound development in contrasting settings on the Irish margin. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, Biology and Geology of Deep-Sea Coral Ecosystems: Proceedings of the Fifth International Symposium on Deep Sea Corals* 99, 297–306.
- Vásquez-Bedoya, L.F., Cohen, A.L., Oppo, D.W., Blanchon, P., 2012. Corals record persistent multidecadal SST variability in the Atlantic Warm Pool since 1775 AD. *Paleoceanography* 27.
- Vigier, N., Decarreau, A., Millot, R., Carignan, J., Petit, S., France-Lanord, C., 2008. Quantifying Li isotope fractionation during smectite formation and implications for the Li cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 780–792.
- Volkman, J.K., Johns, R.B., Gillan, F.T., Perry, G.J., Bavor, H.J., 1980. Microbial lipids of an intertidal sediment—I. Fatty acids and hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1133–1143.
- Waelbroeck, C., Labeyrie, L., Duplessy, J.-C., Joël, G., Labracherie, M., Leclaire, H., Duprat, J., 1998. Improving paleo-SST estimates based on planktonic fossil faunas. *Paleoceanography* 13, 272–283.
- Wagner, B., Vogel, H., Zanchetta, G., Sulpizio, R., 2010. Environmental change within the Balkan region during the past ca. 50 ka recorded in the sediments from lakes Prespa and Ohrid. *Biogeosciences* 7, 3187–3198.
- Wang, C., Enfield, D.B., Lee, S., Landsea, C.W., 2006. Influences of the Atlantic Warm Pool on Western Hemisphere Summer Rainfall and Atlantic Hurricanes. *Journal of Climate* 19, 3011–3028.
- Wang, Y., Cheng, H., Edwards, R.L., Kong, X., Shao, X., Chen, S., Wu, J., Jiang, X., Wang, X., An, Z., 2008. Millennial- and orbital-scale changes in the East Asian monsoon over the past 224,000 years. *Nature* 451, 1090–1093.
- Watanabe, O., Jouzel, J., Johnsen, S., Parrenin, F., Shoji, H., Yoshida, N., 2003. Homogeneous climate variability across East Antarctica over the past three glacial cycles. *Nature* 422, 509–512.
- Watanabe, T., Minagawa, M., Oba, T., Winter, A., 2001. Pretreatment of coral aragonite for Mg and Sr analysis: Implications for coral thermometers. *Geochem. J.* 35, 265–269.
- Watson, E.B., 2004. A conceptual model for near-surface kinetic controls on the trace-element and stable isotope composition of abiogenic calcite crystals<sup>11</sup>Associate editor: R.H. Byrne. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 1473–1488.
- Weaver, P.P.E., Chapman, M.R., Eglinton, G., Zhao, M., Rutledge, D., Read, G., 1999. Combined coccolith, foraminiferal, and biomarker reconstruction of paleoceanographic conditions over

