

# Restitution des changements de l'hydrologie des masses d'eaux intermédiaires et profondes de la Méditerranée au cours des derniers 145 ka à partir de la mesure de la composition isotopique du Nd de foraminifères

Maxence Duhamel

## ▶ To cite this version:

Maxence Duhamel. Restitution des changements de l'hydrologie des masses d'eaux intermédiaires et profondes de la Méditerranée au cours des derniers 145 ka à partir de la mesure de la composition isotopique du Nd de foraminifères. Océanographie. Université Paris-Saclay, 2020. Français. NNT: 2020UPASS120. tel-03041553

# HAL Id: tel-03041553 https://theses.hal.science/tel-03041553v1

Submitted on 5 Dec 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.



Restitution des changements de l'hydrologie des masses d'eaux intermédiaires et profondes de la Méditerranée au cours des derniers 145 ka à partir de la mesure de la composition isotopique du Nd de foraminifères

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

École doctorale n°579 : Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences (SMEMAG)

Spécialité de doctorat : Terre solide : géodynamique des enveloppes supérieures, paléobiosphère

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CNRS, GEOPS, 91405, Orsay, France

Référent : Faculté des sciences d'Orsay

# Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 29 juin 2020, par

# **Maxence DUHAMEL**

# **Composition du Jury**

Jocelyn BARBARAND Professeur, Université Paris-Saclay Viviane BOUT-ROUMAZEILLES Directrice de Recherche (HDR), CNRS Jean Claude DUTAY Ingénieur CEA (HDR), CEA Laurent LI Directeur de Recherche, CNRS - UPMC Eva MORENO Maîtresse de conférences, MNHN

**Christophe COLIN** Professeur, Université Paris-Saclay **Giuseppe SIANI** Professeur, Université Paris-Saclay Président de jury

Rapportrice & Examinatrice

Rapporteur & Examinateur

Examinateur

Examinatrice

Directeur de thèse

Co-Directeur de thèse

NNT : 2020UPASS120

# Remerciements

Je tiens à débuter cet ouvrage par des remerciements chaleureux envers de nombreuses personnes, qui m'ont soutenues et porté assistance durant ce doctorat, dont la thèse que vous vous apprêter à lire est le point d'orgue.

En premier lieu, aux membre du jury qui ont accepté de juger de mon travail, et avec qui j'ai eu un entretien stimulant et éclairant durant ma soutenance.

Ensuite, aux professeurs Christophe Colin et Giuseppe Siani, pour m'avoir dirigé durant ces 3 ans et demi.

Le Pr Colin m'a proposé ce sujet de recherche passionnant puis m'a guidé étroitement durant ce doctorat, trouvant toujours du temps à me consacrer, et toujours assez rapidement pour que je ne sois pas freiné dans mon avancement. Cela, alors même qu'il devînt directeur du laboratoire dans le début de ma thèse, un poste évidemment chronophage. Le temps qu'un directeur de thèse puisse consacrer à ses doctorants est variable, tant il est partagé en les tâches innombrables qui pèsent sur les enseignantschercheurs. Ainsi je ne peux qu'exprimer ma gratitude envers le Pr Colin pour le point d'honneur qu'il a mis à toujours être présent, et à me faire ses retours avec un respect des délais que je ne peux prétendre lui avoir rendu. J'ai été moins respectueux de son temps qu'il n'a été du mien.

Le Pr Siani a été d'un grand soutien, notamment au début de ma thèse où je l'ai particulièrement sollicité, pour la formation à la reconnaissance des foraminifères planctoniques, de certaines espèces en particulier, à leur prélèvement pour la stratigraphie isotopique et la mesure de  $\Delta^{14}$ C, puis à l'interprétation de ces résultats, tandis que le Pr Colin m'instruisait dans la mesure et l'interprétation du signal  $\epsilon$ Nd issu des encroûtements de foraminifères, qui ont été prépondérant dans une seconde phase de mon doctorat. La porte du Pr Siani m'a toujours été ouverte, son aide précise et précieuse, et il a continué de porter un vif intérêt à mon avancement lorsque ma thèse a atteint cette seconde phase qui le sollicitait moins.

Mes deux directeurs m'ont guidées avec un dévouement sans faille, pour d'un étudiant faire un chercheur, et je ne saurais pleinement leur exprimer la gratitude qu'ils m'inspirent.

Je souhaite aussi remercier les co-auteurs de mes articles pour leur participation active à mes travaux, Arnaud Dapoigny, les Dr Dubois-Dauphin, Douville, Ducassou, Montagna, Revel, Taviani, J. Wu, Zhao, et le Pr Zhifei. En particulier, le Dr Dubois-Dauphin, tout à la fois mon prédécesseur dans mon sujet de recherche et en tant que doctorant du Pr Colin, mais aussi mon camarade et collègue, et enfin rapidement mon ami. Avec le Dr Q. Wu, le Dr Yu et le Pr Colin, il m'a transmis l'art délicat de la procédure de nettoyage, dissolution et chromatographie ionique du Nd sur des échantillons très pauvres en cet élément. Les compétences d'Arnaud Dapoigny de même que de Louise Bordier au LSCE, ainsi que du Dr Haurine à GEOPS en termes de mesure du Nd et de ses isotopes en ont permis l'analyse. Le Dr Ducassou enfin, qui m'a aimablement accueillie à Bordeaux pour le prélèvement d'échantillons sur une carotte.

Il me faut aussi remercier les organismes qui ont permis ces recherches : L'ANR à travers les projets « Investissements d'avenir » (ANR-11-IDEX-0004-17-EURE-0006) MEDSENS (ANR-19-CE01-0019) et HAMOC (ANR-13-BS06-0003), ainsi que l'INSU à travers le projet LEFE -IMAGO PALMEDS.

Ce doctorat a également été l'occasion pour moi de me confronter à la lourde tâche d'enseigner aux licences et masters, à travers une mission de monitorat que j'ai accomplis trois ans. Cette mission, annexe à mon travail de recherche, a été épanouissante, grâce évidemment au désir d'apprendre<sup>1</sup> et la bonne volonté<sup>2</sup> des étudiants, mais également à l'encadrement expert des enseignants-chercheurs qui chapeautent ces unités d'enseignements, au premier rang desquels je citerais Sophie Sépulcre, organisant avec doigté et bienveillance l'unité obligatoire de géologie pour les myriades de L1, et Stéphanie Duchamps-Alphonse dont j'ai aidé les enseignements de dynamique des environnements sédimentaires pour les L2 Géologie et L3 ESVT, mais également encadré avec un grand plaisir un stage de sédimentologie dans les Corbières pour les M1. Mes discussions avec elle durant notre covoiturage, trop vite arrêté par nos incompatibilités de planning, ont été précieuses durant le début de ma thèse, me donnant un recul et un espace de réflexion que seule une personne à la fois expérimentée mais pas trop proche de mon travail pouvait m'offrir.

Un laboratoire est un microcosme où les interactions humaines sont omniprésentes et chamarrées, parfois houleuses, le plus souvent sympathiques et épanouissantes. Les autres doctorants, et les post-docs, sont surreprésentés dans l'univers social du thésard, évoluant ensemble, partageant leurs avancées, leurs difficultés, s'embarquant dans des discussions sérieuses comme triviales, où la réflexion croise les traits d'esprits...

J'ai eu la chance d'être entouré de gens merveilleux, au premier rang desquels ceux qui partagèrent mon bureau et avec lesquels j'ai pu murir ma recherche (en expliquant mon travail et vérifiant par la même la solidité de mes raisonnements). Se furent également mes interlocuteurs privilégiés en termes de divertissement de décompression. J'ai pris un plaisir immense à discuter le plus sérieusement du monde

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Réveillé, non tenaillé par la faim et après digestion

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Hétérogène et fluctuante

des sujets les plus frivoles avec les (dorénavant Dr) Floriane Ahadi, Maxime Virolle et Maximillien Matian. Il est trop rare de pouvoir débattre intelligemment avec autrui, c'est-à-dire avec réflexion et sans s'attacher éperdument à ce que l'on croyait savoir quand vacille la vraisemblance de son opinion... J'ai pris tout autant de plaisir à échanger avec Wei Shu et Marcio Albuquerque qui m'ont donné un regard précieux sur de nombreux sujets.

J'hésite entre le remerciement et la contrition envers la personne morale du Bureau 18 : Il est le théâtre de certains de mes souvenirs les plus vifs, mais nous l'avons salement violenté... De théâtre, c'en était souvent un, untel sortant avec panache à l'instant où un autre entrait pour débuter la scène suivante d'une pièce aussi prenante que bigarrée ! Les acteurs principaux de cette pièce, outre l'ombre menaçante de Sirkis le Cacophone et nous autres co-bureaux, étaient Audrey Brandon la Franchouillarde, Alexis Dericke<sup>3</sup> le Gentil, Maher Abdelrazek toujours à gin jeun, Hadrien Thomas le Troubadour, Moustéphane Alreda qui m'assassine de répliques bien senties depuis le M2, la Sanchez qui s'asseyait souvent sur le bureau pour me raconter un nouvel épisode trépidant de telenovela, Claire Froger qui illumine le monde de esprit sagace et de son sourire niais, Maxime Leblanc (sérieux, faut arrêter avec les Max on s'y retrouve plus) et Louise, pépite de fraîcheur et d'élégance. Il y avait aussi l'irruption sporadique de protagonistes secondaires, parfois d'anciens personnages pour le fan service, comme Simon, Ludo ou Cudédé que j'ai déjà présenté (sisi...), ce qui faisait particulièrement plaisir aux spectateurs les plus anciens du show ! Dans le bâtiment d'en face, si proche mais si loin, se trouvait mon ami le plus proche, Axel, qui m'a suivi durant toutes ces années à la fac, mais aussi d'autres gens très sympathiques qui n'ont pas mérité d'être ainsi au banc de notre société, tel que Lara qui a bien mérité mes remerciements si elle a lu tout ce français alambiqué sorti de mon esprit biscornu, Kelly, Ines et Elodie.

Je voudrais ensuite remercier mes parents, déjà pour avoir engendré un être formidable (mon frère est libre de penser que je parle de lui), mais aussi pour m'avoir encouragé sur cette voie, depuis mes 3 ans où je voulais être « chercheur dans un laboratoire » jusqu'à la complétion de cette thèse. Je voudrais rendre un hommage particulier à une amie de mes parents, Anne Gershater, qui a véritablement été mon mentor durant mes premières années à fac, sans qui je me serais peut-être perdu en route...

Parmi toutes les personnes que j'ai remerciées, certaines sont intervenues précocement dans le déroulé de cette thèse, certaines m'ont menées jusqu'à son commencement,

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Ça ne s'écrit pas comme ça, mais le verra-t-il ?

d'autres sont arrivées plus tard. Une thèse est un marathon éprouvant, au cours duquel les encouragements de l'entourage sont primordiaux. Nulle autre n'a été plus déterminante dans la complétion de cet ouvrage que ma compagne, Emmanuelle, qui était seule durant le confinement à pouvoir véritablement me faire bouger le séant pour en terminer l'écriture.

Merci à vous, Lecteur, pour avoir ouvert cette thèse. Puisque vous l'avez fait, il ne me reste plus qu'à vous transmettre ce vœu usuel :

Bonne Lecture !

# TABLE DES MATIÈRES

INTR	ODUCTION GÉNÉRALE	<u>1</u>
Probl	ÉMATIQUE GÉNÉRALE ET ÉTAT DE L'ART	1
Овјес	TIFS	6
STRAT	ÉGIE SCIENTIFIQUE	6
CHAP	PITRE 1. CONTEXTE GÉNÉRAL1	<u>1</u>
1.1	Hydrologie actuelle de la mer Méditerranée1	2
1.1.1	Physiographie1	2
1.1.2	Hydrologie1	3
1.2	Les sapropèles et les épisodes d'anoxie des eaux profondes méditerranéennes 2	5
1.2.1	GÉNÉRALITÉS SUR LES DÉPÔTS RICHES EN MATIÈRE ORGANIQUE : SAPROPÈLES ET ORL	5
1.2.2	FORMATION DES SAPROPÈLES	7
1.2.3	Mousson africaine et apports fluviatiles à la Méditerranée	7
1.2.4	Niveau marin et échanges d'eau avec l'Atlantique Nord	9
1.2.5	Mer Noire2	9
1.3	Le traceur END : présentation et application au bassin méditerranéen	1
1.3.1	Généralité sur la composition isotopique du ND dans les roches et les réservoirs	À
LA SUR	FACE DE LA TERRE	1
1.3.2	Sources continentales de ND dans le bassin Méditerranéen	4
1.3.3	Le cycle du néodyme dans l'Océan global	7
1.3.4	L'END COMME TRACEUR OCÉANIQUE À L'ACTUEL, APPLICATION AU BASSIN MÉDITERRANÉEN4	0

1.3.5 Les archives sédimentaires permettant de restituer l' $\epsilon Nd$  des masses d'eau dans le passé 44

<u>CHA</u>	PITRE 2. MATÉE	RIEL & MÉTI	HODES	•••••		53	
2.1	LES SITES D'ÉTUDE.			•••••		54	
2.2	MODÈLES D'ÂGE			••••••		59	
2.3	SÉPARATION DES F	ORAMINIFÈRES	S ET NETTOYAGE EN V	/U D'EN AN	ALYS	ER LA COMPOSITION	
ISOTOPIQUE DU ND							
2.4	Séparation du Ni	D PAR CHROM	ATOGRAPHIE IONIQU	E		68	
2.5	ANALYSES DE LA CO	OMPOSITION I	SOTOPIQUE EN NÉOI	DYME DES I	FORAN	/INIFÈRES PAR MC-	
ICPN	1S			•••••		69	
<u>CHA</u>	<u>PITRE 3. VARIA</u>	TION DE	L'HYDROLOGIE	DANS	LA	MÉDITERRANÉE	
<u>ORIE</u>	NTALE DURANT	LE DERNIER	R CYCLE CLIMATIO	QUE	•••••••	71	
3.1	PROBLÉMATIQUE ET	OBJET DE L'É	TUDE			71	
3.2	VARIATIONS IN EAS	TERN MEDITE	RRANEAN HYDROLO	GY DURING	THE L	AST CLIMATIC CYCLE	
AS IN	FERRED FROM NEOD	YMIUM ISOTO	PES IN FORAMINIFER	A	•••••••	75	
3.2.1	Abstract				•••••	75	
3.2.2	INTRODUCTION					76	
3.2.3	Regional hydrol	.OGICAL SETTIN	g in terms of $\epsilon N d$		•••••	79	
3.2.4	MATERIAL AND ME	THODS				81	
3.2.5	RESULTS					85	
3.2.6	Discussion					93	
3.2.7	Conclusion						
3.3	MODÉLISATION DE	l'e <b>Nd moye</b> n	I DE LA MÉDITERRAN	ÉE ORIENTA	ALE DI	JRANT LES PÉRIODES	
GLACIAIRES ET LES SAPROPÈLES 108							

3.3.1	INTRODUCTION1	80					
3.3.2	RÉSULTATS1	12					
3.3.3	Discussion1	16					
3.3.4	Conclusion	18					
3.4	Conclusion du chapitre1	20					
CHAPITRE 4. VARIATIONS DE L'HYDROLOGIE DE LA MÉDITERRANÉE CENTRALE AU COURS DU DERNIER CYCLE CLIMATIQUE							
4.1	CHANGES IN THE INTERMEDIATE WATER MASSES OF THE MEDITERRANEAN SEA DURING 1						
LAST C	LIMATIC CYCLE - NEW CONSTRAINTS FROM NEODYMIUM ISOTOPES IN FORAMINIFERA 1	25					
4.2.1	INTRODUCTION1	26					
4.2.2	HYDROLOGICAL SETTINGS AND MATERIALS1	29					
4.2.3	Methods1	33					
4.2.4	RESULTS1	35					
4.2.5	Discussion1	46					
4.2.6	Conclusions	57					
4.3	Conclusion du chapitre1	59					
<u>CONC</u>	CLUSION GÉNÉRALE 1	<u>61</u>					
BIBLIOGRAPHIE165							
ANNEXE : ENREGISTREMENTS $\Delta^{18}$ O							
TABLE DES ILLUSTRATIONS							
<b>LISTE</b>	DES TABLEAUX2	<u>11</u>					

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

#### **PROBLÉMATIQUE GÉNÉRALE ET ÉTAT DE L'ART**

La mer Méditerranée est une zone de première importance économique et sociétale pour de nombreux pays qui la borde, puisque sur leur 466 million d'habitants vivant dans les pays limitrophes à la Méditerranée (recensement de 2010), 143 millions sont installées sur son pourtour (UNEP/MAP - Barcelona Convention, 2012). Les activités humaines et économiques des domaines littoraux Méditerranéen sont, par ailleurs, fortement tributaires des conditions climatiques et de l'état des écosystèmes marins. Ces régions sont ainsi sujettes à un fort stress hydrique (Sowers et Weinthal, 2010), causée par une aridification croissante des climats et par une agriculture intensive dont l'irrigation détourne la majeure partie des écoulements fluviatiles à la mer Méditerranée. Il en résulte des apports d'eau douce à la Méditerranée réduits d'environ 20% au cours des quatre dernières décennies (Ludwig et al., 2009). Les projections climatiques prévoient des conditions climatiques encore plus chaudes et arides pour la Méditerranée au cours des prochaines décennies (Stocker et al., 2013). La circulation globale de la méditerranéenne pourraient alors être fortement impactés par de tels changements climatiques, comme l'atteste les changements de la position des zones de convections principales des masses d'eau profonde entre la mer Égée et la mer Adriatique qui se sont produites durant les années 1990 (par ex. Lascaratos et al., 1999; Theocharis et al., 1999; Roether et al., 2007). Ces changements de la position des zones convectives ont été attribuées à la rétention de l'eau douce pour l'agriculture et à des hivers très rigoureux (par ex. Zervakis et al., 2004 ; Skliris et al., 2007). Ce type d'événement, nommé EMT (*Eastern Mediterranean Transient*), est susceptible de se reproduire à l'avenir (Adloff et al., 2015), et de s'être déjà produit dans le passé (Incarbona et al., 2016). Le rôle primordial de la circulation thermohaline méditerranéenne pour le transport de chaleur, la dispersion des polluants, et la vitalité des écosystèmes marins via l'oxygénation des masses d'eau et la répartition des nutriments en fait un mécanisme très important à comprendre pour améliorer la capacité prédictive des modèles climatiques, cruciaux pour mesurer les risques environnementaux et sociétaux auxquels seront confrontés les populations du pourtour méditerranéen.

Dans le passé, la circulation thermohaline de la Méditerranée a été très sensible aux changements climatiques, que ce soit lors des alternances glaciaires / interglaciaires (Cacho et al., 2002 ; Rogerson et al., 2006 ; Toucanne et al., 2012), lors des changements climatiques rapides des hautes latitudes (comme par exemple les événements de Heinrich (Cacho et al., 2002 ; Sierro et al., 2005 ; Voelker et al., 2006 ; Frigola et al., 2007),

ou durant des périodes d'intensification de la mousson africaine (Rohling et al., 2002a ; Cacho et al., 2006 ; Toucanne et al., 2012 ; Tesi et al., 2017). Les variations climatiques passées, et leurs impacts sur l'hydrologie de la Méditerranée doivent être mieux contraintes afin de tester et améliorer les modèles climatiques.

La Méditerranée est un bassin semi-fermé avec un bilan hydrique négatif où l'évaporation excède les précipitations et les apports par les fleuves (Nil, Rhône, Pô, ...). Ceci induit un fort gradient de salinité des eaux de surfaces d'Ouest en Est. Les masses d'eau de l'Atlantique Nord pénétrant en Méditerranée occidentale par la surface au niveau du détroit de Gibraltar ont une salinité qui augmente progressivement lors de leur cheminement vers l'Est pour atteindre des valeurs de plus de 39.5 PSU dans le bassin Levantin. Il en résulte une circulation thermohaline où ces apports d'eau de surface de l'Atlantique Nord à la Méditerranée sont transformés lors des périodes hivernales, sous l'action de vents catabatiques froids et secs, en masses d'eaux intermédiaires et profondes au niveau de plusieurs centres de formations d'eaux profondes situées au Nord de la Méditerranée occidentale (Golfe du Lion) et orientale (mer Égée et mer Adriatique). Le détroit Siculo-tunisien constitue une zone de seuil (400 m de profondeur) permettant une recirculation des masses d'eaux intermédiaires produites dans le bassin oriental vers le bassin occidental et l'Atlantique Nord via le détroit de Gibraltar et limitant les échanges d'eaux profondes entre les deux bassins méditerranéens.

Plusieurs études basées sur des archives sédimentaires marines ont démontré que l'hydrologie de la Méditerranée présente une forte réactivité aux changements climatiques des hautes et basses latitudes (par ex. Cacho et al., 2002; Sierro et al., 2005 ; Revel et al., 2014 ; Tesi et al., 2017). Des modifications de la circulation océanique en Méditerranée se seraient alors produites depuis la dernière période glaciaire, lors des événements de Dansgaard/Oeschger et de Heinrich en Atlantique Nord, attestant ainsi l'idée d'un fort lien entre le climat Nord Atlantique et la Méditerranée (Cacho et al., 1999, 2000, 2001 ; Paterne et al., 1999 ; Rohling et al., 2002b ; Moreno et al., 2005 ; Rogerson et al., 2006 ; Voelker et al., 2006). Un autre exemple de ces liens serait la relations existantes entre l'intensification de l'eau de fond méditerranéenne sortante (Mediterranean Outflow Water : MOW) et l'intensité de la circulation Atlantique méridienne (Atlantic Meridional Overturning Circulation : AMOC) (Cacho et al., 1999, 2000, 2001 ; Bigg et Wadley, 2001 ; Sierro et al., 2005 ; Rogerson et al., 2006 ; Voelker et al., 2006) qui a été récemment étayé par de nouvelles données géochimiques dans les sédiments du Golfe de Cadix (Bahr et al., 2015) et des modélisations dynamique de l'hydrologie de l'océan (Swingedouw et al., 2019). Plus particulièrement, il a été suggéré que les changements de l'intensité de la MOW, et plus généralement, des variations de la circulation thermohaline de la mer Méditerranée pourrait jouer un rôle significatif en contribuant à réactiver l'AMOC lors de période de fort ralentissement (i.e. événements d'Heinrich) par l'injection d'eaux intermédiaires méditerranéennes relativement salé en Atlantique Nord (Rogerson et al., 2006 ; Voelker et al., 2006 ; Khélifi et al., 2009). Les eaux intermédiaires méditerranéennes, notamment la LIW (*Levantine Intermediate Water*) qui constituent aujourd'hui plus de 80 % du volume de la MOW (*Mediterranean Outflow Water*) entrant en Atlantique Nord (Kinder et Parrilla, 1987), est donc considérée comme pouvant jouer un rôle non négligeable sur les apports de sel en Atlantique Nord. Par ailleurs, la LIW est fortement impliquée dans la formation des eaux profondes en mer Égée, en mer Tyrrhénienne, en mer Adriatique et dans le Golfe du Lions (Millot et Taupier-Letage, 2005).

Les contributions d'eau douce provenant du Nil (Rossignol-Strick et al., 1982), des nombreux paléo-fleuves Nord-Africain (Medjerda, Irharhar, Sahabi et Kufrah) (Drake et al., 2011; Paillou et al., 2012; Bout-Roumazeilles et al., 2013; Skonieczny et al., 2015) ou de la fonte des calottes de l'hémisphère Nord via la mer Noire et le détroit de Dardanelles (Ryan, 1972; Ryan et al., 1997) ont été proposés par la communauté scientifique comme étant potentiellement à l'origine d'une forte diminution de la formation d'eau intermédiaire (LIW) et profonde (East Mediterranean Deep Water: EMDW) et au dépôt de niveaux riches en matière organique dans le bassin de la Méditerranée Orientale (Rohling, 1994 ; De Lange et al., 2008 ; Rohling et al., 2015 ; Tachikawa et al., 2015). Ces dépôts de sédiments riches en matière organique (>2%wt) ont été observés dès les années 1930 dans de nombreuses carottes sédimentaires de la Méditerranée Orientale et ont été nommés « sapropèles ». Les sapropèles se sont déposés en Méditerranée Orientale durant les minima de précession (correspondant au maxima d'insolation de l'Hémisphère Nord) avec des périodicités fortement marquées à 21 000 et 100 000 ans attestée depuis au moins 7 Ma (Lourens et al., 1996). Ceci implique un fort contrôle de l'hydrologie de la Méditerranée aux variations hydriques des basses latitudes de l'Hémisphère Nord, et plus particulièrement de la mousson africaine. En effet, les maximums d'insolation reçues par la terre aux basses latitudes de l'hémisphère Nord sont associés à une migration vers le nord de l'ITCZ (Intertropical Convergence Zone) et de la ceinture de pluie induisant ainsi un Sahara verdoyant (par ex. Demenocal et Tierney, s. d. ; Larrasoaña et al., 2013 ; Tierney et al., 2017) et des systèmes fluviaux tels que le Nil ou de nombreux paléo-fleuves Nordafricain aux débits accrus apportant de grandes quantités d'eau douce à la Méditerranée (Larrasoaña et al., 2003 ; Osborne et al., 2008 ; Paillou et al., 2009, 2012 ; Drake et al., 2011 ; Skonieczny et al., 2015). Ces apports d'eau douce ont abaissé la salinité de surface de la Méditerranée Orientale (Williams et Thunell, 1979 ; Kallel et al., 1997b ; Bar-Matthews et al., 2000 ; De Lange et al., 2008), diminué l'advection d'eau intermédiaire et profonde au niveau des centres de production (Williams et Thunell,

1979 ; Rossignol-Strick et al., 1982 ; Kuhnt et al., 2008 ; Rohling et al., 2015) et ainsi diminué la ventilation d'eaux oxygénés sur le fond (Rossignol-Strick et al., 1982 ; Rohling et al., 2015). Par ailleurs, la forte charge sédimentaire et de nutriments associés, serait responsable d'une augmentation de la productivité de surface (Rossignol-Strick, 1985 ; Mélières et al., 1997).

L'étude des assemblages faunistiques et des isotopes stables de l'oxygène ( $\delta^{18}$ O) et du carbone ( $\delta^{13}$ C) mesurés sur les foraminifères benthiques obtenus dans les carottes situées aux profondeurs intermédiaires et profonde dans le bassin oriental révèle des masses d'eaux (LIW et EMDW) bien ventilées pendant la dernière période glaciaire et la déglaciation (Kuhnt et al., 2008 ; Schmiedl et al., 2010). Le début de l'Holocène est caractérisé par une très forte réduction de la LIW (Kuhnt et al., 2008 ; Schmiedl et al., 2010; Toucanne et al., 2012) synchrone avec le dépôt du sapropel S1 (10.2 - 6.4 cal ka BP ; Mercone et al., 2000 ; De Lange et al., 2008). Les traceurs des masses d'eaux profondes indiquent, par ailleurs, un retour vers une reprise à très court terme de la convection des masses d'eaux profondes dans le bassin méditerranéen oriental autour de 8.2 cal ka BP (Rohling et al., 1997 ; Siani et al., 2013 ; Tachikawa et al., 2015), responsable de l'interruption du dépôt du sapropel S1 et divisant le dépôt de ce sapropèle en deux épisodes S1a et S1b (Rohling et al., 2015).

Plus récemment, des modèles expérimentaux ont suggéré la nécessité d'un préconditionnement de la Méditerranée de quelques milliers d'années (au moins depuis la dernière déglaciation) faisant intervenir la contribution des eaux de surface de l'Atlantique Nord peu salées pour atteindre les conditions anoxiques nécessaires au dépôt du dernier sapropel S1 (Grimm et al., 2015). Celle-ci produit une stratification graduelle des masses d'eau impliquant que les apports d'eau douce via le Nil et les paléo-fleuves Nord Africains au cours de la phase humide Holocène (11 – 6 ka) ne joueraient qu'un rôle secondaire. Un tel scénario impliquerait une augmentation progressive du temps de résidence des eaux profondes qui s'isoleraient graduellement. Cependant, un tel modèle de circulation en Méditerranée n'est actuellement pas étayé par des données attestant de tels changements de ventilation et d'isolement des masses d'eaux de fond.

Par ailleurs, des sédiments avec des teneurs plus faibles en matière organique (<0,5% wt) appelés « *Organic Rich Layer* (ORL) » ont également été mises en évidence dans plusieurs carottes de la Méditerranée Occidentale (Cacho et al., 2002 ; Martínez-Ruiz et al., 2003 ; Rogerson et al., 2008). De nombreuses études se sont concentrées sur la variabilité de la circulation des eaux profondes du bassin méditerranéen occidental depuis la dernière période glaciaire pour comprendre les changements hydrologiques pouvant entrainer ces phases d'anoxies (Cacho et al., 2000 ; Sierro et al., 2005 ; Frigola et al., 2007, 2008). Pendant la dernière période glaciaire, une forte convection en eau

profonde a eu lieu dans le Golfe du Lions, produisant des eaux froides, et fortement ventilés en Méditerranée occidentale (WMDW) (Sierro et al., 2005). Avec le début de la Terminaison 1 (T1) à environ 15 cal ka BP, la production de la WMDW a décliné jusqu'au début de l'Holocène en raison de la remontée du niveau marin, avec un mode de circulation relativement ralenti pendant les événements de Heinrich 1 (HS1) et du Younger Dryas (YD) (Sierro et al., 2005 ; Frigola et al., 2008), qui a conduit au dépôt d'une couche riche en matière organique (ORL1 ; 14.5-8.2 cal ka BP).

À cause de la disparition ou de la rareté des faunes de foraminifères épi-benthiques (comme *Cibicidoides spp*) qui sont utilisées pour les reconstructions paléohydrologiques pendant les périodes de réduction d'oxygénation du fond, les restitutions de la variabilité des circulations profondes et intermédiaires de la Méditerranée sont relativement peu nombreuses, épars et discontinues durant les épisodes de sapropèles. Elles ont alors été principalement basées sur des analyses granulométriques des sédiments et de la géochimie des dépôts (Frigola et al., 2007 ; Jiménez-Espejo et al., 2015).

La composition isotopique du néodyme (ENd) de test de foraminifères planctoniques reflète celle du fond et/ou des eaux porales, en raison de la présence d'encroûtement Fe-Mn authigénique précipités sur leur coquille de calcite (par ex. Roberts et al., 2010 ; Tachikawa et al., 2014 ; Wu et al., 2015a). Ainsi, les valeurs de l'ENd des tests de foraminifères planctoniques sont actuellement largement utilisées comme un traceur des changements passés de la circulation des eaux profondes et intermédiaires de l'océan (par ex. Piotrowski et al., 2012 ; Noble et al., 2013 ; Wu et al., 2015a, 2019 ; Cornuault et al., 2016 ; Dubois-Dauphin et al., 2017). En Méditerranée, ce traceur, analysé sur des foraminifères planctoniques, peut ainsi permettre de combler la lacune d'information pouvant être extraite à partir des isotopes stables ( $\delta^{13}$ C) analysés sur des foraminifères épi-benthiques lorsque ceux-ci sont absents ou en très faibles quantités due à des problèmes d'anoxie sur le fonds. Il constitue donc un traceur de choix complémentaire pour contraindre l'hydrologie des masses d'eau intermédiaires (LIW) et profondes (WMDW et EMDW) de la Méditerranée au cours des phases d'anoxie et des phases dites de pré-conditionnement. Ce traceur a déjà été utilisé avec succès dans les sédiments des bassins occidental (Jiménez-Espejo et al., 2015 ; Dubois-Dauphin et al., 2017) et oriental (Freydier et al., 2001 ; Scrivner et al., 2004 ; Osborne et al., 2008, 2010 ; Cornuault et al., 2018 ; Wu et al., 2019) de la Méditerranée.

En Méditerranée Orientale, les enregistrements en  $\varepsilon$ Nd existants sont très parcellaires, géographiquement, mais surtout temporellement. Les deux épisodes de sapropèles récents les plus développés (S1 et S5) sont couverts par quelques enregistrements (Freydier et al., 2001 ; Scrivner et al., 2004 ; Osborne et al., 2008, 2010 ; Cornuault et al., 2018 ; Wu et al., 2019), mais la comparaison des études se heurte à la disparité des

protocoles analytiques employés et à l'impossible comparaison de ces sapropèles avec les variations glaciaire et interglaciaire éventuelles, aucun cycle climatique n'étant étudié dans sa totalité. Dans ces circonstances, et étant donnée la difficulté d'obtention des enregistrements continus de traceurs tels que le  $\delta^{18}$ O et le  $\delta^{13}$ C mesurés sur des foraminifères benthiques, les variations de la circulation des masses d'eaux intermédiaires et profondes en mer Méditerranée durant les épisodes de sapropèles restent mal contraints.

#### **OBJECTIFS**

Afin de progresser sur notre connaissance de l'hydrologie des masses d'eaux intermédiaires et profondes de la Méditerranée au cours du dernier cycle climatique, et de contraindre les différents modèles de circulation océanique proposés par la littérature, il s'avère nécessaire de retracer les changements de l'origine des masses d'eau intermédiaires et profondes à partir de la composition isotopique en Nd ( $\varepsilon$ Nd) mesurée sur des foraminifères planctoniques. Ce travail de thèse vise à tester les différents scenarii hydrologiques ayant conduit à des modifications de la circulation thermohaline en Méditerranée au cours du dernier cycle climatique avec un focus plus particulier sur la dernière période glaciaire et de la dernière déglaciation. Nous chercherons également à mieux contraindre les mécanismes à l'origine des modifications hydrologiques lors des évènements climatiques rapides de la dernière période glaciaire et de leurs éventuels impacts sur la mise en place des dépôts riches en matière organique (ORL et sapropèles).

#### **STRATÉGIE SCIENTIFIQUE**

Les analyses de la composition isotopique du Nd de foraminifères planctoniques seront réalisées sur une période de temps couvrant le dernier cycle climatique glaciaires – interglaciaires où se sont déposés les 5 derniers sapropels (S1 à S5) afin de contraindre l'hydrologie à l'origine de ces événements anoxiques sous des conditions environnementales différentes (niveau marin, apports d'eau douce du continent africain et connexion hydrologique au niveau du détroit de Gibraltar différents des conditions environnementales actuelles). Nous restituerons les variations hydrologiques des masses d'eaux intermédiaires et profondes de plusieurs zones clés

de la Mer Méditerranée centrale (mer Ionienne, détroit Siculo-Tunisien, et ouest de la Méditerranée occidentale au niveau du chenal de Corse et du Sud de la Sardaigne) et orientale (Bassin Levantin) où les gradients des valeurs de l'ENd entre les masses d'eau provenant de l'Est et de l'Ouest sont les plus forts permettant de tracer l'origine des masses d'eau via ce traceur.

En effet, les masses d'eaux en mer Méditerranée présentent une large gamme de variations comprises entre ~-11 et ~-5 avec des valeurs plus radiogéniques pour les masses d'eau du bassin méditerranéen orientale (Spivack et Wasserburg, 1988 ; Henry et al., 1994 ; Tachikawa et al., 2004 ; Vance et al., 2004). Des analyses récentes de l'ɛNd dans de l'eau de mer répartis sur l'ensemble de la Méditerranée ont permis d'améliorer notre connaissance de la distribution de ce traceur et de mettre en évidence un fort gradient des valeurs de l'ɛNd entre la Méditerranée occidentale et orientale (Montagna et al., en préparation). Cette étude met clairement en évidence qu'il est possible de tracer la LIW jusqu'en Méditerranée occidentale permettant d'utiliser le traceur  $\varepsilon$ Nd dans la Méditerranée comme un traceur du mélange et de l'origine des masses d'eau à l'actuel et dans le passé (par ex. Dubois-Dauphin et al., 2017 ; Cornuault et al., 2018).

Par conséquent, les valeurs de l'ɛNd ont été analysées sur des foraminifères planctoniques de 7 carottes situées dans des zones clés de la Méditerranée orientale et occidentale. Ces carottes ont été sélectionnées pour restituer la composition isotopique du Nd de la masse d'eau intermédiaire principale (LIW), et des masses d'eau profonde orientale (EMDW) et occidental (WMDW), au niveau de zones clés de la circulation océanique méditerranéenne.

Deux carottes ont été sélectionnée afin d'établir, pour la première fois, un enregistrement de l'ɛNd de l'eau de mer du dernier cycle climatique. Ces carottes sont situées respectivement dans le bassin Levantin et au niveau d'une zone de passage importante de la LIW correspondant au chenal Corse. Ces deux carottes présentent également l'avantage d'avoir été précédemment étudiée, d'avoir un modèle d'âge contraint et de fournir des indicateurs géochimique et sédimentaires complémentaires à notre étude (Zhao et al., 2011, 2012 ; Toucanne et al., 2012 ; Minto'o et al., 2015).

Néanmoins, à proximité de sources sédimentaires telles que les marges continentales des apports de Nd lithogéniques sont possibles et peuvent modifier la composition isotopique en Nd des masses d'eau via des processus d'échange à la marge (Lacan et Jeandel, 2005 ; Wilson et al., 2012, 2013) et des apports par les fleuves et les poussières atmosphériques (Goldstein et al., 1984 ; Frost et al., 1986 ; Henry et al., 1994 ; Osborne et al., 2014 ; Che et Zhang, 2018). Afin d'interpréter les changements de la composition isotopique en Nd obtenue sur des archives climatiques (foraminifères) en termes de changements hydrologiques, il est ainsi nécessaire de contraindre dans le passé l'évolution potentielle de la signature isotopique de ces masses d'eau par l'apport de

Nd lithogénique provenant des rivières et des apports éoliens (pouvant être modifié par l'aridification du continent Nord-africain et des changements du niveau marin). Dans ce contexte, nous allons contraindre l'évolution de la signature des principales masses d'eau pouvant modifier au cours du temps la signature de la LIW à partir de l'analyse de la valeur de l'ɛNd de foraminifères de carottes sédimentaires situées dans les zones de formation d'eau profonde (bassin Levantin et Mer Adriatique). Combinée aux enregistrements de  $\delta^{13}$ C obtenus sur des foraminifères benthiques (lorsque les foraminifères benthiques sont présents) d'une part et à des traceurs des apports terrigène d'autre part, cette approche permettra d'estimer la part des changements de l'ɛNd lié aux changements hydrologiques entre le bassin oriental et occidental imputables à des changements de la signature isotopique en Nd des masses d'eau induits par des apports lithogéniques (comme les apports peu radiogéniques du Pô ou bien encore les apports radiogéniques du Nil). Elle permettra également d'estimer de façon plus rigoureuse la circulation océanique en Méditerranée et sa dynamique.

Par ailleurs, les modèles d'âges des carottes étudiées ont été établis durant ce travail à partir de datations radiocarbones effectuées sur des foraminifères et du calage de l'enregistrement de la composition isotopique de l'oxygène ( $\delta^{18}$ O) de foraminifères planctoniques (*G. bulloïdes*) analysés également durant cette étude avec des enregistrements de référence de la Méditerranée.

#### Le manuscrit de thèse sera organisé de la façon suivante :

Dans le **chapitre 1**, le contexte hydrologique et la circulation des masses d'eau seront présentés en détail pour la Mer Méditerranée. Le comportement du néodyme dans l'océan sera décrit ainsi que l'utilisation de la composition isotopique en Nd en tant que traceur de la circulation océanique. Enfin, un panorama complet des valeurs de la composition isotopique du néodyme disponible dans la Mer Méditerranée sera effectué et les archives permettant de restituer la composition isotopique de Nd de l'eau de mer dans le passé seront présentées.

Dans le **chapitre 2**, seront présentés le matériel utilisé pour cette étude et les protocoles de préparation des échantillons et d'analyse réalisés dans cette étude (mesure de la composition isotopique du Nd dans les foraminifères, mesures radiocarbones et des isotopes stables de l'oxygène ( $\delta^{18}$ O) et du carbone ( $\delta^{13}$ C) dans les foraminifères).

Dans le **chapitre 3**, seront présentés les résultats de cette thèse concernant la reconstitution de l'ɛNd passé de l'EMDW, puis discutés les contributions relatives des débits du Nil et de la MAW à la mer Levantine, ainsi que leur potentiel contrôle sur les événements anoxiques du dernier cycle climatique. Ce chapitre est basé sur un article

publié dans *Quaternary Science Reviews* auquel nous avons ajouté des résultats obtenus à partir de modèles en boites.

Dans le **chapitre 4**, seront présentés les résultats de cette thèse concernant la reconstitution de l'ɛNd des eaux intermédiaires dans la Méditerranée Centrale au cours du dernier cycle climatique. Cette reconstitution permettra de discuter de l'impact des événements climatiques observés en Méditerranée (cyclicité glaciaire/interglaciaire, événements de Heinrich, sapropèles) sur la circulation en Méditerranée Centrale, et notamment de la pénétration de la LIW en Méditerranée Occidentale au cours du dernier cycle climatique. Ce chapitre est basé sur un article soumis à *Paleoceanography and Paleoclimatology*.

Une **conclusion générale** clôturera ce manuscrit.

Ce chapitre a pour but de présenter brièvement, par une rapide synthèse bibliographique, le contexte hydrologique actuel et les principales masses d'eau de surface, intermédiaires et profondes de la Méditerranée qui seront citées dans cette étude. Un état de l'art sur les modalités de dépôt des sapropèles et des épisodes d'anoxies se produisant au fond de la Méditerranée est ensuite abordé.

Ce chapitre se poursuit par une section expliquant le potentiel que présente la composition isotopique du Nd analysée dans l'eau de mer et dans des archives sédimentaires pour restituer l'hydrologie actuelle et passée des océans. La première partie de cette section abordera quelques généralités sur le système isotopique Sm/Nd et sur le comportement géochimique du Nd dans les différentes enveloppes terrestres (continents et océans). Une rapide synthèse de la distribution de la composition isotopique du Nd des sources de matériel détritiques à l'océan global et la Méditerranée (bassins versants et zones d'érosion éolienne) ainsi que des différentes masses d'eau de Méditerranée, indispensable pour comprendre les variations passées de la circulation océanique à partir du traceur isotopique du Nd, sera ensuite exposée.

Enfin, une brève présentation des archives utilisées dans la Méditerranée à ce jour pour restituer la composition isotopique du Nd de l'eau de mer dans le passé termine ce chapitre.