- the past 120 kyr in the northern North Atlantic (59°N, 23°W). *Paleoceanography* 14, 336–349.
- Weber, J.N., 1973. Incorporation of strontium into reef coral skeletal carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37, 2173–2190.
- Weber, J.N., Woodhead, P.M.J., 1972. Temperature dependence of oxygen-18 concentration in reef coral carbonates. *Journal of Geophysical Research (1896-1977)* 77, 463–473.
- Weijers, J.W.H., Schouten, S., Spaargaren, O.C., Sinninghe Damsté, J.S., 2006. Occurrence and distribution of tetraether membrane lipids in soils: Implications for the use of the TEX86 proxy and the BIT index. *Organic Geochemistry, Advances in Organic Geochemistry 2005* 37, 1680–1693.
- Weil-Accardo, J., Feuillet, N., Jacques, E., Deschamps, P., Beauducel, F., Cabioch, G., Tapponnier, P., Saurel, J.-M., Galetzka, J., 2016. Two hundred thirty years of relative sea level changes due to climate and megathrust tectonics recorded in coral microatolls of Martinique (French West Indies): LESSER ANTILLES MICROATOLLS RECORD. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 121, 2873–2903.
- Wellington, G.M., Dunbar, R.B., Merlen, G., 1996. Calibration of stable oxygen isotope signatures in Galápagos corals. *Paleoceanography* 11, 467–480.
- Werner, K., Müller, J., Husum, K., Spielhagen, R.F., Kandiano, E.S., Polyak, L., 2016. Holocene sea subsurface and surface water masses in the Fram Strait – Comparisons of temperature and sea-ice reconstructions. *Quaternary Science Reviews* 147, 194–209.
- White, M., Dorschel, B., 2010. The importance of the permanent thermocline to the cold water coral carbonate mound distribution in the NE Atlantic. *Earth and Planetary Science Letters* 296, 395–402.
- Wienberg, C., Frank, N., Mertens, K.N., Stuu, J.B., Marchant, M., Fietzke, J., Mienis, F., Hebbeln, D., 2010. Glacial cold-water coral growth in the Gulf of Cádiz: Implications of increased palaeo-productivity. *Earth Planet Sci Lett* 298, 405–416.
- Wuchter, C., Schouten, S., Wakeham, S.G., Damsté, J.S.S., 2005. Temporal and spatial variation in tetraether membrane lipids of marine Crenarchaeota in particulate organic matter: Implications for TEX86 paleothermometry. *Paleoceanography* 20.
- Zinke, J., D'Olivo, J.P., Gey, C.J., McCulloch, M.T., Bruggemann, J.H., Lough, J.M., Guillaume, M.M.M., 2019. Multi-trace-element sea surface temperature coral reconstruction for the southern Mozambique Channel reveals teleconnections with the tropical Atlantic. *Biogeosciences* 16, 695–712.

# Annexes



## Annexes A

Ces annexes sont relatives au supplementary material de l'article Cuny-Guirriec et al (2019) vu au Chapitre 2.

**Tableau S.1.** Li/Ca, Mg/Ca, Li/Mg and Sr/Ca ratios measured in two *O. faveolata* samples and in-house *Porites* standard M1P-p after different chemical treatments. One of the *O. faveolata* samples was characterized by a distinct green band indicating the presence of *Ostreobium* algae, and the other did not show any visible green band and was used as a control. Values represent the average ( $\pm 1s$  SD) of 3 subsamples.

Cleaning protocol	<i>O. faveolata</i> (with green band)				<i>O. faveolata</i> (without green band)				<i>Porites</i> standard M1P-p			
	Li/Ca ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	Mg/Ca ( $\text{mmol}/\text{mol}$ )	Li/Mg ( $\text{mmol}/\text{mol}$ )	Sr/Ca ( $\text{mmol}/\text{mol}$ )	Li/Ca ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	Mg/Ca ( $\text{mmol}/\text{mol}$ )	Li/Mg ( $\text{mmol}/\text{mol}$ )	Sr/Ca ( $\text{mmol}/\text{mol}$ )	Li/Ca ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	Mg/Ca ( $\text{mmol}/\text{mol}$ )	Li/Mg ( $\text{mmol}/\text{mol}$ )	Sr/Ca ( $\text{mmol}/\text{mol}$ )
1) MilliQ Water	7.72 (0.10)	7.32 (0.14)	1.06 (0.03)	7.73 (0.03)	7.61 (0.13)	4.26 (0.01)	1.79 (0.03)	7.75 (0.02)	6.05 (0.03)	4.30 (0.06)	1.41 (0.01)	7.56 (0.03)
2a) MilliQ water + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1%) + NH <sub>4</sub> OH (0,1M)	7.43 (0.13)	5.21 (0.13)	1.43 (0.02)	7.73 (0.03)	7.40 (0.08)	4.17 (0.03)	1.78 (0.01)	7.73 (0.02)	6.14 (0.14)	4.34 (0.07)	1.41 (0.01)	7.52 (0.04)
2b) MilliQ water + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5%) + NH <sub>4</sub> OH (0,2M)	7.45 (0.09)	4.95 (0.22)	1.50 (0.05)	7.77 (0.01)	7.32 (0.12)	4.15 (0.04)	1.76 (0.01)	7.74 (0.02)	6.09 (0.01)	4.29 (0.01)	1.42 (0.01)	7.56 (0.03)
2c) MilliQ water + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (15%) + NH <sub>4</sub> OH (0,5M)	7.20 (0.01)	4.68 (0.09)	1.54 (0.03)	7.71 (0.03)	7.17 (0.12)	4.11 (0.03)	1.74 (0.02)	7.75 (0.02)	6.20 (0.08)	4.30 (0.01)	1.44 (0.02)	7.55 (0.02)
3) MilliQ water + NaOCl (5%)	7.35 (0.03)	4.74 (0.12)	1.55 (0.03)	7.73 (0.02)	7.35 (0.11)	4.18 (0.03)	1.76 (0.03)	7.72 (0.02)	6.14 (0.09)	4.33 (0.05)	1.42 (0.01)	7.57 (0.06)