## 1.1 HYDROLOGIE ACTUELLE DE LA MER MÉDITERRANÉE

## 1.1.1 Physiographie

La mer Méditerranée est un bassin semi-fermé bordé au nord par l'Europe, au sud par l'Afrique à l'est par le Proche-Orient. Elle est connectée à l'océan Atlantique Nord par le détroit de Gibraltar, qui se caractérise par une largeur d'environ 20 km et une profondeur maximum de 300 m. Ses dimensions atteignent 4000 km d'Est en Ouest (compris entre 5°W et 35°E) et 800 km du Nord au Sud (compris entre 30°N et 45°N). Elle couvre une surface de 2,5 millions de km<sup>2</sup>. Sa bathymétrie atteint au maximum 5267 m dans le bassin ionien (fosse Calypso) et se caractérise par une valeur moyenne de 1500 m. Elle est divisée en deux bassins, appelés bassin occidental et le bassin oriental, séparés par le détroit Siculo-tunisien profond de 400 m.



Figure 1 Toponyme et bathymétrie de la Méditerranée, d'après Houpert et al., (2015).

Le bassin occidental se subdivise en plusieurs sous-bassins. Le bassin Algéro-provençal, ou bassin Algérien, à une bathymétrie comprise entre 2500 et 3000 m. La mer Tyrrhénienne a une profondeur atteignant 3700 m et est délimitée à l'Ouest par les reliefs de la Corse et la Sardaigne et à l'Est par l'Italie. Au sud-ouest du bassin Algéroprovençal se situe la mer d'Alboran, d'une bathymétrie maximale de 1500 m, qui se caractérise par un rétrécissement d'est en ouest se terminant par le détroit de Gibraltar. La mer des Baléares, entre l'Espagne continentale et les Baléares, a une bathymétrie maximale de 1500 m. Quatre sous-bassins peuvent être distingués dans le bassin Oriental. La mer Égée est située du nord au sud entre le détroit des Dardanelles (correspondant à un seuil peu profond connectant la Méditerranée à la mer de Marmara) et la Crète, et d'ouest en est entre la Grèce et la Turquie. Sa bathymétrie atteint localement 2100 m, mais excède en peu d'endroits 1000 m. La mer Adriatique, située entre l'Italie et les Balkans, est peu profonde (bathymétrie maximale de 1200 m) et présente au Nord un large plateau continental, d'une bathymétrie inférieure à 250 m. La mer Ionienne, délimitée par l'Italie, la Sicile et la côte occidentale de la Grèce, a une bathymétrie atteignant 5121 m. Le bassin Levantin, parfois appelé mer Levantine, occupe l'est du bassin Oriental. Il s'étend de la côte méridionale de la Turquie à la côte septentrionale de l'Égypte. Le bassin Levantin a une bathymétrie moyenne de 2500 m, avec un maximum de 4480 m. La mer Ionienne fait la connexion à l'ouest avec le bassin Occidental à travers le détroit Siculotunisien, à l'est par la mer Égée et le basin Levantin, au nord par la mer Adriatique.

## 1.1.2 Hydrologie

La Méditerranée et sa bordure continentale sud (Afrique du Nord) sont le lieu de faibles précipitations, mais d'une évaporation intense, notamment dans ses parties sud et orientale. C'est ainsi un bassin d'évaporation dont les apports par les précipitations (P = 426 mm/an) et les fleuves (R = 142 mm/an) sont inférieurs à l'évaporation (E = 1129 mm/an) dans le bassin (Sanchez-Gomez et al., 2011). La perte de hauteur d'eau est estimée à environ 0,5-1 m/an sans échange d'eau avec l'Atlantique Nord (Mariotti et al., 2002). Ce bilan hydrique négatif entraîne alors un niveau d'eau dans la partie la plus orientale de la Méditerranée de quelques mètres en dessous du géoïde. Le gradient de pression généré entre l'est et l'ouest de la Méditerranée produit alors un apport net d'eau de surface depuis l'Atlantique Nord estimé à ~1 Sv (10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>) (Bryden et Kinder, 1991 ; Astraldi et al., 1999 ; Criado-Aldeanueva et al., 2012).

## Toponymie des masses d'eau de la Méditerranée

Sont repris ici de manière synthétique les masses d'eau méditerranéennes, leur sigle associé, leur origine et leur extension. Le détail de ces masses d'eau est expliqué dans la section suivante.

Eaux de surface :

- SAW : Surface Atlantic Water

Depuis l'océan Atlantique, elle traverse le détroit de Gibraltar et circule en mer d'Alboran.

- MAW : Modified Atlantic Water (parfois simplement nommée Atlantic Water)

Eau de surface méditerranéenne qui suit un trajet cyclonique, elle est le résultat du mélange de la MAW terminant son trajet vers l'ouest et de la SAW circulant en mer d'Alboran et entrant en Méditerranée.

Eaux intermédiaires :

- LIW : Levantine Intermediate Water

Formée par convection de la MAW dans la gyre de Rhodes, c'est l'eau intermédiaire principale, qui circule dans les bassins oriental et occidental, et sort en Atlantique Nord par le détroit de Gibraltar.

- CIW : Cretan Intermediate Water

Formée au large de la Crête par convection, elle se mélange à la LIW dans son trajet vers l'ouest.

- WIW : Winter Intermediate Water

Formée par convection au large du delta du Rhône, elle circule sous la LIW et s'y mélange partiellement, dans le bassin occidental exclusivement.

Eaux profondes :

- TDW : Tyrrhenian Dense Water

Eau formée par cascading en mer Tyrrhénienne, et par mélange avec une part d'EMDW passant le détroit Siculo-tunisien

- WMDW : Western Mediterranean Deep Water

D'origine semblable à la WIW, mais à la suite d'une convection plus profonde et à du cascading dans le golfe du Lion, et au mélange avec la EDW. Elle est exclusive au bassin occidental, hormis une aspiration faible par le détroit de Gibraltar.

- AdDW : Adriatic Deep Water

Originaire de la mer Ardiatique où elle se forme par convection profonde et cascading, elle vient former l'essentiel de la EMDW actuelle

- AeDW : Aegian Deep Water

Originaire de la mer Égée où elle se forme par convection profonde et cascading, son existence est transitoire dans la Méditerranée moderne, mais est parfois le composant majeur de la EMDW.

- CDW : Cretan Deep Water

Formée par convection au large de la Crête, c'est un constituant mineur de l'EMDW avec une importance plus locale que les précédentes.

EMDW : Eastern Mediterranean Deep Water

Constituant l'eau profonde du bassin oriental, elle est aspirée par la LIW dans le bassin occidental. Constituée par le mélange de la AdDW, AeDW et de la CDW.



Figure 2 Salinité et température des masses d'eau en Méditerranée : a) Section longitudinale montrant la salinité (PSU) et les principales masses d'eau sur les premiers 2500 m (pas de variation visible entre 2500 et 4000 m); b) Répartition des profondeurs d'eau dans un diagramme salinité versus température (m/PSU/°C); c) Stations du World Ocean Atlas 13 1 ° 1955-2012; d) Section longitudinale montrant la température (°C) et les principales masses d'eau sur les premiers 2500 m. Les sections longitudinales reportées dans les figures (a) et (d) ont été interpolées en utilisant le modèle <u>DIVA gridding</u> [scale lenght : temp. 24‰, sal. 14‰; signal-to-noise ratio : 100].



Figure 3 Principales masses d'eau selon leur caractéristique de température (°C) et salinité (PSU) : a) Digramme reportant la température en fonction de la salinité. La profondeur des mesures est reportée dans ce digramme avec des couleurs différentes. (même stations que sur la figure 2) ; Digramme reportant la température en fonction de la salinité. La longitude des stations est reportée dans ce digramme avec des couleurs différentes (interpolation réalisée en utilisant le modèle <u>DIVA gridding</u> [scale lenght : temp. 24‰, sal. 14‰ ; signal-to-noise ratio : 100]).

## Eaux de surface

Le déficit hydrique méditerranéen engendre un gradient de pression compensé par l'entrée, via le détroit de Gibraltar, de l'eau de surface atlantique (*Surface Atlantic Water* : SAW). La SAW (T ~ 15-16 °C ; S ~ 36-37 ;  $\sigma$  ~26-27) est modifiée par mélange avec l'eau de surface méditerranéenne dans la mer d'Alboran, pour former la *Modified Atlantic Water* (MAW) (Bethoux et Gentili, 1994). La MAW constitue l'essentiel de l'eau de surface méditerranéenne. La MAW a des caractéristiques physico-chimiques proches de l'eau de surface de l'Atlantique Nord du golfe de Cadix, mais devient progressivement durant sa circulation vers l'Est plus chaude (T ~ 20-28 °C dans la couche mélangée), plus salée (jusqu'à S ~38-39) et donc plus dense (jusqu'à  $\sigma$  ~28-29) (*Fig. 2 et 3*) (Malanotte-Rizzoli et Hecht, 1988). La MAW reste plus froide et moins salée que la moyenne des eaux méditerranéennes de surface, et est la moins dense. Le trajet de cette masse d'eau est principalement cyclonique, formant des gyres suivant la morphologie des côtes dans le sens antihoraire (Tintore et al., 1988). Les courants qui longent l'Afrique du Nord (courant Algérien et courant Libyo-Egyptien) sont à l'origine de tourbillons anticycloniques de méso-échelle (*Fig. 4*; Millot et Taupier-Letage, 2005).



*Figure 4* Circulation générale des eaux de surface de la Méditerranée transportant la MAW vers l'Est, simplifiée d'après Millot et Taupier-Letage (2005).

La MAW se forme en mer d'Alboran et s'écoule ensuite le long de la côte algérienne (à 0° de longitude) pour former le courant Algérien *(Fig. 4)*. Quand il est stable, ce courant a une vitesse de plusieurs dizaines de cm.s<sup>-1</sup> et il est large de quelques dizaines de kilomètres et profond de 100 à 200 m. Quand il est instable, il se forme généralement des tourbillons anticycloniques de quelques dizaines de kilomètres de diamètre et de quelques centaines de mètres de profondeur (Millot et al., 1990). Ses tourbillons peuvent parfois être de plus grande ampleur et ainsi affecter toute la colonne d'eau.

De tels tourbillons ne passent pas le détroit Siculo-tunisien, et se maintiennent jusqu'à ~3 ans dans le centre du bassin Algéro-provençal (Millot et Taupier-Letage, 2005).

Le courant Algérien se sépare en plusieurs branches dans l'est du bassin Occidental : une première branche circule le long de la côte ouest de l'Italie, à travers la mer Tyrrhénienne ; une deuxième branche pénètre dans le détroit Siculo-tunisien et y comble le fort déficit hydrique. Les deux premières branches se rejoignent dans la mer Ligure pour former le courant Nord (jusqu'à 50 cm.s<sup>-1</sup>), puis suivent les côtes françaises et espagnoles (à travers la mer des Baléares) pour se mélanger à nouveau avec la MAW nouvellement formée, sortant de la mer d'Alboran. On peut ainsi définir une gyre cyclonique suivant les limites de tout le bassin Occidental. La circulation de la MAW dans le détroit Siculo-tunisien est complexe, celui-ci ayant une bathymétrie très variable (entre 50 et 1000 m selon les endroits), sur une largeur de détroit assez importante.

À l'est du détroit Siculo-tunisien, une branche principale de la MAW suit la limite de la plateforme tunisienne (Fig. 4). Des tourbillons anticycloniques de méso-échelle se forment également à la sortie du détroit, qui dérivent puis se maintiennent dans le centre de la mer Ionienne et du bassin Afro-sicilien. Les branches tunisiennes se rejoignent pour former une branche dite libyenne, qui est à l'origine de tourbillons qui se propagent dans le sud de la mer Ionienne. La branche Libyenne devient le courant Libyo-égyptien en Cyrénaïque Nord. Ce courant génère des tourbillons anticycloniques similaires à ceux du courant Algérien, qui se maintiennent au sud-est de la Crête, avec ceux produits par le Meltem (un vent catabatique entre la Grèce et la Turquie). Le courant Libyo-égyptien continue de suivre la limite de la plateforme continentale, le long du Levant. D'autres tourbillons anticycloniques sont produits au large du delta du Nil, qui s'accumulent dans le bassin Levantin. Le produit des tourbillons et du courant Libyo-égyptien est nommé « courant d'Asie Mineure » le long du Levant et du sud de la Turquie. Les eaux se propagent au niveau de l'île de Rhodes, et à l'intérieur de la mer Égée. En sortie de la mer Égée, les branches se rejoignent et contournent le Péloponnèse avant qu'une branche entre en mer Adriatique par l'est du détroit d'Otrante, puis circule de manière cyclonique dans la mer Adriatique avant d'en ressortir par le côté ouest du détroit d'Otrante. Une autre branche n'entre pas en Adriatique et contourne directement la plateforme Est de l'Italie. Ainsi se boucle une deuxième gyre cyclonique, cette fois dans le bassin oriental.

## 1.1.2.1 Eaux intermédiaires

Le pourtour nord-méditerranéen est le lieu de décharges d'eaux douces fluviatiles (principalement, les fleuves Rhône, Pô et Nil). Ces eaux se mélangent à la MAW et sont en hiver modifiées par l'action des vents catabatiques *(Fig. 5)*. Ces vents gravitationnels, produits par le poids d'une masse d'air froid coulant le long de la topographie, sont le

produit de l'orographie accidentée du pourtour méditerranéen. Ils entraînent de fortes pertes thermiques en hiver pour l'eau de surface, dépassant -1000 W/m<sup>2</sup> (Mertens et Schott, 1998). Il existe plusieurs vents catabatiques agissant sur la Méditerranée : le Mistral et la Tramontane dans le golfe du Lion, la Bora en mer Adriatique, le Meltémi (synonyme : Étésien) en mer Égée et d'autres vents dans la mer ionienne (depuis le Golfe de Squillace notamment). Sous l'action de ces forts vents froids et secs, l'eau de surface se refroidit et s'évapore fortement ce qui induit une augmentation de la salinité et de la densité des eaux de surfaces. Ceci est à l'origine de la formation des masses d'eaux intermédiaires et profondes de la Méditerranée (discuté dans la section suivante). Cela est exacerbé dans l'est de la Méditerranée Orientale, particulièrement aride, où se forme la *Levantine Intermediate Water* (LIW) au Sud et au Sud-Est de l'île de Rhodes.



*Figure 5 flux de chaleur net moyen à la surface de la Méditerranée, analyse atmosphérique ALDERA, et vent moyen, période 2006-2013* (modifié d'après **Bosse et al., 2015**).

La LIW circule à des profondeurs comprises entre 200 à 800 m et elle se caractérise par une température de 15-16°C, une salinité de ~39‰ et une densité de  $\sigma$ ~29 (Lascaratos et al., 1993). Ce couple T-S est très caractéristique (*(Fig. 2 et 3)*) et permet le traçage de la LIW dans tout le bassin méditerranéen *(Fig. 6)*, malgré le mélange continu avec d'autres masses d'eaux intermédiaires pouvant être relativement important dans le Nord de la Méditerranée occidentale (Millot et Taupier-Letage, 2005).



*Figure 6 Circulation simplifiée de la LIW (masse d'eau comprise entre* 200-800 *m de profondeur) (d'après Millot et Taupier-Letage, 2005).* 

Au nord de la Méditerranée, la LIW circule le long de la plateforme continentale, avec un trajectoire globale semblable à celui des eaux de surface, et est affectée également pas des tourbillons méso-échelles. Elle se divise en deux branches au niveau de la Crête, la majorité passant par le sud et l'autre branche ne pénétrant que peu dans le nord de la mer Égée, peu profonde. La LIW circule dans le sud de l'Adriatique (le détroit d'Otrante a une profondeur de 800 m) et la majorité de celle-ci traverse le détroit Siculo-tunisien (profondeur de 400 m) pour passer dans le bassin Occidental. La branche qui ne pénètre pas le détroit Siculo-tunisien est entraînée le long de la plateforme tunisienne et boucle une gyre intermédiaire dans le bassin Oriental.

La signature physico-chimique de la LIW qui sort du détroit Siculo-tunisien est modifiée par des mélanges avec les eaux de surface et l'eau profonde avec lesquelles elle est en contact turbulent dans le détroit. En mer Tyrrhénienne, la LIW longe alors la plateforme italienne à une profondeur de 200-600 m (Millot, 1987 ; Astraldi et al., 2001) et est caractérisée par une T comprise entre 13,1 et 13,7°C et une S comprise entre 38,4 et 38,7‰ (Bryden et Stommel, 1982 ; Salat et Font, 1987 ; Millot, 1999). Arrivée au nord de la mer Tyrrhénienne, elle se sépare en une branche qui contourne la Corse et la Sardaigne par le sud, et une autre qui traverse la mer Ligure, les deux branches s'y rejoignant.

Au terme de son trajet cyclonique, la LIW traverse le détroit de Gibraltar et devient ce que l'on appelle l'eau de débordement méditerranéen (*Mediterranean Outflow Water* : MOW). Cette masse d'eau se répand alors en Atlantique Nord à une bathymétrie comprise entre 800 et 1200 m. Lors du débordement de la MOW, cette masse d'eau est modifiée par mélange avec la NEADW (North-Eastern Atlantic Deep Water) pour former la MSW (Mediterranean Sea Water). La LIW constitue plus de 80 % de la MOW (Baringer et Price, 1999), bien que ce terme comprenne alors non seulement les eaux formées dans le Levant, mais aussi des eaux intermédiaires secondaires qui se mélangent à la LIW au cours de sa trajectoire vers l'Ouest. Au niveau de Gibraltar, la MOW a une vitesse de l'ordre du m/s, et transporte 0,9±0,1 Sv (Send et al., 1999). La MSW remontant le long de la façade européenne a été identifiée jusqu'au bassin de Porcupine. Le front Subpolaire, dont la localisation varie au cours du temps avec la North Atlantic Oscillation (NAO), aurait un impact sur la progression de la MSW qui pourrait alors atteindre le chenal de Rockall et pénétrer dans la gyre subpolaire durant des périodes d'état de faible NAO (Lozier et al., 2008). Découverte dans les années 1980 (Farmer et al., 1988), la MSW est un vecteur important de sels dans l'Atlantique Nord (Spall, 1994). Elle pourrait ainsi être un facteur forçant dans la circulation thermohaline globale (Candela, 2001 ; Rogerson et al., 2006 ; Voelker et al., 2006 ; Lozier et al., 2008 ; Khélifi et al., 2009).

D'autres masses d'eau intermédiaires sont produites sur le pourtour septentrional de la Méditerranée, d'importance mineure comparée à la LIW. Ce sont notamment la *Cretan Intermediate Water* (CIW) en Méditerranée Orientale et la *Winter Intermediate Water* (WIW) en Méditerranée Occidentale. La CIW se mélange à la LIW, ce qui modifie peu ses propriétés physico-chimiques. La WIW se forme dans le Golfe du Lion, par mélange des eaux froides et douces de l'embouchure du Rhône, de la MAW et d'une partie de la LIW. Elle se forme en hiver lorsque la couche mélangée s'épaissit (D'Ortenzio et al., 2005 ; Houpert et al., 2015). La WIW (T = 12,5-13 °C ; S = 38,1-38,3 (Salat et Font, 1987) convecte alors jusqu'à 200-500 m *(Fig. 2 et 3)*, la LIW étant située entre 300 et 800 m de profondeur. Elle est surtout distincte dans l'ouest de la Méditerranée Occidentale.

#### 1.1.2.2 Eaux profondes

La Méditerranée est constituée de deux bassins séparés par le détroit Siculo-tunisien où la bathymétrie est de seulement 400 m. Le bassin Occidental est également séparé de l'Atlantique Nord par le détroit de Gibraltar dont la bathymétrie est de 300 m. Il en résulte des eaux profondes méditerranéennes restant pour l'essentiel dans le bassin où elles sont formées. On distingue ainsi en premier lieu la *Western Mediterranean Deep Water* (WMDW) et l'*Eastern Mediterranean Deep Water* (EMDW) (*Fig.* 7). Ces deux grandes masses d'eau ont plusieurs origines, discutées ci-après. Comme les autres masses d'eaux méditerranéennes, elles circulent dans leur bassin dans le sens cyclonique, sous l'effet de la force de Coriolis.



Figure 7 Circulation des eaux profondes simplifiée d'après Millot & Taupier-Letage (2005)

La WMDW est produite d'une part par des processus de convection profonde hivernaux dans le Golfe du Lion et, d'autre part, par le mélange avec la *Tyrrhenian Dense Water* (TDW).

Des périodes de convection d'eaux profondes ont été décrites pour la première fois dans le Golfe du Lion dès 1970 (MEDOC-group, 1970), puis des intenses vitesses verticales au paroxysme du mélange vertical (Leaman et Schott, 1994). Cette convection continue d'être très étudiée à l'actuel, avec une compréhension de plus en plus nette notamment du phénomène de *cascading* des eaux denses depuis le plateau (Durrieu de Madron et al., 2013).

En effet, il faut ajouter à la convection discutée dans la section précédente le phénomène de *cascading* pour comprendre la formation des eaux profondes en Méditerranée occidentale. Ce dernier consiste en la formation d'une couche de fond peu salée, mais très froide (T < 10 °C) sur le plateau continental (des *Shelf Dense Waters* : SDW), lors d'hivers rigoureux. Ces eaux très denses formées sur le plateau peu profond (~100 m dans le Golfe du Lion) vont alors s'écouler sur le fond, en suivant la bathymétrie. Cet écoulement des SDW, appelé phénomène de *cascading*, peut atteindre des vitesses proches de 1 m/s dans les canyons (Canals et al., 2006). Les SDW constituent alors les apports majoritaires d'eau à la WMDW.

La WMDW se caractérise par une T de ~12,8°C et une S de ~38,5‰ (*Fig. 2 et 3*; Lacombe et al., 1985; Béthoux et al., 1990). Bien que l'origine de la convection menant à la formation de cette masse d'eau puisse s'étendre à la mer Ligure lors d'épisodes convectifs de grande ampleur (Smith et al., 2008), le Golfe du Lion en reste le principal pourvoyeur. Par ailleurs, la partie la plus profonde de l'eau qui passe par le détroit Siculo-tunisien coule et se mélange avec la WMDW sous-jacente en Mer Tyrrhénienne, formant l'eau Tyrrhénienne dense (*Tyrrhenian Dense Water* : TDW). Située en dessous de la LIW et au-dessus de la WMDW, la TDW suit la courantologie de l'une ou l'autre des deux masses d'eau selon la bathymétrie. Elle se mélange en cours de son écoulement avec ces deux masses d'eau.

L'EMDW a deux origines attestées par les observations historiques : soit le *cascading* de l'Adriatic Deep Water (AdDW) qui se forme dans la mer Adriatique moyenne, soit l'Aegean Deep Water (AeDW) qui se forme en mer Égée (Millot et Taupier-Letage, 2005). L'AdDW à une température de 13,3°C et une salinité de 38,7 (*Fig. 2 et 3*; Manca et al., 2002). L'AeDW a une température T de ~14°C et une salinité S de ~39,1 (*Fig. 2 et 3*; Manca et al., 2002).

Jusque dans les années 1990, l'AdDW constituait 65 % des apports de l'EMDW (par ex. Pollak, 1951; Wüst, 1961; Robinson et al., 1992). En hiver, les eaux de l'Adriatique Nord, adoucies par les apports du fleuve du Pô, sont refroidies par la Bora. Elles coulent alors en Adriatique centrale et cascadent en Adriatique sud, en s'y mélangeant avec la branche de la LIW qui y rentre. Ces eaux sortent de l'Adriatique et s'écoulent sur le fond du bassin Ionien, bien plus profond (>2000 m). Entre 1990 et 1995, il a été mis en évidence que la AeDW n'était la masse d'eau prédominante de la EMDW (Theocharis et al., 1999 ; Schröder et al., 2006). Une nouvelle source, la Cretan Deep Water (CDW) est à l'origine de ce changement majeur dans la composition de la EMDW. Durant cette période, cette eau très dense déborde de la mer Égée et augmente la contribution des masses d'eau de cette mer à la formation de l'EMDW. Depuis cet épisode, nommé Eastern Mediterranean Transient (EMT), le contributeur majoritaire de la EMDW est redevenu l'AdDW. Une étude récente basée sur l'isotopie des isotopes de l'oxyène et la reconstitution de la température de surface (par Mg/Ca et alkenones) a mis en évidence cinq périodes d'augmentation de la production d'eaux profondes en mer Égée au cours des 1500 dernières années (Incarbona et al., 2016). Ces résultats ont mis en évidence une extrême sensibilité des zones de productions de la EMDW aux changements récents et passés des conditions climatiques.

Les temps de résidence des eaux du fond de la Méditerranée sont de 20-100  $\pm$ 20 ans pour le bassin occidental et 50-100  $\pm$ 20 ans pour le bassin oriental (Béthoux et al., 1990 ; Theocharis et al., 1999).

# 1.2 Les sapropèles et les épisodes d'anoxie des eaux profondes méditerranéennes

#### 1.2.1 Généralités sur les dépôts riches en matière organique : sapropèles et ORL

Les sapropèles sont des dépôts sédimentaires riches en matière organique, qui n'a pas été reminéralisée (du grec sapros, putride; pelos, le sol). En Méditerranée, ces dépôts riches en matière organique sont identifiables dans les séquences sédimentaires par des niveaux de couleur gris foncé à noir, ou même vert olive (par ex. Kullenberg, 1952) ; Olausson, 1961; Murat et Got, 1987). Leur taux de matière organique est typiquement de 1 à 10 % (Emeis et al., 1998 ; Möbius et al., 2010). Le terme « sapropèle » est sensu stricto réservé à des dépôts sédimentaires où la teneur en matière organique est supérieure à 1% wt (pourcentage massique) (Kidd, B., 1978), tandis que les sédiments « sapropéliques » se réfèrent aux sédiments à la matière organique supérieure à 0,5% wt seulement (Murat et Got, 2000). Les sapropèles de la Méditerranée orientale sont numérotés pour le Quaternaire S[i], S1 étant le plus récent. Les niveaux de sapropèles sensu stricto sont peu fréquents en Méditerranée occidentale (Murat, 1999), les épisodes sapropéliques l'étant plus. Ces niveaux ont alors été tous nommés ORL (Organic Rich Layer) par la communauté scientifique (Cramp et O'Sullivan, 1999; Rogerson et al., 2008). La nomenclature de ces ORL est moins standardisée, si ce n'est que le dernier est souvent noté ORL1.

La durée des cinq sapropèles les plus récents peut varier selon les carottes étudiées, mais se corrèle généralement avec les variations bien datées de  $\delta^{18}$ O mesurés dans des spéléothèmes de la grotte Soreq en Israël (Bar-Matthews et al., 2000) *(Fig. 8)*. Parmi ces cinq derniers sapropèles, le plus développé est le sapropèle S5 qui s'est déposé entre 128,3 et 120,9 cal ka BP (Grant et al., 2012). Les teneurs en C<sub>org</sub> peuvent y atteindre de 7-8%wt, voir 15%wt au large de Chypre (Marino et al., 2007).

Les laminations submillimétriques à millimétriques des sapropèles sont généralement le litage originel des sédiments, et impliquent une très faible bioturbation sur le fond marin au moment du dépôt des sapropèles. La faune benthique et les foraminifères benthiques y sont le plus souvent absents (Rohling et al., 1993). Cela indique un milieu anoxique, ou pour le moins très disoxique, qui empêche la colonisation du fond marin par ce taxon emblématique. Dans certains sapropèles, des foraminifères benthiques peuvent y être présent en faible quantité, occasionnellement ou tout au long de l'événement. Cela indique des conditions anoxiques moins sévères sur le fond marin (Van Straaten, 1972 ; Nolet et Corliss, 1990 ; Rohling et al., 1993, 1997 ; Nijenhuis et al., 1996 ; Schmiedl et al., 2003, 2010).


Figure 8 Position des sapropèles au cours des 140 derniers ka en méditerranée orientale (notés avec un dièse), identifiés dans les enregistrements de  $\delta^{18}O(A)$  et  $\delta^{13}C(B)$  de spéléothèmes de la grotte Soreq (Israël). L'assemblage des spéléothèmes utilisés est reportée au-dessus de la courbe de  $\delta^{18}O$ . Figure d'après **Bar-Matthews et al.** (2000).

Bien que la couleur et le taux de C<sub>org</sub> des laminations visibles aient été les critères essentiels de détermination d'un épisode sapropélique, ce n'est plus le cas actuellement. En effet, le C<sub>org</sub> s'oxyde fréquemment après son dépôt, lorsque l'environnement sédimentaire devient plus riche en oxygène (De Lange et al., 1989, 2008 ; Higgs et al., 1994 ; Thomson et al., 1995, 1999). Ainsi, certains sapropèles pauvres en C<sub>org</sub> peuvent être dus à une ré-oxydation de la matière organique, et des méthodes alternatives ont ainsi été mises en place dans le but de mieux discriminer la présence de ces niveaux. Le rapport élémentaire Ba/Al a notamment été utilisé (Higgs et al., 1994 ; Thomson et al., 1996, 1997 ; De Lange et al., 2008). En effet, le baryum de la matière organique se remobilise peu, tandis que l'aluminium représente la fraction terrigène du sédiment. Ainsi, les variations géochimiques du rapport Ba/Al se corrèlent relativement bien aux variations de la teneur en C<sub>org</sub> pour les carottes peu oxydées (Mercone et al., 2000, 2001). L'absence de faunes benthiques est également un indicateur fort d'un épisode sapropélique dit « fantôme » (Emeis et al., 2000a).

#### 1.2.2 Formation des sapropèles

Si la préservation du Corg au cours des épisodes de dépôts des sapropèles nécessite une anoxie plus ou moins sévère de l'eau du fond de la Méditerranée orientale, cette anoxie peut être expliquée par deux processus non exclusifs. D'une part, une productivité primaire intense peut induire l'export d'une grande quantité de Corg vers le bassin profond, et excéder les processus de reminéralisation de la matière organique (respiration bactérienne notamment). D'autre part, la ventilation des eaux de fond peut être fortement ralentie, ou cesser. Ceci a pour conséquence de limiter l'oxygénation des masses d'eau du fond du fait du ralentissement voir de l'arrêt de masses d'eaux advectées sur le fond et d'induire rapidement une anoxie du fond de la Méditerranée d'autant plus importante que la productivité primaire est forte en surface. Même si des différences importantes de durée et de puissance existent entre les sapropèles, des cyclicités fortes de 21 ka, 100 et 400 ka ont été observés dans les dépôts de sapropèles au cours du Quaternaire (Rossignol-Strick et al., 1982 ; Rossignol-Strick, 1985 ; Lourens et al., 1996 ; Kroon et al., 1998). Les dépôts de sapropèles ont été associés aux minimums de précession des équinoxes correspondant à des périodes de maximum d'insolation et de précipitation de mousson sur le Nord de l'Afrique (Rossignol-Strick et al., 1982 ; Rossignol-Strick, 1985 ; Larrasoaña et al., 2003, 2013 ; Zhao et al., 2011, 2012 ; Rohling et al., 2015 ; Grant et al., 2016).

## 1.2.3 Mousson africaine et apports fluviatiles à la Méditerranée

Le contraste existant entre la forte capacité calorifique et l'inertie thermique des océans, et la faible capacité calorifique et l'inertie thermique des continents induit un phénomène de mousson en Afrique du Nord. Lorsque la précession des équinoxes était plus faible, correspondant à une insolation d'été reçue par la terre plus forte aux moyennes latitudes, et à un contraste saisonnier terre – mer de T°C accru, la zone de convergence intertropicale (ITCZ) et la ceinture de pluie associée étaient alors localisées à de plus hautes latitudes nord. Les précipitations d'été étaient alors plus intenses au nord de l'Afrique, notamment en Ouganda, au sud du Soudan et en Éthiopie. Lors de ces périodes, l'actuel désert du Sahara était une savane (dit Sahara Vert) parcourue par des paléo-fleuves (Larrasoaña et al., 2003 ; Osborne et al., 2008 ; Paillou et al., 2009, 2012 ; Drake et al., 2011 ; Skonieczny et al., 2015). Les précipitations dépassent alors l'évaporation dans l'immense bassin versant du Nil, qui prend sa source en Ouganda (Nil Blanc) et en Éthiopie (Nil Bleu) (Blanchet et al., 2015 ; Wagner et al., 2018). L'humidité importante de la région par rapport au désert actuel est attesté, par exemple, par l'importance du réseau de drainage fossile (références ci-dessus), le niveau des lacs et paléo-lacs (Gasse, 2000 ; Berke et al., 2012 ; Garcin et al., 2012 ; Forman et al., 2014 ; Junginger et al., 2014 ; Bloszies et al., 2015 ; Wagner et al., 2018), la couverture végétale estimée par le pourcentage de plante en C4 (Blanchet et al., 2014), les précipitations estimées par le  $\delta D_{wax}$  (Marshall et al., 2011 ; Costa et al., 2014), la productivité primaire des lacs grâce au TOC (Wagner et al., 2018), et la charge sédimentaire grâce au rapport Ba/Ca ou au rapport smectite/illite (Zhao et al., 2012, 2016 ; Ehrmann et al., 2016). De nombreuses preuves archéologiques attestent de l'établissement de l'homme à cette période dans la région, avec la pratique de la chasse d'animaux de savane et de l'élevage, de cités et de cultures adaptées à un écosystème plus humide qu'actuellement, et qui ont disparus avec l'aridification ultérieure du Sahara, à partir de 6-4 cal ka BP. Bien que le débit du Nil soit plus important durant ces évènements (Revel et al., 2010 ; Zhao et al., 2012, 2016), il reste difficile d'estimer quantitativement l'augmentation de ce débit.

La charge sédimentaire accrue du Nil et des paléo-fleuves tels que la rivière de Kufrah et Sahabi (Drake et al., 2011 ; Paillou et al., 2012) amènerait plus de nutriments (phosphates, nitrates et fer) en Méditerranée, ce qui augmenterait la productivité primaire (Castradori, 1993 ; van Santvoort et al., 1997). L'augmentation de cette productivité primaire induit un export plus fort de Corg vers le fond, où il est reminéralisé en consommant du dioxygène dissous. Cet export est alors plus important que la ventilation des eaux de fond, ce qui mène à leur anoxie et à une bonne préservation du Corg dans les sédiments. Toutefois, une productivité accrue n'est pas en mesure d'expliquer à elle seule le développement de l'anoxie profonde, au moins pour le S1 (Grimm et al., 2015). Parallèlement à l'export de nutriments, les apports d'eau fluviatile accrus en Méditerranée orientale abaissent la salinité de surface de ce bassin. Or, la forte salinité de surface est à l'origine de la convection profonde en Méditerranée orientale, et un débit des fleuves fortement accru, notamment du Nil, pourrait permettre de ralentir, voire d'arrêter, la convection et le renouvellement de l'oxygène du fond de la Méditerranée orientale, en stratifiant les masses d'eau. Dans des modèles de circulation océanique, différentes hypothèses de débit du Nil ont été utilisées : 2X (Cornuault et al., 2018), 2,7X (Grimm et al., 2015), 4X (Cornuault et al., 2018) ou 5X (Vadsaria et al., 2019) le débit moderne pré-Aswan (5358 m<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>). Toutefois, ces hypothèses sont encore arbitraires et ne reposent pas sur une estimation précise du débit passé du Nil. Néanmoins, il a été que cet apport d'eau douce dans le bassin oriental pourrait être suffisant pour inverser le gradient est-ouest de salinité en Méditerranée, ainsi que la circulation thermohaline interne à cette mer (Thunell et Williams, 1989). Cette inversion de la circulation aurait ainsi diminué la ventilation de l'EMDW. Il a été ensuite estimé que le gradient de salinité de surface entre les bassins avait pu être réduit de 75%, mais pas inversé (Rohling et De Rijk, 1999).

### 1.2.4 Niveau marin et échanges d'eau avec l'Atlantique Nord

La section précédente s'est attachée à expliquer comment un apport d'eau douce fluviatile est un facteur de la mise en place des sapropèles. Toutefois, compte tenu de la salinité très élevée de la Méditerranée orientale, bien supérieure à celle de la Méditerranée occidentale, et encore plus de l'Atlantique Nord, la MAW qui entre dans le bassin oriental peut être considérée comme une eau pouvant entraîner une diminution significative de la salinité des eaux de surface de la Méditerranée orientale qui peuvent atteindre 39‰ (*Fig. 2*) à l'Est du bassin oriental. Il a été alors proposé que les flux d'eau de surface entre l'Atlantique Nord et le basin occidental d'une part et les bassins occidental et oriental d'autre part pouvaient être réduits de moitié durant les périodes glaciaires par rapport aux interglaciaires (Bryden et Stommel, 1984 ; Rohling, 1994 ; Mikolajewicz, 2011). Cette diminution serait liée à une baisse du niveau marin de 120 m et de la morphologie étroite et surtout peu profonde des détroits de Gibraltar et Siculo-Tunisien (Mikolajewicz, 2011). Ainsi, durant les périodes de déglaciations, l'apport plus important d'eaux peu salées d'origine Atlantique pourrait se surimposer aux apports fluviatiles (Mikolajewicz, 2011).

Le modèle couplé océan et bio-géochimie utilisé par Grimm et al. (2015) s'est ainsi montré incapable d'atteindre l'anoxie de la EMDW suffisamment rapidement pour le développement du S1, avec la seule augmentation du débit du Nil (même en testant un débit ~3X le débit moderne pré-Aswan) et des apports en nutriments associés. Un pré-conditionnement du bassin durant 6 ka, c'est-à-dire depuis le dernier événement de Heinrich (HE1) a alors été proposé pour atteindre l'anoxie sans mettre en jeu des débits fluviatiles déraisonnables. Ce pré-conditionnement correspond effectivement à un abaissement de la salinité de surface en Méditerranée grâce à l'apport important de MAW depuis le bassin occidental. Un tel phénomène, également attesté dans un autre modèle récent (Vadsaria et al., 2019), est pour le moment uniquement discuté pour le S1, où il est de plus cohérent avec des études récentes (Wu et al., 2019). L'impact du niveau marin sur le développement des sapropèles pourrait être étendu à d'autres sapropèles que le S1, et pourrait être une des causes de la variabilité dans l'épaisseur et la chronologie des sapropèles, selon la concomitance des variations du niveau marin et de l'intensification du régime de pluie de la mousson africaine.

## 1.2.5 Mer Noire

Olausson (1991) a proposé qu'une formation d'eau superficielle peu saline en mer Noire pourrait être un processus important du dépôt des sapropèles en Méditerranée orientale. L'eau de surface de la mer Noire est bien moins salée que la Méditerranée (~18‰ en mer Noire, contre ~39‰ en Méditerranée Orientale), et est séparée de celle-ci par le détroit du Bosphore caractérisé par une faible bathymétrie (maximum : 124 m). Pendant les périodes glaciaires, le niveau marin est plus bas que ce seuil, et la mer Noire deviendrait alors encore moins salée. Lorsque le niveau marin augmente lors des déglaciations, un flux d'eau saline en provenance de Méditerranée dans les eaux intermédiaires chasserait l'eau moins salée de la surface de la mer Noire en retour (Badertscher et al., 2011). Ce mécanisme n'est pas attesté pour le S1, puisque la plus récente intrusion d'eau salée en mer Noire est datée de 9,5–9,3 cal ka BP, alors que le S1 commence à 10.5 cal ka BP (Lambeck et al., 2007 ; Aksu et al., 2016). Pour d'autres sapropèles (comme le S5), la chronologie des reconnexions entre la Méditerranée et la mer Noire est méconnue et ce mécanisme ne peut pas être exclu.

# 1.3 Le traceur εNd : présentation et application au bassin méditerranéen

# 1.3.1 Généralité sur la composition isotopique du Nd dans les roches et les réservoirs à la surface de la Terre

Le néodyme appartient au groupe des lanthanides (éléments des terres rares) et comporte 7 isotopes naturels ayant les masses 142, 143, 144, 145, 146 et 150. Parmi ces isotopes, le <sup>143</sup>Nd est un isotope radiogénique, issu de la décroissance radioactive de l'isotope <sup>147</sup>Sm. Les comportements physico-chimiques du Sm et du Nd sont très proches, car le Sm est également un lanthanide, de même valence (+3) et de rayon ionique voisin de celui du Nd (0,96 Å pour le Nd et 1,0 Å pour le Sm). Ainsi, les différences d'abondances relatives entre ces deux éléments des terres rares sont faibles dans les compartiments terrestres. Cette différence provient de l'hygromagmaphilie plus grande du néodyme par rapport au samarium, due à la différence de rayon ionique. En conséquence, le néodyme est enrichi dans la croûte continentale et appauvri dans le manteau, comparativement au samarium.

La désintégration alpha du <sup>147</sup>Sm en <sup>143</sup>Nd se produit selon une période de demi-vie de 1,06. 10<sup>11</sup> ans. La désintégration alpha de l'autre isotope radioactif naturel du samarium (<sup>148</sup>Sm) en <sup>144</sup>Nd, est bien plus lente : sa période de demi-vie est de 7.10<sup>15</sup> ans. Cette période est suffisamment longue pour que cette production de <sup>144</sup>Nd soit négligeable dans un échantillon naturel à la surface de la Terre. Par conséquent, dans un système clos l'abondance de l'isotope <sup>144</sup>Nd peut être considérée comme stable au cours du temps, tandis que l'abondance de l'isotope <sup>143</sup>Nd augmente au cours du temps du fait de la désintégration du <sup>147</sup>Sm. Par conséquent, pour un système clos, l'évolution au cours du temps de l'abondance de l'isotope <sup>143</sup>Nd normalisé à l'isotope <sup>144</sup>Nd est alors décrite par l'équation suivante :  $\left(\frac{143}{144}nd\right)_t = \left(\frac{143}{144}nd\right)_t + \left(\frac{147}{144}nd\right)_t$ . ( $e^{\lambda t} - 1$ )

où  $({}^{143}Nd/{}^{144}Nd)_t$  représente le rapport isotopique mesuré dans l'échantillon;  $({}^{143}Nd/{}^{144}Nd)_i$  représente le rapport isotopique initiale (au moment de fermeture du système) de l'échantillon;  $({}^{147}Sm/{}^{144}Nd)_t$  représente le rapport isotopique mesuré dans l'échantillon;  $\lambda$  représente la constante de désintégration du  ${}^{147}Sm$  ( $\lambda$ =6,54x10 $^{-12}$  an $^{-1}$ ).

Selon l'âge de leur formation et leur histoire géologique, les roches à la surface de la terre n'ont donc pas le même rapport isotopique <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd.

Comme le Sm et le Nd ont des propriétés physico-chimiques assez similaires, ces deux terres rares sont peu différenciées au cours des processus de la géodynamique interne et externe de la Terre et la gamme des rapports <sup>147</sup>Sm/<sup>144</sup>Nd des roches et des différents réservoirs de la terre est relativement petite, impliquant également une

étroite gamme de rapports <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd. Par convention, le rapport <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd d'un échantillon est alors normalisé par la valeur à l'actuel d'un modèle établi par DePaolo et Wasserburg (1976) appelé CHUR (*Chondritic Uniform Reservoir*). Ce modèle consiste en l'estimation de la composition isotopique en Nd qu'aurait une Terre non différenciée (la chondrite initiale) depuis sa création jusqu'à l'actuel, sous le seul contrôle des désintégrations nucléaires se produisant (*Fig. 9*). La valeur actuelle du CHUR a été estimée à 0,512638 et représente la composition isotopique moyenne actuelle globale de la terre (Jacobsen et Wasserburg, 1980).

La valeur de l'ENd se définit par l'équation suivante (DePaolo et Wasserburg, 1976) :

$$\epsilon_{Nd} = \left( \frac{\left(\frac{143}{144}Nd\right)_{\acute{e}chantillon}}{\left(\frac{143}{144}Nd\right)_{cHUR}} - 1 \right) \cdot 10^4$$

où (<sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd) <sub>échantillon</sub> représente le rapport isotopique mesuré dans l'échantillon ; (<sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd) <sub>CHUR</sub> représente le rapport isotopique du CHUR à l'actuel (0,512638 ; Jacobsen et Wasserburg, 1980).



Figure 9 Évolutions temporelles du rapport isotopique <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd et de la valeur de l'ɛNd du modèle CHUR et de roches injectées dans la croûte continentale ou issue du manteau (croûte continentale et manteau) au cours du temps (d'après O'Nions et al., 1978).

L' $\varepsilon$ Nd des roches différenciées de la croûte (comme les granites) sera négatif (de -47 à 0) alors que les roches provenant du manteau (comme les basaltes) seront caractérisées par des valeurs positives, dites radiogéniques (jusqu'à +10) (Hemond et al., 1993 ; Lázaro et García-Casco, 2008) (*Fig. 9*). L' $\varepsilon$ Nd d'une roche croît avec le temps, puisque l'abondance du <sup>143</sup>Nd augmente dans l'échantillon aux dépens du <sup>147</sup>Sm présent ; par exemple, les formations archéennes du Canada ont des valeurs s'échelonnant entre -47 et -25 (Thrane, 2002), tandis que les formations cambrio-ordoviciennes des Appalaches ont des valeurs comprises entre -13 et -5 (Patchett et al., 1999). Une compilation de la composition isotopique en Nd des différentes marges continentales a été effectuée par Jeandel et al. (2007) (*Fig. 10*). Cette compilation donne également la composition isotopique en Nd à grande échelle des grands bassins versants à partir de la composition de sédiments détritiques marins d'origines fluviatile et éolienne.



*Figure 10 Compilation de Jeandel et al. (2007) de la composition isotopique en Nd (εNd) des marges continentales (en haut), et carte extrapolée réalisée à partir de la composition des sédiments charriés par les principaux systèmes fluviatiles et leurs bassins versants associés (en bas).* 

#### 1.3.2 Sources continentales de Nd dans le bassin Méditerranéen

Une carte à plus haute résolution spatiale des marges continentales de la Méditerranée a été constituée récemment par Ayache et al. (2016) *(Fig. 11)*. La distribution des données y est très satisfaisante pour le pourtour nord et est de la Méditerranée, ainsi que pour le Maroc, mais est très lacunaire pour le pourtour Sud de la Méditerranée. Ce sous-échantillonnage a été résolu par l'extrapolation des quelques points de données disponibles aux zones dont la géologie et l'âge sont semblables (Ayache et al., 2016). Cette approche, certes nécessaire et optimale pour répondre aux besoins de la modélisation, induit toutefois une faible contrainte sur la signature isotopique du Nd du pourtour libyen et égyptien, finalement contraint par une seule donnée géochimique.



*Figure 11 Distribution spatiale de la composition isotopique en Nd (εNd) des marges continentales (d'après Ayache et al., 2016).* 

Des tendances se dessinent à l'échelle du bassin méditerranéen dans la *Figure 11*, avec des signatures isotopiques moins radiogéniques ( $\epsilon$ Nd compris entre -8,5 et -12,5) à l'ouest d'une limite située autour de 20°E de longitude et plus radiogénique ( $\epsilon$ Nd compris entre 5,5 et -7) à l'est de cette même limite. Les seules exceptions notables à cette grande tendance sont localisées à l'est de Chypre ( $\epsilon$ Nd = -10,5), en Corse et en Sardaigne ( $\epsilon$ Nd entre -4,5 et 5), ainsi qu'au niveau des zones volcaniques italiennes ( $\epsilon$ Nd compris entre 5 et -2,5). À l'est, la région du Sinaï, la bordure du Proche-Orient, ainsi qu'une partie de la marge continentale Sud de la Turquie ont les signatures isotopiques les plus radiogéniques ( $\epsilon$ Nd compris entre 5,5 et 3).

La carte la plus récente de la signature isotopique en Nd des sédiments marins méditerranéens est issue d'une base de données compilée par Blanchet (2019) présentée ci-dessous (Fig. 12).



Figure 12 Composition isotopique en Nd des sédiments marins de la Méditerranée d'après Blanchet, (2019). A. Compilation et extrapolation des compositions isotopiques de Sr et de Nd ; B. et C. précédentes extrapolations de la composition en Nd et Sr du sédiment marin méditerranéen.

Ces cartes mettent en évidence que le fond actuel de la mer Levantine est majoritairement composé de sédiments détritiques, en provenance du Nil et des marges continentales adjacentes constituées de sédiments volcaniques (Krom et al., 1999 ; Weldeab et al., 2002a). Les valeurs d'ɛNd les plus radiogéniques se situent dans l'Est de la mer Levantine ainsi qu'en mer Égée. Le nord de la mer Tyrrhénienne se caractérise également par des valeurs d'ɛNd assez radiogéniques comparativement aux valeurs observées pour l'ensemble du bassin occidental. La source terrigène la plus importante de néodyme radiogénique de l'est du bassin Levantin correspond au matériel sédimentaire charrié par le Nil. Les poussières éolienne provenant de l'Afrique du Nord (Sahara et autres provinces sources) constituent une source de matériel terrigène importante à la sédimentation des bassins profonds de la Méditerranée (Jilbert et al., 2010 ; Padoan et al., 2011 ; Scheuvens et al., 2013).

Les sédiments charriés actuellement par le Nil sont très radiogéniques (ENd compris entre -3 et +3; Padoan et al., 2011; Blanchet et al., 2013; Garzanti et al., 2015; Fig. 13), car ils proviennent principalement de la branche du Nil Bleu, qui prend sa source dans les terrains basaltiques du haut-plateau Ethiopien (Padoan et al., 2011; Garzanti et al., 2015). La branche du Nil Blanc, qui prend sa source dans le craton de l'Ouganda, charrie des sédiments très peu radiogéniques (ENd pouvant atteindre ~ -32; Blanchet et al., 2015). Cependant au cours de son parcours dans le Sud du Soudan, la branche du Nil Blanc traverse des zones de marais (le Sudd) qui piège la plus grande partie des sédiments (Garzanti et al., 2015). Ainsi, si la branche du Nil Blanc est majoritaire en termes de débit à la confluence à Khartoum, sa charge sédimentaire ne correspond qu'a 3±2% de la charge sédimentaire total au niveau du delta du Nil. Le reste de cette charge sédimentaire est constituée du Nil Bleu (61±5%) et de la rivière Atbara (35±4%) (Garzanti et al., 2006). Ces estimations diffèrent peu des travaux précédents, qui assignaient ~71% de la charge sédimentaire au Nil Bleu, ~25% à la rivière Atbara et ~4% au Nil Blanc (Adamson et al., 1980 ; Foucault et Stanley, 1989 ; Williams et al., 2003). Les études, basées sur la granulométrie des sédiments, leur pétrographie et leur contenu en minéraux denses ont été confirmés plus récemment par la composition isotopique en Nd et Sr de ces sédiments (Padoan et al., 2011).



Figure 13 Composition isotopique en Nd de la poussière éolienne du Sahara oriental, du Nil et de ses tributaires (Revel et al., 2010 ; Padoan et al., 2011 ; Scheuvens et al., 2013 ; Blanchet et al., 2013 ; Garzanti et al., 2015)

# 1.3.3 Le cycle du néodyme dans l'océan global

Le néodyme est peu concentré dans l'océan (de l'ordre de quelques ppt) et est présent à 90-95% sous forme dissoute, le reste étant dans la phase particulaire (Jeandel et al., 1995). Les apports élémentaires de Nd à l'océan proviennent (1) des échanges existants entre l'eau de mer (absorption/désorption) et le matériel éolien apporté depuis les zones désertiques par les vents (Goldstein et al., 1984 ; Goldstein et Hemming, 2003 ; Rousseau et al., 2015) ; (2) des échanges existants entre l'eau de mer (absorption/désorption) et le matériel terrigène apporté par les fleuves ainsi que des apports dissous de Nd fluviatile (Goldstein et Jacobsen, 1987 ; Rousseau et al., 2015); (3) de processus dits d'échange à la marge appelé *Boundary Exchange* (Lacan et Jeandel, 2005 ; Singh et al., 2012 ; Stichel et al., 2012 ; Pearce et al., 2013) *(Fig. 14)*.

Les fleuves et les rivières transportent le Nd sous forme dissoute ou particulaire en quantité significative, bien que 70% du Nd dissous soit soustrait par les sédiments des estuaires (Elderfield et al., 1990 ; Sholkovitz, 1993 ; Ingri et al., 2000). Le flux total de Nd par les apports fluviatiles a été estimé entre 2,6.10<sup>5</sup> et 3,4.10<sup>5</sup> kg.an<sup>-1</sup> (Goldstein et Jacobsen, 1987 ; Arsouze et al., 2009 ; Rempfer et al., 2012), l'abondance variant notablement localement selon l'altérabilité des terrains du bassin versant (Bayon et al., 2015). Il a été montré récemment que ces apports par les fleuves pouvaient dans certains contextes être importants et induire une saisonnalité dans la composition isotopique du Nd des mers marginales, comme cela a été mis en évidence dans le golfe du Bengale (Yu et al., 2018).

Le matériel éolien échange une faible proportion de son néodyme lors de la chute des particules dans la colonne d'eau. Les apports de Nd lithogénique à l'océan par les poussières éoliennes restent pour autant mal estimés avec des taux de dissolution du matériel éolien variant selon les études entre 2 et 50 % (Greaves et al., 1994 ; Henry et al., 1994 ; Jeandel et al., 1995 ; Tachikawa et al., 1999). Les estimations de flux dissous globaux d'origine éolienne se basent sur une proportion faible de dissolution du Nd particulaire, avec un flux de l'ordre de  $1.10^8$  à  $2,6.10^8 g_{(Nd)}/an$  (Arsouze et al., 2009 ; Rempfer et al., 2012).

Les apports hydrothermaux de Nd dissous sont très importants à l'aplomb des fumeurs noirs et des dorsales, avec des teneurs en Nd dissous pouvant atteindre jusqu'à 500 fois la teneur moyenne des océans (Chavagnac et al., 2006). Toutefois, les oxydes et hydroxydes qui précipitent à leurs abords sont de très bons puits pour le Nd dissous, et ces sources locales sont considérées comme des puits à plus large échelle (Goldstein et O'Nions, 1981 ; Piepgras et Wasserburg, 1985 ; German et al., 1990 ; Halliday et al., 1992). Ces sources de Nd lithogénique ne peuvent expliquer à elles seules la distribution des concentrations et des compositions isotopiques en néodyme de l'océan global. Il existe en effet une incohérence entre la distribution spatiale de la concentration en Nd dans l'océan et celle de la composition isotopique en Nd global (Bertram et Elderfield, 1993 ; Jeandel et al., 1995, 1998 ; Tachikawa et al., 1997, 1999 ; Lacan et Jeandel, 2001). Elderfield et al. (1988) a montré que la concentration en néodyme augmentait avec la profondeur d'eau le long de la circulation thermohaline dans les divers océans, impliquant un comportement du Nd dissous voisin du celui des silicates dont le temps de résidence est d'environ 20 000 ans (Broecker et Peng, 1992). À l'inverse, la composition isotopique du Nd ( $\epsilon$ Nd) indique des variations entre les différents bassins océaniques, suggérant un temps de résidence du Nd plus court (360 à 700 ans, (Tachikawa et al., 2003 ; Siddall et al., 2008 ; Rempfer et al., 2011) que le temps de brassage global des eaux océaniques estimé à environ 1000 ans (Broecker et al., 1982).

Afin de réconcilier concentration et composition isotopique du Nd, l'existence d'interactions dissous/particulaire dans la colonne d'eau a été envisagée (Bertram et Elderfield, 1993 ; Tachikawa et al., 1999, 2003). A la surface des océans, le Nd dissous est soustrait par adsorption sur les particules marines (*scavenging*). Les particules alors exportées verticalement à de plus grandes profondeurs de l'océan où le Nd est partiellement remis en solution (« reminéralisation »). Le rôle majeur de ce cycle vertical a été confirmé par les tentatives de modélisation du cycle du Nd (Siddall et al., 2008). Cependant, toutes les études qui se penchèrent sur la quantification des flux du Nd n'ont pas permis d'équilibrer le bilan global du Nd dans l'océan en ne considérant que les apports fluviatiles et éoliens (Bertram et Elderfield, 1993 ; Tachikawa et al., 2003 ; van de Flierdt et al., 2004 ; Arsouze et al., 2007, 2009).

Lacan et Jeandel (2005) ont alors avancé dans la résolution de ce paradoxe en proposant un mécanisme supplémentaire d'interaction, cette fois entre le Nd dissous de l'eau de mer et le Nd des sédiments des marges continentales. Le sédiment jouerait ainsi un rôle de puits (absorption) ou de source (désorption et dissolution) de néodyme au cours du temps, avec des effets sur la signature en  $\varepsilon$ Nd de l'eau après cet échange à la marge (*Boundary Exchange*). Cet échange intervenant dans les masses d'eau de fond pourrait ainsi expliquer une modification de l' $\varepsilon$ Nd d'une masse d'eau au contact d'une marge océanique sans en changer la concentration (Lacan et Jeandel, 2005). Lacan et Jeandel (2005) ont par ailleurs mis en évidence l'impact que pouvait avoir le phénomène de *Boundary Exchange* sur la composition isotopique de Nd des masses d'eau océanique en plusieurs endroits de l'océan. Les mécanismes en jeu dans les processus dits d'échange à la marge ne sont actuellement pas bien compris et font encore l'objet de débats dans la communauté scientifique, car de nombreuses marges semblent ne pas être une source significative de Nd à l'océan. Notamment, une étude

récente a montré que l'échange isotopique de Nd à la marge islandaise était limité aux abords des embouchures de fleuves, quand bien même la marge islandaise soit très riche en particules terrigènes volcaniques très altérables et de composition isotopique en Nd distinctes de la composition de l'eau de mer environnante (Morrison et al., 2019). De même, le *Boundary Exchange* semble être un phénomène local et limité, lorsqu'étudié dans la mer de Chine du Sud (Wu et al., 2015a) et dans le Golfe du Bengale (Yu et al., 2018) où les apports terrigènes sont très forts avec des compositions isotopiques de Nd contrastés à celles des océans environnants.

Néanmoins, les modélisations du cycle du Nd suggèrent que le *Boundary Exchange* est la source majeure de Nd dans l'Océan (Arsouze et al., 2007, 2009 ; Rempfer et al., 2011). Le flux de Nd libéré par les marges océaniques est estimé selon les auteurs entre 5,5. 10<sup>9</sup> et 1,1. 10<sup>10</sup> g (Nd)/an (Arsouze et al., 2009 ; Rempfer et al., 2011), soit 90-95 % du flux total de Nd dans l'eau de mer (Arsouze et al., 2009 ; Rempfer et al., 2011). Le temps de résidence du Nd a alors été estimé entre 350 et 1000 ans (Tachikawa et al., 1999, 2003 ; Arsouze et al., 2009). Un tel temps de résidence est bien inférieur aux 1500 ans nécessaires pour le brassage des océans par la circulation thermohaline (Broecker et al., 1982).

En l'absence d'apports lithogéniques de Nd importants, le Nd peut être considéré comme un traceur conservatif de la circulation (Lacan et Jeandel, 2004). Ceci signifie que la composition isotopique du Nd pour une masse d'eau donnée ne sera modifiée que par mélange avec une masse d'eau de composition isotopique différente.



*Figure 14 Sources et puits de néodyme dans les océans. Repris de GEOTRACES (URL : http://www.geotraces.org/science/science-plan#).* 

# 1.3.4 L'εNd comme traceur océanique à l'actuel, application au bassin méditerranéen

Les premières analyses de l'ɛNd sur l'eau de mer actuelle ont commencé avec les travaux pionniers de G. Wasserburg au California Institute of Technology (Piepgras et al., 1979 ; Jacobsen et Wasserburg, 1980 ; Piepgras et Wasserburg, 1980, 1982, 1985 ; Stordal et Wasserburg, 1986 ; Spivack et Wasserburg, 1988). Depuis ces premiers travaux, l'intérêt porté par la communauté scientifique n'a pas cessé de croître afin de contraindre les échanges pouvant se faire entre les continents et les océans (par ex. Siddall et al., 2008 ; Molina-Kescher et al., 2014), comprendre les sources et les puits des éléments des terres rares dans l'océan (ex. Tachikawa et al., 1999 ; Jeandel et al., 2007 ; Arsouze, 2008 ; Rempfer et al., 2011 ; Yu et al., 2017, 2018), restituer l'hydrologie actuelle (par ex. Tachikawa et al., 2017 ; Dubois-Dauphin et al., 2019) et dans le passé, sur des périodes allant du Quaternaire au Jurassique (par ex. Pucéat et al., 2005 ; Gourlan et al., 2008 ; Colin et al., 2010, 2019 ; van de Flierdt et Frank, 2010 ; Charbonnier et al., 2012 ; Dubois-Dauphin, 2016 ; Yu et al., 2018 ; Cornuault et al., 2018 ; Dubois-Dauphin et al., 2019 ; Wu et al., 2019).

Les croûtes d'oxydes de fer et de manganèse ont constitué la première utilisation du traceur ɛNd pour tenter de tracer les masses d'eau (O'Nions et al., 1978 ; Piepgras et al., 1979 ; Goldstein et O'Nions, 1981), avant que l'analyse des eaux elles-mêmes soit réalisée en routine dans les laboratoires du fait des faibles concentrations en Nd caractérisant l'eau de mer. Depuis ces travaux pionniers, les analyses de la composition isotopique du Nd réalisées dans l'eau de mer ont été très nombreuses et des compilations des résultats obtenus dans l'océan ont été faites par Lacan et al. (2012) qui recense 880 points de données réparties sur 280 stations réparties dans tous les océans du globe. L'ensemble des données compilées par Lacan et al. (2012) vérifie que les masses d'eaux peuvent être correctement tracées à travers l'ɛNd de l'eau de mer (à travers les données de Piepgras et Wasserburg, 1987 ; Jeandel, 1993 ; Von Blanckenburg, 1999).

Plus récemment, la compilation NEOSYMPA a permis d'élargir cette base de données (Tachikawa et al., 2017). Il en ressort que la variabilité en  $\epsilon$ Nd est plus importante aux profondeurs inférieures à 500 m, dans l'Atlantique, le Pacifique et l'Indien. Les  $\epsilon$ Nd des masses d'eaux profondes de l'Atlantique montrent une tendance à des valeurs plus radiogéniques du nord vers le sud avec des valeurs de -13 dans l'Atlantique Nord (50-75°N), intermédiaire (-12) pour l'Atlantique tropicale et de ~-9 dans l'Atlantique Sud. Dans le Pacifique, les valeurs de l' $\epsilon$ Nd présentent également un gradient sud-nord le

long de la circulation thermohaline avec des valeurs de  $\sim$ -8 à 20-60 ° S, et  $\sim$ -4 entre 0-75°N.

Les signatures isotopiques en néodyme des masses d'eaux méditerranéennes sont connues à travers les travaux de Spivack et Wasserburg (1988), Henry et al. (1994), Scrivner et al. (2004), Tachikawa et al. (2004), Vance et al. (2004), Dubois-Dauphin et al. (2017) ainsi que de données non publiées de Montagna et al (communication personnelle). Les eaux méditerranéennes ont un ENd qui traduit leurs relations génétiques avec les sources très contrastées que sont la province sédimentaire soumise aux apports du Nil ( $\epsilon$ Nd  $\approx$  -3 à +3) (Frost et al., 1986 ; Freydier et al., 2001 ; Weldeab et al., 2002a), du Golfe du Lion (ɛNd = -11,4 à -12,4, Grousset et al., 1990 ou -10,4, Henry et al., 1994, mêmes échantillons ré-analysés) et de l'Atlantique Nord (εNd ≈ -11) (Spivack & Wasserburg, 1988). Le Nd dissous dans la Méditerranée se caractérise alors par des valeurs d'ENd très contrastées avec un gradient est-ouest dans la distribution spatiale de ces valeurs bien marquées (Fig. 15). La MAW, sous influence des apports de l'Atlantique Nord, se caractérise en mer d'Alboran par les valeurs d'ENd les plus négatives du bassin, comprises entre -9 et -10 (Dubois-Dauphin et al., 2017; Tachikawa et al., 2004). Dans l'est du bassin Levantin, les eaux de mer ont au contraire une signature isotopique très radiogénique pouvant atteindre jusqu'à -4,8 (Tachikawa et al., 2004; Vance et al., 2004). La mer Ionienne, la mer Égée et le détroit Siculotunisien présentent des valeurs d'ENd intermédiaires, de l'ordre de -7 à -8 (Tachikawa et al., 2004; Montagna et al., données non publiées).

Comme vu dans la section sur l'hydrologie globale de la Méditerranée, celle-ci peut être simplifiée comme un bassin avec une circulation cyclonique avec en surface une intrusion d'eau Atlantique au niveau du détroit de Gibraltar qui circule progressivement vers l'est de la Méditerranée pour être transféré par advection verticale à des profondeurs intermédiaires principalement dans le bassin Levantin (LIW). Ces masses d'eau intermédiaire (LIW) recirculeront vers l'ouest et participeront pour partie à la formation d'eau profonde principalement dans l'Adriatique et le Golfe du Lion avant de ressortir de la Méditerranée via le détroit de Gibraltar. Les valeurs d'ENd connues en Méditerranée seront donc décrites dans ce paragraphe d'ouest en est pour les eaux de surface, puis d'est en ouest pour les eaux plus profondes. La SAW entre dans le Golfe de Cadix, avec des valeurs d'ENd comprises entre -11,8 et -9,9 (Spivack et Wasserburg, 1988). Entrant dans le détroit, les valeurs d' $\varepsilon$ Nd des 30 premiers mètres de la colonne d'eau sont comprises entre -10,1 et -9,4 (Tachikawa et al., 2004). Arrivée en mer d'Alboran, la *Modified Atlantic Water* (MAW) est caractérisée par des valeurs de -10,8 à -9,4 (Spivack et Wasserburg, 1988; Tachikawa et al., 2004; Dubois-Dauphin et al., 2017). À l'est du bassin nord-occidental, en mer Ligure, la MAW a une valeur moyenne de -9,7 (Henry et al., 1994). Dans le bassin Levantin, la composition

isotopique du Nd ne permet plus de distinguer clairement une composante atlantique, les valeurs de la masse d'eau de surface étant alors de l'ordre de -5 (Tachikawa et al., 2004 ; Vance et al., 2004).

Cette valeur très radiogénique des eaux de surfaces levantines est alors transférée par advection verticale en profondeur dans les masses d'eaux intermédiaire (LIW) et profonde (EMDW) du bassin Levantin. La LIW (200 - 800 m) se caractérise ainsi à l'est du basin Levantin par des valeurs d' $\varepsilon$ Nd comprises entre -4,8 et -5,7 (Tachikawa et al., 2004; Vance et al., 2004). Avant de s'écouler par le détroit Siculo-tunisien, la signature isotopique en Nd de la LIW est alors contrainte par une seule valeur d' $\varepsilon$ Nd de -7,7 (analysé sur un échantillon à 375 m de profondeur) (Henry et al., 1994). A ouest du détroit Siculo-tunisien, la LIW présente une valeur d' $\varepsilon$ Nd moyenne de -9,2 entre 200 et 500 m dans la mer Ligure (Henry et al., 1994). Enfin en mer d'Alboran, la LIW chemine vers le détroit de Gibraltar avec une signature isotopique en Nd moyenne de -9,6 (Tachikawa et al., 2004), qui se rapproche de la gamme haute des valeurs de surface de l'Atlantique entrant par le détroit. La MOW a une signature isotopique dans le détroit de Gibraltar de -9,4 (Tachikawa et al., 2004; Dubois-Dauphin et al., 2017).

En ce qui concerne les eaux profondes, supérieures à 1000 m, la composition isotopique en Nd est assez homogène dans chacun des bassins oriental et occidental. En accord avec la tendance des eaux sus-jacentes qui forment ces masses d'eau profonde dans leur bassin respectif, l'EMDW se distingue de la WMDW par des  $\epsilon$ Nd plus radiogéniques. Ainsi, la composition isotopique dans le bassin oriental aux profondeurs supérieures à 1300 m (EMDW) est comprise entre -6,4 et -7,8 (Tachikawa et al., 2004). Dans la zone la plus proche de l'embouchure du delta du Nil, les apports volcaniques apportés par celui-ci induisent des valeurs radiogéniques pouvant atteindre -5 à la base de la colonne d'eau (Vance et al., 2004). Au contraire, la WMDW est caractérisée par des valeurs de -10,2 en mer Ligure (Henry et al., 1994) et de -10,7 en mer d'Alboran (Tachikawa et al., 2004).



Figure 15 Distribution suivant une section longitudinale de la Méditerranée (WOA 13 1 ° 1955-2012) (a) de la salinité (PSU) (b), de la température (°c) (c), et de l' $\varepsilon$ Nd de l'eau de mer (d, Tachikawa et al., 2012; Montagna et al., en préparation). Le diagramme (e) reporte la salinité aux profondeurs de la LIW versus  $\varepsilon$ Nd pour toutes les stations sur la section reporté en (a).

# 1.3.5 Les archives sédimentaires permettant de restituer l'εNd des masses d'eau dans le passé

La composition isotopique en Nd des eaux océaniques dans le passé peut être restituée à partir de l'analyse de nombreuses archives sédimentaires. Dans cette section, un inventaire des archives utilisées pour l'analyse de la composition isotopique en néodyme en Méditerranée sera fait, avec un accent plus particulier sur leurs avantages et inconvénients. La section se terminera par une présentation de l'archive utilisée pour cette étude : les foraminifères.

# 1.3.5.1 Les concrétions ferromanganifères

Les croûtes d'oxydes de fer et de manganèse, de même que les nodules de manganèse qui précipitent au fond des océans ont été abondamment utilisés pour reconstituer la composition isotopique en Nd des masses d'eau profonde dans l'océan l'actuel puis dans le passé (Piepgras et al., 1979 ; Albarède et Goldstein, 1992 ; Albarède et al., 1997 ; O'Nions et al., 1998). Ces études, pionnières dans l'utilisation du Nd, ont été facilitées par la forte teneur en Nd dans ces précipitats. Celle-ci atteint en effet jusqu'à plus de 1000 ppm, contre quelques ppt dans l'eau de mer (Ling et al., 1997 ; O'Nions et al., 1999 ; Frank et al., 1999 ; Von Blanckenburg, 1999 ; Frank, 2002). Ces concrétions ont une vitesse d'accrétion faible, de l'ordre de 1 à 15 mm/Ma (Ku et Broecker, 1967 ; Krishnaswami et al., 1982), ne permettant d'obtenir que des enregistrements passés de l'ɛNd de l'eau de mer à très faible résolution temporelle. Les concrétions de ferromanganeses ont été étudiées à différentes échelles de temps, y compris très anciennes comme par exemple les études visant à contraindre la fermeture pliocène du passage du Panama (Ling et al., 1997 ; Frank et al., 1999) ou bien encore la circulation de la NADW dans l'Austral au Cénozoïque (Frank et al., 2002).

# 1.3.5.2 les attaques chimiques sélectives

Le caractère très sporadique dans le sédiment des archives évoquées précédemment est un frein notable à l'utilisation de l'ɛNd en paléoocéanographie, particulièrement pour les études visant à restituer les variations d'ɛNd à très haute résolution temporelle. Même l'utilisation des foraminifères planctoniques, pourtant très répandue dans le sédiment marin, se heurte parfois à la pauvreté des échantillons en foraminifères, quand les apports détritiques ou les processus de dissolution des carbonates sont importants.



Figure 16 Diagramme conceptuel des phases porteuses de Nd dans les sédiments marins.

Pour pallier ce problème, plusieurs méthodes d'extraction ont été utilisés pour remonter à la composition isotopique en Nd de la fraction biogénique et/ou authigénique des sédiments et ainsi à celle de l'eau de mer. Une lixiviation par attaque acide (acide chlorhydrique 1 M ou acide acétique à 1 M ou 25%) a été utilisée (Freydier et al., 2001 ; Tachikawa et al., 2004 ; Gourlan et al., 2008). Cette méthode permet d'extraire le Nd adsorbé sur la surface des minéraux et incorporé dans les carbonates et les oxydes de Fe-Mn (Fig. 16). Pour limiter le risque de remobiliser lors de ces attaques acide du Nd de la phase détritique du sédiment, des méthodes d'extractions ménagés par oxydo-réduction avec (Bayon et al., 2004 ; Piotrowski et al., 2004 ; Gutjahr et al., 2007 ; Martin et al., 2010 ; Elmore et al., 2011 ; Wilson et al., 2013 ; Molina-Kescher et al., 2014 ; Bohm et al., 2015) ou sans décarbonatation préalable (Haley et al., 2008 ; Gourlan et al., 2010 ; Wilson et al., 2013 ; Blaser et al., 2016) ont été testées et utilisées. La décarbonatation se fait alors par lixiviation ménagée avec de l'acide acétique, parfois tamponné avec de l'acétate de sodium (Gutjahr et al., 2007). L'extraction du Nd des oxydes de Fe-Mn se fait avec une solution d'hydrochlorure d'hydroxylammonium (généralement abrévié HH) et d'acide acétique dilué, permettant une attaque suffisamment forte pour lixivier les oxydes de Fe-Mn mais jugée suffisamment faible et courte pour ne pas attaquer les particules détritiques. Certaines études ont déconseillé l'étape de décarbonatation préalable (Wilson et al., 2013 ; Blaser et al., 2016 ; Wu et al., 2019), car le Nd des carbonates est en quantité négligeable devant le Nd des oxydes

de Fe-Mn et parce qu'ils servent de tampon protégeant d'une dissolution importante des particules détritiques de l'attaque oxydo-réductive.

L'analyse de l'ENd d'échantillons d'oxyde de Fe-Mn de la fraction lixiviée de sédiments collectés dans certaines zones océaniques ont permis de reconstruire des enregistrements à très haute résolution temporelle de l'ENd de l'eau de mer du Quaternaire terminal (Rutberg et al., 2000; Piotrowski et al., 2004; Gutjahr et al., 2008 ; Martin et al., 2010). Toutefois, ces méthodes donnent notamment des résultats biaisés lorsque la zone est sous l'influence de fortes charges sédimentaires fluviatiles, qui apportent des particules encroûtées d'oxydes de Fe-Mn formé à terre (Bayon et al., 2002 ; Gutjahr et al., 2007). Par ailleurs, les méthodes d'extraction de l'ENd de l'eau de mer à partir de la phase authigénique du sédiment total posent encore des problèmes analytiques (Bayon et al., 2002; Piotrowski et al., 2012; Kraft et al., 2013; Wilson et al., 2013 ; Blaser et al., 2016). Il a été mis en évidence que les résultats obtenus étaient dépendant de la durée des attaques appliquées ou bien encore du rapport existant entre le volume des solutions et la masse de sédiments utilisée (Wu et al., 2015). Par ailleurs, des changements de lithologie pourraient entraîner des biais analytiques dans les résultats obtenus. Ainsi, cette méthode ne peut pas être utilisée de manière uniforme quelle que soit le lieu d'étude, et son utilisation nécessite plutôt d'être réévalué pour chaque site en fonction du matériel sédimentaire rencontré.

## 1.3.5.3 Les archives biogéniques

Les archives biogéniques carbonatées ont une teneur en Nd bien plus faible, mais présentent l'intérêt d'être mieux contraintes dans le temps, d'avoir un taux d'accumulation important et plus régulier que certaines autres archives (ex. croûtes d'oxydes de fer et de manganèse). Enfin, malgré une concentration en Nd très faible (Palmer, 1985), la calcite comme l'aragonite les incorporent sans fractionnement. Cela fut vérifié, par exemple, sur de la calcite ancienne (Kawabe et al., 1991; Shields et Webb, 2004), des coquilles de bivalves fossiles (Whittaker et Kyser, 1993) et sur des microbialites modernes (Webb et Kamber, 2000).

## • Les coraux d'eaux froides

Les coraux ahermatypiques (dits d'eau froide) sont des organismes bio-constructeurs isolés le plus souvent, récifaux pour certaines espèces (Freiwald et al., 2004 ; Cairns, 2007). Ces coraux, qui ne sont pas en symbiose avec une algue photosynthétique, peuvent vivre sous la zone photique dans des gammes de températures variant entre

-1 et 20 °C. Ces caractéristiques permettent à leur écosystème de comprendre des zones aussi profondes que 6300 m (Keller, 1976 ; Stanley et Cairns, 1988), tant que l'apport de nutriment est suffisant (Duineveld et al., 2004 ; White, 2007). En effet, ces organismes fixes ont besoin d'un flux de nutriment intense, ce qui limite leur environnement principalement aux marges continentales. Celles-ci en effet sont le lieu d'apports de nutriments et de courants puissants, qui renouvellent l'eau en contact avec les coraux. Les coraux d'eaux froides, aussi appelés coraux profonds, ont une vaste distribution dans les océans. Par ailleurs, leur planula (l'organisme sous sa forme larvaire) nécessite un substrat induré pour se développer et résister au courant dont l'organisme est tributaire (Wilson, 1979 ; Cairns, 2007). D'imposants récifs de *Lophelia pertusa* et *Madrepora oculata* sont notamment présents sur la marge orientale de l'Atlantique Nord (Wilson, 1979 ; De Mol et al., 2002 ; Cohen et al., 2006) et en quelques endroits de la Méditerranée (détroit Siculo-Tunisien, mer Tyrrhénienne, Golfe du Lion, mer Égéenne (Cohen et al., 2006).

Les coraux présentent l'avantage de pouvoir être daté précisément par la méthode U/Th (Cheng et al., 2000 ; Mortlock et al., 2005), d'être présent dans les masses d'eaux intermédiaires, souvent moins bien échantillonnées (peu de carottes marines) et donc moins bien contraints que les masses d'eau de surface et profondes (van de Flierdt et Frank, 2010). Par ailleurs, leur rapide croissance peut permettre de réaliser des enregistrements à très haute résolution temporelle (études multicentennales à multidécennales) (Adkins et al., 2002, 2004 ; Orejas et al., 2008 ; Montero-Serrano et al., 2013).

Comme pour les autres biocarbonates, l'aragonite qui forme la bioconstruction corallienne ne fractionne pas les isotopes du néodyme (pas d'effet vital mis en évidence à ce jour, *Fig. 17*). Copard, (2010) ou van de Flierdt et al., (2010) ont mis en évidence que l' $\epsilon$ Nd du squelette aragonitique des coraux profonds était le même que l' $\epsilon$ Nd de l'eau de mer environnante permettant d'utiliser cette archives pour restituer les variations passées de l' $\epsilon$ Nd des masses d'eaux océaniques.

Pour ces raisons, les coraux ont été utilisés dernières années, là où leur étude était possible. La composition isotopique en Nd du NE de l'Atlantique a été étudiée à l'actuel comme dans le passé grâce à cette archive (van de Flierdt et al., 2006 ; Colin et al., 2010, 2019 ; Copard, 2010 ; Copard et al., 2011, 2012 ; Montero-Serrano et al., 2013 ; Dubois-Dauphin, 2016 ; Dubois-Dauphin et al., 2019), permettant une caractérisation plus fine des changements de la circulation océanique dans ce secteur.



Figure 17 Corrélation entre l'ɛNd de plusieurs espèces de coraux vivants en fonction de l'ɛNd de l'eau de mer environnante. Compilation de Dubois-Dauphin (2016) comprenant les données de van de Flierdt et al. (2010) et de Copard et al. (2010).

En Méditerranée, l'intensité de la circulation des masses d'eaux intermédiaires détermine l'apport des nutriments amenés dans les eaux de surface par la productivité primaire, et donc la productivité corallienne. Durant les épisodes de sapropèles, causés par une interruption de la convection profonde dans le bassin Levantin, les coraux disparaissent du bassin : c'est le cas durant l'épisode de sapropèle S1 (entre 10,5 et 6 ka dans l'Oriental, entre 8 et 6 ka dans l'Occidental) (Fink et al., 2015). Des coraux subsistèrent à l'ouest du bassin Algéro-provençal entre 10,5 et 8 ka, confirmant que le centre de convection profonde nord-occidentale n'était pas à l'arrêt (Rogerson et al., 2008 ; Fink et al., 2015).

#### • Les dents de poissons

Les dents de poissons fossiles contiennent une teneur en Nd élevée, de 100-500 ppm, contrastant avec les quelques ppb analysés sur les dents de poissons vivants (Wright et al., 1984 ; Shaw et Wasserburg, 1985 ; Martin et Haley, 2000). La forte concentration en Nd post-mortem est considérée comme provenant d'une adsorption de Nd à la surface des fonds marins durant la diagénèse précoce, puis part des substitutions dans le réseau cristallin durant la diagénèse tardive quand elle a lieu. Une absence de

corrélation a été démontrée entre l'âge du sédiment et la concentration en Nd dans les dents de poisson pour plusieurs sites, suggérant que les dents n'acquèrent pas de Nd additionnel durant l'enfouissement. Ainsi, quel que soit leur âge, les dents de poissons acquèrent le Nd de l'eau porale durant la diagénèse précoce, alors qu'elle est encore en contact avec l'eau de mer, même quand le sédiment étudié a subi une diagénèse très poussée (Martin et Scher, 2004).

Ainsi, il a été montré que les dents de poissons sont d'excellentes archives de la composition isotopique en Nd de l'eau de mer passée. Mais si la répartition spatiale et temporelle des dents de poissons est excellente, cette archive est très peu abondante. Ainsi, dans le cadre d'une étude paléo-océanographique, cette archive ne permet pas une étude à haute résolution temporelle.

### • Les foraminifères

Depuis les années 2000, la possibilité d'utiliser la signature isotopique en Nd des foraminifères pour remonter à celle de l'eau de mer a été abondamment étudiée (Vance et Burton, 1999 ; Burton et Vance, 2000 ; Tachikawa et al., 2004, 2014 ; Vance et al., 2004 ; Wu et al., 2015a). Pour des échantillons de foraminifères, les phases minérales incorporant le plus de Nd sont les oxydes et oxy-hydroxydes de fer et de manganèse précipités sur les surfaces internes et externes du test, ainsi que la matière organique reminéralisée durant la chute dans la colonne d'eau (Roberts et al., 2012 ; Tachikawa et al., 2013).

Les premières études visant à analyser la composition isotopique en Nd des foraminifères planctoniques ont essayé d'enlever les encroûtements de Fe-Mn des tests carbonatés afin de remonter à la composition des eaux de surface et sub-surface des océans (Vance et Burton, 1999 ; Burton et Vance, 2000 ; Vance et al., 2004 ; Stoll et al., 2007 ; Osborne et al., 2008 ; Pena et al., 2013). Toutefois, des études ont montré depuis que les méthodes de nettoyage utilisée ne permettaient pas d'enlever la totalité des encroûtements de Fe-Mn acquis au fond des océans (Piotrowski et al., 2005 ; Roberts et al., 2010 ; Elmore et al., 2011 ; Kraft et al., 2013 ; Tachikawa et al., 2014 ; Wu et al., 2015a). Ceci a été récemment étayé par la compilation réalisée par Tachikawa et al., (2004) indiquant une très bonne corrélation existante entre les  $\varepsilon$ Nd obtenus sur des foraminifères nettoyés et les non-nettoyés (*Fig. 18*).



Figure 18 corrélation existante entre les εNd obtenus sur des foraminifères après avoir utilisé des technique de nettoyage des encroûtements de Fe-Mn et sans les avoir nettoyés, pour différentes zones et différentes espèces, mélangées ou non (Tachikawa et al., 2004)

Certains auteurs ont proposé que ces précipitations d'oxydes et d'oxy-hydroxydes de fer et de manganèse pouvaient avoir lieu durant le vie des foraminifères planctoniques ou immédiatement après la mort de l'organisme, lors de la chute des organismes dans la colonne d'eau (Vance et Burton, 1999 ; Pomiès et al., 2002 ; Gourlan, 2006 ; Gourlan et al., 2008 ; Martínez-Botí et al., 2009). D'autres auteurs, ont proposé que la diagenèse très précoce au fond des océans serait la cause principale des précipitations de ces encroûtements de Fe-Mn (Rutberg et al., 2000 ; Piotrowski, 2004). Par ailleurs, quelques études ont mis en évidence que les foraminifères benthiques (endobenthiques) présentent des biais par rapport à la composition isotopique de l'eau de mer (avec une plus forte contribution potentielle de Nd lithogénique des eaux porales) (Roberts et al., 2012 ; Wu et al., 2015a). Compte-tenu du fait de la plus faible abondance des foraminifères benthiques par rapport aux foraminifères planctoniques, et de possibles biais pouvant exister en mélangeant plusieurs espèces de foraminifères benthiques (epibenthique), il est plus raisonnable de réaliser des analyses de la composition isotopique de Nd sur des foraminifères planctoniques.

Tachikawa et al. (2014) ont montré une faible influence générale des eaux porales sur l' $\varepsilon$ Nd des foraminifères. Ainsi, la composition en  $\varepsilon$ Nd des tests de foraminifères, comme celle des eaux de fond autour du globe sont bien préservées, car l'enregistrement en  $\varepsilon$ Nd de foraminifères et celui de dents de poissons sont égaux (à leur incertitude analytique près) pour de nombreux échantillons de divers sites d'étude (Tachikawa et al., 2014 ; *Fig. 19*). Cependant, il a été démontré que la signature en  $\varepsilon$ Nd des foraminifères planctoniques est mieux préservée lors de l'enfouissement si l'eau interstitielle reste bien oxygénée, tandis que des conditions suboxiques amènent une concentration accrue en Nd (Roberts et al., 2012), qui pourrait être le signe d'une précipitation du Nd de l'eau interstitielle sur le test.