**Tableau S.2.** Li/Ca, Mg/Ca, Li/Mg and Sr/Ca values of uncleaned zooxanthellate corals from the Caribbean Sea and New Caledonia based on solution ICP-MS analysis. Li/Mg-derived temperatures are calculated using Montagna et al. (2014) equation.  $T_{rec}-T_{in-situ}$  is the difference between the reconstructed and the instrumental temperature.

Sample code	Species	Li/Ca ( $\mu\text{mol/mol}$ )	Mg/Ca ( $\text{mmol/mol}$ )	Li/Mg ( $\text{mmol/mol}$ )	Sr/Ca ( $\text{mmol/mol}$ )	Li/Mg-derived T ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{rec} - T_{in-situ}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
<b>Caribbean Sea</b>							
MEX 01	<i>Orbicella faveolata</i>	6.69	5.98	1.12	9.27	32.2	4.3
MEX 01-Wall	<i>Orbicella faveolata</i>	6.65	5.67	1.17	9.16	31.2	3.3
MEX 02	<i>Orbicella faveolata</i>	6.64	6.49	1.02	9.19	34.0	6.1
MEX 02-Wall	<i>Orbicella faveolata</i>	6.65	6.83	0.97	9.17	35.0	7.1
MEX 05	<i>Orbicella faveolata</i>	6.49	8.76	0.74	9.25	40.6	12.7
MEX 05-Wall	<i>Orbicella faveolata</i>	6.53	8.28	0.79	9.24	39.3	11.4
MEX 06	<i>Orbicella faveolata</i>	6.49	4.50	1.44	9.22	27.0	-0.9
MEX 06-Wall	<i>Orbicella faveolata</i>	6.56	4.66	1.41	9.23	27.5	-0.4
MEX 10	<i>Orbicella faveolata</i>	6.43	5.01	1.28	9.23	29.3	1.5
MEX 11	<i>Orbicella faveolata</i>	6.52	4.92	1.33	9.25	28.7	0.8
MEX 12	<i>Orbicella faveolata</i>	6.3	4.45	1.42	8.88	27.3	-0.5
MEX 13	<i>Orbicella faveolata</i>	6.59	11.14	0.59	9.17	45.2	17.3
MEX 09	<i>Orbicella annularis</i>	6.81	5.68	1.20	8.92	30.8	2.9
MEX 03	<i>Pseudodiploria strigosa</i>	6.1	4.14	1.47	9.04	26.6	-1.3
MEX 03-Wall	<i>Pseudodiploria strigosa</i>	6.27	4.43	1.41	8.99	27.4	-0.5
MEX 04	<i>Pseudodiploria strigosa</i>	6.29	4.42	1.42	9.06	27.3	-0.6
MEX 04-Wall	<i>Pseudodiploria strigosa</i>	6.48	4.61	1.41	8.97	27.5	-0.4
MEX 15	<i>Pseudodiploria strigosa</i>	6.05	3.83	1.58	9.04	25.1	-2.8
<b>New Caledonia</b>							
03.P	<i>Porites lobata</i>	6.46	4.05	1.59	9.21	24.9	0.3
06.N-Shadow	<i>Porites lobata</i>	6.77	4.05	1.67	9.13	24.0	-0.6
06.O	<i>Porites lobata</i>	6.58	4.09	1.61	9.14	24.8	0.2
08.L-Shadow	<i>Porites lobata</i>	6.56	3.87	1.69	9.19	23.7	-0.9
08.M	<i>Porites lobata</i>	6.58	3.93	1.67	9.17	24.0	-0.6
09.K	<i>Porites lobata</i>	6.46	4.01	1.61	9.13	24.7	0.2
11.5.8-Shadow	<i>Porites lobata</i>	6.10	3.59	1.70	9.21	23.6	-0.9
12.5.J	<i>Porites lobata</i>	6.94	4.19	1.66	9.23	24.2	-0.4
13.6	<i>Porites lobata</i>	6.60	3.77	1.75	9.22	23.1	-1.5
15.5-Shadow	<i>Porites lobata</i>	6.45	3.67	1.75	9.28	23.0	-1.5
16.4	<i>Porites lobata</i>	7.58	4.38	1.73	9.18	23.3	-1.3
18.I	<i>Porites lobata</i>	6.90	4.13	1.67	9.25	24.0	-0.5
18.5	<i>Porites lobata</i>	6.15	3.86	1.59	9.18	25.0	0.5
21.3	<i>Porites lobata</i>	6.95	4.28	1.62	9.15	24.6	0.1
23.H	<i>Porites lobata</i>	6.68	3.98	1.68	9.13	23.9	-0.5
24.9	<i>Porites lobata</i>	6.58	3.81	1.73	9.20	23.3	-1.1
27.2	<i>Porites lobata</i>	7.09	4.14	1.71	9.23	23.5	-0.9
28.F-Shadow	<i>Porites lobata</i>	6.34	3.84	1.65	9.13	24.2	-0.1
28.G	<i>Porites lobata</i>	6.51	3.87	1.68	9.23	23.8	-0.5
35	<i>Porites lobata</i>	7.12	3.90	1.82	9.33	22.2	-2.0
35.E	<i>Porites lobata</i>	6.79	3.86	1.76	9.30	22.9	-1.3
38.D	<i>Porites lobata</i>	6.79	3.73	1.82	9.26	22.2	-1.9
44.C	<i>Porites lobata</i>	6.66	3.57	1.86	9.41	21.7	-2.2
45.1	<i>Porites lobata</i>	7.42	4.06	1.83	9.36	22.2	-1.8
51.B	<i>Porites lobata</i>	6.92	3.65	1.90	9.12	21.4	-2.4