Figure 19 Comparaison entre les enregistrements d'ɛNd de foraminifères et de dents de poissons (Tachikawa et al., 2014)

En résumé, de nombreuses études ont démontré que les coraux d'eau froide, les dents de poissons, le lixiviat du sédiment carbonaté ou les encroûtements de Fe-Mn des foraminifères planctoniques peuvent être utilisés comme de bonnes archives pour restituer la signature isotopique en Nd de l'eau du fond des océans dans le passé. Dans ce travail, l'ubiquité des foraminifères planctoniques dans le sédiment, et le fait que cette archive ne soit pas affectée par la présence de changements lithologique majeurs (comme la présence de niveaux de téphras qui sont communs dans certaines zones de la Méditerranée) en fait l'archive idéale pour cette étude.

Dans le chapitre précédent, j'ai montré que la composition isotopique en néodyme des encroûtements des oxydes de fer et de manganèse des foraminifères planctoniques permettait de restituer dans le passé la composition isotopique du Nd de l'eau de mer circulant sur le fond océanique. J'ai également présenté la distribution de la composition isotopique du Nd dans la Méditerranée et les sources potentielles de Nd (marges océaniques, apports par les fleuves, apports par les vents...) permettant aux masses d'eau d'acquérir la composition isotopique du Nd observée en Méditerranée.

Dans le cadre de cette étude, visant à reconstruire les changements de la circulation des eaux méditerranéennes intermédiaires et profondes au cours du dernier cycle climatique à l'aide de la composition isotopique en Nd de foraminifères, il est nécessaire : (1) d'établir des enregistrements de Nd sur des carottes marines situées à des bathymétries intermédiaires et profondes le long du parcours des masses d'eaux principales de la Méditerranée orientale et centrale, où la distribution de la composition isotopique en Nd dans l'eau de mer actuelle présente des contrastes importants entre les masses d'eau (LIW, EMDW, TDW...) ; (2) d'établir, dans la mesure du possible, des enregistrements de la composition isotopique au niveau des zones sources potentielles de production des masses d'eaux intermédiaires et profondes (mer Adriatique, bassin Levantin) pour estimer leur variabilité potentielle en lien avec les changements d'apports de Nd lithogénique.

# 2.1 LES SITES D'ÉTUDE

Les sites d'étude sélectionnés pour cette étude ont été reportés dans la *figure 20* et le *tableau 1*. Ils sont décrits en détails ci-dessous.





800

1000

2000

4000

Figure 20 : Localisation des carottes étudiées sur une carte bathymétrique de la Méditerranée. La carte bathymétrique a été établie avec des couleurs permettant de visualiser les tranches bathymétriques où les sédiments sont baignés par les eaux de surface, intermédiaires ou profondes(MAW : <u>Modified Atlantic Water</u>, IW : <u>Intermediate Water</u> et DW : <u>Deep Water</u>). Les carottes collectées sont localisées par un point rouge.

	Latitude	Longitude	Profondeur	Longueur (m)		Páriada	Nombre d'échantillons		
Nom de la carotte			m	Totale	Datée & étudiée	étudiée (ka)	δ180	$\Delta^{14}C$	εNd
RECORD 23	38,70°N	8,91°E	414	4,25	4,15	0 - 12	20	4	24
MD01-2472	42,61°N	9,73°E	501	29,1	26	0 - 150	(278)	(9)	55
MD90-912	38,31°N	9,77°E	1020	6	5,25	20 - 69	54	4	67
KET82-21	38,99°N	17,43°E	599	11,11	3,5	0 - 38,8	97	5	5
MD90-917	17,63°N	17,61°E	1010	21	6	0 - 17,45	(257)	(20)	24
MS27PT	31,81°N	29,45°E	1389	7	3,15	0 - 25,8	(73)	(22)	32
MD90-964	33,05°N	33,07°E	1375	32,1	7,3	0 - 145,4	(649)	(0)	56
							171	13	263

Tableau 1 Localisation et échantillonnage des carottes étudiées durant cette thèse. Entre parenthèses sont reportées les données préexistantes utilisées pour les modèles d'âges des périodes étudiées : carotte MD01-2472 : Toucanne et al. (2012) ; carotte MD90-917 : Siani et al. (2001) et Mercone et al. (2000) ; Site ODP 964 : Howell et al. (1998) ; <sup>14</sup>C de la carotte MS27PT par Revel et al. (2015), tandis que le  $\delta^{18}$ O, produit par Revel indépendamment de cette thèse, sera publié dans l'article présenté au chapitre 4 de cette thèse ; carotte MD90-964 : Zhao et al. (2010).

La carotte **MD90-964** a été collectée durant la campagne océanographique PROMETE III à bord du N/O *Marion Dufresne* en septembre 1990, dans la partie distale orientale du cône sous-marin du Nil, à une profondeur de 1375 m (*Fig. 20, Tab. 1*). Les sédiments de la carotte MD90-964 sont constitués d'une boue carbonatée de couleur crème pale à jaunâtre, avec des lits de sapropèles d'une épaisseur variant entre 2 et 41 cm (Zhao et al., 2011). La minéralogie des argiles, l'abondance du carbone organique total, l'intensité élémentaire par fluorescence des rayons X, et la stratigraphie isotopique de l'oxygène ont été réalisés par Zhao et al. (2011).

La carotte **MS27PT** a été collectée durant la campagne océanographique Mediflux MIMES à bord du N/O *Pelagia* en 2004, à 90 km de l'embouchure Rosetta du Nil, à une profondeur de 1389 m (*Fig. 20, Tab. 1*). Les 3.15 m sommitaux étudiés de cette carotte ont une sédimentologie constituée d'une boue carbonatée avec des lits comportant des grains de quartz grossiers, et un sapropèle identifié comme le S1 (Revel et al., 2010). La stratigraphie isotopique en oxygène, de nombreuses datations radiocarbones, l'intensité élémentaire par fluorescence des rayons X, l'analyse de l'ɛNd du sédiment total et les ratios de GDGT ont été publiés par le passé (Revel et al., 2010, 2015, Menot et al., 2020).

Les carottes MD90-964 et MS27PT, respectivement distale et proximale par rapport au delta du Nil, permettent d'étudier au cours du temps les variations d'ɛNd du sommet de l'EMDW dans la zone qui constitue le pôle radiogénique principal de la Méditerranée, et d'étudier l'influence de la décharge du Nil dans le bassin Levantin sur la composition isotopique en Nd de ces eaux.

La carotte **MD90-917** a été collectée durant la campagne océanographique PROMETE II en 1990 à bord du N/O *Marion Dufresne* dans le sud-ouest de l'Adriatique à une profondeur de 1010 m *(Fig. 20, Tab. 1).* La lithologie de cette carotte est constituée de boue carbonatée grise à brune, d'un niveau plus sombre (noir) riche en matière organique et attribué au sapropèle S1 (Mercone et al., 2000 ; Siani et al., 2013), et de plusieurs niveaux riches en téphras (niveaux de cendres) qui ont été identifiés par Siani et al. (2004). Plusieurs études ont déjà établi pour cette carotte des analyses chimiques des téphras et leurs correspondances avec les éruptions volcaniques de la péninsule italienne (Siani et al., 2004), la composition isotopique en oxygène de *G. bulloïdes* (Combourieu et al., 1998 ; Siani et al., 2001) et la reconstitution de la température de surface de la mer (*Sea Surface Temperature* : SST) par la méthode des analogues modernes de foraminifères et l'analyse d'alkénones (Sicre et al., 2013 ; Siani et al., 2001, 2010).

La carotte MD90-917 est localisée à une bathymétrie correspondant à la partie supérieure de l'AdDW (profondeurs > 1000 m en mer Adriatique, Millot et Taupier-Letage., 2005) et va permettre de caractériser les changements dans le temps de la composition isotopique en Nd des masses d'eaux profondes produites dans la mer Adriatique. La chronologie de cette carotte est particulièrement bien contrainte, notamment grâce à de nombreuses datations radiocarbones et niveaux de téphras bien identifiés et attribués à des éruptions volcaniques connues de la péninsule italienne (Mercone et al., 2000; Siani et al., 2001, 2004). La morphologie de l'Adriatique est principalement constituée d'un plateau continental peu profond (<200 m), où l'embouchure du Pô est située à l'extrême nord-ouest (Fig. 21). Lors du dernier maximum glaciaire (compris entre 23-19 cal ka BP), le niveau marin était 120 m plus bas, le bassin versant du Pô était plus développé et plus étendu (De Marchi, 1922 ; Maselli et al., 2010), et le paléo-delta du Pô était situé environ 100 km plus au sud (Fig. 21; Ridente et al., 2008; Trincardi et al., 2011a, 2011b; Amorosi et al., 2014; Pellegrini et al., 2017). Les décharges détritiques des affluents du Pô étaient également plus importantes (Fontana et al., 2014; Pellegrini et al., 2017). Durant les périodes glaciaires, la carotte MD90-917 se trouve donc plus proche de l'embouchure d'un système fluviatile à la charge sédimentaire accrue. De tels changements dans le débit solide du fleuve du Pô caractérisé par des signatures isotopiques peu radiogéniques (-11, Ayache et al., 2016) et dans les changements paléogéographiques induits par les variations du niveau marin peuvent avoir modifié la composition isotopique en Nd des masses d'eau de la mer Adriatique.

Dans la mer Adriatique, les eaux de surface sont refroidies par la Bora (particulièrement à l'est de l'Adriatique moyen selon Bosse et al., 2015, *cf. Fig.5, Chap. I*). L'eau douce apportée par le Pô s'écoule le long de la côte ouest sans se mélanger notablement avec la MAW en mer Adriatique, avant d'en sortir par le canal d'Otrante (Millot et Taupier-Letage, 2005). L'eau de surface refroidie et la LIW sous-jacente se mélangent partiellement, ce qui donne une masse d'eau plus dense qui forme l'AdDW (Millot et al., 2005 ; Mantziafou et Lascaratos, 2008). La carotte MD90-917 a été sélectionnée pour tracer l'AdDW dans sa zone de formation, et donc occupe une position idéale pour déterminer si la composition isotopique de la LIW est fortement modifiée par son mélange avec ces eaux provenant du nord de l'Adriatique dont la composition isotopique peut être modifiée dans le temps par de forts changements des apports terrigènes provenant du fleuve du Pô. L'étude de la carotte MD90-917 va donc permettre de tester un possible apport de Nd lithogénique du Pô dans cette zone importante de formation d'eau profonde.



Figure 21 : La mer Adriatique et le système fluvial du Pô durant le DMG (modifié d'après Pellegrini et al., 2017).

La **carotte KET82-21** a été prélevée dans le Golfe de Tarente durant la campagne océanographique ETNA à bord du N/O *Le Suroît* en 1982 (*Fig. 20*). La carotte KET82-21 est constituée de marnes carbonatées grises à gris-beige, avec un lit gris foncé déterminé comme le sapropèle S1 (visible entre 93-113 cm), et deux niveaux de téphras visibles entre 220 et 260 cm et entre 382 et 410 cm. La carotte KET82-21 a été prélevée à une profondeur de 599 m permettant de tracer la signature isotopique de la LIW à l'ouest de la Méditerranée Orientale après avoir, pour partie, circulé dans la mer Adriatique (Millot et Taupier-Letage, 2005).

Dans le bassin Occidental, la LIW se sépare en deux branches au moment de passer le chenal de Corse, l'une le passant, l'autre étant déviée de manière cyclonique et longeant ensuite les marges orientales de la Corse puis de la Sardaigne (Cf section 2.1.2.2). Trois carottes (MD01-2472, RECORD23 et MD90-912) ont été sélectionnées afin d'obtenir des enregistrements de la composition isotopique en Nd au niveau de ces deux branches majeures de la circulation de la LIW et au niveau de la TDW vers l'ouest de la Méditerranée occidentale.

La **carotte MD01-2472** a été collectée à une profondeur de 501 m, à la base du talus continental occidental du chenal de Corse, durant la campagne océanographique MD124-Geosciences 2 à bord du N/O *Marion Dufresne* en 2001 *(Fig. 20).* La lithologie de cette carotte est dominée par des silts à foraminifères caractéristiques de contourites à grains fins, avec la présence de poches et lentilles de bioturbations (Minto'o et al., 2015). Les résultats de granulométrie, de la composition des isotopes stables des foraminifères planctoniques (*G. bulloïdes*) et benthiques *(U. peregrina* et *U. mediterranea*) ainsi que des assemblages des foraminifères et ostracodes obtenus sur cette carotte ont été précédemment publiés et ont mis en évidence que ce site était idéal pour restituer l'hydrologie au cours du temps de la LIW entrant dans le chenal Corse (Toucanne et al., 2012 ; Minto'o et al., 2015).

La **carotte RECORD23** a été collectée à une profondeur de 414 m au sud de la Sardaigne durant la campagne océanographique RECORD à bord du N/O *Urania* en 2013 (*Fig. 20*). Elle présente une lithologie constituée d'une boue brune à un sédiment siltique très carbonaté dans laquelle s'intercale quelques nivaux riches en fragments de coraux d'eau froide *M. oculata* et *L. pertusa,* dont l'âge U-Th et la composition isotopique en Nd ont été publiés par Dubois-Dauphin et al. (2017).

La **carotte MD90-912** a été prélevée à une profondeur de 1200 m au sud de la Sardaigne (au sud-est de la carotte RECORD23) durant la campagne océanographique PROMETE I du N/O *Marion Dufresne* en 1990 (*Fig. 20*). La lithologie de cette carotte consiste en une vase marneuse très carbonatée à foraminifères d'un marron très homogène.

La carotte MD01-2472, est idéale pour étudier les masses d'eaux intermédiaires (LIW) traversant le chenal Corse au cours du dernier cycle climatique (Toucanne et al., 2012 ; Minto'o et al., 2015). Les carottes RECORD23 et MD90-912 se situent sur le trajet des masses d'eaux intermédiaires et profondes longeant les côtes orientales de la Corse et de la Sardaigne d'une part, et passant à l'ouest de la méditerranée occidentale par le chenal de Sardaigne d'autre part. La carotte MD90-912 est située à la limite entre la LIW, la TDW et la WMDW, tandis que la carotte RECORD23 est située au cœur de la veine d'eau de la LIW. L' $\epsilon$ Nd de l'eau de mer aux profondeurs des carottes MD01-2472 et RECORD23 est connu pour des stations d'eaux de mer proches de seulement quelques dizaines de kilomètres (GEOTRACES-Med St.15 et RECORD28, Montagna et al., unpublished), ce qui permettra d'avoir un contrôle de la composition isotopique en Nd obtenus sur les foraminifères des sommets de carottes et de s'assurer qu'elles correspondent bien à la composition isotopique de l'eau de mer qui leur est quasi-contemporaine. Par ailleurs, les analyses de l' $\epsilon$ Nd des coraux profonds obtenus par Dubois-Dauphin et al. (2017) sur la carotte RECORD23 sont parcellaires dans le temps

et ne permettent pas d'avoir un enregistrement continu sur la période Holocène. Un nouvel enregistrement sur ce site permettra de compléter ces lacunes.

# 2.2 MODÈLES D'ÂGE

Le modèle d'âge de la carotte **MD90-964** (*Fig. 22A & 24D*) a été établi par Zhao et al. (2011) en corrélant l'enregistrement en  $\delta^{18}$ O du foraminifère planctonique de l'espèce *Globigerinoides ruber* avec l'enregistrement composite de référence établi par Lourens (2004). Cette corrélation a été affinée à l'aide d'un filtre gaussien sur les périodicités de l'obliquité et de la précession des équinoxes, et d'une analyse spectrale croisée avec une courbe reflétant les caractéristiques des paramètres orbitaux (Zhao et al., 2011). Les premiers 7,3 m de la carotte investigués durant cette étude correspondent aux derniers 145 ka, avec un taux de sédimentation moyen de 5 cm.ka<sup>-1</sup>. Les sapropels S1, S3, S4 et S5 ont été identifiés par une augmentation de la teneur en C<sub>org</sub> (*Fig. 22A*).

Le modèle d'âge de la partie sommitale de la carotte MS27PT (correspondant aux 3,15 premiers mètres) (*Fig. 22B & 24C*) a été déterminé grâce à 22 datations radiocarbone et une interpolation linéaire entre chacune de ces dates (Revel et al., 2010, 2015 ; Bastian et al., 2017 ; Menot et al., 2020). Les âges AMS <sup>14</sup>C ont été ensuite calibrés grâce au programme CALIB 7.0 (Reimer et al., 2013) après soustraction d'un âge réservoir de 400 ans pour l'Holocène, 560 ans pour le Bølling/Allerød et 800 ans pendant la dernière déglaciation (Siani et al., 2001). Les 3,15 m étudiés correspondent ainsi aux derniers 25,8 cal ka BP. Le taux de sédimentation de la partie étudiée de la carotte **MS27PT** varie entre 2.8 et 160 cm.ka<sup>-1</sup> (Revel et al., 2015). Il est inférieur à 10 cm.ka<sup>-1</sup> avant 14,1 cal ka BP et après 7,4 cal ka BP. Il varie entre 10 et 30 cm.ka<sup>-1</sup> entre 14,1 et 12,3 cal ka BP et entre 8,9 et 9 cal ka BP. En dehors de ces intervalles de temps, c'est-à-dire durant la quasi-totalité de la période du dépôt du sapropèle S1, le taux de sédimentation est très élevé (compris entre 100 et 160 cm.ka<sup>-1</sup>).



Figure 22 Modèles d'âge des carottes étudiées. À gauche, la présentation des modèles d'âge présents dans la littérature ; à droite, les modèles d'âge établis pendant ce travail. Les courbes hachurées correspondent à la relation de la profondeur (en cm) en fonction de l'âge (en cal ka BP), les courbes bleues correspondent à la courbe de  $\delta^{18}O$ obtenu sur des foraminifères planctonique (G. bulloïdes ou G. ruber) vs V-PDB, les astérisques rouges sont les téphras datés, les triangles noirs sont les âges radiocarbone calendaires, les triangles ouverts sont les autres pointeurs (cf. texte), les zones grises sont les sapropèles notés dans les carottes. (A) Carotte MD90-964 (Zhao et al., 2011) : Modèle d'âge, synchronisation du  $\delta^{18}$ O de <u>G. ruber</u> avec le MedStack, avec les paramètres orbitaux (courbe ETP, Wang et al., 2010), le taux de carbone organique (Corg) permet d'identifier les sapropèles S5, S4, S3 et S1 dans *la carotte. (B) Carotte MS27PT (Revel et al., 2010, Duhamel et al., 2020) : courbe de*  $\delta^{18}O$  *obtenue sur <u>G. ruber</u>,* modèle d'âge, pointeurs radiocarbone, sapropèle S1. (C) Carotte MD90-917 (Siani et al., 2001, 2004) : courbe de  $\delta^{18}$ O obtenue sur <u>G. bulloïdes</u>, modèle d'âge, sapropèle 51a et 51b, pointeurs radiocarbone et téphra. (D) carotte MD01-2472 (Toucanne et al., 2012) : courbe de  $\delta^{18}$ O obtenue sur <u>G. bulloïdes</u>, pointeurs radiocarbone et pointeurs de corrélation isotopique, modèle d'âge. (E) carotte KET82-21 : courbe de  $\delta^{18}$ O obtenue sur <u>G. bulloïdes</u>, sapropèle S1, pointeurs radiocarbone et modèle d'âge. (F) carotte MD90-912 : courbe de  $\delta^{18}$ O obtenue sur <u>G. bulloïdes</u>, pointeurs radiocarbone et modèle d'âge. (G) carotte RECORD23 : courbe de  $\delta^{18}$ O obtenue sur <u>G. bulloïdes</u>, pointeurs radiocarbone et modèle d'âge.

Le modèle d'âge de la carotte **MD90-917** (*Fig. 22C et 24A*) a été élaboré à partir de 21 datations AMS <sup>14</sup>C (Mercone et al., 2000 ; Siani et al., 2001, 2010). Les datations radiocarbones ont été obtenues sur des foraminifères planctoniques monospécifiques (*G. bulloïdes* ou *G. ruber*) en utilisant la calibration INTCAL98 (Stuiver et al., 1998) et des âges réservoirs de 400 ans pour l'Holocène, 560 ans pour le B/O et 800 ans pour la dernière déglaciation (établi sur cette même carotte, Siani et al., 2000, 2001). 14 niveaux de cendres volcaniques ont été étudiés et associés à des éruptions volcaniques à terre grâce à leurs compositions géochimiques et aux âges radiocarbones obtenus à leur base permettant de fournir des contraintes plus robustes sur ce modèle d'âge (Siani et al., 2004).

Le modèle d'âge de la carotte **MD01-2472** (*Fig. 22D et 23E*) a été élaboré (Toucanne et al., 2012) en utilisant 9 dates AMS <sup>14</sup>C et en corrélant l'enregistrement en  $\delta^{18}$ O des foraminifères benthiques *Uvigerina spp.* avec la courbe composite de  $\delta^{18}$ O LR04 obtenu également sur des foraminifères benthiques (Lisiecki et Raymo, 2005) et avec la courbe de  $\delta^{18}$ O de la glace de la carotte North-GRIP du Gorenland (NGRIP-members, 2004 ; Rasmussen et al., 2006 ; Svensson et al., 2008). Le taux de sédimentation de la carotte MD01-2472 varie entre 8 et 60 cm.ka<sup>-1</sup> (avec une moyenne de 20 cm.ka<sup>-1</sup>).

Les modèles d'âges des 3 carottes étudiés pour la première fois dans le cadre de cette étude (MD90-912, KET82-21, RECORD23) ont été élaborés sur la base d'une stratigraphie isotopique de l'oxygène ( $\delta^{18}$ O) et de datations radiocarbones. Des échantillons de ces carottes d'une largeur de 1 cm (voir 2 cm en cas de faible abondance de foraminifères) ont été prélevés avec un pas d'échantillonnage de 4 cm pour la partie supérieure de la carotte (de l'actuel au DMG) et de 10 à 20 cm au-delà. L'enregistrement de  $\delta^{18}$ O a été obtenu par l'analyse de 10 foraminifères planctoniques de l'espèce G. bulloïdes dans la fraction >150 µm. Ces analyses ont été réalisées au State Key Laboratory of Marine Geology de l'Université de Tongji (Shanghai, Chine), sur un spectromètre de masse Finnigan MAT-253 (Cheng et al., 2005). Le rapport isotopique  $\delta^{18}$ O des tests est exprimé par rapport au standard V-PDB. La reproductibilité externe moyenne a été vérifiée par des analyses répliquées de standards internes. Elle est toujours meilleure à  $\pm 0.07\%$  ( $\pm 1 \sigma$ ). Ces enregistrements de  $\delta^{18}$ O obtenus sur *G. bulloïdes* ont été corrélés aux enregistrements de  $\delta^{18}$ O sur la même espèce provenant de carottes de la Méditerranée voisines, dont le modèle d'âge est par ailleurs mieux contraint.

Le modèle d'âge des derniers 35 cal ka BP a été établi par interpolation linéaire entre des datations radiocarbones, réalisées au sommet des carottes et sur des événements marquants des enregistrements  $\delta^{18}$ O préalablement obtenus. Ces datations radiocarbones ont été effectuées sur des échantillons de 2 à 4 mg de foraminifères (fraction >350 µm) de *G. ruber, G. bulloïdes* ou *G. inflata* selon l'abondance de ces
espèces dans chacun des échantillons. L'analyse des datations AMS <sup>14</sup>C a été effectuée sur l'accélérateur ARTEMIS (LM14C - Saclay, France, Cottereau et al., 2007). Les âges <sup>14</sup>C ont été convertis en âge calendaire grâce à la calibration INTCAL13 (Reimer et al., 2013) effectuée par le programme CALIB 7.0 (Stuiver et Reimer, 2018) en utilisant un âge réservoir de 400 ans (Siani et al., 2001).

Tableau 2 Dates radiocarbones produites durant cette étude, espèces utilisées et âges calibrés vers les âges calendaires (âge réservoir de 400 ans, Siani et al., 2001; calibration INTCAL13, Reimer et al., 2013 grâce au programme CALIB7.1, Stuiver et Reimer, 2018).

Carotte	Profondeur (cm)	Espèces	Âges AMS <sup>14</sup> C (yr BP±1 σ)	Âges Calendaires (cal. yr BP±1σ)
KET82-21	0	G. ruber & G. inflata	1705±30	1250±30
KET82-21	89	G. ruber	7970±35	8390±35
KET82-21	115	G. bulloïdes	13760±60	16070±60
KET82-21	199	G. bulloïdes	25830±200	29520±200
KET82-21	250	G. bulloïdes	29030±290	32650±290
MD90-912	2	G. inflata	3895±30	3770±30
MD90-912	25	G. inflata	10710±40	12110±40
MD90-912	39	G. inflata	14780±60	17980±60
MD90-912	125	G. inflata	34810±580	38920±580
RECORD23	13	G. inflata	225±30	0±30
RECORD23	79	G. inflata	2965±30	2730±30
RECORD23	114	G. inflata	8190±35	5870±35
RECORD23	192	G. inflata	5525±30	8570±30

Le modèle d'âge de la carotte **KET82-21** est basé sur la stratigraphie isotopique  $\delta^{18}$ O obtenue sur le foraminifère *G. bulloïdes (Fig. 22E)* et par 5 datations radiocarbones *(Tab. 2).* La courbe de  $\delta^{18}$ O se caractérise par les valeurs les plus élevées entre 250 et 120 cm (3.2-4‰) et les moins élevés (0.5-1.8‰) pour le premier mètre de la carotte. Ces variations de  $\delta^{18}$ O ont été attribuées (par comparaison avec la carotte MD90-917 et en prenant en compte les âges <sup>14</sup>C) à l'Holocène (pour l'intervalle de profondeur compris entre 100 et 0 cm) (fig. 5B), au MIS2 (entre 250 et 100 cm) et au MIS3 (entre 350 et 250 cm). La modèle d'âge au-delà de 32.7 cal ka BP a été établis par extrapolation linéaire en utilisant un taux de sédimentation constant. Par conséquence, nous estimons un âge à 40 cal ka BP pour la base de la carotte (seconde partie du MIS3), âge pour lequel le  $\delta^{18}$ O obtenu est compatible avec celui des carottes de références (par ex. site **ODP 975**, Lourens, 2004 ; carotte **MD01-2472**, Toucanne et al., 2012). Le taux de sédimentation de la carotte **KET82-21** est estimé entre 3 et 16 cm.ka<sup>-1</sup>.

Le modèle d'âge de la carotte **MD90-912** a été établi à partir de l'enregistrement  $\delta^{18}$ O sur le foraminifère *G. bulloïdes* (*Fig. 22F*) et pour les 125 premiers cm par 4 datations AMS <sup>14</sup>C obtenues sur le foraminifère planctonique *G. inflata* (tableau XX). Entre 525 cm et 125 cm le modèle d'âge a été obtenu en corrélant l'enregistrement  $\delta^{18}$ O de *G. bulloïdes* à celui de la carotte **ODP977A** (Martrat et al., 2004) et de la carotte **KET80-03** qui se situe à proximité de notre site d'étude et qui présente une chronologie bien contrainte par la présence de téphra volcaniques (Paterne et al. 1999).

L'enregistrement  $\delta^{18}$ O de *G. bulloïdes* sur la carotte **MD90-912** montre des valeurs qui varient entre 1,3 à 3,8 ‰ correspondant aux derniers 82 ka. L'âge du sommet de la carotte a été daté à 3,8 cal kyr BP, ce qui indique que l'intervalle de temps de l'Holocène n'est pas bien développé, et que les premiers 20 cm de la carotte pourraient être fortement perturbés. La datation AMS 14C obtenue à 45 cm donne un âge de 18,0 cal kyr BP en accord avec les valeurs  $\delta^{18}$ O caractéristiques de la période glaciaire (3,8 ‰) *(Fig. 22F)*. La comparaison avec les enregistrements  $\delta^{18}$ O obtenus en mer Tyrrhénienne (Paterne et al., 1999 ; Toucanne et al., 2012), montre que les valeurs  $\delta^{18}$ O les plus légers (1,3 ‰) entre 175 et 305 cm (atteignant jusqu'à à 1,3 ‰) sont attribuées au début du MIS3, alors qu'entre 275 et 405 cm, les valeurs plus élevées de  $\delta^{18}$ O sont indicatives du MIS4 *(Fig. 22)*. Enfin, les valeurs  $\delta^{18}$ O les plus élevées à la base de la carotte ont été associées à la terminaison du MIS5a. Le taux de sédimentation de la carotte MD90-912 a été estimé entre 3 et 26 cm.ka<sup>-1</sup>.

Le modèle d'âge de la carotte **RECORD23** a été établi à partir de l'enregistrement  $\delta^{18}$ O sur le foraminifère G. bulloïdes (Fig. 22G) couplé à 4 datations AMS <sup>14</sup>C obtenues sur le foraminifère planctonique *G. inflata (Tab. 2)*. Les variations de la courbe  $\delta^{18}$ O montrent des valeurs constant à ~ 1,5 ‰ le long des 350 premiers cm de la carotte. Ces valeurs δ18O sont similaires à celles enregistrées en mer Tyrrhénienne sur les carottes KET80-03 (Paterne et al., 1999) et MD01-2472 (Toucanne et al., 2012). En revanche, des valeurs de  $\delta^{18}$ O légèrement plus élevées sont observées entre 350 à 415 cm et pourraient correspondre à la transition Dryas Récent/Holocène (Fig. 22G). Les 4 datations AMS 14C confirment ces résultats indiquant que les 415 cm de la carotte RECORD 23 correspondent aux derniers 12 ka cal BP (Fig. 22F). Dans la figure 23A, nous avons également reporté les âges U/Th des coraux d'eau froide étudiés dans cette carotte par Dubois-Dauphin et al. (2017). Les âges U/Th des coraux varient entre 0,091 ± 0,011 à 10,904 ± 0,042 ka BP et sont répartis sur trois périodes distinctes qui correspondent (I) au début de l'Holocène inférieure (~ 10,9 et 10,2 kyr BP), (II) à la fin de l'Holocène inférieure (~ 8,7 ka BP) et (III) à l'Holocène supérieur à partir de ~ 1,5 kyr BP (Fig. 23A) (Dubois-Dauphin et al., 2017). Ces âges U/Th sont en bon accord à ceux obtenus par le <sup>14</sup>C et confirment la robustesse de notre modèle d'âge pour cette carotte. Le taux moyen de sédimentation de la carotte RECORD23 a été estimé à environ 31 cm/ka.



Figure 23 Modèles d'âge des carottes de la Méditerranée Occidentale. A. carotte RECORD23 :  $\delta^{18}$ O de <u>G. bulloïdes</u> et modèle d'âge, basé sur 4 dates AMS<sup>14</sup>C (triangles noirs) et un pointeur (triangle ouvert) par comparaison avec le  $\delta^{18}$ O de <u>G. bulloïdes</u> de la carotte MD04-2797 (B., Essalami et al., 2007) ; zoom précisant la position des coraux en âge et profondeur (Dubois-Dauphin et al., 2017). C. carotte MD90-912 :  $\delta^{18}$ O de <u>G. bulloïdes</u> et modèle d'âge, basé sur 2 dates AMS<sup>14</sup>C (triangles noirs, les croix sont 2 dates non suivies) et 6 pointeurs (triangles ouverts) par comparaison avec le  $\delta^{18}$ O de <u>G. bulloïdes</u> du Site ODP 977A (D., Martrat et al., 2004). E. carotte MD01-2472 (Toucanne et al., 2012) :  $\delta$ 180 de <u>G. bulloïdes</u> et modèle d'âge, basé sur 9 dates AMS<sup>14</sup>C (triangles noirs) et 31 pointeurs (triangle ouvert) par comparaison avec le  $\delta^{18}$ O de la carotte de glace North-Grip (NGRIP-members, 2004); Rasmussen et al., 2006 ; Svensson et al., 2008) et de la courbe composite LR04 (Lisiecki et Raymo, 2005).



Figure 24 Modèles d'âge des carottes de la Méditerranée Orientale. A. carotte MD90-917 (Siani et al., 2001, 2004) :  $\delta$ 180 de <u>G. bulloïdes</u>, pointeurs radiocarbone de foraminifères planctoniques (triangles noirs) et de téphras (astérisques rouges), modèle d'âge (tiretés rouges). B. carotte KET82-21 :  $\delta$ 180 de <u>G. bulloïdes</u>, pointeurs radiocarbone (triangles noirs), modèle d'âge (tiretés rouges). C. carotte MS27PT :  $\delta$ 180 de <u>G. bulloïdes</u> (Duhamel et al., 2020), pointeurs radiocarbone (Revel et al., 2010), modèle d'âge (Revel et al., 2010). E. carotte MD90-964 (Zhao et al., 2011) :  $\delta$ 180 de <u>G. ruber</u>, modèle d'âge.

# 2.3 SÉPARATION DES FORAMINIFÈRES ET NETTOYAGE EN VU D'EN ANALYSER LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DU ND

Pour l'analyse des εNd, 10-15 mg de foraminifères planctoniques ont été prélevés, parmi la fraction supérieure à 150 μm *(Fig. 25)*.



Figure 25 Illustration de fractions > 150 µm d'échantillons riches en foraminifères planctoniques dans un niveau de sapropèle riche en matière organique (à gauche, carotte MD90-964, 496 cm) ou riche en éléments détritiques (à droite, carotte MD90-917, 700 cm)

Lors de leur prélèvement, les foraminifères contiennent de fines particules terrigènes adhérées aux parois des tests et coincées dans les loges. Les concentrations en Nd des particules terrigènes sont 100 à plus de 1000 fois supérieures (16-32 ppm dans les sédiments de la Méditerranée, Blanchet et al., 2019) à celles des tests de foraminifère (quelque ppb, Pomies et al., 2002). Leur présence dans les échantillons de foraminifères représente donc un biais potentiel lors de l'analyse de la composition isotopique en Nd des foraminifères. Afin de s'en prémunir, un nettoyage physique est réalisé sur les foraminifères. Le traitement des échantillons de foraminifères depuis leur prélèvement jusqu'à la séparation complète entre foraminifères dissous et particules terrigènes résiduelles est schématisé dans la *figure 26*. Jusqu'à la fin de cette section, qui explicite le protocole employé, les chiffres romains renvoient à l'étape correspondante sur la *figure 26*.



Figure 26 Séparation et nettoyage des tests de foraminifères planctoniques.

Afin d'éliminer les particules terrigènes présentes dans les loges des foraminifères (*I*), les loges ont été ouvertes en les éclatant entre deux plaques de verre préalablement nettoyées à l'eau Milli-Q (*II*). Cette étape est effectuée sous une loupe binoculaire pour ne pas broyer trop finement les tests et ne pas perdre inutilement de l'échantillon. Les minéraux détritiques visibles sont prélevés et éliminés. La plus grande partie des particules argileuses sont détachées des clastes de tests et mis en suspension après l'ajout de 1 ml d'eau Milli-Q et le passage des échantillons dans un bain à ultrason durant 5 mn. Après un bref moment de repos, les clastes sont décantés et la plus grande partie du surnageant (contenant les argiles) est soutiré à l'aide d'une pipette en plastique (*III*). Cette étape est réitérée jusqu'à ce que le surnageant soit limpide. Les échantillons sont vérifiés à la loupe binoculaire pour éliminer les éventuelles particules détritiques résiduelles (*IV*). Un dernier nettoyage, reprenant l'étape III, est effectué avec une attaque acide très légère (1 ml HNO<sub>3</sub> 1 mN) à la place de l'eau Milli-Q (*V*).

À partir de cette étape, tout le traitement est effectué dans une salle blanche de classe ISO5 (norme ISO14644-1), correspondant à la norme FS209 de classe 100. À l'issue des étapes précédentes, quelques particules détritiques ou de matière organique pourraient parfois subsister. Les échantillons ont alors été dissous à l'aide d'une attaque acide ménagée, opérée pour limiter la contamination résiduelle liée à la présence d'éventuelles particules *(VI)*. Ainsi, dans 500 µl d'eau Milli-Q, 100 µl d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> 0.5N est ajouté. Après 30 minutes à 1h, la réaction est terminée et plusieurs autres paliers de 100 µl de HNO<sub>3</sub> 0.5N sont réalisés jusqu'à la dissolution complète des fragments de foraminifères. Immédiatement après, les échantillons sont centrifugés *(VII)*, durant 2 mn, puis la plupart du surnageant est prélevé *(VIII)* et transféré dans un Savillex. Les Savillex sont portés à 80°C afin d'évaporer à sec les échantillons *(IX)*. Avant la séparation du Nd par chromatographie ionique, les échantillons sont mis en solution de HNO<sub>3</sub> 1N (1 ml, X).

#### 2.4 Séparation du ND par chromatographie ionique

La séparation du Nd par chromatographie ionique s'effectue à l'aide de deux résines permettant un échange d'ions différent selon les coefficients de partage des différents éléments. La résine TRU-Spec est constituée d'oxyde octylphenyl-N, N-di-isobutyl carbamoylphosphine (CMPO) dans une solution (hydrophobe) de phosphate de tributyle (TBP). Elle est utilisée dans cette procédure pour séparer les lanthanides et actinides des autres éléments (la matrice). Le Nd est ensuite séparé des autres REE à l'aide d'une résine LN-Spec constituée d'oxyde di(2-ethylhexyl) orthophosphorique (HDEHP).



Figure 27 Séparation du Nd par chromatographie ionique, utilisant les résines TRU-Spec et LN-Spec.

La *figure 27* schématise le protocole de chromatographie ionique, qui est explicité ciaprès en reprenant les chiffres romains correspondant aux différentes étapes. Préalablement, les colonnes de résine TRU-Spec sont rincées avec 4 ml de HNO<sub>3</sub> 0.05 N et conditionnés avec 2 ml de HNO<sub>3</sub> 1N. Les colonnes de résine LN-Spec sont nettoyées avec 10 ml de HCl 6N puis amenées à pH = 7 en y passant de l'eau Milli-Q. Elles sont ensuite conditionnées avec 1ml de HNO<sub>3</sub> 0.05N.

Les Savillex contenant les échantillons dissous dans 1ml d'acide nitrique 1 N sont transférés dans les colonnes TRU-Spec (*I*). 1 ml en est rajouté dans les Savillex pour mettre en solution le Nd éventuellement absorbé sur les parois, avant transfert dans les colonnes TRU-Spec. 2,5 ml de HNO<sub>3</sub> 1N est ajouté après passage de l'échantillon pour éluer tous les éléments de la matrice (*II*). La normalité est ensuite baissée avec 0,25 ml d'acide nitrique 0,05 N (*III*). Finalement les REE, restant dans les colonnes, sont éluées avec 0,7 ml d'acide nitrique 0,05 N, collecté directement dans les colonnes LN alors placées en dessous (*IV*).

Les colonnes LN-Spec collectent les échantillons desquels il reste les lanthanides et actinides. Le lanthane, cerium et la plupart du praséodyme sont élués avec 2,5 ml d'acide chlorhydrique 0,25 N (V). Le Nd est élué avec 3,25 ml d'acide chlorhydrique 0,25 N et est collecté dans des Savillex (VI). Ceux-ci sont portés à sec à 80 °C (VII), puis les échantillons sont dissous dans 1 ml de HNO<sub>3</sub> 1N (VIII) pour analyse de la composition isotopique en Nd (IX).

### 2.5 ANALYSES DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE EN NÉODYME DES FORAMINIFÈRES PAR MC-ICPMS

La mesure de la composition isotopique en Nd a été effectuée sur un Neptune Plus MC-ICP-MS Thermo Scientific installé au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) à Gif-sur-Yvette. Il comprend neuf cages de Faraday permettant la mesure simultanée des isotopes. Il est également équipé d'une Interface Jet qui augmente jusqu'à 10 fois l'intensité du signal sur la gamme de masse sélectionnée, associée à des cônes spécifiques Jet Sample et X-Skimmer. Le système d'introduction utilisé pour nos analyses est un Apex Elemental Scientific, équipé d'un nébuliseur avec un flux de 100 µL.min-1. Le gain des cages de Faraday est calibré au début des séances d'analyse. Les rapports isotopiques <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd ont été corrigés du fractionnement de masse en utilisant une loi exponentielle par rapport à la valeur de référence <sup>146</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd = 0,7219.

Les échantillons ont été introduits dans le MC-ICPMS dans 1,2 mL d'acide nitrique 1N. Les analyses des échantillons sont intercalées avec celles de standard *La Jolla* à une concentration semblable en Nd de celles des échantillons afin de réaliser une correction isotopique par la technique du *bracketing*. La concentration en Nd des échantillons est déterminée par une analyse élémentaire préalable, qui permet également de s'assurer de l'absence de Sm dans les limites de détection du Neptune. Cette analyse préalable a été réalisée sur un spectromètre de masse à source plasma quadrupôlaire ICP-QMS X-series<sup>II</sup> CCT <sup>Thermo Fisher Scientific</sup> (installé au LSCE) ou sur un spectromètre de masse à source « plasma » Haute Résolution Thermo Element XR (LA-ICPMS-HR) (installé à GEOPS).

Les échantillons avec une concentration en Nd supérieure à 15 ppb ont été dilués pour atteindre 15 ppb ; les échantillons moins riches en Nd ont été dilués à 10 ou 5 ppb (pour les moins concentrés). Les échantillons ont ainsi été analysés entre des standards *La Jolla* à 15, 10 ou 5 ppb. Cela permet de corriger l'erreur instrumentale par la technique du *bracketing*. Aucune correction de blanc chimie n'a été nécessaire durant cette étude.

# Chapitre 3. VARIATION DE L'HYDROLOGIE DANS LA MÉDITERRANÉE ORIENTALE DURANT LE DERNIER CYCLE CLIMATIQUE

Dans ce chapitre, nous nous sommes attachés à restituer la variabilité de la composition isotopique en néodyme des masses d'eaux profondes (EMDW) du bassin Levantin au cours du dernier cycle climatique afin de contraindre les apports de Nd lithogénique et d'obtenir des informations sur les changements de circulation de la Méditerranée Orientale, plus particulièrement au cours des deux dernières transitions climatiques glaciaire-interglaciaires et des intervalles de temps caractérisés par le dépôt des sapropèles S5, S4, S3 et S1.

#### 3.1 **PROBLÉMATIQUE ET OBJET DE L'ÉTUDE**

Les variations de circulation en Méditerranée Orientale ont été abondamment étudiées pour la période de temps couvrant la dernière transition climatique et l'Holocène, ou bien durant le stade isotopique 5e. Ceci a permis, entre autres, d'obtenir de nombreuses contraintes sur l'hydrologie ayant conduit au dépôt des sapropèles S1 (par ex. Scrivner et al., 2004 ; Cornuault et al., 2016, 2018 ; Freydier et al., 2001 ; Casford et al., 2003 ; Wu et al., 2019 ; Tachikawa et al., 2015) et S5 (Scrivner et al., 2004 ; Rohling et al., 2004; Struck et al., 2001; Schmiedl et al., 2003; Osborne et al., 2008, 2010; Cornuault et al., 2016). Il a ainsi été mis en évidence l'existence d'une stagnation majeure de l'eau de fond est-méditerranéenne. La dernière déglaciation a également été abondamment étudiée (Kuhnt et al., 2008 ; Schmiedl et al., 2010 ; Cornuault et al., 2016, 2018). Toutefois, il mangue singulièrement d'études permettant d'obtenir des enregistrements continus de la circulation des masses d'eaux profondes et intermédiaires de la Méditerranée Orientale sur un cycle climatique complet. La raison majeure de ce déficit d'enregistrements est liée au fait que la plupart des traceurs classiques utilisés en paléoocéanographie (comme le  $\delta^{13}$ C) reposent sur des foraminifères benthiques qui ont un effet vital spécifique, peu inter-calibré, et qui ne sont pas présents de manière continues dans le temps en Méditerranée Orientale du fait de l'existence de conditions anoxigues à sub-anoxigue (événements ayant conduits à des dépôts de sapropèles). Le traceur ɛNd mesuré sur des oxy-hydroxydes de Fe-Mn encroûtant les foraminifères planctoniques permet de s'affranchir de cette contrainte, pour peu que les masses d'eau majeures aient des signatures bien distinctes. L'utilisation de ce traceur dans le bassin Levantin est particulièrement pertinente, puisque la MAW dans la Méditerranée Orientale est caractérisée par des valeurs d'ENd moins radiogéniques (ENd ~-9, Tachikawa et al., 2004) que la LIW qui se forme dans le bassin Levantin au contact de sédiments radiogéniques tels que ceux du Nil (ENd compris entre -2 et 2; Revel et al., 2010; Padoan et al., 2011). Sous réserve que la signature isotopique de la charge sédimentaire du Nil ne change pas significativement, et que la proportion relative des apports de poussières sahariennes (gamme de valeurs comprises en (-15 to -11; Padoan et al., 2011 ; Scheuvens et al., 2013) et d'apports du Nil n'ait pas une influence majeure sur l'acquisition de la composition en ENd de l'eau de mer profonde du bassin Levantin, les variations d'ENd obtenues dans le bassin Levantin peuvent être utilisées pour tracer au cours du temps les changements de l'origine des masses d'eau dans la Méditerranée Orientale. C'est dans ce cadre qu'a été produite cette étude, qui présente les valeurs d'ENd issues de deux carottes sédimentaires, l'une proche de l'embouchure du Nil et étudiée sur les derniers 25 ka (MS27-PT) et l'autre plus éloignée et étudiée sur les derniers 145 ka (MD90-964). Cette première partie de ce chapitre est reporté un article qui a été publié dans la revue *Quaternary Science Reviews*.

Dans une second partie de ce chapitre, un modèle en boite de l' $\varepsilon$ Nd de la Méditerranée Orientale est présenté. Ce modèle en boite prend en considération les variations de débit des eaux de surfaces (MAW) entrant en Méditerranée Orientale depuis la Méditerranée Occidentale, les variations de débit du Nil et de sa charge sédimentaire, le flux de poussières éoliennes en provenance du Sahara, et les variations relatives de contribution du Nil Bleu et du Nil Blanc dont les compositions isotopiques en Nd sont extrêmement différentes. Nous avons alors estimé l' $\varepsilon$ Nd moyen de la Méditerranée Orientale en modifiant de manière importante ces paramètres. Ceci nous permet de discuter l'impact potentiel de ces différentes sources de Nd et d'en estimer raisonnablement les contributions relatives dans les variations d' $\varepsilon$ Nd observées dans les carottes de cette étude.

## 3.2 VARIATIONS IN EASTERN MEDITERRANEAN HYDROLOGY DURING THE LAST CLIMATIC CYCLE AS INFERRED FROM NEODYMIUM ISOTOPES IN FORAMINIFERA

Maxence Duhamel<sup>1</sup>, Christophe Colin<sup>1</sup>, Marie Revel<sup>2</sup>, Giuseppe Siani<sup>1</sup>, Arnaud Dapoigny<sup>3</sup>, Eric Douville<sup>3</sup>, Jiawang Wu<sup>4</sup>, Yulong Zhao<sup>4</sup>, Zhifei Liu<sup>4</sup>, Paolo Montagna<sup>5</sup>

- Université Paris-Saclay, Univ. Paris-Sud, CNRS, Laboratoire GEOsciences Paris-Sud, GEOPS/IPSL, 91405 Orsay Cedex, France.
- Université de la Cote d'Azur, CNRS, OCA, IRD, Geoazur, 250 rue Albert Einstein, 06500 Valbonne, France.
- Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE/IPSL, CEA-CNRS-UVSQ, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France.
- 4. State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China.
- 5. ISP-CNR, via Gobetti 101, 40129 Bologna, Italy.

*Quaternary Science Reviews, volume 237, 1 juin 2020, 106306, ISSN 02773791, https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2020.106306* 

#### 3.2.1 Abstract

The Nd isotopic compositions (ENd) of mixed planktonic foraminifera have been analyzed in two sediment cores collected in the Nile deep-sea fan in order to reconstruct past ENd of the Eastern Mediterranean Deep Water (EMDW) and to assess the relative contributions of Nile discharge and Modified Atlantic Water (MAW) inflow to the Eastern Mediterranean Sea hydrology, as well as their potential control on anoxic events over the last climatic cycle. The two foraminiferal  $\epsilon$ Nd records are similar and display an increase in  $\varepsilon$ Nd values during the African Humid Periods. Superimposed on this precession-forced variability (insolation received by the Earth at low latitudes), the record of variations in foraminiferal  $\varepsilon$ Nd indicates a 2-unit decrease in  $\varepsilon$ Nd during the interglacial Marine Isotope Stages (MIS) 5 and 1 compared to glacial MIS6, 4, 3 and 2. The  $\varepsilon$ Nd results suggest that the long-term glacial to interglacial changes in Nd isotopic composition of EMDW were not entirely induced by variations in Nile River discharge and Saharan dust inputs. Decreases in ENd during MIS5 and MIS1 interglacials indicate an increase in the contribution of unradiogenic MAW to the eastern Mediterranean Sea related to high sea-level stands and greater seawater exchange between the North Atlantic and Mediterranean basins. In addition, radiogenic seawater ENd values observed during African Humid Periods (and sapropel events) are associated with an intensification of Nile discharge and an increase in residence time of deep-water masses in the eastern Mediterranean Sea, which induces an increase in the interaction between deep-water masses and radiogenic sediments along the margin of the eastern Mediterranean Sea. Results confirm that an intensification of the hydrological exchanges between the western and eastern Mediterranean basins during high sea-level stand and the subsequent higher proportion of Atlantic Water in the Levantine Basin may have preconditioned the eastern Mediterranean Sea to sapropel depositions during the last climatic cycle.

#### 3.2.2 Introduction

The Mediterranean Sea is a semi-enclosed basin, where an excess of evaporation over precipitation and runoff induces a characteristic eastward increase in the salinity of the surface Atlantic water that enters through the Gibraltar Strait and flows to the eastern Mediterranean basin; this water effectively becomes denser and contributes to the formation of intermediate and deep waters. The resulting Mediterranean thermohaline circulation has been demonstrated to be highly sensitive to present-day and past climate changes in both high and low latitudes (Rossignol-Strick et al., 1982; Roether et al., 1996 ; Kallel et al., 1997b ; Pinardi et Masetti, 2000 ; Rohling et al., 2002b ; Emeis et al., 2003 ; Scrivner et al., 2004 ; Melki et al., 2009 ; Revel et al., 2010 ; Toucanne et al., 2015; Filippidi et al., 2016; Tesi et al., 2017). This variability is thought to be responsible for the deposition of organic-rich sapropel layers (characterized by >1% Corg) in the Eastern Mediterranean Sea (EMS) (Murat and Got, 2000) and of Organic Rich Levels (ORL) in the Western Mediterranean Sea (WMS) (e.g. Rohling et al., 2015). However, paleo-hydrological processes and associated ventilation dynamics related to sapropel deposition are still debated because conventional water-mass proxies, such as  $\delta^{13}C$ analyzed on benthic foraminifera, cannot be used systematically due to the lack of benthic foraminifera in EMS sediments during time intervals when bottom waters were characterized by anoxic conditions.

Despite many unresolved problems, such as the processes responsible for the sluggish thermohaline circulation during deep-sea anoxic events, significant advances have been made over recent decades in our understanding of sapropel formation since the pioneering work of Rossignol-Strick et al. (1982). There is now a common consensus that the formation of sapropels in the Mediterranean Sea is closely linked to: (1) reduced deep-water ventilation associated to freshwater input lowering surface water salinity, thus causing stratification of the water masses with limited or no oxygen renewal in deep water; or (2) nutrient-rich surface freshwater inputs, which significantly increase surface productivity and induce the mineralization of organic matter in deep water to a level that exceeds oxygen inputs through deep water mass renewal; or (3) a combination of both processes (Rohling, 1994 ; Cramp et O'Sullivan, 1999 ; Rohling

et al., 2015). The leading role of stratification in most studied sapropels is revealed by the neodymium (Nd) isotopic composition of biogenic/authigenic fractions (e.g. Freydier et al., 2001; Cornuault et al., 2018; Wu et al., 2019), benthic foraminifera carbon isotopic records, faunal assemblages (e.g. Kuhnt et al., 2008 ; Schmiedl et al., 2010 ; Cornuault et al., 2016), redox-sensitive elemental compositions (e.g. Jilbert et al., 2010 ; Tachikawa et al., 2015 ; Tesi et al., 2017), and circulation models (e.g. Myers et al., 1998 ; Stratford et al., 2000 ; Myers, 2002 ; Bianchi et al., 2006 ; Grimm et al., 2015 ; Vadsaria et al., 2019).

Many studies have confirmed that periods of sapropel deposition are marked by high river runoff originating from the low-latitude monsoonal system, whereas time intervals between sapropel depositions are arid with reduced riverine runoff and increased wind-blown sediment supplies (e.g. Wehausen et Brumsack, 1999 ; Larrasoaña et al., 2003 ; Zhao et al., 2012 ; Revel et al., 2014). A widely accepted explanation for the excess freshwater input during times of sapropel formation is related to heavy monsoonal precipitation in North Africa which was channeled by the Nile River and other North African paleo-rivers (e.g. Rossignol-Strick et al., 1982; Fontugne et al., 1994; Rohling et al., 2002a ; Emeis et al., 2003 ; Scrivner et al., 2004 ; Osborne et al., 2008, 2010 ; Revel et al., 2010 ; Wu, 2016 ; Wu et al., 2017). In North Africa, these humid periods have been attributed to the northward migration of the rain belt associated with the Inter-Tropical Convergence Zone (ITCZ) due to precession-driven insolation changes (Rossignol-Strick et al., 1982; DeMenocal et al., 2000; Gasse, 2000; Arbuszewski et al., 2013; Skonieczny et al., 2015, 2019). The last period of more intense rainfall compared to the present, the so-called African Humid Period (AHP: from ~14.8 and ~6 cal kyr BP; Shanahan et al., 2015 ; Bastian et al., 2017), is thought to be responsible for the formation of the organic-rich sapropel S1 in the EMS between 10.2 and 6.4 cal kyr BP (Mercone et al., 2000; De Lange et al., 2008). Thus, the strong correspondence between sapropel formation and periods of African monsoon intensification, when freshwater discharge by North African rivers into the Mediterranean Sea increased, suggests that the reduction in sea surface salinity and deep-water convection could be the result of changes in the African monsoon system (Revel et al., 2015; Rohling et al., 2015). However, enhanced freshwater inputs from the northern margin of the Mediterranean Sea related to precipitations driven by westerly winds and the melting of glacial icesheets and linked to climate changes in the high latitudes of the Northern hemisphere (e.g. Kallel et al., 1997a ; Emeis et al., 2003 ; Melki et al., 2009 ; Toucanne et al., 2015 ; Filippidi et al., 2016; Tesi et al., 2017) would have also led to the reduction of deepwater formation in the EMS, limiting the oxygen supply to the deep water (Rohling, 1994). Furthermore, several studies have shown that the Mediterranean thermohaline circulation is sensitive to rapid climatic changes in the northern hemisphere (e.g.

Heinrich and Dansgaard - Oeschger events) (Rohling et al., 1995 ; Kallel et al., 1997b ; Allen et al., 1999 ; Bartov et al., 2003 ; Martrat et al., 2004).

In addition, the narrow and shallow Siculo-Tunisian and Gibraltar Straits tend to limit exchanges between the eastern and western Mediterranean basins, and with the North Atlantic. It has been proposed that water exchanges through the Straits may have been significantly limited during the glacial low sea-level stands of the late Quaternary. A general circulation model has shown that Mediterranean water outflow was reduced by 50% during the Last Glacial Maximum (LGM) (Mikolajewicz, 2011), and several studies have pointed to a salinity increase in the eastern basin (Thunell et Williams, 1989 ; Myers et al., 1998). In particular, Mikolajewicz (2011) has shown that the formation of deep waters in the eastern basin during the LGM was strengthened and that these waters were principally formed in the Aegean Sea and not in the Adriatic Sea as is the case today. It has also been proposed that rising global sea level during deglaciation led to greater exchanges between the basins and a drop in surface salinity, thus preconditioning the sapropel event by slowing down intermediate and deep convections (Grimm et al., 2015).

Studies of past changes in Mediterranean thermohaline circulation have mostly investigated the last glacial period, focusing on the deposition of sapropel S1 (10.2 – 6.4 cal kyr BP; Mercone et al., 2000) (e.g. Cacho et al., 2002; Sierro et al., 2005; Frigola et al., 2008; Schmiedl et al., 2010; Toucanne et al., 2012; Minto'o et al., 2015; Jiménez-Espejo et al., 2015). Continuous  $\delta^{13}$ C and  $\delta^{18}$ O records from epibenthic foraminifera of the last glacial – interglacial climatic cycle are rare and difficult to obtain for bottom suboxic or anoxic environments (e.g. sapropel events) in the EMS. This is due to the lack of a continuous population of epibenthic foraminifera species for which a calibrated vital effect for  $\delta^{13}$ C analyses is well established (Schmiedl et al., 2003, 2010). Consequently, the hydrological pattern of the EMS is not well constrained for periods of sapropel deposition and for the time intervals that preconditioned such events.

In the present study, we have investigated the Nd isotopic composition ( $\epsilon$ Nd) of the diagenetic Fe-Mn coatings precipitated on foraminifera shells. It has been demonstrated that  $\epsilon$ Nd measured on planktonic foraminifera shells represents mainly bottom seawater and/or pore water  $\epsilon$ Nd (Tachikawa et al., 2013, 2014). Such  $\epsilon$ Nd obtained from foraminiferal shells have been previously used to provide information on water mass provenance and mixing in the ocean (Molina-Kescher et al., 2014; Wu et al., 2015a, 2019; Dubois-Dauphin et al., 2017; Cornuault et al., 2018). Modern Mediterranean seawater displays a wide range of  $\epsilon$ Nd values, from -11 to -5, with unradiogenic surface water entering the Mediterranean as Atlantic Water and more radiogenic intermediate and deep waters originating from the Levantine Basin (Henry et al., 1994; Tachikawa et al., 2004; Vance et al., 2004). With a residence time of 500-

1000 years (Tachikawa et al., 2003 ; Siddall et al., 2008) and distinct local basin-scale sources,  $\epsilon$ Nd is assumed to behave quasi-conservatively, with great potential to fingerprint the provenance of Mediterranean water masses (Dubois-Dauphin et al., 2017; Cornuault et al., 2018; Wu et al., 2019).

The  $\varepsilon$ Nd of mixed planktonic foraminifera from two sediment cores collected in the Levantine Basin were investigated in order to reconstruct past  $\varepsilon$ Nd of the EMDW over the last 145 kyr. Combined with previous  $\varepsilon$ Nd records, the new results allow us to assess the relative contributions of Nile discharge and inflow of Modified Atlantic Water (MAW) to the thermohaline circulation of the EMS over the last climatic cycle characterized by several anoxic events and the deposition of sapropels S1 to S5. This allows us to constrain the hydrology at the origin of these anoxic events under different environmental conditions (different sea levels, different freshwater supplies from the African rivers and different hydrological exchange conditions at the Gibraltar and the Siculo-Tunisian Straits).

#### 3.2.3 Regional hydrological setting in terms of εNd

The Mediterranean Sea is an almost enclosed basin that exchanges surface and intermediate waters with the Atlantic Ocean though the Gibraltar Strait (sill depth ~ 300 m) and surface water with the Black Sea through the Dardanelles Strait (sill depth ~100 m). Driven by a negative water budget, an anti-estuarine circulation occurs in the Mediterranean Sea. Hence, the relatively fresh surface Atlantic Water (AW) (salinity ~ 36.5), which has an unradiogenic  $\varepsilon$ Nd signature of ~-9.7 (Tachikawa et al., 2004), flows into the WMS and is then modified by mixing with the ambient surface water to reach ~-10.4 in the Alboran Sea (Spivack et Wasserburg, 1988; Tachikawa et al., 2004). During its eastward flow, AW mixes with the surrounding surface waters and underlying intermediate waters leading to the formation of the Modified Atlantic Water (MAW) that flows along the basin at 50-200 m water depth following a general cyclonic flow path with several eddies and meanders (*Fig. 28*). The  $\varepsilon$ Nd values for MAW range from -10.8 to -9.0 in the western basin (Henry et al., 1994) and from -9.8 to -4.9 in the eastern basin (Tachikawa et al., 2004 ; Vance et al., 2004). Since evaporation exceeds precipitation and river runoff, the relatively fresh surface AW flowing into the WMS also becomes progressively saltier (~ 38.5) as it circulates eastward.

During winter time, intense cooling and strong wind-induced heat loss produce denser waters that sink via convection and form the intermediate waters in the Aegean Sea and the Levantine Basin and deep waters in the Gulf of Lions and the Adriatic Sea (Robinson et al., 2001 ; Schroeder et al., 2012). In particular, the Levantine Intermediate Water (LIW) is formed in the Cyprus-Rhodes area and it spreads westwards throughout the entire Mediterranean Basin at depths of between ~150-700 m (Lascaratos et al., 1993 ; Malanotte-Rizzoli et al., 1999). The LIW acquires its ɛNd signature mainly from

the partial dissolution of particles from the Nile River and the Egyptian/Libyan margin sediments of the EMS, which have  $\varepsilon$ Nd values ranging from -7 to -2 (Weldeab et al., 2002a ; Tachikawa et al., 2004 ; Ayache et al., 2016). This more radiogenic Nd signature is explained by sediment originating from the erosion of Ethiopian traps including Cenozoic basaltic silicate rocks ( $\epsilon Nd > 0$ ) (Garzanti et al., 2015). The LIW is thus characterized by a radiogenic  $\varepsilon$ Nd of ~-4.8 in the eastern part of the EMS and by an east-west ENd gradient ranging from -4.8 to -9.2, resulting from mixing with overlying and underlying water masses along its path (Henry et al., 1994; Tachikawa et al., 2004; Vance et al., 2004). In the Adriatic Sea, LIW is involved in the formation of Adriatic Deep Water (AdDW) that sinks into the deep EMS contributing, together with the Aegean Deep Water (AeDW), to the formation of the Eastern Mediterranean Deep Water (EMDW). The EMDW  $\varepsilon$ Nd values range from -7 to -6 with an average value of -6.5 (Tachikawa et al., 2004). The Western Mediterranean Deep Water (WMDW) is formed in the Gulf of Lions in winter, as a result of mixing between the relatively fresh surface water and the saline LIW; it then spreads into the Balearic Basin and Tyrrhenian Sea between ~ 2000 and ~ 3000 m (Millot, 1999 ; Schroeder et al., 2012) (Fig. 1). The WMDW is characterized by an average  $\varepsilon$ Nd value of -9.4  $\pm$  0.9 (Henry et al., 1994; Tachikawa et al., 2004). Between the WDMW and the LIW (from ~ 700 to ~ 2000 m), the Tyrrhenian Deep Water (TDW) (Millot et al., 2006), which is produced by mixing between WMDW and EMDW, has an average  $\varepsilon$ Nd value of -8.1 ± 0.5.

The Blue Nile and Atbara rivers represent together 97% of the suspended sediment load and 68% of the freshwater supply of the total annual Nile discharge (Foucault et Stanley, 1989 ; Williams et al., 2000 ; Revel et al., 2015).  $\epsilon$ Nd signatures of sediments from the Nile Basin are characterized by contrasted signatures, ranging from radiogenic values ( $\epsilon$ Nd  $\approx$  0) for the Cenozoic Ethiopian traps to strongly unradiogenic values ( $\epsilon$ Nd  $\approx$  -30) for the Precambrian Central Africa Craton (Garzanti et al., 2015). Sediments from the Bahr el Jebel (between Lake Albert and 10°N of latitude) are characterized by a  $\epsilon$ Nd value of -25, whereas Victoria-Albert Nile-derived fluvial muds by a range from -29 to -36 (Padoan et al., 2011). The Equatorial-White Nile sediment makes up approximately 3.5 % of the present-day total sediment discharge of the Nile and is fairly constant throughout the year (Blanchet et al., 2015 ; Garzanti et al., 2015), with a very unradiogenic signature (from -30 to -35). In contrast, the Blue Nile sediment, which is mainly transported during the humid phase, dominates the total sediment discharge of the Nile (72%) and is characterized by very radiogenic  $\epsilon$ Nd values (from -3 to 5; Padoan et al., 2011 ; Blanchet et al., 2013 ; Garzanti et al., 2015).



#### 3.2.4 Material and methods

Figure 28 (A) Bathymetric map of the Mediterranean Sea showing locations of core MD90-964 (33°02.75'N; 32°38.57'E; water depth 1375 m, length 32.12 m), core MS27PT (31°47.90'N, 29°27.70'E; water depth 1389 m, length 7.3 m) (blue dots) and all the other sites discussed in this study (black dots) (Freydier et al., 2001; Scrivner et al., 2004; Osborne 2008, 2010; Cornuault et al., 2018). The simplified modern Mediterranean water circulation is broadly indicated. Signatures of Nd isotopic composition are displayed for the Nile River and aeolian dust (Grousset et Biscaye, 2005; Padoan et al., 2011; Scheuvens et al., 2013). The potential pathways of North-African paleo-rivers are also depicted in light gray (Rohling et al., 2002; Wu et al., 2017). (B) Longitudinal transect of annual mean salinity of the Mediterranean Sea (i.e. the red shading shown in (A); data from WOA13).  $\varepsilon$ Nd values are represented by colored dots (Henry et al., 1994; Tachikawa et al., 2004; Vance et al., 2004). The map and section were generated using Ocean Data View software (Schlitzer, 2015).

#### 3.2.4.1 Studied cores

For this study, we have selected cores MD90-964 and MS27PT, which are bathed by the Eastern Mediterranean Deep Water (EMDW).

Core MD90-964 (33°02.75'N, 32°38.57'E; water depth 1375 m, length 32.12 m) was collected on the eastern part of the Nile deep-sea fan during the PROMETE III campaign on board R/V Marion Dufresne in September 1990 (Fig. 28). Core MD90-964 sediments consist of pale cream to yellowish brown foraminiferal and nannofossil marl ooze, interbedded with sapropelic layers that vary in thickness from 2 to 41 cm (Zhao et al., 2011). The  $\delta^{18}$ O of *Globigerinoides ruber*, clay mineralogy, total organic carbon (TOC) content and elemental intensities by X-ray fluorescence (XRF) have been studied previously by Zhao et al. (2011). The age model of core MD90-964 (Zhao et al., 2011) has been established by correlating the G. ruber  $\delta^{18}$ O record and the Mediterranean G. ruber stack compiled by Lourens (2004), using Gaussian filtering at both obliguity and precession, and cross-spectral analysis against a target curve that reflects characteristics of orbital parameters (ETP curve). According to the age model, the upper 7.30 m of core MD90-964 investigated in this study cover the last 145 kyr and present a linear mean sedimentation rate of 5 cm/kyr. Sapropels S1, S3, S4 and S5 are identified by an increase of Corg content, which reaches up to 6 % during the deposition of sapropel S5 (Fig. 29, Zhao et al., 2011).

Core MS27PT (31°47.90'N, 29°27.70'E; water depth 1389 m, length 7.3 m) was retrieved on the western Nile delta, around 90 km from the mouth of the Rosetta Nile River, during the Mediflux MIMES cruise of the R/V Pelagia in 2004 (*Fig. 28*). The core site lies directly under the influence of the Nile freshwater discharge. For this study, we have investigated the upper 3.15 m of core MS27PT which consist of carbonate-rich facies with coarse quartz grains and clastic mud-rich facies where sapropel S1 has been identified (Revel et al., 2010) (*Fig. 29*). The age model of the studied interval of core MS27PT is based on 22 previously published AMS <sup>14</sup>C dates (Ménot et al. 2020; Revel et al., 2010, 2015 ; Bastian et al., 2017) (*Fig. 29*).



*Figure 29 Age models of cores MD90-964 and MS27PT: (A) age-depth curve for core MS27PT (continuous line) interpolated from AMS 14C dates (Revel et al., 2015; Bastian et al. 2017) and (B) age-depth curve for core MD90-964 (dashed line) (Zhao et al., 2011). (C)* δ 180

#### 3.2.4.2 Methods

The samples investigated in this study consist of 15 to 30 mg of mono-specific planktonic foraminifera *G. ruber* and mixed planktonic foraminifera, hand-picked in the >150  $\mu$ m size fraction. Cleaning procedure and purification of Nd have been done in a class 100 clean laboratory using ultrapure reagents. All of the test samples were crushed between two glass slides to open the foraminiferal chambers. The calcite fragments were then ultrasonicated for 1 min before pipetting off the suspended particles with water to separate the waste. This step was repeated until the water became clear and free of clay. All samples were checked under a binocular microscope

to ensure that all particles had been removed. Most of the samples were then analyzed after this preliminary physical cleaning step (hereafter referred as "uncleaned foraminifera") (Wu et al., 2015b).

For this study, some physically cleaned samples were transferred to centrifuge tubes for an oxidative-reductive cleaning step (hereafter referred as "cleaned foraminifera"). The oxidative-reductive foraminiferal cleaning procedure followed that described by Vance and Burton (1999), using 10 ml reductive solution (1 M hydrous hydrazine, 16 M NH<sub>4</sub>OH, 0.25 M citric acid in a ratio of 1:6:3) and 5 ml oxidative solution (0.2 M NaOH and 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in a 1:1 ratio) per sample to more efficiently remove authigenic Fe-Mn coatings and organic material. For the reductive step, samples were heated in a water bath at 80°C for 30 min, and were ultrasonicated every 3 min for 10 s. After transferring the reductive cleaning solution to a centrifuge tube, the cleaned foraminifera were rinsed with Milli-Q water. The analytical procedure for the oxidative step was similar except that samples were ultrasonicated every 10 min for a period of 30 s.

All samples, including uncleaned foraminifera, underwent weak acid leaching for 5 min in 1 ml 0.001 M HNO<sub>3</sub> with ultrasonication. After these cleaning steps, samples were transferred into a 1.5 ml tube. 0.5 ml of Milli-Q water was first added to the tube, and then the foraminifera were dissolved using stepwise 100 µl 0.5 M HNO3 until the dissolution reaction stopped. The dissolved samples were centrifuged, and the supernatant was immediately transferred to Teflon beakers to prevent leaching of any possible remaining phases. The dissolved foraminifera shell fractions and authigenic fractions contained in the reductive cleaning solution were dried using a hotplate for Nd extraction. Nd was purified using Eichrom TRU-Spec and Ln-Spec resins following the detailed analytical procedures described in Copard et al. (2010). The <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd ratios were measured using the ThermoScientific Neptune<sup>Plus</sup> Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (MC-ICP-MS), hosted at the Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) in Gif-sur-Yvette. For the Nd isotope analyses, sample and standard concentrations were matched at 10 ppb. Mass-dependent fractionation was corrected by normalizing <sup>146</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd to 0.7219 and applying an exponential law. During the analytical sessions, every set of two samples was bracketed by analyses of the La Jolla Nd standard solution, which is characterized by certified values of 0.511858±0.000007 (Lugmair et al., 1983). The offset value between results and certified values of La Jolla standard was lower than 0.4 epsilon units (ENd) for all of the analyses presented in this study. The analytical errors reported herein correspond to the external 2 sigma standard deviation (based on repeated analyses of the La Jolla standard for the different analytical sessions) and range from 0.1 to 0.5 cNd (Table 1 and Table 2). The analytical blank values for Nd evaluated by using a quadrupole ICPMS were <4 pg, which represents less than 0.1% of the minimum Nd yield from foraminifera used in this study. As a result, no blank correction was applied. Results are expressed as  $\epsilon$ Nd = [(<sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd)<sub>sample</sub>/(<sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd)<sub>CHUR</sub> -1] \*10000, with the present-day (<sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd)<sub>CHUR</sub> of 0.512638 (Jacobsen et Wasserburg, 1980).

#### 3.2.5 Results

#### 3.2.5.1 The εNd record of cores MS27PT and MD90-964

The ENd values from core MS27PT, obtained on both monospecific samples of planktonic foraminifer *G. ruber* and mixed planktonic foraminifera, exhibit a wide range from -5.71±0.13 to -2.51±0.21 (*Tab. 3 and Fig. 30*). The εNd values of monospecific and mixed samples from the same sediment volume are in agreement within an uncertainty of 2 sigma (*Table 1*). It is worth noting that mean  $\varepsilon$ Nd values obtained from foraminifera cleaning solutions are similar or slightly more radiogenic than cleaned foraminifera. This confirms that oxidative-reductive cleaning procedures applied to foraminiferal tests from our sampling sites are not effective to fully remove the Nd associated with the authigenic Fe-Mn coating (Wu et al., 2015b). Therefore, ENd obtained in both reductively cleaned and non-reductively cleaned foraminifera are associated with bottom and/or pore-water ENd values as it has been demonstrated elsewhere for a large compilation of  $\varepsilon$ Nd results obtained from foraminifera (Tachikawa et al., 2014). For core MS27PT, ENd displays lower values of -4.7±0.2 to -4.9±0.1 between 21 and 16.4 cal kyr BP (Fig. 30). It increases to more radiogenic values (-2.5±0.2 to -4.4±0.3) in the time interval between 14.1 and 6.8 cal kyr BP, corresponding to the AHP which is associated with higher Nile flood discharges (DeMenocal et al., 2000; Revel et al., 2015; Castañeda et al., 2016). The highest value (-2.5±0.2) is recorded at 9.7 cal kyr BP. The  $\epsilon$ Nd values then steadily decrease from -2.5±0.2 to -5.5±0.3 between 9.7 and 4.3 cal kyr BP. The time interval coeval with the period during which sapropel S1 was deposited (10.2-6.4 cal kyr BP) is associated with radiogenic  $\varepsilon$ Nd values (from -2.7 ±0.2 to -4.3 ±0.2). The time interval between 4.3 and 1.5 cal kyr BP presents unradiogenic ENd values (up to  $-5.9\pm0.1$ ) which increase again thereafter to reach  $-4.0\pm0.1$  at the core top.

For core MD90-964,  $\varepsilon$ Nd values were obtained for samples of uncleaned mixed foraminifera from the Marine Isotope Stage (MIS) 6 to the Holocene *(Fig. 31E)*. In general, glacial MIS6, MIS4, MIS3 and MIS2 are characterized by high  $\varepsilon$ Nd values, ranging from -3.8±0.2 to -2.8±0.2. In contrast, interglacial MIS5 and the Late Holocene display lower  $\varepsilon$ Nd values, from -4.5±0.2 to -2.8±0.3.



Figure 30 (A) Nd isotopic composition ( $\epsilon$ Nd) obtained from foraminifera of core MS27PT:  $\epsilon$ Nd values obtained from cleaning solution of <u>G. ruber</u> (solid green triangle), reductively cleaned <u>G. ruber</u> (solid blue triangle), non-reductively cleaned <u>G. ruber</u> (solid blue triangle), non-reductively cleaned <u>G. ruber</u> (solid blue rectangle), reductively cleaned mixed planktonic foraminifera (solid blue rectangle), cleaning solution of mixed planktonic foraminifera (solid green rectangle), non-reductively cleaned mixed planktonic foraminifera (solid red rectangle); (B)  $\epsilon$ Nd obtained on non-reductively cleaned mixed planktonic foraminifera (solid black square) of core MD90-964 for the last 23 cal kyr BP. The Marine Isotope Stages (MIS) and time intervals of sapropel S1 and AHP are also reported.

Superimposed on this long-term glacial-interglacial variation, the monsoonprecession induced signal is distinguished by more radiogenic values related to the African Humid Periods (from 123.5 to 121.7 cal kyr BP, 102.3 to 99.3 cal kyr BP, 84.3 to 81.8 cal kyr BP; 55 cal kyr BP and 9.5 to 6.2 cal kyr BP) (e.g. Gasse, 2000 ; Zhao et al., 2012). These time intervals are also associated with an increase of C<sub>org</sub> in core MD90-964 and are coeval with the deposition of sapropels S5 (128.0 to 117.7 cal kyr BP), S4 (102.3 to 100.6 cal kyr BP), S3 (81.8 to 79.7 cal kyr BP) and S1 (10.1 to 5.7 cal kyr BP) *(Fig. 31F)* (Zhao et al., 2011). In particular,  $\varepsilon$ Nd values systematically increase before the deposition of sapropels S4, S3 and S1.

For the last 20 cal kyr BP, the  $\varepsilon$ Nd record obtained on core MD90-964 displays longterm variations that are consistent with those of core MS27PT. Interestingly, higher  $\varepsilon$ Nd values from ~14 to ~6 cal kyr BP are coeval with the timing of the AHP *(Fig. 30)*. The time interval between 9 and 6 cal kyr BP is marked by a steady decrease of  $\varepsilon$ Nd during the Late Holocene (*Fig. 30*), whereas the interval between 4 and about 1.5 cal kyr BP displays lower values before they increase again during the last 1.5 cal kyr BP.



Figure 31 Variations in (A) the Relative Sea Level (RSL) (Grant et al., 2014) and (B) the summer insolation (June and July) received by the Earth at 20°N, calculated using Analyseries software (Paillard et al., 1996) for the last 160 kyr. (C) Variations of the  $\delta$ 180 obtained from <u>G. ruber</u> of core MD90-964 (Zhao et al., 2011); (D) Variations of the smectite/illite ratio of core MD90-964 (Zhao et al. 2011); (E) Variations of the Nd isotopic composition ( $\epsilon$ Nd) obtained from uncleaned mixed planktonic foraminifera of core MD90-964 (this study); (F) Variations of the Total Organic Carbon (wt%) of sediments from core MD90-964 (Zhao et al., 2011). The Marine Isotope Stages (MIS) and time intervals of Sapropel S1 to S5 deposition are also reported.

#### 3.2.5.2 Regional compilation of seawater εNd of the Levantine Basin

Previous studies of the Nd isotopic compositions of authigenic oxy-hydroxides in the Levantine Basin have been conducted on leached bulk sediment (Freydier et al., 2001; Cornuault et al., 2018; Wu et al., 2019), fish debris/teeth (Wu et al., 2019) and on planktonic foraminifera (Scrivner et al., 2004; Vance et al., 2004; Osborne et al., 2010; Cornuault et al., 2018; Wu et al., 2019). Past seawater  $\epsilon$ Nd has been obtained from bulk sediment leachates using different analytical procedures such as bulk sediment leached with 1 M HCl (Freydier et al., 2001; Wu et al., 2019) and hydroxylamine hydrochloride of non-decarbonated samples (Tachikawa et al., 2004; Cornuault et al., 2018).  $\epsilon$ Nd analyses of foraminifera have previously been conducted on both uncleaned foraminifera (Cornuault et al., 2018) and samples treated with an oxidative-reductive leaching procedure (Scrivner et al., 2004; Vance et al., 2004; Osborne et al., 2010). All of these analytical procedures have been debated within the scientific community and have been deemed suitable for extracting the  $\epsilon$ Nd signature of the deep-water masses of the ocean.

Previous  $\varepsilon$ Nd records based on cleaned foraminifera collected in the eastern Levantine Basin (ODP Site 967C - 34°04.270'N; 32°43.528'E; 2552.8 m; Scrivner et al., 2004), in the western Levantine Basin (OPD Site 971A - 33°42.818'N; 24°42.108'E; 2140.9 m; Osborne et al., 2008) and in the south-eastern Aegean Sea (core LC21 - 35°39.7'N; 26°35.0'E; 1520 m; Osborne et al., 2010) were used to reconstruct past  $\varepsilon$ Nd of surface waters. However, it has been recently demonstrated that  $\varepsilon$ Nd of fossil planktonic foraminifera is not related to the ambient seawater at calcification depths, but instead reflects bottom and/or pore-water  $\varepsilon$ Nd values due to the presence of residual authigenic Fe-Mn coatings precipitated onto the carbonate shells that cannot be removed by chemical cleaning procedures (Piotrowski et al., 2012 ; Roberts et al., 2012 ; Wu et al., 2015b ; Xu et al., 2018). Hence  $\varepsilon$ Nd results obtained from cleaned foraminifera of core LC21 and ODP sites 967C and 971A should be interpreted as bottom/pore water  $\varepsilon$ Nd.

ODP Site 967C is also located within the EMDW (2551 m) and about 100 km away from core MD90-964 making it possible to directly compare their  $\varepsilon$ Nd records for time intervals corresponding to sapropels S1 and S5 *(Figs. 32 and 33).*  $\varepsilon$ Nd records for core MD90-964 and Site 967C, display more radiogenic values during African Humid Periods than before and after these time intervals. For core MD90-964, the highest  $\varepsilon$ Nd value is observed in the early African Humid Period (at 13.2 cal kyr BP) before the deposition of sapropels S1. Except this highest  $\varepsilon$ Nd value, both sapropels of core MD90-964 (S5 and S1) display a range from -3.5±0.2 to -4.8±0.2, characterized by slightly more radiogenic values compared to those obtained in the ODP Site 967C (-5.5±0.5 to -3.1±0.2; Scrivner et al., 2004).

For the last 20 cal kyr BP, core MS27PT is also characterized by similar long-term variations of  $\varepsilon$ Nd with an interval of more radiogenic values between 14 and 6 cal kyr BP followed by a progressive return to unradiogenic values from 6 to 4 cal kyr BP. For cores MS27PT and MD90-964, the last about 1.5 cal kyr BP show more radiogenic values. The good agreement observed in the long-term changes of the  $\varepsilon$ Nd during the S5 (for core MD909-964 and ODP Site 967C) and the last 18 cal kyr BP (for core MS27PT, core MD909-964 and ODP Site 967) suggests that all these cores provide a regional Nd isotopic signature of the EMDW.

Core MD04-2722 located south of Cyprus at 1780 m water depth in the eastern Levantine Basin (Fig. 28) presents radiogenic LGM ENd values (around -3), comparable to those observed for cores located along the Nile deep-sea fan. ENd values decrease between 17.5 and 15 cal kyr BP followed by a time interval characterized by radiogenic isotopic composition between 14.5 and 5 cal kyr BP (Fig. 32). The time interval thereafter (between 5 and 3 cal kyr BP) is associated with a slight decrease in the  $\varepsilon$ Nd values. Such long-term variations in  $\varepsilon$ Nd are guite similar to those observed in cores MD90-964 and MSPT27 located upstream of the general counterclockwise deep-sea circulation of the eastern Mediterranean basin (Fig. 28). Superimposed on this longterm trend, core MD04-2722 is characterized by shifts of  $\varepsilon$ Nd to unradiogenic values around 13.5 and 6.8 cal kyr BP that are not observed in other ENd records of the Levantine Basin (MD90-964, MS27PT and ODP Site 967C), with the exception of one shift to a single unradiogenic value at 6.8 cal kyr BP which is also observed in the ODP Site 967C (Fig. 32). This may reflect different time resolutions or a potential local effect on Nd isotopic signature. This implies that long-term variations of  $\varepsilon$ Nd below approximatively 1300 m water depth reflect a regional ENd signal of the Levantine Basin. We note a slight decrease of the  $\varepsilon$ Nd range along the north-eastward circulation pattern of the deep-water masses that could be the result of a slight modification of the Nd isotopic signature of deep-water masses through lithogenic Nd input from the volcanic margin of the eastern Levantine Basin.



Figure 32 Comparison between εNd records obtained in this study (cores MD90-964 and MS27PT) and published records for the last 25 kyr. . Core MD04-2722: Cornuault et al. (2018); cores BC07: Freydier et al (2001); SL29: Wu et al. (2019); ODP Site 967C: Scrivner et al. (2004).

In contrast, the  $\varepsilon$ Nd record of core BC07, located closer to core MD90-964 and at shallower depth (893 m), displays variations from -6.2±0.3 to -4.2±0.3 (Freydier et al., 2001) that differ somewhat from those of ODP Site 967C and core MD90-964 during the AHP (*Fig. 32*). While time intervals before 15 cal kyr BP and after 6 cal kyr BP are characterized by similar  $\varepsilon$ Nd variations as ODP Site 967C and cores MD90-964 and MS27PT, the AHP is instead associated with more unradiogenic  $\varepsilon$ Nd, with values as low as -5.9±0.3 during the sapropel S1. This suggests that the  $\varepsilon$ Nd record of water masses at ~900 m differs from those obtained at greater water depths (below ~1300 m) for a time interval between 14 and 6 cal kyr BP. The difference between  $\varepsilon$ Nd records above and below ~1300 m reaches its maximum during the time interval of sapropel S1 deposition.

Previous studies of the Nd isotopic compositions of authigenic oxy-hydroxides in the Levantine Basin have been conducted on leached bulk sediment (Freydier et al., 2001; Cornuault et al., 2018; Wu et al., 2019), fish debris/teeth (Wu et al., 2019) and on planktonic foraminifera (Scrivner et al., 2004; Vance et al., 2004; Osborne et al., 2010; Cornuault et al., 2018; Wu et al., 2019). Past seawater  $\epsilon$ Nd has been obtained from bulk sediment leachates using different analytical procedures such as bulk sediment leached with 1 M HCl (Freydier et al., 2001; Wu et al., 2019) and hydroxylamine hydrochloride of non-decarbonated samples (Tachikawa et al., 2004; Cornuault et al., 2018).  $\epsilon$ Nd analyses of foraminifera have previously been conducted on both uncleaned foraminifera (Cornuault et al., 2018) and samples treated with an oxidative-reductive leaching procedure (Scrivner et al., 2004; Vance et al., 2004; Osborne et al., 2010). All of these analytical procedures have been debated within the scientific community and have been deemed suitable for extracting the  $\epsilon$ Nd signature of the deep-water masses of the ocean.