**Tableau S.3..** Li/Ca, Mg/Ca, Sr/Ca and Li/Mg values of the fibrous aragonite and calcite portions of the Antarctic corals *F. gardineri* and *P. antarcticus* based on laser ablation ICP-MS analysis. Li/Mg-derived temperatures are calculated using Montagna et al. (2014) equation.  $T_{rec}-T_{in-situ}$  is the difference between the reconstructed and the instrumental.

Species	Laser target	Li/Ca ( $\mu\text{mol/mol}$ )	Mg/Ca ( $\text{mmol/mol}$ )	Sr/Ca ( $\text{mmol/mol}$ )	Li/Mg ( $\text{mmol/mol}$ )	Li/Mg-derived T ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{rec} - T_{in-situ}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
(GRC-02-056)	Fibrous aragonite	18.85 (1.90)	3.70 (0.36)	11.08 (0.30)	5.09 (0.61)	1.2 (2.5)	0.3 (2.6)
<i>Flabellum gardineri</i>	Calcite	92.23 (13.90)	107.86 (5.30)	3.48 (0.05)	0.85 (0.09)	37.8 (3.0)	36.8 (3.0)
(GRC-02-014)	Fibrous aragonite	13.19 (3.05)	2.68 (0.51)	11.22 (0.36)	4.92 (0.39)	1.9 (1.8)	1.0 (1.9)
<i>Paraconotrochus antarcticus</i>	Calcite	70.83 (39.15)	67.08 (42.47)	7.54 (2.64)	1.06 (0.24)	33.3 (3.6)	32.3 (3.6)



## Annexes B

Ces annexes sont relatives à la mise en cultures des échantillons de *Dendrophyllia ramea* et *Dendrophyllia cornigera*, Chapitre 3.