Previous  $\varepsilon$ Nd records based on cleaned foraminifera collected in the eastern Levantine Basin (ODP Site 967C - 34°04.270'N; 32°43.528'E; 2552.8 m; Scrivner et al., 2004), in the western Levantine Basin (OPD Site 971A - 33°42.818'N; 24°42.108'E; 2140.9 m; Osborne et al., 2008) and in the south-eastern Aegean Sea (core LC21 - 35°39.7'N; 26°35.0'E; 1520 m; Osborne et al., 2010) were used to reconstruct past  $\varepsilon$ Nd of surface waters. However, it has been recently demonstrated that  $\varepsilon$ Nd of fossil planktonic foraminifera is not related to the ambient seawater at calcification depths, but instead reflects bottom and/or pore-water  $\varepsilon$ Nd values due to the presence of residual authigenic Fe-Mn coatings precipitated onto the carbonate shells that cannot be removed by chemical cleaning procedures (Piotrowski et al., 2012; Roberts et al., 2012; Wu et al., 2015b; Xu et al., 2018).  $\varepsilon$ Nd results obtained from cleaned foraminifera of core LC21 and ODP sites 967C and 971A should be interpreted as bottom/pore water  $\varepsilon$ Nd. ODP Site 967C is also located within the EMDW (2551 m) and about 100 km away from core MD90-964 making it possible to directly compare their  $\epsilon$ Nd records for time intervals corresponding to sapropels S1 and S5 *(Figs. 32 and 33).*  $\epsilon$ Nd records for core MD90-964 and Site 967C, display more radiogenic values during African Humid Periods than before and after these time intervals. For core MD90-964, the highest  $\epsilon$ Nd value is observed in the early African Humid Period (at 13.2 cal kyr BP) before the deposition of sapropels S1. Except this highest  $\epsilon$ Nd value, both sapropels of core MD90-964 (S5 and S1) display a range from -3.5±0.2 to -4.8±0.2, characterized by slightly more radiogenic values compared to those obtained in the ODP Site 967C (-5.5±0.5 to -3.1±0.2; Scrivner et al., 2004).

For the last 20 cal kyr BP, core MS27PT is also characterized by similar long-term variations of  $\varepsilon$ Nd with an interval of more radiogenic values between 14 and 6 cal kyr BP followed by a progressive return to unradiogenic values from 6 to 4 cal kyr BP. For cores MS27PT and MD90-964, the last about 1.5 cal kyr BP show more radiogenic values. The good agreement observed in the long-term changes of the  $\varepsilon$ Nd during the S5 (for core MD909-964 and ODP Site 967C) and the last 18 cal kyr BP (for core MS27PT, core MD909-964 and ODP Site 967) suggests that all these cores provide a regional Nd isotopic signature of the EMDW.

Core MD04-2722 located south of Cyprus at 1780 m water depth in the eastern Levantine Basin (Fig. 1) presents radiogenic LGM ENd values (around -3), comparable to those observed for cores located along the Nile deep-sea fan. ENd values decrease between 17.5 and 15 cal kyr BP followed by a time interval characterized by radiogenic isotopic composition between 14.5 and 5 cal kyr BP (Fig. 32). The time interval thereafter (between 5 and 3 cal kyr BP) is associated with a slight decrease in the  $\varepsilon$ Nd values. Such long-term variations in  $\varepsilon$ Nd are quite similar to those observed in cores MD90-964 and MSPT27 located upstream of the general counterclockwise deep-sea circulation of the eastern Mediterranean basin (Fig. 28). Superimposed on this longterm trend, core MD04-2722 is characterized by shifts of  $\varepsilon$ Nd to unradiogenic values around 13.5 and 6.8 cal kyr BP that are not observed in other ENd records of the Levantine Basin (MD90-964, MS27PT and ODP Site 967C), with the exception of one shift to a single unradiogenic value at 6.8 cal kyr BP which is also observed in the ODP Site 967C (Fig. 28). This may reflect different time resolutions or a potential local effect on Nd isotopic signature. This implies that long-term variations of  $\varepsilon$ Nd below approximatively 1300 m water depth reflect a regional ENd signal of the Levantine Basin. We note a slight decrease of the ENd range along the north-eastward circulation pattern of the deep-water masses that could be the result of a slight modification of the Nd isotopic signature of deep-water masses through lithogenic Nd input from the volcanic margin of the eastern Levantine Basin.

In contrast, the  $\varepsilon$ Nd record of core BC07, located closer to core MD90-964 and at shallower depth (893 m), displays variations from -6.2±0.3 to -4.2±0.3 (Freydier et al., 2001) that differ somewhat from those of ODP Site 967C and core MD90-964 during the AHP (Fig. 5). While time intervals before 15 cal kyr BP and after 6 cal kyr BP are characterized by similar  $\varepsilon$ Nd variations as ODP Site 967C and cores MD90-964 and MS27PT, the AHP is instead associated with more unradiogenic  $\varepsilon$ Nd, with values as low as -5.9±0.3 during the sapropel S1. This suggests that the  $\varepsilon$ Nd record of water masses at ~900 m differs from those obtained at greater water depths (below ~1300 m) for a time interval between 14 and 6 cal kyr BP. The difference between  $\varepsilon$ Nd records above and below ~1300 m reaches its maximum during the time interval of sapropel S1 deposition.

#### 3.2.6 Discussion

The  $\varepsilon$ Nd record obtained from uncleaned foraminifera of core MD90-964 allows us to establish, for the first time, the Nd isotopic signature of the EMDW of the Levantine Basin over the last climatic cycle and to extend our knowledge of the  $\varepsilon$ Nd variability for sapropels S1 and S5 to those of S3 and S4. The  $\varepsilon$ Nd record of core MD90-964 also displays glacial-interglacial variability with more radiogenic values during glacial MIS *(Fig. 31).* 

A prerequisite for interpreting such seawater  $\varepsilon$ Nd variations through time is the characterization of present-day Nd isotopic composition of the main water masses circulating in the eastern Mediterranean basin. Thus, we can evaluate potential temporal changes in the  $\varepsilon$ Nd of the end-members during the last climatic cycle, and assess the potential influences of lithogenic Nd input and regional "boundary exchange" on  $\varepsilon$ Nd of deep-water masses.

#### **3.2.6.1** Possible impact of changes in lithogenic Nd input on the $\varepsilon$ Nd of the Eastern

#### Mediterranean Deep Water in the Levantine Basin

At the present time, the EMS is characterized by contrasting seawater  $\varepsilon$ Nd values (~-10 to -5) with strong zonal and vertical gradients which are attributed to a mixing between the inflowing MAW (~-10) and the more radiogenic underlying LIW (~-5) and EMDW (~-6.5) (Tachikawa et al., 2004) *(Fig. 28b)*. The latter acquires its  $\varepsilon$ Nd signature from boundary exchange with radiogenic basaltic material originating from the Ethiopian traps, which is transported to the EMS by the Nile river ( $\varepsilon$ Nd = -3 to +3, Tachikawa et al., 2004), and from the volcanic arc of the Aegean Sea ( $\varepsilon$ Nd ~-2.5), with the most radiogenic material being located at the eastern border of the Levantine Basin ( $\varepsilon$ Nd = +3.5 to +6) (Ayache et al., 2016).

In this regard, previous studies have explored past variations of seawater  $\varepsilon$ Nd in the Levantine Basin as a balance between unradiogenic aeolian Saharan dust and radiogenic Nile river discharge (Scrivner et al., 2004; Revel et al., 2015; Cornuault et al., 2018; Wu et al., 2019), including the possibility of a significant contribution from paleorivers along the African margin (Osborne et al., 2010), or a predominant contribution through the mechanism of boundary exchange (Ayache et al., 2016; Vadsaria et al., 2019; Wu et al., 2016). Tachikawa et al. (2004) have suggested that the Nd flux from Nile River freshwater has a minor influence on the present-day Mediterranean seawater  $\varepsilon$ Nd, with its Nd concentration being low and the water input 10 times smaller than the unradiogenic MAW flowing from the Western Basin to the shallow waters of the Levantine Basin. Several previous studies have demonstrated that detrital material in the Nile deep-sea fan results from the mixing of sediments derived from Saharan/Libyan dusts and Nile sediments (Weldeab et al., 2002a; Scheuvens et al., 2013; Garzanti et al., 2015). Revel et al., 2015). Cores MD90-964 and MS27PT, located on the Nile deep-sea fan, are then suitable for assessing lithogenic Nd input to the EMDW.

#### 3.2.6.2 Contribution of the Nile river

Past humid periods, corresponding to the sapropels, were systematically accompanied by higher deposition of iron/smectite-rich sediments in the Nile deep-sea fan, reflecting enhanced physical erosion and transport of sediments from the Ethiopian Highlands (Krom et al., 1999, 2002 ; Weldeab et al., 2002b ; Revel et al., 2010, 2014, 2015 ; Langgut et al., 2011 ; Zhao et al., 2012). In contrast, past arid periods are associated with a lower contribution from the Blue Nile and a higher relative proportion of sediments derived from the White Nile, along with a peak in the aeolian dust component (Revel et al., 2015; Zhao et al., 2012). Large smectite contents recorded in cores MD90-964 (Zhao et al., 2012) (Fig. 4D) and MS27PT, combined with Sr and Nd isotopic compositions (Revel et al., 2014) indicate the dominant contribution of the Blue Nile (smectite) to the Nile discharge, at least during the last climatic cycles. The low proportion of sediment derived from the White Nile is mainly due to the Sudd marshes in Southern Sudan which efficiently trap sediments from tributaries of the White Nile (Padoan et al., 2011; Garzanti et al., 2015). In addition, during the African Humid Periods, it has been suggested that large lakes formed in the region extending from Sudd to the confluence at Khartoum (Barrows et al., 2014). These lakes likely further limited the northward transport of unradiogenic Nd sediments to the Nile deep-sea fan. Thus, there is no argument to support the hypothesis that changes in the relative contribution of the Equatorial-White Nile and Blue Nile tributaries triggered the seawater  $\varepsilon$ Nd variations observed in cores MD90-964 and MSPT27.

#### 3.2.6.3 Contribution of African dust

The Saharan dust transported to the EMS is characterized by an unradiogenic  $\varepsilon$ Nd values (-15 to -11; Padoan et al., 2011; Scheuvens et al., 2013), potentially contributing to the unradiogenic Nd isotopic signature of surface and intermediate water masses (e.g. Tachikawa et al., 2004; Ayache et al., 2016). However, the present-day distribution of  $\varepsilon$ Nd in the surface and intermediate water masses of the Mediterranean Sea is mainly attributed to the mixing of the AW and the LIW and suggests a negligible contribution of Nd lithogenic input from aeolian dusts (Wu et al., 2019).

In addition, core MD90-964, located at a distal position on the deep-sea fan, is characterized by lower mean sedimentation rates (5 cm/kyr) compared to core MS27PT (12 cm/kyr) and may be associated with a higher proportion of Saharan dust components. Variations in the mineralogical ratio of smectite/illite obtained on the clay fraction of core MD90-964 have been used to track the relative proportions of Saharan dust (characterized by high illite contents) and Nile contributions (dominated by smectite, 90%, derived from the Blue Nile and Atbara River draining the Ethiopian Plateau flood basalts) (Zhao et al., 2011) (Fig. 4D). The transport of Saharan dust to the Levantine Basin, reconstructed from the smectite/illite ratio, displays slight glacialinterglacial variations with elevated dust inputs during glacial periods. Such results are in agreement with previous studies reporting an increase in dust input to the Mediterranean Sea during this time span induced by the southward migration of the ITCZ (Weldeab et al., 2002b ; Revel et al., 2010 ; Ehrmann et al., 2016, 2017 ; Lamb et al., 2018) (Fig. 31D). Such glacial increases of unradiogenic ENd dust inputs to the eastern Mediterranean Basin do not appear to have significantly modified the seawater εNd record obtained in core MD90-964, since glacial periods (MIS6 and MIS2-4) are systematically associated with more radiogenic  $\varepsilon$ Nd values than those of interglacial periods (MIS5 and MIS1) (Figs. 31D and 31E).

In addition, the seawater  $\varepsilon$ Nd record obtained in core BC07, which was collected at a shallower depth (893 m), could have been slightly more affected by the dissolution of Saharan dust relative to the other deeper cores. Such higher contribution of dust dissolution in the upper water column has been demonstrated in previous studies (e.g. Ayache et al., 2016). Yet, this core does not exhibit variations in seawater  $\varepsilon$ Nd that might have been induced by a glacial increase in dust fluxes. The time interval corresponding to the AHP (from ~14.8 and ~6 cal kyr BP), when a decrease of aeolian dusts has been demonstrated (DeMenocal et al., 2000; Ehrmann et al., 2013), is in fact associated with more unradiogenic  $\varepsilon$ Nd (Fig. 5). A negligible contribution of the dissolution of African dust on past seawater  $\varepsilon$ Nd since the last glacial period has been also proposed by Cornuault et al. (2018) and Wu et al. (2019) for several seawater  $\varepsilon$ Nd records obtained

from cores located between  ${\sim}800$  and  ${\sim}3400$  m water depth in the western part of the EMS.

#### 3.2.6.4 Contribution of African paleo-rivers

A vast fossil river channel network has been identified in the Libyan Sahara, which was active during African Humid Periods (Rohling et al., 2002). These paleo-rivers carried alteration products originating from basalts of the Tibesti mountains, ( $\epsilon Nd = 5$  to 7; Allègre et al., 1981). Some lake mollusks analyzed in Wadi Behar Belema and Wadi Quoquin (two of these paleo-rivers) have shown that the freshwater was significantly radiogenic ( $\epsilon$ Nd = -2.2 to -1.8) compared to the Saharan dust (Osborne et al., 2008). Therefore, it has been suggested that these Libyan paleo-rivers contributed an additional source of radiogenic Nd to the eastern Mediterranean Basin during African Humid Periods (Scrivner et al., 2004). Seawater ENd records for core ODP site 971A (proximal to the mouths of these paleo-rivers compared to more distal ODP Site 967C or core LC21), were used to support this hypothesis during sapropel S5 (Osborne et al., 2008, 2010). However, for different reasons, variations in the foraminiferal ENd obtained from cores located in the eastern EMS cannot be entirely explained by changes in the Nd isotopic composition of the water masses induced by lithogenic input from the African paleo-rivers. First, Sr and Nd isotopic signatures of the detrital fraction of sediments close to the mouth of these Libyan paleo-rivers (core CP10BC), have shown maximum sediment discharges during the sapropel S1b time interval (Wu et al., 2016) whereas ENd records display more radiogenic values at the beginning of the AHP (~14.8 cal kyr BP), reaching a maximum at ~13.5 cal kyr BP for core MD90-964 and at ~9.7 cal kyr BP for core MS27PT (Fig. 32). Second, the sapropel time interval in cores MD90-964 and MS27PT, as well as in several cores previously investigated throughout the EMS (Wu et al., 2019), is associated with a continuous decrease in  $\varepsilon$ Nd values during the deposition of sapropel S1 indicating a more radiogenic signature for the S1a than for the S1b time interval (Fig. 32). Finally, core CP10, which should be susceptible to a significant influence from the discharge of Libyan paleo-river sediments due to its proximal location does not in fact exhibit any influence on its seawater ENd record (Wu et al., 2019). Therefore, while we cannot fully rule out a local influence of detrital discharge from the Libyan paleo-rivers on seawater ENd, its contribution to Levantine deep-water masses can be considered negligible.

In conclusion, the process of "boundary exchange" between water masses and volcanic sediment along the margin of the eastern and northern Levantine Basin is one of the major sources of lithogenic Nd to the Mediterranean Sea (Ayache et al., 2016), but neither changes in the inputs of lithogenic Nd from the Nile River nor from the paleorivers of the North African margin can explain the glacial-interglacial variability observed in the seawater  $\varepsilon$ Nd records of core MD90-964.

#### 3.2.6.5 Paleo-hydrological implications of the εNd records during glacialinterglacial transitions and Terminations I and II

The  $\varepsilon$ Nd records for the EMS display significant glacial and interglacial variations, ranging from -2.0±0.2 to -4.3±0.2, with more radiogenic values during glacial MIS6, 4, 3 and 2 (*Fig. 4*) that may have been induced by the result of an increase in the residence time of deep-water masses in the EMS and/or a decrease in the proportion of unradiogenic MAW flowing into the EMS.

Using a regional ocean-atmosphere coupled climate model, Vadsaria et al. (2019) have shown that a reduction in the formation of deep water in the Eastern basin is associated with an increase in deep-water  $\varepsilon$ Nd due to a longer interaction between the water masses and the radiogenic sediments along the eastern margins of the EMS (Ayache et al., 2016). However, since the ventilation of the EMDW was enhanced during glacial MIS2, 4 and 6, due to saltier and denser surface water (Thunell and Williams, 1989; Béthoux et al., 1990; Myers et al., 1998a), the more radiogenic ENd values for the EMDW during glacial periods cannot be attributed to a modification of the residence time of deep-water masses. Moreover, several models have shown that exchange between the Atlantic Ocean and the Mediterranean Sea may have been reduced by as much as half during the glacial low sea-level stands, resulting in a higher longitudinal salinity gradient in the Mediterranean Sea (Bryden et al., 1994; Myers et al., 1998; Mikolajewicz, 2011 ; Grimm et al., 2015). Periods of glacial low sea level may have caused a 50% reduction in water exchange between the eastern and the western Mediterranean basins through the Sicilo-Tunisian Strait (Mikolajewicz, 2011; Grimm et al., 2015). Consequently, taking into account that glacial periods were associated with enhanced convection of deep water in the EMS, the more radiogenic  $\varepsilon$ Nd observed for the glacial EMDW can be attributed to a decrease in the contribution of the Modified Atlantic Water (MAW) to the eastern Mediterranean Basin. In this case, therefore, there is an entrainment of radiogenic  $\varepsilon$ Nd surface water to the deep basin at the center of production of deep-water masses. However, we cannot exclude that the decrease in zonal water exchange between the WMS and the EMS during the glacial period favored also a longer contact time between the EMDW and the radiogenic sediment draping the eastern Mediterranean continental margin during this time. This hypothesis would need to be tested further using a regional modeling approach.

However, we have tried to estimate the reduction of MAW to the EMS necessary to explain an increase of 1.5  $\epsilon$ Nd unit observed in core MD90-964 during glacial time relative to the low values of the MIS1 and 5 (out of sapropel and African Humid Periods) using a simple box-model for Nd in the EMS established by Wu et al. (2019). We have used the present-day input of Nile river and dust to the EMS (Nile×1, Dust×1; Fig. 5 of Wu et al., 2019). Results suggest that the observed glacial increase of  $\epsilon$ Nd could be
attributed to a decrease of MAW by 55 % relative to today. Such variations are likely overestimated as the radiogenic Nd contribution from Nile could have also been reduced during glacial period. Nevertheless, the calculated reduction of MAW inflow into the EMS during glacial low sea-level stands agrees with the 50 % reduction in water exchange between the eastern and the western Mediterranean basins through the Siculo-Tunisian Strait quantified by Mikolajewicz, (2011) for the LGM.

The εNd record of core MD90-964 covers the last Terminations I and II. The significant decrease in the  $\epsilon$ Nd value (from -3.2±0.2 to -4.4±0.2) during Termination I begins at around 18 cal kyr BP and is coeval with a similar decrease in  $\delta^{13}$ C obtained from benthic foraminifera (Incarbona et al., 2011 ; Sprovieri et al., 2012 ; Toucanne et al., 2012 ; Cornuault et al., 2016) (Fig. 33). The decrease of the εNd during Termination II observed in core MD90-964 is also associated with a decrease of benthic  $\delta^{13}$ C, which is particularly well marked in the Ionian Basin, close to the Siculo-Tunisian Strait (Incarbona et al., 2011). The decrease in  $\delta^{13}$ C obtained on benthic foraminifera has been linked to a reduction in deep-water convection in the Mediterranean Sea, but the influence of an increase in surface productivity cannot be excluded (Incarbona et al., 2011; Cornuault et al., 2016). During both terminations, the decrease in ventilation suggested by the benthic foraminifera  $\delta^{13}$ C record is not associated with more radiogenic values, as expected if the seawater residence time in the EMS had increased. On the contrary, the  $\varepsilon$ Nd record shows a decrease suggesting a higher contribution of unradiogenic AW to the Eastern Basin linked to the rise of the relative sea level and enhanced water mass exchange between the eastern and western Mediterranean basins. The timing of reduced ventilation and increase in Atlantic Water contribution to the eastern Mediterranean basin is consistent with the ocean-biogeochemical model results obtained by Grimm et al. (2015), which indicate that deep-water anoxia requires a long prelude of deep-water stagnation of about 6 kyr, with no particularly strong eutrophication. The timing and duration of the stagnation prelude agree with the mechanisms for ORL1 (organic-rich layer) deposition in the western Mediterranean Sea proposed by Sierro et al. (2005).

#### (figure to the opposite page)

Figure 33 (A) Variations in Relative Sea Level (RSL) (Grant et al., 2014) and summer insolation (June and July) received by the Earth at 20°N, calculated using Analyseries software (Paillard et al., 1996) for last 160 kyr. (B)  $\varepsilon$ Nd record obtained from ODP Site 967C (Osborne et al., 2010); (C)  $\varepsilon$ Nd record obtained from non-reductively cleaned mixed planktonic foraminifera of core MD90-964 (this study); (D)  $\varepsilon$ Nd record obtained from non-reductively cleaned mixed planktonic foraminifera of core MS27PT (this study); (E) compilation of  $\delta$ 13C obtained from benthic foraminifera from Mediterranean cores. . Records of  $\delta$ 13C obtained from benthic foraminifera are published as followed: MD04-2722 by Cornuault et al. (2016); MD01-2472 by Toucanne et al. (2012); ODP Site 963 by Incarbona et al. (2011); MD95-2043 by Cacho et al. (2007).



(legend to the opposite page)

In particular, the decreases in both benthic  $\delta^{13}$ C and  $\epsilon$ Nd before the sapropels S1 and S5 are coeval with the end of Henrich Stadial 1 and 11 (HS1 and HS11), respectively. It has been postulated that an enhanced inflow of less salty seawater in the Mediterranean Sea during the HS1 time interval favored a reduction in deep-water convection in the western basin and caused the ORL1 deposition between 14.5 and 8.2 cal kyr BP (Cacho et al., 2002; Martínez-Ruiz et al., 2003). However, this time interval is still associated with deep-water convection allowing the transfer of unradiogenic  $\epsilon$ Nd from MAW to the EMDW at the center of deep-water production in the EMS. Our new  $\epsilon$ Nd record from core MD90-964 suggests similar mechanisms during Termination II, with a potential reduction in the salinity of the Atlantic Water flowing into the Mediterranean Sea during the HS11 (Kandiano et al., 2014; Jiménez-Espejo et al., 2015; Grant et al., 2016) and an increase in the proportion of MAW in the deep-water masses of the EMS, 5 to 6 kyr prior to the deposition of sapropel S5.

#### 3.2.6.6 Variability of the EMS during the African Humid Periods

The  $\varepsilon$ Nd record of core MD90-964 reveals that African Humid Periods (maximum of summer insolation) of the last climatic cycle are generally associated with more radiogenic  $\varepsilon$ Nd values of the EMDW (*Fig. 31*). The sample from core MS27PT dated at ~9.7 cal kyr BP displays the most radiogenic  $\varepsilon$ Nd value (-2.5±0.2), which corresponds to the maximum of summer insolation received by the Earth at 20°N (Figs. 4 and 6). The planktonic foraminifera  $\delta^{18}$ O record from core 9509, located under the River Nile plume in the southeastern Levantine Basin (*Fig. 28*) (Almogi-Labin et al., 2009), shows the most negative values (-1‰) at ~9.3 cal kyr BP, suggesting a large input of freshwater from the Nile during this time. Such variations may therefore involve (I) a more efficient exchange of Nd from seawater and river sediment plumes associated with an intensification of the Nile River sediment discharge during the African Humid Periods (Revel et al., 2010; Cornuault et al., 2016) and/or (II) a longer residence time of water masses in the EMS during time intervals of stratification of the water column that could have led to increased boundary-exchange processes at the continental margin (Lacan et Jeandel, 2005).

Recent studies have shown that river sediment discharges can modify the Nd isotopic composition of surrounding water masses (Singh et al., 2012 ; Chen et al., 2013 ; Goswami et al., 2014 ; Osborne et al., 2014 ; Rousseau et al., 2015 ; Wu et al., 2015a), as recently observed in the Bay of Bengal for a water depth greater than 2000 m (Yu et al., 2018). However, the  $\varepsilon$ Nd values of core BC07, collected at a shallower water-depth (893 m) in the lower portion of the LIW, are less radiogenic by 2  $\varepsilon$ Nd units during the sapropel S1 time interval relative to the other  $\varepsilon$ Nd records available nearby (core MD90-964). This suggests that lithogenic Nd from Nile river sediment plumes did not

play a major role in  $\varepsilon$ Nd variations of intermediate and deep-water masses in the eastern Mediterranean Basin during the African Humid Period. However, Nile river sediment plumes could partially explain the  $\varepsilon$ Nd variations during the deposition of sapropel S1 given that core MS27PT, located closer to the Nile river month, is characterized by higher  $\varepsilon$ Nd amplitude compared to what observed in core MD90-964.

Results from the recent regional circulation model developed by Vadsaria et al. (2019), using a five-fold increase in Nile runoff during the deposition of sapropel S1, show more radiogenic ENd values (by 2 ENd units) for the deep-water masses below 1200 m, associated with a sluggish circulation, stagnation of deep water and consequent longer interaction with the surrounding radiogenic margins. This result agrees well with  $\varepsilon$ Nd records obtained for sapropels S1 to S5 (cores MS27PT and MD90-964) that display an increase of up to 2.5 ENd units (Figs. 32 and 33). In addition, the less radiogenic values observed in core BC07 during sapropel S1 are also consistent with model results for intermediate waters (near the LIW) (Vadsaria et al., 2019). Modeling outputs have shown a modification of the sea surface circulation pattern favorable to the propagation of unradiogenic western Mediterranean Sea waters into the intermediate waters of the Levantine Basin. The resulting ENd decrease observed at intermediate water depth is related to less vigorous circulation that also induces a reduction of the exchange with high-radiogenic material from the east of the EMS. Consequently, distinct variations of ENd records for intermediate- and deep-waters observed in cores BC07 and MD90-964 during the interval of sapropel S1 deposition are supported by models and suggest deep-water stagnation and less vigorous circulation of the LIW.

The  $\varepsilon$ Nd record of core MS27PT shows an increase around 4 kyr before the deposition of sapropel S1 (from 10.5 to 6.5 cal kyr BP, Bar-Matthews et al., 2000). This is in agreement with the recent Nile sediment discharge records that indicate an increasing discharge at ~15 cal kyr BP that could have induced a freshening of the Mediterranean Sea and a slow-down of the circulation (Revel et al., 2010). Our new results allow us to investigate the potential for a time lag between seawater  $\varepsilon$ Nd rise and sapropel onset for the previous sapropels S3, S4 and S5. The smectite/illite mineralogical ratio of core MD90-964 (Fig. 4) enables estimating the Nile discharge over the last climatic cycle (Zhao et al., 2011). This mineralogical ratio increases at about 15 cal kyr BP, in agreement with an intensification of Nile river discharge prior to the deposition of sapropel S1 (Revel at al., 2010). Taking into consideration the relatively low time resolution of the record, similar time lags can be observed between the seawater  $\varepsilon$ Nd values systematically increase before the intervals of sapropels deposition but these shifts to more radiogenic values are not always associated with variations in the smectite/illite ratio. The lower time resolution of the  $\varepsilon$ Nd record of core MD90-964 around sapropel S5 does prevent us from clearly identifying a similar time lag.

The time interval coeval with sapropel S5 is characterized by lower  $\varepsilon$ Nd values relative to those of sapropels S1 and S4, and to a lesser extent to those of sapropel S3. ODP Site 967C, which is at a more distal position relative to the Nile River mouth, also displays comparable ENd values during the S5 mid-point, with slightly less radiogenic values (of about 0.5 ENd units) at the limits of S5 (Fig. 33). African monsoon rainfall has been more intense during the time interval of the S5 deposition than during sapropels S1 or S4 (Bar-Matthews et al., 2000), likely leading to more intense Nile sediment and freshwater discharges. The lower  $\delta^{18}$ O *G. ruber* values obtained from core MD90-964 during S5 compared to S1 points to a more significant freshwater discharge from the Nile to the studied site (Fig. 2C). This suggests that the higher contribution of unradiogenic MAW in this period of particularly high relative sea level (Fig. 33A), may have overtaken the influence of an increase in radiogenic Nd from the Nile input and/or of a lesser vigorous deep-water circulation in the EMS during the deposition of sapropel S5. This would explain why the development of sapropel S5 is not related to higher ENd values compared to other sapropels, such as S1 and S4. For sapropel S4, the  $\varepsilon$ Nd record may indicate enhanced Nile river discharge, or more likely, a reduction in EMS-WMS exchange induced by lower sea level during MIS5c compared to MIS5e (Fig. 33A). Further modeling studies are needed to estimate the relative contribution of the MAW to the eastern Mediterranean Basin under the environmental conditions prevailing during the different sapropel depositions and particularly during the high sea-level of S5.

#### 3.2.7 CONCLUSION

Based on the foraminiferal  $\epsilon$ Nd record of cores MD90-964 and MS27PT, located in the eastern Levantine Basin, we provide evidence of significant glacial-interglacial variations in the inflow of Atlantic Water to the EMS during the last climate cycle (last 145 kyr). We have demonstrated for the first time that  $\epsilon$ Nd values for the EMDW are systematically associated with more radiogenic values during glacial Marine Isotope Stages. Such long-term glacial to interglacial variations in  $\epsilon$ Nd values cannot be solely the result of changes in Nile river discharge and Saharan dust inputs. Decreases in  $\epsilon$ Nd values during MIS5 and MIS1 interglacials have been attributed to an increase in the contribution of unradiogenic MAW to the EMS related to high sea-level stands and enhanced seawater exchange between the North Atlantic and the Mediterranean basins. Termination I and II are associated with a decrease in seawater  $\epsilon$ Nd in line with a decrease in the  $\delta^{13}$ C obtained from benthic foraminifera, suggesting a sluggish deepsea ventilation in the EMS related to a higher contribution of Atlantic Water in the EMS through the Siculo-Tunisian Strait during sea-level rise.

Superimposed on this long-term glacial-interglacial variation, a monsoon-precession induced signal is distinguished in  $\varepsilon$ Nd records by more radiogenic values related to African Humid Periods (and sapropel events). These periods of radiogenic  $\varepsilon$ Nd of the EMDW have been associated with an intensification of Nile discharge and an increase in the residence time of deep-water masses in the EMS, leading to an increase in the contact time between deep-water masses and radiogenic sediments along the continental margin of the EMS.

Overall, our  $\varepsilon$ Nd records combined with previous  $\varepsilon$ Nd values obtained in the EMS reinforce the hypothesis that a drastic reduction in the hydrological exchanges between the western and eastern Mediterranean basins, and a subsequent higher proportion of Atlantic Water during sea level rise may have preconditioned sapropel deposition in the EMS during the last climatic cycle, as proposed by Grimm et al. (2015).

Table 3 Results of Nd isotopic composition obtained from planktonic foraminifera samples from core MS27PT. Nd isotopic composition were obtained from reductively cleaned foraminifera, cleaning solution, or uncleaned foraminifera. Foraminifera are monospecific (<u>G. ruber</u>) or multispecific (mixed planktonic foraminifera). The age of sediments has been determined by linear interpolation between 22 AMS <sup>14</sup>C dates of foraminifera (Revel et al., 2010, 2015; Bastian et al., 2017; Menot et al., 2020).

Depth	Age					
(cm)	(cal kyr BP)	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	± 2σ	εNd	± 2σ	Sample type
0.5	0.7	0.512432	±0.000008	-4.03	± 0.17	uncleaned mixed planktonic foraminifera
2.5	1.3	0.512399	±0.000008	-4.67	± 0.16	uncleaned mixed planktonic foraminifera
6	2.4	0.512345	±0.000007	-5.71	± 0.13	cleaned mixed planktonic foraminifera
6	2.4	0.512351	±0.000007	-5.61	± 0.13	cleaned G. ruber
6	2.4	0.512332	±0.000018	-5.97	± 0.35	cleaning solution, mixed planktonic foraminifera
6	2.4	0.512335	±0.000008	-5.91	± 0.15	uncleaned mixed planktonic foraminifera
9.5	3.0	0.512354	±0.000010	-5.53	± 0.20	uncleaned mixed planktonic foraminifera
10	3.1	0.512357	±0.00008	-5.49	± 0.16	cleaned mixed planktonic foraminifera
10	3.1	0.512360	±0.000012	-5.42	± 0.23	uncleaned mixed planktonic foraminifera
10	3.1	0.512359	±0.000007	-5.44	± 0.13	uncleaned mixed planktonic foraminifera
14.5	4.3	0.512358	±0.000009	-5.46	± 0.18	uncleaned mixed planktonic foraminifera
18	5.1	0.512415	±0.000014	-4.36	± 0.27	uncleaned mixed planktonic foraminifera
18	5.1	0.512430	±0.000013	-4.06	± 0.25	uncleaned G. ruber
22	5.9	0.512417	±0.000009	-4.31	± 0.18	uncleaned mixed planktonic foraminifera
29	6.9	0.512455	±0.000011	-3.57	± 0.22	uncleaned G. ruber
95	8.7	0.512450	±0.000012	-3.67	± 0.23	uncleaned mixed planktonic foraminifera
102	8.9	0.512471	±0.000017	-3.26	± 0.33	uncleaned mixed planktonic foraminifera
102	8.9	0.512490	±0.000015	-2.89	± 0.29	uncleaned G. ruber
120	9.1	0.512468	±0.000009	-3.31	± 0.17	uncleaned mixed planktonic foraminifera
200	9.7	0.512498	±0.000009	-2.72	± 0.18	uncleaned mixed planktonic foraminifera
205	9.8	0.512509	±0.000011	-2.51	± 0.21	cleaned mixed planktonic foraminifera
205	9.8	0.512529	±0.00008	-2.12	± 0.16	cleaning solution, mixed planktonic foraminifera
273	12.3	0.512452	±0.000012	-3.63	± 0.23	uncleaned mixed planktonic foraminifera
280	12.7	0.512482	±0.000013	-3.05	± 0.25	uncleaned mixed planktonic foraminifera
293	14.1	0.512450	±0.000009	-3.66	± 0.17	cleaned mixed planktonic foraminifera
293	14.1	0.512474	±0.000007	-3.20	± 0.14	cleaned G. ruber
293	14.1	0.512459	±0.000023	-3.49	± 0.44	cleaning solution, mixed planktonic foraminifera
293	14.1	0.512483	±0.000017	-3.02	± 0.34	cleaning solution, G. ruber

Depth	Age					
(cm)	(cal kyr BP)	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	± 2σ	εNd	± 2σ	Sample type
299	16.4	0.512398	±0.000010	-4.68	± 0.19	uncleaned mixed planktonic foraminifera
303	20.6	0.512390	±0.000007	-4.83	± 0.14	cleaned mixed planktonic foraminifera
303	20.6	0.512386	±0.000007	-4.91	± 0.14	cleaned mixed planktonic foraminifera
315	25.8	0.512411	±0.000007	-4.44	± 0.13	cleaned G. ruber

Table 4 Results of Nd isotopic composition obtained from planktonic foraminifera samples from core MD90-964. The age of sediments has been obtained by the correlation between the <u>G. ruber</u>  $\delta$ 180 record and the Mediterranean <u>G. ruber</u> stack compiled by Lourens (2004) (Zhao et al., 2011).

Depth (cm)	Age (kyr)	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	± 2σ	εNd	± 2σ
4	0.5	0.512441	±0.000011	-3.84	± 0.21
8	0.9	0.512413	±0.000009	-4.39	± 0.18
16	1.9	0.512410	±0.000008	-4.45	± 0.17
28	3.3	0.512410	±0.000011	-4.45	± 0.21
40	4.7	0.512438	±0.000010	-3.89	± 0.19
52	6.2	0.512454	±0.000010	-3.58	± 0.19
72	8.5	0.512450	±0.000011	-3.66	± 0.22
80	9.5	0.512457	±0.000009	-3.53	± 0.18
108	13.2	0.512476	±0.000009	-3.17	± 0.18
128	15.8	0.512430	±0.000010	-4.07	± 0.19
152	19.0	0.512464	±0.000009	-3.40	± 0.18
160	20.0	0.512462	±0.000010	-3.43	± 0.19
172	22.8	0.512537	±0.000009	-1.96	± 0.17
200	29.5	0.512470	±0.000008	-3.27	± 0.15
224	35.2	0.512483	±0.000008	-3.03	± 0.16
236	38.0	0.512462	±0.000010	-3.43	± 0.19
280	45.0	0.512478	±0.000010	-3.12	± 0.19
304	48.8	0.512474	±0.000010	-3.20	± 0.20
324	51.9	0.512473	±0.000009	-3.22	± 0.18
380	60.8	0.512497	±0.000011	-2.75	± 0.21
384	61.4	0.512483	±0.000009	-3.02	± 0.18
420	67.1	0.512484	±0.000010	-3.00	± 0.19
452	72.1	0.512442	±0.000010	-3.82	± 0.20
484	77.2	0.512430	±0.000010	-4.06	± 0.20
504	80.4	0.512440	±0.000008	-3.85	± 0.16
512	81.8	0.512456	±0.000007	-3.55	± 0.15
524	84.3	0.512459	±0.000008	-3.50	± 0.16
556	91.0	0.512412	±0.000008	-4.42	± 0.15
580	96.0	0.512453	±0.000010	-3.60	± 0.20
592	98.5	0.512455	±0.000009	-3.58	± 0.18
596	99.3	0.512484	±0.000010	-3.00	± 0.19
600	100.2	0.512462	±0.000011	-3.42	± 0.22
604	101.0	0.512469	±0.000009	-3.30	± 0.18
608	102.3	0.512495	±0.000015	-2.79	± 0.29
628	108.7	0.512439	±0.000009	-3.88	± 0.17
632	110.0	0.512331	±0.000008	-5.99	± 0.39
636	110.9	0.512454	±0.000009	-3.59	± 0.16
652	114.5	0.512431	±0.000016	-4.03	± 0.18
656	115.4	0.512432	±0.000010	-4.01	± 0.32

Depth (cm)	Age (kyr)	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	± 2σ	εNd	± 2σ
660	116.3	0.512421	±0.000009	-4.23	± 0.19
664	117.2	0.512427	±0.000008	-4.12	± 0.17
668	118.1	0.512415	±0.000009	-4.35	± 0.16
672	119.0	0.512397	±0.000010	-4.70	± 0.17
676	119.9	0.512420	±0.000010	-4.25	± 0.20
680	120.8	0.512405	±0.000011	-4.54	± 0.20
684	121.7	0.512429	±0.000009	-4.07	± 0.22
688	122.6	0.512436	±0.000009	-3.94	± 0.17
692	123.5	0.512429	±0.000013	-4.07	± 0.18
700	128.0	0.512399	±0.000011	-4.66	± 0.24
704	130.3	0.512421	±0.000009	-4.23	± 0.21
708	132.5	0.512418	±0.000012	-4.29	± 0.18
712	134.8	0.512446	±0.000013	-3.75	± 0.23
716	137.0	0.512483	±0.000008	-3.02	± 0.26
720	139.8	0.512448	±0.000009	-3.71	± 0.16
728	145.4	0.512454	±0.000011	-3.59	± 0.17

### 3.3 MODÉLISATION DE L'END MOYEN DE LA MÉDITERRANÉE ORIENTALE DURANT LES PÉRIODES GLACIAIRES ET LES SAPROPÈLES

#### 3.3.1 Introduction

Dans la section 3.2, nous avons présentés les variations d'ENDW dans le bassin Levantin et discuté de la variabilité de l'ENd durant les deux dernières transitions glaciaires/interglaciaires et durant les épisodes de dépôts des sapropèles S6 à S1. Dans cette section, je présente les résultats d'un modèle en boite simple calculant les variations en ENd de la Méditerranée Orientale lorsque sont modifiés les principaux flux entrants et sortants de Nd dans ce bassin. Le modèle que nous avons utilisé a déjà été publié à plusieurs reprises pour discuter de la contribution des sources majeures de Nd à la Méditerranée Orientale durant le sapropèle S1 (Tachikawa et al., 2004 ; Cornuault et al., 2018 ; Wu et al., 2019). Les résultats obtenus avec un tel modèle en boite doivent être pris avec précaution, car s'il est globalement possible de reproduire la valeur moyenne d'ENd de la Méditerranée Orientale actuelle (Cornuault et al., 2018 ; Wu et al., 2019), le cycle du Nd dans la Méditerranée Orientale reste mal contraint, surtout dans le passé. De plus, ce modèle simplifie grandement la Méditerranée Orientale, en ne prenant pas en compte la stratification du bassin et un temps de résidence au fond du bassin Levantin qui peut changer drastiquement pendant les périodes de dépôt des sapropèles. Il est en effet attendu que les sources de Nd nonradiogéniques affectent plutôt les eaux de surface (MAW, poussières éoliennes), tandis que les sources de Nd radiogéniques affectent plutôt les eaux profondes (charge sédimentaire du Nil, sédiments radiogéniques des marges continentales de l'Est du bassin Levantin). Des modélisations plus réalistes existent (Bianchi et al., 2016 ; Grimm et al., 2015) de la circulation en Méditerranée Orientale, qui mènent au développement du sapropèle S1. Par ailleurs, certaines études ont implémenté dans les modèles le traceur ɛNd (Ayache et al., 2016 ; Vadsaria et al., 2019). Cependant, ces modèles réalisés sur la Méditerranée ne testent pas à ce jour l'hypothèse de changements de la composition isotopique de la charge sédimentaires apportée par le Nil au cours du temps ou bien encore un changement de la contribution des apports éoliens.

Le modèle en boite utilisé dans notre étude part d'une situation initiale correspondant au bilan actuel de Nd dans la Méditerranée Orientale. Le modèle en boite calcul ensuite les valeurs moyennes d'ɛNd attendues en méditerranée orientale en fonction des paramètres imposés aux modèles. La valeur moyenne en ɛNd du bassin de la Méditerranée Orientale est calculée pour une période de 1000 ans, durée suffisante dans presque tous les tests effectués pour atteindre un état d'équilibre. Le but de cette modélisation est de tester avec une approche simple et semi-quantitative les contributions relatives probables des différentes sources majeures affectant la composition isotopique en Nd des eaux intermédiaires et profondes et pouvant expliquer les variations d' $\varepsilon$ Nd observées dans le bassin Levantin au cours des 145 ka. Ces flux sont testés avec plusieurs valeurs aux variations modérées ou extrêmes par rapport à l'actuel. Ces valeurs peuvent correspondre à celles des stades interglaciaire ou glaciaire ou bien à celles se produisant durant les périodes humides africaines (durant les périodes de dépôts des sapropèles).

Ainsi, toutes les modélisations présentent l'évolution de l' $\epsilon$ Nd moyen de la Méditerranée Orientale lorsque le flux de MAW entrant par le détroit Siculo-tunisien varie de 0 à 100% de sa valeur moderne. Durant les périodes glaciaires, la baisse du niveau marin de 120 m serait responsable d'une diminution d'environ 50% des échanges au niveau du détroit Siculo-Tunisien (Mikolajewicz, 2011). Le paramètre « flux entrant de la MAW » permet de tester l'influence d'une baisse de ce flux d'eau de composition non-radiogénique sur la valeur moyenne d' $\epsilon$ Nd de la Méditerranée Orientale.

Ce modèle est testé pour plusieurs valeurs de débit du Nil (x1, x2, x3, x4 par rapport au débit antérieur à l'édification du barrage d'Assouan). Il s'agit ici de tester l'impact de la source de Nd radiogénique principale de la Méditerranée Orientale lors des périodes humides africaines, où le débit du Nil augmente, d'un facteur encore mal contraint à ce jour. Le flux sédimentaire moderne est multiplié par le même facteur, même si une augmentation importante de la charge du Nil est débattue pour la dernière de ces périodes (Zhao et al., 2011, 2012 ; Krom et al., 2002 ; Almogi-Labin et al., 2009 ; Box et al., 2011 ; Hennekam et al., 2014, 2015 ; Wu et al., 2016, 2017 ; Revel et al., 2014). Dans le même temps, le flux de poussières éoliennes provenant du Sahara est divisé par 4 pour les tests où le débit du Nil est supérieur à x1, comme proposé pendant les périodes humides africaines (deMenocal et al., 2000 ; McGee et al., 2013 ; Egerer et al., 2016). Le taux d'échange de Nd entre les particules et l'eau de mer est fixé à 2%, valeur déjà choisie pour ce modèle en boite dans les études antérieures (Tachikawa et al., 2014 ; Cornuault et al., 2018 ; Wu et al., 2019).

Ces tests sont effectués avec comme paramètre supplémentaire une contribution variable (0%, 3,5% (valeur moderne), 7%, et 14%) de l'affluent Nil Blanc (caractérisé par un  $\varepsilon$ Nd de -9,5, Padoan et al., 2011) à l'embouchure du Nil. Deux tests ont été effectués avec pour les sédiments du Nil Blanc une valeur d' $\varepsilon$ Nd de -30. Une telle valeur correspond à la composition isotopique du Nil blanc à sa source avant qu'elle se mélange avec d'autres affluents moins radiogéniques. Le *tableau 5* synthétise les 24 variations testées de ce modèle. Ceci permet d'estimer l'impact de l'origine de la charge sédimentaire et de l'eau du Nil sur l' $\varepsilon$ Nd moyen de la Méditerranée Orientale. L'impact d'une variation de la contribution du Nil Blanc est testé de manière radicale en modifiant la valeur d' $\varepsilon$ Nd de sa charge sédimentaire par celle qu'elle a à la source de

cette branche du Nil ( $\epsilon$ Nd = -30). Ces tests sont nommés Extrême 1 et Extrême 2 car la différence de composition isotopique du Nd entre les deux affluents principaux du Nil est alors maximale. Cela permet d'estimer si une variation majeure de la dynamique sédimentaire du Nil est susceptible de contribuer significativement aux variations d' $\epsilon$ Nd de l'EMDW observées dans la section précédente. Seuls les principaux résultats de ces tests sont présentés et discutés ici.

*Tableau 5 Valeurs des paramètres dans les 24 variations testées du modèle en boîte. La variation en vert correspond aux paramètres modernes.* 

		Nil x1 poussières x1	Nil x2 poussières x0.25	Nil x3 poussières x0.25	Nil x4 poussières x0.25
Cária 1	Nil Blanc 0%				
Selle I	Nil Bleu 100%				
Cária 2	Nil Blanc 3.5%				
Serie 2	Nil Bleu 96.5%				
	Nil Blanc 7%				
Serie S	Nil Bleu 93%				
	Nil Blanc 14%				
Serie 4	Nil Bleu 86%				
Extrême	Nil Blanc 3.5% ( $\epsilon$ Nd = -				
1	Nil Bleu 96.5%				
Extrême	Nil Blanc 7% (εNd = - 30)				
2	Nil Bleu 93%				

(Tableau ci-contre)

Tableau 6 Ensemble des paramètres du modèle en boîte, comparaison avec les études l'aillant utilisé par le passé. Hormis les paramètres aillant trait au Nil Bleu et au Nil Blanc, les valeurs utilisées reprennent celles utilisées dans Wu et al. (2019). Les valeurs d' $\varepsilon$ Nd et de concentration de Nd des eaux du Nil Bleu et Blanc sont proposées être celles des particules que ces affluents charrient. Les valeurs d' $\varepsilon$ Nd et de concentration de Nd de ces particules sont issues de Padoan et al. (2011).

<b>D</b>	Cette étude		Tachikawa et al. (2004)	Cornuault et al. (2018)		Wu et al. (2019)	
Parametres	Moderne	Sapropèles, glaciaires	Moderne	Moderne	<b>S</b> 1	Moderne	<b>S</b> 1
Volume EMS $(10^{15} \text{ m}^3)$	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
Surface EMS $(10^{12} \text{ m}^2)$	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
Débit entrant EMS $(10^{12})$	39.8	x1 à 0	39.8	39.8	x1 à 0	39.8	x1 à 0
$m^{3}/an$ )							
Debit sortant EMS ( $10^{12}$ m <sup>3</sup> (an)	38	x1 à 0	38	38	x1 à 0	38	x1 à 0
III / all) Taux d'évaporation							
EMS $(10^{12} \text{ m}^3/\text{an})$	1.8	1.17	1.8	1.8	1.8	1.8	1.17
Charge du Nil $(10^{12})$	o 4 <b>-</b>			o 1 <b>-</b>		o 1=	×2. ×3.
$m^{3}/an$ )	0.17	×2, ×3, ×4	0.08	0.17	×2, ×3, ×4	0.17	×4
Nd dissous EMS	29.5		29.5	33	33	20.5	
(pmol/kg)	27.5		27.5	55	55	27.5	
Nd dissous WMS	22	22	22	22	22	22	22
(pmol/kg)							
Nd dissous Nil	400	400	277	277	277	400	400
(pilloi/kg) Nd dissous Nil Bleu							
(nmol/kg)	400	400					
Nd dissous Nil Blanc							
(pmol/kg)	400	400					
Flux de Nd des							
poussières sahariennes	5	1.25	5	4.2	4.2	5	1.25
$(10^6 \text{ mol/an})$							
Flux de Nd des							×2. ×3.
particules du Nil (10 <sup>6</sup>	27	×2, ×3, ×4	27	27	×2, ×3, ×4	27	×4
mol/an)							
Taux de dissolution des	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%
Taux de dissolution des							
particules du Nil	2%	2%	1%	2%	2%	2%	2%
Taux de Nil Blanc à	2.5%	00/ 70/ 140/					
l'embouchure du Nil	3.5%	0%, /%, 14%					
Taux de Nil Bleu à	96.5%	100%,93%,					
l'embouchure du Nil	J0.J70	86%					
Flux de Nd dissous des							
poussières sahariennes	100	25	100	84	84	100	25
(10° moi/an) Elux de Nd dissous des							
particules du Nil $(10^3)$	540	×2. ×3. ×4	270	540	×2. ×3. ×4	540	×2, ×3,
mol/an)	0.10		270	0.10		0.0	×4
Flux de Nd dissous de	(9		22	47		69	×2, ×3,
l'eau du Nil (10 <sup>3</sup> mol/an)	08	×2, ×3, ×4	ZZ	47	×2, ×3, ×4	08	×4
[Nd] Nil Bleu (ppm)	28	28					
[Nd] Nil Blanc (ppm)	37	37					
ε <sub>Nd</sub> poussières	-10	-10	-10	-10	-10	-10	-10
sanariennes	2	2	2	2	2	2	2
ENA particules Nil Rleu	-5	-5	-2	-2	-2	-5	ر-
ENd particules Nil Blanc	-9.5	-9.530					
$\varepsilon_{\rm Nd}$ eau Nil	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
ε <sub>Nd</sub> eau Nil Bleu	0	0					
ε <sub>Nd</sub> eau Nil Blanc	-9.5	-9.5					
ε <sub>Nd</sub> eau WMS	-10.5	-10.5	-10.5	-10.5	-10.5	-10.5	-10.5
$\epsilon_{Nd}$ eau EMS initiale	-7.3	-7.3		-9	-9	-7.3	-7.3
ε <sub>Nd</sub> eau EMS modélisée	-7.6	-3 à -8	-8.5	-7.3	$-4.1 \pm 0.7$	-7.3	-5.3 à -
							$4.3 \pm 0.3$

#### 3.3.2 Résultats

La capacité de ce modèle à reproduire l' $\epsilon$ Nd moyen de la Méditerranée Orientale actuelle a d'abord été testée *(Tab. 6)*. Avec un débit entrant de MAW moderne (100%), cette modélisation converge rapidement à une valeur d' $\epsilon$ Nd de -7.6 *(Fig. 34A)*, ce qui est proche de la valeur moyenne actuelle de la Méditerranée Orientale (-7.3 ; Tachikawa et al., 2004). De tels résultats reproduisent ceux obtenus par Wu et al. (2019) et Cornuault et al. (2018). Cela nous permet, dans les limites précisées précédemment, d'employer ce modèle pour calculer l' $\epsilon$ Nd moyen de la Méditerranée Orientale avec des valeurs paramétrées différentes.

Pour chacune des modélisations effectuées, est calculée une surface correspondant à l' $\varepsilon$ Nd moyen de la Méditerranée Orientale, avec un flux entrant de MAW et après une durée donnée (*Fig. 1*). Pour toutes les modélisations, on observe une variation d' $\varepsilon$ Nd plus importante et un équilibre atteint plus tard aux faibles flux entrant de MAW, avec une inflexion de la surface autour de 200 ans. Lorsque les autres paramètres ont des valeurs modernes, l'impact du débit de MAW sur la signature en  $\varepsilon$ Nd est important, puisqu'elle passe de -7.6 à -6.5 lorsqu'il est diminué de moitié, et atteint -4 lorsqu'il est nul (*Fig.34 A*). Dans ce cas, où le bassin Oriental est complètement isolé du bassin Occidental, l'équilibre n'est toutefois pas encore atteint après 1000 ans calculés.

Le fait de doubler la contribution de Nil Blanc dans le débit du Nil à son embouchure a un impact très limité sur l'allure de la surface calculée *(Fig. 34 B)*, avec des variations de l'ordre de 0.1 unité d'ɛNd par rapport à la surface de base *(Fig. 34 A)*.

En revanche, la surface calculée pour un débit du Nil doublé et le quart des flux éoliens modernes présente un  $\varepsilon$ Nd supérieur à l'équilibre *(Fig. 34 C)*, de -6.2 avec un débit de MAW moderne, de -5.1 lorsqu'il est réduit de moitié et de -3.2 lorsqu'il est nul. Pour un débit de MAW moderne, l'équilibre est atteint après 200 ans calculés. Pour un bassin oriental totalement isolé du bassin occidental, l' $\varepsilon$ Nd calculé n'évolue que de 0.5 unité après 200 ans calculés.

Enfin, lorsque la contribution du Nil Blanc et le débit du Nil sont doublés, et que les flux éoliens sont divisés par 4 *(Fig. 34 D)*, la surface calculée est très proche de celle obtenue lorsque seule la balance débit du Nil/flux éoliens est modifiée *(Fig. 34 C)*.

L'ɛNd moyen de la Méditerranée Orientale tel que modélisé ici est ainsi contrôlé d'abord par le flux entrant de MAW, avec un contrôle modéré de la balance débit du Nil/flux éoliens, et un contrôle très limité d'un changement de la proportion relative de sédiments provenant du Nil Blanc et du Nil Bleu. Les résultats présentés ci-dessus considèrent des variations modérées de ces deux balances. Ci-dessous, sont présentés les résultats pour des variations plus extrêmes de ces paramètres, en ne s'intéressant qu'à l'εNd calculé final (après 1000 ans calculés, *Fig. 35*).

Lorsque le flux éolien est réduit au quart de la valeur moderne, et que le débit du Nil est doublé, la valeur d'ɛNd est augmentée de 1.4 unité pour un débit de MAW moderne (MAW à 100%), mais uniquement de 0.8 unité pour un débit de MAW nul (MAW à 0%) (*Fig. 2 A*). Avec un apport de MAW moderne à la Méditerranée Orientale, la variation d'ɛNd est plus importante lorsque le débit du Nil est encore plus fort, atteignant +2.6 lorsqu'il est quadruplé (MAW 100%). En revanche, pour un débit de MAW nul (MAW à 0%), l'ɛNd converge à -3, que le débit du Nil soit doublé, triplé ou quadruplé. Bien que la signature en ɛNd la plus haute dans le modèle soit à -1 (l'eau du Nil), le modèle converge donc vers la signature de la charge sédimentaire du Nil (source plus importante de Nd) en absence de renouvellement de la MAW. Le doublement de la contribution des apports du Nil Blanc a une faible influence sur l'ɛNd calculé, quel que soient les valeurs choisies pour le débit du Nil.

Actuellement, la contribution de Nil Blanc dans le Nil a été estimée de 3.5% à son embouchure. Afin de tester le contrôle que peut avoir un changement de la contribution relative des apports du Nil Blanc et du Nil Bleu sur l' $\varepsilon$ Nd moyen de la Méditerranée Orientale, sont comparés les modélisations avec une contribution nulle du Nil Blanc, et avec une contribution quadruplée (14%) *(Fig. 35B)*. La Série 1 (contribution Nil Blanc 0%) ne présente pas de différences significatives par rapport à la Série 2 (contribution Nil Blanc 3.5%), quelle que soit le débit du Nil (*Fig. 35A*). Le quadruplement de la contribution du Nil Blanc parvient à modifier significativement la signature en  $\varepsilon$ Nd moyen de la Méditerranée Orientale, qui est réduit de 0.3 à 0.8 unités suivant la valeur de débit du Nil considérée (avec un flux de MAW de 100%) (Fig. 2B). Pour un flux de MAW entant nul (MAW de 0%), les courbes correspondant à un Nilx2, x3 et x4 converge vers un  $\varepsilon$ Nd de -3.8.

Enfin, la modification de la signature en Nd du Nil Blanc avec un  $\varepsilon$ Nd de -30 (Extrême 2, *Fig. 2 C*), à un effet très similaire sur l' $\varepsilon$ Nd moyen du basin oriental à celui de la contribution quadruplée du Nil Blanc *(Série 4, Fig. 35 B)*.



*Figure 34 Résultats de la modélisation de l'ɛNd moyen de l'EMS moderne (A), celle modélisant une contribution du Nil Blanc doublée (B), le quart du taux de poussières éoliennes et un débit du Nil doublé (C), ou les deux (D).* 



Figure 35 Comparaison de l'influence de la contribution du Nil Blanc, de sa composition isotopique en Nd et du rapport Nil/poussières éoliennes sur l' $\epsilon$ Nd moyen à l'équilibre de la Méditerranée Orientale. A. Comparaison de la modélisation de l' $\epsilon$ Nd de l'EMS moderne avec celle d'une contribution du Nil Blanc doublé. B. Comparaison de la modélisation de l' $\epsilon$ Nd de l'EMS entre une contribution nulle ou quadruplée du Nil Blanc. C. Comparaison de la modélisation de l' $\epsilon$ Nd de l'EMS moderne avec celle du Nil Blanc avec la composition isotopique en Nd de sa source ( $\epsilon$ Nd = -30)

#### 3.3.3 Discussion

#### 3.3.3.1 Variations glaciaires et interglaciaire de l'ɛNd du basin Levantin

Les enregistrements d'ɛNd de la EMDW (carotte MS27PT, et les carottes plus distales MD90-964 et MD04-2797) ont montré des valeurs d'ɛNd plus radiogéniques durant les périodes glaciaires. Durant les périodes glaciaires, le mouvement de l'ITCZ était localisé plus sud qui n'est actuellement, et le Nord de l'Afrique était alors plus aride (DeMenocal et al., 2000 ; Mcgee et al., 2013 ; Egerer et al., 2017). Le flux entrant de MAW en Méditerranée orientale à travers le détroit Siculo-tunisien a été estimé alors diminué de 50% lié à une baisse du niveau marin de 120 m. La diminution de l'apport de MAW en Méditerranée orientale favorise une salinisation de l'eau de surface en Méditerranée orientale associée à de plus forte convection verticale et une forte ventilation du bassin oriental.

Due au déplacement de l'ITCZ vers le sud, la contribution du Nil Blanc est probablement identique ou inférieure à celle des périodes interglaciaires, périodes humides africaines exclues. La Série 1 (contribution nulle de Nil Blanc) ne montre aucune différence avec la série 2 (contribution moderne de 3.5%). Les variations éventuelles de la contribution relative d'apport du Nil Blanc et du Nil Bleu ne sont donc pas susceptibles de contribuer significativement aux variations d'ɛNd observées durant les périodes glaciaires.

La réduction du flux entrant de la MAW en méditerranée orientale permet au contraire d'augmenter nettement la signature en  $\varepsilon$ Nd de la EMDW du bassin Levantin. Ainsi, pour une réduction de 50% du flux entrant de la MAW par rapport à une situation actuelle, l' $\varepsilon$ Nd calculé est de -6,6, soit une différence de +1,3 unité d' $\varepsilon$ Nd par rapport à une situation hydrologique moderne (100% de MAW) *(Fig. 35)*. Un tel changement est compatible avec la gamme (environ 1,5 unité d' $\varepsilon$ Nd) de variations glaciaire-interglaciaire observées dans les enregistrements d' $\varepsilon$ Nd de la EMDW du bassin Levantin (carotte MD90-964).

# *3.3.3.2 Variations de l'ɛNd du basin Levantin durant les périodes de dépôts des Sapropèles*

Les périodes de dépôts de sapropèles correspondent à des périodes d'augmentation de l'ɛNd de l'EMDW du bassin Levantin (Wu et al., 2019 ; Duhamel et al., 2020). Pour le sapropel S1, il a été proposé que le pré-conditionnement de la Méditerranée orientale nécessaire à l'anoxie du fond marin a commencé au moment de l'événement HS1, et a continué pendant la déglaciation jusqu'au début de la période humide africain (Grimm et al., 2015). Ainsi, l'entrée progressive de plus en plus de MAW en Méditerranée orientale peu salée, puis d'apport plus fort d'eau du Nil et des paléo-fleuves du

pourtour Méditerranéen lors de la période humide africaine, ont conduit à l'arrêt de la convection profonde et à la stratification des masses d'eaux au fond du bassin Levantin.

Durant les périodes humides africaines, le flux de poussières éoliennes a été estimé réduit à environ 25% par rapport au flux de poussière actuel (deMenocal et al., 2000 ; McGee et al., 2013 ; Egerer et al., 2016). Par ailleurs, ces périodes humides sont associées à de plus forts débits du Nil. Un débit du Nil x2, x3 ou x4 a alors été testé, sur la base des études précédentes (Grimm et al., 2015 ; Wu et al., 2019).

L'utilisation d'un tel modèle en boîte durant le dépôt des sapropèles reste toutefois problématique. En effet, la stratification des masses d'eau du bassin induit des eaux profondes pouvant échanger plus longtemps avec les sédiments radiogéniques du Nil et de la marge continentale Est du basin Levantin. Ces masses d'eau sont par ailleurs fortement isolées des eaux de surface et intermédiaires qui sont sous l'influence de fort apports de Nd ayant une signature isotopique non-radiogéniques : principalement MAW, poussières éoliennes, eaux fluviatiles des paléo-fleuves Libyens... Durant les sapropèles proprement dits, la Méditerranée orientale ne peut donc pas être réduit à un réservoir où la notion d' $\varepsilon$ Nd moyen permet de donner une explication aux variations d' $\varepsilon$ Nd des eaux profondes enregistrées par les archives sédimentaires.

La plus grande végétalisation du haut-plateau Ethiopien est susceptible d'avoir limité l'érosion de ce cette source très majoritaire à la charge sédimentaire du Nil. C'est par ailleurs la source sédimentaire ayant la composition isotopique en Nd la plus radiogénique de ce fleuve. A contrario, le débit du Nil Blanc est plus important, comme l'atteste les paléolacs très développés dans le Soudan du Sud durant ces périodes humides. Pour autant, la présence de ces grands lacs est susceptible de filtrer la charge sédimentaire du Nil Blanc avant sa confluence à Khartoum avec le Nil bleu, nous avons donc estimé dans la section 3.2.6.2 qu'une contribution plus importante du Nil Blanc n'était probablement pas susceptible d'expliquer une partie notable de l'augmentation des valeurs d'ENd durant les épisodes de sapropèles. Les modélisations présentées ici indiquent qu'une contribution de Nil Blanc doublée n'a aucune incidence significative sur l'ENd moyen de la Méditerranée orientale, et que seuls des changements très drastiques et peu raisonnables (Nil Blanc x4) permettent de le faire varier de 0.5 unité (Fig. 35). Une autre approche drastique a consisté à considérer une charge sédimentaire du Nil Blanc avec un εNd de -30. Ce test permet également une augmentation de 0.5 unité d'ENd par rapport à la ligne de base (Fig. 35). Les variations d'ENd jusqu'à 2.5 unités que nous avons obtenues durant les périodes de dépôts de sapropèles dans nos enregistrements ne peuvent donc qu'être partiellement expliquées par des modifications de la signature isotopique en Nd des apports sédimentaires du Nil.

L'impact de la modification des flux fluviatiles et éoliens sur l'ENd moyen de la Méditerranée oriental a déjà été discuté sur la base de ce modèle dans plusieurs études

(Cornuault et al., 2017; Wu et al., 2019). Un débit extrême du Nil (x4) permet une variation très importante de l'ɛNd calculé (+2.6 unités pour un débit de MAW de 100%). Une modification plus modérée du débit du Nil (x2) entraîne une augmentation d'ɛNd de 1.4 unité. Wu et al. (2019) ont proposé qu'utiliser un débit du Nil x2 est probablement plus réaliste, car un débit même très accru pouvait être associés par une charge sédimentaire du Nil Bleu identique ou même réduite. La réduction de la charge sédimentaire du Nil Bleu a été suggérée durant certains sapropèles (Krom et al., 2002; Almogi-Labin et al., 2009; Box et al., 2011; Hennekam et al., 2014, 2015; Wu et al., 2016, 2017, 2018) et attribuées à une érosion limitée causée par une végétalisation accrue du haut-plateau Ethiopien (Krom et al., 1999; William et al., 2000; Weldeab et al., 2002). D'après les résultats des modélisations effectuées, il faut une réduction importante du flux particulaire du Nil Bleu pour contrebalancer un débit plus important du Nil : remplacer 14% du flux sédimentaire de Nil Bleu par un flux provenant du Nil Blanc ne suffit pas à contrebalancer un débit du Nil x3 au lieu de x2.

Ainsi, l'augmentation importante du débit du Nil, associé à la réduction des flux de poussières éoliennes, peut permettre d'augmenter significativement la valeur d' $\varepsilon$ Nd moyen de la Méditerranée orientale. Des valeurs très importantes de débit du Nil doivent être contrebalancées par une réduction sévère des apports sédimentaires du Nil Bleu afin que la variation d' $\varepsilon$ Nd calculée ne dépasse pas les variations observées durant les périodes de sapropèles. Un tel mécanisme pourrait expliquer la variation de +2 unités d' $\varepsilon$ Nd enregistrées par la carotte MS27PT, profonde et proche du delta du Nil, peu après le début de la période humide africaine.

L'augmentation graduelle de 50% du flux de MAW traversant le détroit Siculo-tunisien entre le LGM et le début de l'Holocène correspond à une variation d'ɛNd moyen calculé de +1 unité, ce qui coïncide avec les variations d'ɛNd enregistrées dans les eaux profondes du bassin Levantin. La carotte MS27-PT, plus proche du delta du Nil, est potentiellement plus influencées par la variation de flux sédimentaire du Nil discutée plus haut. Toutefois, même cette dernière connaît une augmentation importante d'ɛNd (+1 unités) au début du S1, moindre ensuite, qui correspond à une période où la convection de MAW vers les eaux profondes devait être réduite. Les variations de flux de MAW vers la méditerranée orientale durant les déglaciations, puis convectives durant la phase dite de « pré-conditionnement » de la méditerranée Orientale à la stratification des eaux profondes du basin oriental (Grimm et al., 2015) sont donc susceptibles d'entraîner les variations observées dans les carottes de cette étude.

#### 3.3.4 Conclusion

Le calcul de l'ɛNd moyen de la Méditerranée orientale lors de variations des flux principaux ayant des ɛNd radiogéniques (eau et sédiments du Nil Bleu) et non-radiogéniques (MAW, eau et sédiments du Nil Blanc, poussières éoliennes), renseigne

sur la contribution probable que peuvent avoir ces paramètres sur les variations d'ENd des eaux profondes enregistrées par les foraminifères planctoniques. La seule modification des contributions relatives du Nil Blanc et du Nil bleu dans flux sédimentaire du Nil à son exutoire n'est pas susceptible d'influencer notablement l'ENd moyen de la Méditerranée orientale, sauf dans le cas d'une contribution quadruplée, ou d'un changement extrême dans la charge sédimentaire de cet affluent du Nil. Elle ne peut donc pas expliquer les variations glaciaires et interglaciaires ou durant les périodes de dépôts de sapropèles observées dans les enregistrements d'ENd de la carotte MD90-964. Nos résultats montrent que les périodes de débit extrême du Nil (périodes humides africaine), une réduction des apports sédimentaires des affluents du Nil Bleu et une contribution plus accentuée du Nil Blanc pourrait limiter l'impact d'une variation du débit du Nil sur l'ENd de la Méditerranée orientale. Toutefois, de tels processus ne sont pas étayés par des résultats sur les bilans de transfert de sédiments par le Nil au cours du temps. Un débit du Nil doublé, avec un flux éolien réduit au quart, peut permettre de contribuer de manière notable aux variations d'ENd observées durant les épisodes de sapropèles.

#### 3.4 **CONCLUSION DU CHAPITRE**

Les enregistrements d'ENd des carottes MD90-964 et MS-27PT dans le bassin Levantin ont mis en lumière de grandes variations de débit de MAW depuis la Méditerranée Occidentale jusqu'en Méditerranée Orientale entre les derniers stades glaciaires et interglaciaires des derniers 145 ka. Nous mettons en évidence que les valeurs d'ENd de l'eau profonde de la Méditerranée Orientale sont systématiquement associées à des valeurs plus radiogéniques durant les stades glaciaires que durant les stades interglaciaires. Un modèle simple du bilan de Nd en Méditerranée Orientale permet de montrer que les variations de contribution relatives des deux affluents majeurs du Nil ne peuvent pas influencer significativement les valeurs d'ENd de la Méditerranée Orientale, sauf à modifier de manière très importante ces flux. Des variations très importantes de débit du Nil et de flux de poussières éoliennes permettent en revanche de modifier significativement l'ENd moyen dans la Méditerranée Orientale dans ce modèle. Toutefois, nous montrons que les variations de rapport entre apports éoliens saharien et apports fluviatiles du Nil ne peuvent pas expliquer l'entièreté de ces variations d'ENd de l'eau de mer. Nous attribuons la chute de l'ENd durant les interglaciaires à une augmentation du débit de MAW vers la Méditerranée Orientale, qui est expliquée par un niveau marin plus haut permettant des échanges plus importants au niveau du détroit Siculo-Tunisien et du détroit de Gibraltar. En particulier, les terminaisons I et II, associées à une chute de l' $\epsilon$ Nd, le sont aussi à une chute du  $\delta^{13}$ C de foraminifères benthiques. Cela est cohérent avec une ventilation profonde décrue en Méditerranée Orientale lorsque le niveau marin au détroit Siculo-Tunisien augmente, permettant à plus d'eau de surface peu salée d'entrer en Méditerranée Orientale, dont la convection est alors amoindrie. Le modèle semi-quantitatif utilisé permet d'expliquer les variations d'ENd observées par un débit de MAW entrant en Méditerranée Orientale à travers le détroit Siculo-tunisien en période glaciaire de 55%, ce qui rejoint une estimation existante (50%, Mikolajewicz, 2011).

Les périodes humides africaines, induites par la précession des équinoxes qui contrôle l'intensité de la mousson est-africaine, et la présence de sapropèles dans les sédiments est-méditerranéens, sont visibles par des valeurs plus radiogéniques dans les deux enregistrements d'ɛNd du bassin Levantin, qui se surimposent au signal glaciaire-interglaciaire. L'intensification de la mousson augmente le débit du Nil, ce qui est considéré comme le moteur principal de la cessation de la convection profonde qui mène au dépôt de sapropèles. La stagnation des eaux profondes se traduit par un temps de résidence de ces eaux plus importantes, et donc un temps de contact entre ces eaux et le sédiment radiogénique en provenance du Nil amplifié. Par ailleurs, ce débit du Nil plus important est également associé à une charge sédimentaire accrue.

Nous attribuons à ces mécanismes l'augmentation de l'ɛNd des eaux profondes intermédiaires dans le bassin Levantin au cours des épisodes de sapropèles.

Cette étude nous a ainsi permis de confirmer qu'une réduction drastique des échanges hydrologiques entre la Méditerranée Occidentale et la Méditerranée Orientale se produit lors des stades glaciaires, qui redevient maximale durant les déglaciations. Cela accrédite la modélisation de Grimm et al. (2015) qui devait inclure ce processus pour pré-conditionner la Méditerranée Orientale et permettre le développement d'une anoxie du fond méditerranéen durant le S1. Nous montrons qu'un tel processus peut être étendu aux précédents sapropèles.

# Chapitre 4. VARIATIONS DE L'HYDROLOGIE DE LA MÉDITERRANÉE CENTRALE AU COURS DU DERNIER CYCLE CLIMATIQUE

Dans ce chapitre est reporté un article, soumis au journal *Paleoceanography and Paleoclimatology*. Il s'intéresse à décrire la composition isotopique en néodyme de l'eau profonde et de l'eau intermédiaire en Méditerranée Centrale (mer Ionienne, Adriatique et Tyrrhénienne) durant le dernier cycle climatique. Les résultats d'ɛNd dans le bassin Levantin, interprétés dans le chapitre précédent, ces nouveaux enregistrements de la Méditerranée Centrale, et ceux issus de la littérature mettent en lumière les variations d'échange hydrologique entre les deux bassins depuis le LGM. Trois de ces enregistrements permettent en outre d'étudier les variations d'ɛNd depuis la Terminaison II, dont deux présentent un enregistrement continu sur cet intervalle (carottes MD90-964 et MD01-2472).

#### 4.1 **PROBLÉMATIQUE ET OBJET DE L'ÉTUDE**

L'objectif majeur de cette étude, est d'étudier de manière continue et uniforme les variations de circulation des masses d'eau au niveau du détroit Siculo-Tunisien sur le dernier cycle climatique, afin de pouvoir comparer les variations de circulation avant, pendant, et après plusieurs sapropèles, et entre plusieurs périodes glaciaires et interglaciaires. Le fort taux de sédimentation de la carotte MD01-2472 a aussi permis d'investiguer si les épisodes de débâcle d'iceberg (événements de Heinrich) de l'Atlantique Nord, qui ont un impact sur la circulation à l'ouest de la Méditerranée Occidentale, correspondaient aussi à des variations d'ɛNd dans le passage Corse attribuables à des changements de circulation jusqu'en mer Tyrrhénienne.

Dans le passé, les échanges hydrologiques entre la Méditerranée Oriental et Occidental ont été investigués avec des résultats en apparence contradictoires entre les stades glaciaires et interglaciaires, ou entre plusieurs sapropèles. En ce qui concerne les alternances glaciaires-interglaciaires, les eaux intermédiaires dans le passage Corse sont plus rapides et mieux ventilées en glaciaire (Toucanne et al., 2012), bien que le débit de LIW passant le détroit Siculo-Tunisien soit modélisé être plus faible durant la dernière période glaciaire (Mikolajewicz, 2011 ; Grimm et al., 2015). Durant le S1, l'étude de l'ENd de coraux au sud de la Sardaigne suggère une circulation intermédiaire très amoindrie, voire renversée (Dubois-dauphin et al., 2018). En revanche, l'étude de l'ENd de foraminifères planctoniques et de lixiviats de sédiment carbonaté dans le détroit Siculo-tunisien montre une circulation distincte dans chacun des bassins (Cornuault et al., 2018). Durant le S5, l'étude des assemblages de foraminifères et de leur isotopie du carbone et de l'oxygène dans le détroit Siculo-tunisien indique une circulation maintenue bien qu'affaiblie, et non renversée (Incarbona et al., 2016). La ventilation et la vélocité des eaux intermédiaires dans le passage Corse décroît durant les épisodes de sapropèles, mais l'origine des masses d'eaux n'est pas tracée (Toucanne et al., 2012 ; Minto'o et al., 2015). L'étude de l'ENd des coraux dans Dubois-Dauphin et al. (2018) permet ce traçage pour le S1, mais les coraux disparaissent de la carotte étudiée pendant la majeure partie de cet événement.

Cette étude, qui présente de nouveaux enregistrements d'ɛNd d'oxy-hydroxydes de Fe-Mn portés par des foraminifères planctoniques au sud de la Sardaigne (carottes RECORD23 et MD90-912), dans le passage Corse (carotte MD01-2472), en Adriatique (carotte MD90-917) et dans la mer Ionienne (carotte KET82-21), vise à réinterpréter les études passées de la circulation dans la Méditerranée Centrale durant les derniers 145 ka, à la lumière du traçage d'eaux intermédiaires et profondes de part et d'autre du détroit siculo-tunisien.

## 4.2 CHANGES IN THE INTERMEDIATE WATER MASSES OF THE MEDITERRANEAN SEA DURING THE LAST CLIMATIC CYCLE - NEW CONSTRAINTS FROM NEODYMIUM ISOTOPES IN FORAMINIFERA

Maxence Duhamel<sup>1</sup>, Christophe Colin<sup>1</sup>, Giuseppe Siani<sup>1</sup>, Quentin Dubois-Dauphin<sup>1</sup>, Emmanuelle Ducassou<sup>2</sup>, Zhifei Liu<sup>3</sup>, Jiawang Wu<sup>3</sup>, Marie Revel<sup>4</sup>, Arnaud Dapoigny<sup>5</sup>, Eric Douville<sup>5</sup>, Marco Taviani<sup>6</sup>, Paolo Montagna<sup>7</sup>

- 6. Université Paris-Saclay, CNRS, GEOPS, 91405, Orsay, France.
- Université de Bordeaux, UMR-CNRS 5805-EPOC, Allée Geoffroy St Hilaire, 33615 Pessac Cedex, France.
- 8. State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China
- Université de la Cote d'Azur, CNRS, OCA, IRD, Geoazur, 250 rue Albert Einstein, 06500 Valbonne, France.
- 10. Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE/IPSL, CEA-CNRS-UVSQ, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France.
- 11. Institute of Marine Science, ISMAR-CNR, Via Gobetti 101, 40129 Bologna, Italy.
- 12. Institute of Polar Sciences, ISP-CNR, Via Gobetti 101, 40129 Bologna, Italy.

#### Abstract

The thermohaline circulation of the semi-enclosed Mediterranean Sea is highly sensitive to freshwater input from high and low latitudes leading to anoxic bottom waters and the deposition of  $C_{org}$ -rich layers (sapropels) in the Eastern Mediterranean Sea (EMS). The circulation patterns responsible for these anoxic events are still debated and involve poorly constrained water mass exchanges between the eastern and western Mediterranean basins through the Strait of Sicily. The neodymium isotopic composition ( $\epsilon$ Nd) of mixed planktonic foraminifera has been analyzed on several sediment cores collected in the Tyrrhenian, Ionian and Adriatic Seas to establish past changes of  $\epsilon$ Nd values in the Levantine Intermediate Water (LIW), Tyrrhenian Deep Water (TDW) and upper Eastern Mediterranean Deep Water (EMDW). The aim is to constrain water mass exchanges between the eastern and western Mediterranean basins and their potential role in Mediterranean thermohaline circulation during the last climatic cycle which is characterized by several sapropel depositions. Age models

have been established based on stable oxygen isotope stratigraphy and radiocarbon dating of planktonic foraminifera.

Cores from the Corsica Trough and the EMS (Ionian Sea and Levantine basin) display similar precession-forced variability during Interglacial Marine Isotope Stages (MIS) 1 and 5, with more radiogenic values (up to 1.5 epsilon units) at each maximum of the summer insolation curve, suggesting an efficient connection between the two Mediterranean sub-basins and the transfer of low-ventilated, radiogenic waters to the Tyrrhenian Sea via the LIW and upper EMDW. Conversely, during glacial MIS 6, 4, 3 and 2, ENd values of the intermediate depth of the Tyrrhenian Sea become unradiogenic (mean ɛNd value of -8.1) compared to the EMS, implying limited hydrological connection between the eastern and western Mediterranean basins during low sealevel stands. Consequently, intermediate water masses in the Tyrrhenian Sea were influenced to a greater degree by deep- and intermediate unradiogenic waters produced in the Gulf of Lions. Superimposed on these glacial-interglacial ENd variations, increased ENd occurred at intermediate depth during Heinrich stadial events in the Corsica Trough. This suggests a reduction in the formation of Winter Intermediate Water (WIW) in the Gulf of Lions due to the input of relatively fresh surface Atlantic water to the Western Mediterranean Sea (WMS) and/or the inflow of radiogenic glacial LIW and upper EMDW to the Tyrrhenian Sea as a result of an active eastern Mediterranean Basin convection related to saltier and colder conditions. Such potential millennial-scale pulses of LIW intrusion into the Tyrrhenian Sea are supported by previous results indicating a well-ventilated intermediate water in the Corsica Trough and enhanced Mediterranean Outflow Water (MOW) intensity in the Gibraltar Strait.

#### 4.2.1 Introduction

The Mediterranean Sea is a semi-enclosed basin connected to the North Atlantic through the Gibraltar Strait (sill depth ~ 300 m). The aridity of the Mediterranean region, particularly its eastern basin (Levantine Sea), induces a deficit in the water budget and an eastward increase of the surface salinity gradient. This generates a Mediterranean thermohaline circulation where the inflow of relatively fresh and cold surface Atlantic water (Modified Atlantic Water, MAW) is transformed into intermediate and deep waters in the Gulf of Lions, the Adriatic Sea, the Levantine Basin and the Aegean Sea (Robinson et al., 2001 ; Schroeder et al., 2012). In particular, the Levantine Intermediate Water (LIW) is formed in the Cyprus-Rhodes area from whence it spreads westwards throughout the entire Mediterranean Basin at depths of between ~150-700 m (Lascaratos et al., 1993 ; Malanotte-Rizzoli et al., 1999). This overturning circulation is associated with an outflow of saltier and warmer intermediate water (composed of 80% modified LIW) into the North Atlantic corresponding to the Mediterranean Outflow

Water (MOW) (Robinson et al., 2001 ; Schroeder et al., 2012). In particular, a link between the intensification of the MOW and the intensity of the Atlantic Meridional Overturning Circulation (AMOC) has been proposed (Cacho et al., 1999, 2000, 2001 ; Sierro et al., 2005 ; Voelker et al., 2006 ; Bahr et al., 2015). Past variations in Mediterranean thermohaline circulation were highly sensitive to climate changes at both high and low latitudes of the Northern hemisphere (e.g. Rossignol-Strick et al., 1982 ; Kallel et al., 1997b, 1997a ; Rohling et al., 2002b, 2002a ; Emeis et al., 2003 ; Scrivner et al., 2004 ; Frigola et al., 2008 ; Melki et al., 2009 ; Revel et al., 2010 ; Toucanne et al., 2015 ; Filippidi et al., 2016 ; Tesi et al., 2017) and have been associated with the deposition of organic-rich layers (ORLs) in the western Mediterranean Sea (WMS) and of sapropels in the eastern Mediterranean Sea (EMS) (e.g. Tachikawa et al., 2015; Filippidi et al., 2017).

Many studies have shown that changes in Mediterranean thermohaline circulation (Tachikawa et al., 2015; Filippidi et al., 2016; Tesi et al., 2017) are mainly induced by excess freshwater from the heavy monsoonal precipitation in North Africa channeled by the Nile River Rossignol-Strick et al., 1982 and other North African paleo-rivers (e.g. Rossignol-Strick et al., 1982 ; Fontugne et al., 1994 ; Rohling et al., 2002a ; Emeis et al., 2003 ; Revel et al., 2010). Such a high runoff implies a stronger, nutrient-rich, freshwater inflow into the Mediterranean Sea leading to higher surface productivity and water mass stratification in the EMS. In North Africa, these humid periods have been attributed to the northward migration of the rain belt associated with the Intertropical Convergence Zone (ITCZ) and related to precession-driven insolation changes (Rossignol-Strick et al., 1982; DeMenocal et al., 2000; Gasse, 2000; Arbuszewski et al., 2013; Zaho et al., 2011; 2012; Skonieczny et al., 2019). Hence, either higher productivity causing organic matter mineralization exceeding oxygen renewal, or reduced ventilation (sluggish thermohaline circulation) caused by freshwater lowering surface salinity and stopping oxygen renewal, or both (Rohling, 1994; Cramp et O'Sullivan, 1999 ; Rohling et al., 2015) have been proposed as factors responsible for the deposition of organic-rich sapropel layers in the EMS.