**Figure S.1.** Photographie des différents bacs à températures contrôlées pour la mise en culture des colonies de *D. ramea* et *D. cornigera* au Centre Scientifique de Monaco.





**Titre :** Le rapport Li/Mg dans les coraux scléactiniaires : un nouveau et puissant traceur des paléotempératures des océans ?

**Mots clés :** Li/Mg, coraux, géochimie, océanographie, paléoclimatologie

**Résumé :** La calibration du paléo-thermomètre Li/Mg a ici été revisitée pour 15 espèces de corail mises en culture ou issues de contextes environnementaux variés, allant des régions tropicales aux eaux profondes Antarctiques. Ces travaux de thèse ont montré que ce nouveau proxy retrace bien toute la gamme de température de l'océan allant de -1 à 29°C, avec une précision de l'ordre de  $\pm 1,0^\circ\text{C}$ . Cependant, la présence dans le squelette de matière organique ou de calcite diagénétique peut biaiser les températures reconstruites. Il a également été montré que ces effets peuvent être corrigés par un nettoyage chimique adapté ou par des analyses spécifiques à micro-échelle. Une analyse des données Li/Mg dans les coraux tropicaux indique que les incertitudes de reconstruction sont plus élevées pour les eaux de surface chaudes et soumises aux variations saisonnières des facteurs environnementaux (SST, lumière, précipitations, etc.). Les processus de calcification ou le mode de croissance de ces espèces à zooxanthelles, contrôlés par leur localisation (lagon) et par les variations saisonnières, semblent altérer la précision du traceur Li/Mg. Toutefois, en combinant les rapports élémentaires Li/Mg et Sr/Ca dans une approche *multi-proxy*, ces incertitudes peuvent être considérablement réduites, de l'ordre de  $\pm 0,6^\circ\text{C}$ . En première application et après analyse de calibrations globales ou locales, l'évolution historique des températures a été retracée à partir d'une colonie de *Siderastrea siderea* prélevée vivante en Martinique. La série temporelle obtenue couvrant les 2 derniers siècles trace clairement le réchauffement climatique en cours dans la région des Caraïbes, en accord avec les données existantes. Une seconde application concerne l'utilisation du Li/Mg dans des coraux profonds fossiles de la Mer Méditerranée et permet de reconstruire l'évolution des températures depuis 55 000 ans des eaux intermédiaires de la Méditerranée, tracées particulièrement froides au LGM, et cela en réponse au dernier cycle glaciaire/interglaciaire.

**Title :** Li/Mg ratio in scleractinians corals : a new and powerfull proxy for ocean paleotemperatures ?

**Keywords :** Li/Mg, corals, geochemistry, oceanography, paleoclimatology

**Abstract :** The Li/Mg paleothermometer was here updated in a calibration including 15 species of coral from culture or various environmental context, from tropical areas to deep Antarctic waters. This work showed that this new proxy well defines the whole ocean temperature range from -1 to 29°C, with a precision of  $\pm 1.0^\circ\text{C}$ . However, presence of organic matter or diagenetic calcite in the skeleton can bias the reconstructed temperatures. A specific chemical cleaning and micro analysis can overcome these effects. Yet, uncertainties of reconstructed temperatures are higher for tropical corals from shallow waters, largely subjected to seasonal variation of environmental factors (*e.g.* SST, light, precipitations). Calcification and growth processes of these zooxanthellate species, controlled by their localisation in the lagoon and by seasonal variation, seem to alter the precision of the Li/Mg proxy. By combining Li/Mg and Sr/Ca ratios in a *multi-proxy* approach, these uncertainties can be considerably reduced, with a precision reaching  $\pm 0.6^\circ\text{C}$ . In a first application, general and local calibrations were compared in order to reconstruct the historical evolution of temperatures from analysis on a *Siderastrea siderea*, sampled alive in Martinique. The resulting temporal series covers the last two centuries and clearly shows the global warming affecting the Caribbean, in agreement with existing data. A second application was conducted on fossil deep-water corals from Mediterranean Sea, providing the first reconstruction of the temperature evolution of intermediate waters since 55.000 years, with a particularly cold signal during LGM, in response of the last glacial/interglacial cycle.