Several studies have shown that Mediterranean thermohaline circulation is sensitive to rapid climatic changes of the northern hemisphere (Rohling et al., 1995; Kallel et al., 1997a; Allen et al., 1999; Bartov et al., 2003; Martrat et al., 2004). Indeed, modifications in Mediterranean Sea circulation occurred during the last glacial period, especially during the Heinrich and Dansgaard - Oeschger events of the North Atlantic, supporting the idea of a strong relationship between the North Atlantic climate and the hydrology of the Mediterranean Sea (Cacho et al., 1999, 2000, 2001; Paterne et al., 1999; Moreno et al., 2002, 2005; Rohling et al., 2002a; Sierro et al., 2005; Voelker et al., 2006; Penaud et al., 2011; Toucanne et al., 2012). Thus, it has been proposed that a decrease in the

salinity of the North Atlantic during the Heinrich Stadial 1 (HS1) could have played a role in the surface salinity budget of the Mediterranean Sea (Sierro et al., 2005). Moreover, it has been suggested that variations in the salinity of the Atlantic water flowing into the Mediterranean Sea, combined with changes in the water mass exchanges between the North Atlantic and both western and eastern Mediterranean basins through the narrow and shallow Straits of Gibraltar and Sicily during sea level rise of the last Termination I, led to a drop in surface salinity (Cita et al., 1977; Williams and Thunell, 1979; Emeis et al., 2000; Kallel et al., 1997) thereby preconditioning sapropel deposition by slowing down intermediate and deep water convection (Grimm et al., 2015; Duhamel et al., 2020).

Continuous  $\delta^{13}$ C and  $\delta^{18}$ O records of epibenthic foraminifera are very scarce for the last glacial / interglacial climatic cycledue to the lack of epibenthic foraminifer species with calibrated vital effect for  $\delta^{13}$ C analyses (Schmiedl et al., 2003, 2010) during bottom suboxic or anoxic events (e.g. sapropel events and ORLs). To overcome this difficulty, we have investigated the Nd isotopic composition (ENd) of diagenetic Fe-Mn coatings precipitated on foraminifer shells. It has been demonstrated that ENd measured on planktonic foraminifer shells mainly represents bottom seawater and/or pore water εNd (Tachikawa et al., 2013, 2014). With an oceanic Nd residence time of 500-1000 years (Tachikawa et al., 2003 ; Siddall et al., 2008), which is shorter than the global turnover time of the ocean (about 1000 yrs in the global ocean (Broecker et al., 1982) and shorter in the Mediterranean Sea), intermediate- and deep-water masses acquire εNd from downwelling areas in the Mediterranean Sea through lithogenic inputs of material with various Nd isotopic signatures and boundary-exchange processes that occur at the continental margin (e.g. Lacan et Jeandel, 2005). Modern seawater of the Mediterranean Sea displays wide ranging ENd values of between -11 and -5 with unradiogenic surface water from the North Atlantic and radiogenic intermediate and deep waters from the Levantine Sea acquired through water exchanges with particularly high radiogenic volcanic-sourced sediments on the eastern margins of the Levantine basin (Henry et al., 1994 ; Tachikawa et al., 2004 ; Vance et al., 2004). Away from the continental margins and on short time scales (<500 years), ENd is thought to behave as a quasi-conservative water mass tracer with excellent potential for fingerprinting water mass exchange and mixing between both Mediterranean Sea basins (Dubois-Dauphin et al., 2017; Cornuault et al., 2018; Wu et al., 2019; Duhamel et al., 2020).

Previous studies of  $\varepsilon$ Nd in the Mediterranean Sea have been conducted on fish debris/teeth (Wu et al., 2019), planktonic foraminifera (Scrivner et al., 2004 ; Vance et al., 2004 ; Osborne et al., 2010 ; Cornuault et al., 2018 ; Wu et al., 2019 ; Duhamel et al., 2020) and cold-water corals (Dubois-Dauphin et al., 2016; 2017). Seawater  $\varepsilon$ Nd has also

been obtained from bulk sediment leachates using different analytical procedures, such as bulk sediment leaching with 1N HCl (Freydier et al., 2001; Wu et al., 2019) and hydroxylamine hydrochloride treatment of non-decarbonated samples (Tachikawa et al., 2004; Cornuault et al., 2018). However, these analytical procedures have been hotly debated in the scientific community given that the  $\varepsilon$ Nd signal can be affected by detrital Nd contamination (Bayon et al., 2002; Gutjahr et al., 2007; Piotrowski et al., 2012; Kraft et al., 2013; Wilson et al., 2013; Wu et al., 2015a; Blaser et al., 2016).

In this study,  $\varepsilon$ Nd has been analyzed on planktonic foraminifera from 5 cores located in the central and eastern Mediterranean Sea with a view to establishing past  $\varepsilon$ Nd variations of Levantine Intermediate Water (LIW) on both sides of the Strait of Sicily and the underlying WMDW in the western Mediterranean Sea in order to constrain water mass exchanges between the eastern and western Mediterranean basins over the last 145 kyr. Here, ENd values have been obtained from mixed planktonic foraminifera without any oxidative-reductive leaching procedure, as this approach was demonstrated to be suitable for extracting deep-water Nd isotopic compositions (e.g. Tachikawa et al., 2014; Wu et al., 2015a). Cores investigated here have been selected in order to reconstruct past  $\varepsilon$ Nd of the Intermediate- and deep- water masses on both sides of the Strait of Sicily (Ionian Sea, Tyrrhenian Sea and Adriatic Sea) for the first time. Reconstructed ENd values have been integrated with existing published records from the Levantine basin (Wu et al., 2019; Duhamel et al., 2020), the Strait of Sicily (Cornuault et al., 2018), the Ionian Sea (Wu et al., 2019) and the Alboran and Balearic Seas (Jiménez-Espejo et al., 2015; Dubois-Dauphin et al., 2017). The ENd records provide insights into past water mass exchanges between the eastern and western Mediterranean basins during the last climatic cycles and constrain  $\varepsilon$ Nd of deep-water masses formed in the Adriatic Sea.

#### 4.2.2 hydrological settings and materials

#### 4.2.2.1 Hydrological Settings

The relatively fresh surface Atlantic Water (AW) (salinity < 36.5), which has an unradiogenic  $\varepsilon$ Nd signature of ~-11 (Spivack et Wasserburg, 1988 ; Tachikawa et al., 2004), flows into the WMS and is then modified by mixing with the ambient surface water to reach ~-10.4 in the Alboran Sea (Spivack et Wasserburg, 1988 ; Tachikawa et al., 2004). During its eastward flow, AW mixes with the surrounding surface waters and underlying intermediate waters leading to the formation of the Modified Atlantic Water (MAW) that flows along the basin at 50-200 m water depth following a general cyclonic flow path with several eddies and meanders (*Fig. 36A*). The  $\varepsilon$ Nd values for MAW range from -10.8±0.4 to -8.8±0.6 in the western basin (Henry et al., 1994 ; Tachikawa et al., 2004 ; Dubois-Dauphin et al., 2017 ; Montagna et al., in prep.) and from -10.1±0.4 to -

4.9±0.3 in the eastern basin (Tachikawa et al., 2004 ; Vance et al., 2004; Montagna et al., in prep). Since evaporation exceeds precipitation and river runoff, the relatively fresh surface AW flowing into the WMS also becomes progressively saltier (~ 38.5) as it circulates eastward.

During winter, intense cooling and strong wind-induced heat loss produce denser waters that sink via convection to form intermediate waters in the Aegean Sea and the Levantine Basin and deep waters in the Gulf of Lions and the Adriatic Sea (Robinson et al., 2001; Schroeder et al., 2012). In particular, LIW, which is formed in the Cyprus-Rhodes area, acquires its Nd isotopic signature principally from the partial dissolution of radiogenic (from -3 to +3; Tachikawa et al., 2004) Nile River sedimentary charge and radiogenic margin sediments of the Levantine Basin (Weldeab et al., 2002; Castañeda et al., 2016; Ayache et al., 2016; Blanchet, 2019). The  $\varepsilon$ Nd signature of LIW is -4.8±0.4 in the eastern part of the EMS and gradually decreases westward to -6.5±0.6 in the Levantine Sea, -7.6±0.1 in the Strait of Sicily and -9.3±0.7 in the Alboran Sea, through the mixing with overlying and underlying unradiogenic water masses (Henry et al., 1994; Tachikawa et al., 2004; Montagna et al., in prep.).

In the Adriatic Sea, LIW participates in the formation of Adriatic Deep Water (AdDW) that flows to the deep Ionian Basin, contributing with Aegean Deep Water (AeDW) to the formation of Eastern Mediterranean Deep Water (EMDW). The  $\varepsilon$ Nd values of EMDW range from -6.9±0.4 to -6±0.6 (Tachikawa et al., 2004 Montagna et al., in prep.). The relatively fresh and cold MAW and saline LIW mix together in winter to form Western Mediterranean Deep Water (WMDW) in the Gulf of Lions, which spreads into the Balearic Basin and Tyrrhenian Sea between ~ 2000 and ~ 3000 m (Millot, 1999 ; Schroeder et al., 2012 ; Fig. 1). The WMDW is characterized by  $\varepsilon$ Nd values ranging from -9.4±0.6 to -6.7±1.2 (Henry et al., 1994 ; Tachikawa et al., 2004; Montagna et al., in prep.). Tyrrhenian Deep Water (TDW) flows between the WDMW and the LIW, at depths from ~ 700 to ~ 2000 m (Millot et al., 2006). Produced by the mixing of WMDW with a fraction of the EMDW outflowing through the Strait of Sicily, TDW has a mean  $\varepsilon$ Nd value of -8.3±0.6 (Montagna et al., in prep.).



Figure 36 (A) Bathymetric map of the Mediterranean Sea showing locations of core MD01-2472 (42°36.42'N, 9°43.97'E; water depth 501 m), core RECORD23 (38°42.18'N, 8°54.75'E; water depth 414 m), core MD90-912 (38°18.67'N, 9°46.12'E, water depth 1020), core KET82-21 (38.99°N, 17.43°E; water depth 599 m), core MD90-917 (41°17'N, 17°37'E, 1010 m) (blue dots) and all of the other sites discussed in this study (black dots). The simplified modern Mediterranean water circulation is broadly indicated. (B) Longitudinal transect of annual mean salinity of the Mediterranean Sea (i.e. the red shading shown in (A); data from WOA13).  $\varepsilon$ Nd values are represented by colored dots (Henry et al., 1994; Tachikawa et al., 2004; Vance et al., 2004). The map and section were generated using Ocean Data View software (Schlitzer, 2015).

#### 4.2.2.2 Foraminifera samples

Foraminifera samples have been collected from 5 sediment cores whose locations were selected to track, for the first-time, past changes in the Nd isotopic composition of the intermediate water masses on both sides of the Strait of Sicily as well as in the Adriatic Sea, which is one of the main areas of deep-water formation in the EMS.

For the WMS, core MD01-2472 (42°36.42′N, 9°43.97′E; water depth 501 m; Toucanne et al., 2012) was collected in 2001 on the lower continental slope of the eastern part of the Corsica Trough during MD124-Geosciences cruise on board the R/V *Marion Dufresne (Fig. 36)*. The Corsica Trough is narrow (10-30 km at the 200 m isobath) and shallow (430 to 800 m) and connects the Ligurian and Tyrrhenian Seas through the northward flow of MAW above 200 m and LIW between 200 and 600-800 m (Millot, 1987, 1999, 2009 ; Astraldi et Gasparini, 1992 ; García et al., 1994). Core MD01-2472 is located within the modern core of the LIW flowing through the Corsica Trough.

Core RECORD23 (38°42.18'N, 8°54.75'E; water depth 414 m; *Fig. 36*) was collected in 2013 south of Sardinia during the cruise RECORD aboard the R/V *Urania* (Taviani et al., 2015). The lithology of core RECORD23 consists of brownish, muddy to silty, carbonaterich sediments with intercalated levels of fragments of *Madrepora oculata* and *Lophelia pertusa* cold-water corals (Dubois-Dauphin et al., 2017). The present-day hydrographic structure of the Sardinia Channel is characterized by several surface-, intermediate- and deep-water masses being represented by MAW, LIW and TDW–WMDW, respectively (Astraldi et al., 2002b ; Millot et Taupier-Letage, 2005). In addition, the WIW, flowing between the MAW and the LIW, has also been observed along the Channel (Sammari et al., 1999). The core of the LIW is located at 400–450 m water depth in the Tyrrhenian Sea (Hopkins, 1988 ; Astraldi et al., 2002a), which is the depth range of core RECORD23 (414 m depth) from the Sardinia Channel (Taviani et al., 2015). The comparison of the  $\varepsilon$ Nd records obtained from cores MD01-2472 and RECORD23 enables us to compare the Holocene evolution of  $\varepsilon$ Nd in both branches of the LIW in the Tyrrhenian Sea (*Fig. 36*).

Core MD90-912 (38°18.67'N, 9°46.12'E, water depth 1020 m; *Fig. 36*) was collected in 1990 at a location to the south of Sardinia during the PROMETE I campaign aboard the R/V *Marion Dufresne*. The core site is in deeper water to the south east of core RECORD23 and is located in the modern TDW. It consists of a homogeneous brownish, muddy, carbonate-rich sediment.

For the EMS, core KET82-21 (38.99°N, 17.43°E; water depth 599 m; *Fig. 36*) was collected in 1982 in the north western Ionian Sea during the R/V *Le Suroît* cruise ETNA. Core KET82-21 is located within the westward path of the LIW after it has partially recirculated in the Adriatic Sea (Millot et Taupier-Letage, 2005). Core MD90-917 (41°17'N, 17°37'E, 1010 m; *Fig. 36*) was collected in 1982 in the south Adriatic Basin during the PROMETE II cruise aboard the R/V *Marion Dufresne*. Coring at this site recovered a fairly uniform succession of gray to brown carbonaceous clays, including a black layer in the upper part of the core that refers to the two sub-units of the sapropel S1 and several ash layers (Siani et al., 2004). This core is located in the upper AdDW which results from the winter mixing of surface water (mainly MAW) and LIW.

#### 4.2.3 Methods

#### 4.2.3.1 Radiocarbon dating

Radiocarbon dating was undertaken at the UMS-ARTEMIS Facility (CNRS-CEA Saclay, France) using a Pelletron 3MV AMS on 8 mg of well-preserved calcareous test samples of planktonic foraminifera (monospecific samples of *Globigerinoides ruber*, *Globigerina bulloides* and *Globigerina inflata* and a mix of *G. ruber* and *G. inflata* for one sample) in the size fraction >150 µm (*Tab.* 7). All AMS <sup>14</sup>C dates were converted to calendar years by using the CALIB 7 program (Reimer, 2013) and assuming a mean constant surface ocean reservoir age of ~400 yrs for the Mediterranean Sea (Siani et al., 2000; Reimer and McCormac, 2002).

#### 4.2.3.2 Stable isotopes

Stable oxygen isotope measurements were performed on cores RECORD23, MD90-912 and KET82-21, on 10-20 hand-picked and well-preserved (clean and intact) specimens of the planktonic foraminifera *G. bulloides* (fraction 250-315 µm). Samples were analyzed at the State Key Laboratory of Marine Geology (Tongji University) using a Finnigan MAT-253 mass spectrometer (Cheng et al., 2005). Shell oxygen isotope values are expressed in conventional delta notation ( $\delta$ ) relative to the isotopic ratio of the carbon dioxide gas derived from the Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) standard. Ratios are reported in ‰. VPDB is defined with respect to the NBS 19 ( $\delta^{18}$ O of -2.20 ‰ VPDB), limestone standard. The mean external reproducibility was checked by replicate analyses of laboratory standards and is better than ±0.07‰ (±1 $\sigma$ ) for  $\delta^{18}$ O.

#### 4.2.3.3 Neodymium isotopic composition analyses on planktonic foraminifera

Neodymium isotopes were measured on mixed planktonic foraminifera from the washed >150  $\mu$ m size fraction of the samples already used for stable isotope measurements. The foraminifera tests were crushed between two glass slides to open chambers and fragments were ultrasonicated for 1 min in MilliQ water before pipetting out the suspended particles to separate the waste. This step was repeated until the water became clear and free of clay. Samples were checked under a binocular microscope to ensure that all sediment particles were removed, before they underwent a weak acid leaching for 5 min in 1 ml 0.001 M HNO<sub>3</sub> with ultrasonication. After the
cleaning step, samples were transferred into a 1.5 ml tube, soaked in 0.5 ml MilliQ water and dissolved using stepwise 100  $\mu$ l 0.5 M HNO<sub>3</sub> until the dissolution reaction stopped. The dissolved samples were centrifuged, and the supernatant was immediately transferred to Teflon beakers to prevent the leaching of any possible remaining phases. The solutions were then dried using a hotplate for the next step of Nd purification (Wu et al., 2015).

Neodymium was purified using Eichrom TRU-Spec and Ln-Spec resins, following the analytical procedure described in Copard et al. (2010). The <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd ratios were measured using the ThermoScientific Neptune<sup>Plus</sup> Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (MC-ICP-MS), hosted at LSCE. For the Nd isotope analyses, sample and standard concentrations were matched at 10 ppb. Mass-dependent fractionation was corrected by normalizing <sup>146</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd to 0.7219 (O'Nions et al., 1977) and applying an exponential fractionation law. During the analytical sessions, every set of two samples was bracketed by analyses of the La Jolla Nd standard solution, which is characterized by certified values of 0.511858±0.000007 (Lugmair et al., 1983). The offset value between the results and the certified values of La Jolla was less than 0.4 epsilon units for all of the analyses presented in this study. The analytical errors reported herein correspond to the external two-sigma standard deviation (based on repeated analyses of the La Jolla standard for the different analytical sessions). The obtained analytical errors ranged from 0.1 to 0.6 ENd. The analytical blank values for Nd were <4 pg, which represents less than 0.1% of the minimum Nd yield from foraminifera used in this study. As a result, no blank correction was applied. Results are expressed as  $\varepsilon Nd = ([(^{143}Nd/^{144}Nd)_{sample}/(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR}]-1)*10^4$ , where CHUR stands for Chondritic Uniform Reservoir (0.512638; Jacobsen et Wasserburg, 1980).

### 4.2.4 Results

### 4.2.4.1 Chronological framework

Table 7 AMS 14C ages of samples of the planktonic foraminifera from sediment cores KET82-21, MD90-912 and RECORD23. The AMS 14C ages were corrected for 13C and were converted to calendar years (cal. yr BP, BP = 1950 CE) using the CALIB 7 program and assuming a mean constant surface ocean reservoir age of ~400 yrs for the Mediterranean Sea (Siani et al., 2000; Reimer et McCormac, 2002).

Core	Depth (cm)	Species	<sup>14</sup> C age (yr BP±1 σ)	Calendar age (cal. yr BP±1σ)	
KET82-21	0	G. ruber & G. inflata	1710±30	1250±30	
KET82-21	89	G. ruber	7970±35	8390±35	
KET82-21	115	G. bulloïdes	13760±60	16070±60	
KET82-21	199	G. bulloïdes	25830±200	29520±200	
KET82-21	250	G. bulloïdes	29030±290	32650±290	
MD90-912	2	G. inflata	3900±30	3770±30	
MD90-912	25	G. inflata	10710±40	12110±40	
MD90-912	39	G. inflata	14780±60	17980±60	
MD90-912	125	G. inflata	34810±580	3900±580	
RECORD23	13	G. inflata	230±30	0±30	
RECORD23	79	G. inflata	2970±30	2730±30	
RECORD23	114	G. inflata	8190±35	5870±35	
RECORD23	192	G. inflata	5530±30	8570±30	

The chronologies of the studied cores were based both on the  $\delta^{18}$ O stratigraphy of the planktonic foraminifera *G. bulloides* and on the radiocarbon ages obtained from planktonic foraminifera samples. For cores MD90-917 and MD01-2472, the age model was previously published in Siani et al., (2010) and Toucanne et al., (2012), respectively.

The *G. bulloides*  $\delta^{18}$ O record of the upper portion (415 cm) of core RECORD23 is displayed in *figure 37A*. The inferred record indicates that values remain practically steady at ~1.5‰ for the first 350 cm, similar to the Holocene  $\delta^{18}$ O values from the well-dated neighboring Strait of Sicily core MD04-2797 *(Fig. 37B)* (Essallami et al., 2007 ; Sicre et al., 2013) and the Tyrrhenian core MD01-2472 (*Fig. 37F*) (Toucanne et al., 2012). By contrast, slightly higher  $\delta^{18}$ O values are observed between 350 and 415 cm and are related to the Younger Dryas / Holocene transition (*Fig. 37A*). Four calibrated AMS 14C dates obtained on *G. inflata* have permitted us to establish an age model indicating that the upper 415 cm cover the last 12 cal kyr BP (*Tab. 7; Fig. 37A*). In *figure 37A*, we have also reported the U/Th ages of cold-water corals investigated on this core by Dubois-Dauphin et al., (2017). Cold-water coral U/Th ages range from 0.091±0.011 to 10.904±0.042 kyr BP and are distributed over three distinct periods of sustained coral occurrence: (i) between ~10.9 and 10.2 kyr BP, (ii) the

#### (figure to the opposite page)

Figure 37 Age models of cores RECORD23, MD04-2797, MD90-912, MD90-917, KET82-21, and MD01-2472, based on planktonic foraminifer oxygen isotopes ( $\delta$ 180) and absolute dating data (i.e. 14C and U/Th dates). The depthage curves (dashed orange line) for different cores are shown, along with the Marine Isotope Stages (MIS). Radiocarbon dates are reported by filled triangles and isotope event tie points by open triangles (A) Planktonic foraminifer (<u>G. bulloides</u>)  $\delta$ 180 (black line and white circles, ‰ vs V-PDB) for core RECORD23, isotope event tie point (open triangle) has been obtained by correlation with <u>G. bulloides</u>  $\delta$ 180 obtained on core MD04-2797 (Essallami et al., 2007; Sicre et al., 2013), cold-water coral depth and U/Th dates (black diamonds on zoom-in graph, Dubois-Dauphin et al., 2016); (B) <u>G. bulloides</u>  $\delta$ 180 (‰ vs V-PDB) on core MD04-2797 (Essallami et al., 2007; Sicre et al., 2013) ; (C) <u>G. bulloides</u>  $\delta$ 180 (white circles, ‰ vs V-PDB) on core MD90-912, radiocarbon dates (filled triangles), discarded radiocarbon dates (crosses). Isotope event tie points (open triangles) have been obtained by correlation with <u>G. bulloides</u>  $\delta$ 180 obtained on core MD01-2472 (Toucanne et al., 2012) ; (D) <u>G. bulloides</u>  $\delta$ 180 (‰ vs V-PDB) on core MD90-917 (Siani et al., 2010); (E) <u>G. bulloides</u>  $\delta$ 180 (white circles, ‰ vs V-PDB) on core KET82-21; (F) <u>G. bulloides</u>  $\delta$ 180 (black line, ‰ vs V-PDB) on core MD01-2472, radiocarbon dates (filled triangles) (Toucanne et al., 2012).



(legend to the opposite page)

Early Holocene at ~8.7 kyr BP and (iii) the Late Holocene starting at ~1.5 kyr BP (*Fig. 37A*; Dubois-Dauphin et al., 2017). Cold-water coral U/Th ages reported in *figure 37A* fit quite well with the age *vs.* depth relationship established on the basis of foraminifer <sup>14</sup>C dates and tie-points attributed at the bottom of the core from the *G. bulloides*  $\delta^{18}$ O record. This confirms the robustness of our age model for this core. The mean sedimentation rate of core RECORD23 is high (31 cm/kyr), allowing us to obtain a high temporal resolution of foraminiferal  $\epsilon$ Nd during the Holocene (*Fig. 37A*).

The age model of the upper 525 cm of core MD90-912 has been established using linear interpolation from 4 calibrated AMS <sup>14</sup>C dates obtained on planktonic foraminifer G. inflata (Tab. 7; Fig. 37C) for the first 125 cm, and beyond this by correlating the G. *bulloides*  $\delta^{18}$ O record to that of the nearby well dated core MD01-2472 (*Fig. 37F*) (Toucanne et al., 2012). G. bulloides  $\delta^{18}$ O of core MD90-912 varies from 1.3 to 3.8‰ and covers the last 82 kyr. The age of the core-top, dated at 3.8 cal kyr BP, and the  $\delta^{18}$ O record together indicate that the Holocene time interval is not well developed, suggesting that the upper 20 cm of the core could be strongly perturbated. Below this, the AMS <sup>14</sup>C date obtained at 45 cm gives an age of 18.0 cal kyr BP in agreement with  $\delta^{18}$ O values characteristic of the late glacial period (3.8‰) (*Fig. 37C*). According to previous records from the Tyrrhenian Sea and the Western Mediterranean basin (Paterne et al., 1999; Martrat et al., 2004; Toucanne et al., 2012), the lower G. bulloides  $\delta^{18}$ O between 175 and 305 cm (reaching up to 1.3‰) is attributed to the early MIS3, whereas the higher  $\delta^{18}$ O values between 275 and 405 cm are indicative of the MIS4 (Fig. 37C). The mean sedimentation rate of core MD90-912 is 7.3 cm/kyr. Taking into consideration that the upper 20 cm could be perturbed due to coring disturbances, we have not investigated foraminiferal *c*Nd for this depth interval.

For core KET82-21, the *G. bulloides*  $\delta^{18}$ O record displays a glacial to Holocene  $\delta^{18}$ O difference (considering maximum and minimum values) of ~2.5‰ covering the upper 350 cm of the core (*Fig. 37E*). The age model for the first 250 cm of the core has been established by using linear interpolation from 5 calibrated AMS <sup>14</sup>C dates obtained on planktonic foraminifera (>150 µm) and considering a constant sedimentation rate beyond 250 cm (*Tab. 7; Fig. 37E*). Core KET82-21 covers the last 38.2 cal kyr BP, with a significantly higher sedimentation rate during MIS1 (12 cm/kyr) and MIS3 (16 cm/kyr) than during MIS2 (3-6 cm/kyr).

### 4.2.4.2 Nd isotopic composition of planktonic foraminifera

In the WMS, core MD01-2472, located at 501 m in the Corsica Trough *(Fig. 36)*, displays  $\epsilon$ Nd values ranging from -8.5±0.2 to -7.2±0.2 for the last climatic cycle (last 135 cal kyr BP) *(Tab. 8; Fig. 39)*. Unfortunately, the time interval between 110 and 90 cal kyr BP

includes only one foraminiferal ENd value as the number of planktonic foraminifera was not sufficient to measure Nd isotopes. The  $\varepsilon$ Nd value at the core -top (-7.9±0.2) is close to the modern seawater value (-8.4±0.6) measured at the proximal station GEOTRACES-Med 15 (42.051°N - 10.568°E, 300 m water depth; Montagna et al., in prep). In general, long-term variations of foraminiferal ENd for the last climatic cycle present strong precessional variations (every 21 kyr) as illustrated by coeval variations between the εNd record and solar insolation at 20°N in summer (June to July) (Fig. 39). Each maximum of the insolation curve corresponds to an increase in ENd value observed at 125-121 cal kyr BP, 101 cal kyr BP, 85-79 cal kyr BP; 54-47 cal kyr BP; 31-26 cal kyr BP and 13-6 cal kyr BP, respectively. ENd values are higher during the early Holocene and the warm interstadials MIS5a, MIS5c and MIS5e. In contrast, cold stadial MIS5b, MIS5d as well as the glacial MIS6 and MIS4 to MIS2 are characterized by slightly lower  $\epsilon$ Nd values. Superimposed on these precessional long-term changes, the last glacial period is characterized by several millennial peaks of more radiogenic  $\varepsilon$ Nd (reaching up to -7.4±0.2) at 46, 38, 28 and 17 cal kyr BP. After 17 cal kry BP, ɛNd increases to more radiogenic values (up to -7.2±0.2) in the time interval between 14.1 and 6.2 cal kyr BP (Fig. 39E). Two ENd maxima are recorded at 9.3 and 6.5 cal kyr BP. This radiogenic time interval is interrupted at 8.2 cal kyr BP by a short interval associated with a significantly more unradiogenic value (-7.8 $\pm$ 0.2). The  $\varepsilon$ Nd then decreases to lower values (-8.2 $\pm$ 0.3) after 6.5 cal kyr BP.

Core MD90-912, located south of Sardinia at 1020 m water depth *(Fig. 36)*, enables us to reconstruct past  $\varepsilon$ Nd of the TDW for the time interval between 69 and 21 cal kyr BP. Foraminiferal  $\varepsilon$ Nd ranges from -8.8±0.2 to -6.8±0.4 *(Tab. 8; Fig. 39D)*. The time interval between 52 and 58 cal kyr BP, corresponding to a maximum of summer insolation, is also associated with more radiogenic  $\varepsilon$ Nd values (up to -6.8±0.4).

Core RECORD23, located at shallower depth (414 m) in the Sardinia Channel (*Fig. 36*), displays a range of  $\varepsilon$ Nd values that are slightly more radiogenic than those of core MD01-2472, varying from -8.9±0.2 to -6.4±0.2 for the last 12 cal kyr BP (*Tab. 8; Fig. 38*). The Core-top  $\varepsilon$ Nd value (-8.0±0.4) is similar to the modern seawater value at station RECORD28 (-8.0±0.6; Montagna et al., in prep). The highest  $\varepsilon$ Nd values (between - 7.0±0.2 and -6.4±0.2) occur between 9.2 and 6 cal kyr BP, with a short interval from 8.6 to 7.9 cal kyr BP exhibiting unradiogenic values (reaching -7.7±0.2). The Late Holocene (after 6 cal kyr BP) is marked by a continuous decrease of the  $\varepsilon$ Nd values which reach -8.9±0.2 at 1.5 cal kyr BP (the most unradiogenic value) and -8.0±0.4 at the core -top (*Fig. 38*).



Figure 38 Comparison between εNd records obtained in this study (cores MD90-917, KET82-21, RECORD23 and MD01-2472) and previously obtained εNd records of the EMS and WMS for the last 20 cal kyr BP: core SU92-33 from Dubois-Dauphin et al. (2017); core MD04-2797CQ from Cornuault et al. (2018); cores BC19 and SL114 from Wu et al. (2019); cores MD90-964 and MS27PT from Duhamel et al. (in press). also reported are S1a and S1b as defined in Grant et al. (2016), YD and HS1 as defined in Toucanne et al. (2012), AHP as defined in Revel et al. (2010).

The  $\varepsilon$ Nd values of planktonic foraminifera of core MD90-917 collected in the Adriatic Sea (*Fig. 36*) vary within a narrow range, from -6.5±0.2 to -5.3±0.3, with an average value of -6.1±0.3 (n=24) (*Table 8, Fig. 38*). The record shows a slight increasing trend since the LGM, with more unradiogenic values observed from 20 to 13.5 cal kyr BP, whereas Holocene values are slightly more radiogenic (*Fig. 38*). The time interval between 12.5 and 8 cal kyr BP is associated with radiogenic values of up to -5.6±0.6 whereas the middle Holocene (between 8 and 6 cal kyr BP) is characterized by slightly less radiogenic values (-6.3±0.3).

The foraminiferal  $\varepsilon$ Nd record obtained from site KET82-21, located in the core of the intermediate water (599 m water depth, *Fig. 36*) of the north-western Ionian Sea, displays a narrow range of  $\varepsilon$ Nd (from -7.0±0.2 to -6.4±0.1) for the time interval between 19.4 and 7.8 cal kyr BP *(Tab. 8; Fig. 38)*. The  $\varepsilon$ Nd value at 18.2 cal kyr BP is slightly less radiogenic (-7.0±0.2) than the other values of the record.



(legend to the opposite page)

#### (Figure to the opposite page)

Figure 39 Comparison of paleoceanographic records over the last climatic cycle (since 140 cal kyr BP): (A) variations in the Relative Sea Level (RSL) (Grant et al., 2014); (B) summer insolation (June and July) received by the Earth at 20°N (Laskar et al., 2004), calculated using Analyseries software (Paillard et al., 1996); (C) variations of ln(Zr/Al) from IODP Site U1389 (Bahr et al., 2015); (D)  $\varepsilon$ Nd obtained on mixed planktonic foraminifera from core MD90-912; (E)  $\varepsilon$ Nd values obtained on mixed planktonic foraminifera from core MD01-2472; (F) Benthic foraminifer (<u>U. peregrina</u> and <u>U. mediterranea</u>)  $\delta$ 13C (‰ vs V-PDB) for core MD01-2472 (Toucanne et al., 2012); (G) Mean sortable silt size (µm) for core MD01-2472 (Toucanne et al., 2012); (H) Mean sortable silt size (µm) for core MD01-2434 (Toucanne et al., 2012); (I) Planktonic foraminifera (<u>G. bulloides</u>)  $\delta$ 18O (‰ vs V-PDB) for core MD01-2472 (Toucanne et al., 2012); (J) Ice  $\delta$ 18O (‰ vs V-SMOW), GICC05 to 60 kyr (NGRIP dating group, 2008), NGRIP thereafter (NGRIP members, 2004). TI and TII are the Termination I and II, 2-25 are the Greenland Interstadials 2-25, YD is the Younger Dryas, HS1-HS6 are Heinrich Stadial Events 1 to 6. Marine Isotope Stages (MIS) are also reported. S1 to S5 are Sapropel Events 1 to 5 in the Eastern Mediterranean (Grant et al., 2012).

Depth Age  $^{143}Nd/^{144}Nd \pm 2\sigma$ εNd ± 2σ (cm) (kyr) MD01-2472 (42°36.42'N, 9°43.97W; water depth 501 m; length 29.1 m) 40 0.512231 ±0.000011 -7.9 2.2 0.2 80 4.4 ±0.000013 -8.2 0.3 0.512217 110 6.0 0.512257 -7.4 0.2 ±0.000012 ±0.000019 -7.3 120 6.5 0.512263 0.4 130 7.1 0.512252 ±0.000010 -7.5 0.2 150 8.2 0.512238 ±0.000011 -7.8 0.2 0.2 170 9.3 0.512267 ±0.000012 -7.2 230 12.1 0.512264 ±0.000012 -7.3 0.2 270 13.3 0.512250 ±0.000017 -7.6 0.3 330 15.1 0.512234 ±0.000010 -7.9 0.2 340 15.5 0.512231 ±0.000015 -7.9 0.3 ±0.000011 -7.4 370 16.8 0.512257 0.2 400 18.0 0.512217 ±0.000010 -8.2 0.2 420 18.8 0.512228 ±0.000019 -8.0 0.4 440 19.7 0.512231 ±0.000009 -7.9 0.2 490 0.2 21.7 0.512222 ±0.000011 -8.1 540 23.8 0.512226 ±0.000008 -8.0 0.2 566 25.0 0.512201 ±0.000010 -8.5 0.2 590 0.512219 0.2 26.0 ±0.000008 -8.2 620 27.4 0.512229 ±0.000013 -8.0 0.3 ±0.000011 -7.9 660 28.8 0.512231 0.2 683 30.0 0.512228 ±0.000009 -8.0 0.2 699 31.0 0.512211 ±0.000015 -8.3 0.3 732 33.0 0.512228 ±0.000010 -8.0 0.2 799 35.7 0.3 0.512207 ±0.000013 -8.4 0.3 810 36.4 0.512207 ±0.000013 -8.4 830 37.2 0.512241 ±0.000015 -7.8 0.3 850 37.9 0.512225 ±0.000013 -8.1 0.3 870 38.8 0.512247 ±0.000008 -7.6 0.2

*Table 8 Nd isotope composition obtained on mixed planktonic foraminifera samples from cores MD01-2472, KET82-21, MD90-912, RECORD23 and MD90-917.* 

Depth	Age	143 N.J. /144 N.J.	+ 2-		
(cm)	(kyr)		120	εινα	± 20
893	40.0	0.512208	±0.000010	-8.4	0.2
910	40.7	0.512212	±0.000008	-8.3	0.2
940	41.7	0.512213	±0.000015	-8.3	0.3
1020	45.0	0.512220	±0.000010	-8.2	0.2
1030	45.5	0.512215	±0.000013	-8.2	0.3
1050	46.4	0.512227	±0.000010	-8.0	0.2
1070	47.2	0.512221	±0.000015	-8.1	0.3
1100	48.2	0.512245	±0.000011	-7.7	0.2
1156	50.5	0.512240	±0.000010	-7.8	0.2
1181	52.1	0.512223	±0.000009	-8.1	0.2
1220	54.5	0.512234	±0.000008	-7.9	0.2
1225	54.8	0.512216	±0.000009	-8.2	0.2
1240	55.6	0.512220	±0.000013	-8.2	0.2
1278	57.0	0.512220	±0.000008	-8.2	0.2
1356	59.0	0.512224	±0.000012	-8.1	0.2
1408	61.5	0.512222	±0.000015	-8.1	0.3
1440	64.3	0.512210	±0.000013	-8.3	0.3
1460	65.4	0.512214	±0.000012	-8.3	0.2
1480	66.3	0.512229	±0.000012	-8.0	0.2
1540	68.9	0.512225	$\pm 0.000014$	-8.1	0.3
1623	73.0	0.512212	+0.000008	-8.3	0.2
1700	77.4	0.512224	+0.000011	-8.1	0.2
1720	78 3	0 512206	+0.000011	-8.4	0.2
1740	793	0 512259	+0.000012	-7 4	0.2
1800	82.0	0.512233	+0.000013	-7.8	0.2
1840	85.0	0 512234	+0.000009	-7.9	0.2
1880	86 5	0.512204	+0.000000	-8.4	0.2
2100	101 2	0.512260	+0.000010	-7 3	0.2
2200	113 7	0.512202	+0.000013	-83	0.3
2200	110.0	0.512214	$\pm 0.000013$	-8 1	0.3
2200	120.0	0.512224	$\pm 0.000011$	-8.1	0.2
2300	120.0	0.512220	$\pm 0.000013$	-8.0	0.2
2320	121.0	0.512244	$\pm 0.000013$	-7.6	0.2
2340	122.0	0.512240	+0.000011	-7.7	0.2
2400	125.0	0.512241	$\pm 0.000003$	-7.7	0.2
2420	120.0	0.512215	$\pm 0.000013$	-8.3	0.3
2440	127.0	0.512210	$\pm 0.000010$	-8.5	0.2
2480	125.0	0.512229	$\pm 0.000021$	-8.0	0.4
2000 155.0 0.512221 ±0.000012 -8.1 0.2					
NL102-21 (	<b>38.33 N,17.</b> -	0 512201	+0 000011	6 0	0.2
02 104	7.0 12.0	0.512264	$\pm 0.000011$	-0.9	0.2
104 116	12.0 16.2	0.512302		-0.0	0.2
120	10.2	0.512308		-0.4	0.1
12ð 126	10.2	0.5122/9	±0.000009	-7.0	0.2
	19.4	0.512289	800000UI	0.0- -0.0	U.Z

MD90-912 (38°18.67'N, 9°46.12'E; water depth 1020 m; length 16.33 m)

Depth	Age				
(cm)	(kvr)	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	± 2σ	εNd	± 2σ
55	20.7	0.512209	±0.000008	-8.4	0.2
69	23.0	0.512219	±0.000008	-8.2	0.2
115	36.1	0.512218	±0.000011	-8.2	0.2
155	42.6	0.512227	±0.000007	-8.0	0.1
185	46.4	0.512231	±0.000013	-7.9	0.3
205	48.8	0.512230	±0.000010	-8.0	0.2
225	51.3	0.512259	±0.000013	-7.4	0.3
235	52.6	0.512232	$\pm 0.000007$	-7.9	0.1
255	55.0	0.512288	$\pm 0.000018$	-6.8	0.4
265	56.3	0.512225	$\pm 0.000010$	-8.1	0.2
265	56.3	0.512196	$\pm 0.000010$	-8.6	0.2
275	57.5	0.512239	+0.000013	-7.8	0.2
285	58.8	0 512200	+0.000010	-85	0.2
315	67.5	0 512188	+0.000010	-8.8	0.2
345	68.7	0.512200	$\pm 0.000010$ $\pm 0.000011$	-8.4	0.2
	00.7 23 (38°42 1)	8'N 08°54 75'F·v	vater denth	0.⊣ 114 m·l	ength 4 25 m)
13	0.0	0 512230		-8.0	0 4
10	15	0.512230	+0.000020	-8 Q	0.4
56	1.5	0.512101	+0.000012	-75	0.2
70 70	2.0	0.512255	$\pm 0.000010$ $\pm 0.000017$	-7.6	0.3
20 80	2.7	0.512240	+0.000017	-7.5	0.3
07	J.U 1 2	0.512252	$\pm 0.000003$	-7.5	0.2
97 105	4.5 E 1	0.512247	$\pm 0.000018$	-7.0	0.4
105	5.1	0.512205	$\pm 0.000013$	-7.5	0.2
126	5.9	0.512274	$\pm 0.000013$	-7.1 7.2	0.5
120	0.5	0.512205	$\pm 0.000013$	-7.5	0.2
134	0.0	0.512291	$\pm 0.000011$	-0.0	0.2
162	7.0	0.512201	$\pm 0.000012$	-7.0	0.2
105	7.0	0.512265	$\pm 0.000013$	-0.9	0.5
172	7.0	0.512509	±0.000013	-0.4	0.2
175	7.9	0.512241	±0.000012	-/./	0.2
1/8	8.1	0.512272	$\pm 0.000011$	-/.1	0.2
192	8.0	0.512241	±0.000021	-/./	0.4
204	8.8	0.512252	±0.000016	-7.5	0.3
218	9.0	0.512258	±0.000017	-7.4	0.3
232	9.2	0.512304	±0.000016	-0.5	0.3
243	9.4	0.512259	±0.000011	-7.4	0.2
254	9.6	0.512236	±0.000014	-7.8	0.3
293	10.2	0.512240	±0.000013	-7.8	0.2
35/	11.2	0.512257	±0.000010	-/.4	0.2
407	12.0	0.512266	±0.000010	-/.3	0.2
MD90-91	.7 (41°17′N	, 17°37′E; water (	depth 1010 m	n; Iength	n 21 m)
18	0.9	0.512325	±0.000018	-6.1	0.4
61	2.0	0.512306	±0.000012	-6.5	0.2
61	2.0	0.512333	±0.000016	-6.0	0.3
100	3.1	0.512329	$\pm 0.000011$	-6.0	0.2

Depth	Age	143 N 1 /144 N 1			± 2σ
(cm)	(kyr)	13 Nd/14 Nd	± 20	εινα	
130	3.9	0.512328	±0.000009	-6.1	0.2
179	5.6	0.512326	±0.000012	-6.1	0.2
205	6.5	0.512314	±0.000017	-6.3	0.3
235	7.9	0.512315	±0.000019	-6.3	0.4
249	8.4	0.512331	±0.000013	-6.0	0.3
250	8.4	0.512348	±0.000031	-5.6	0.6
260	9.6	0.512338	±0.000019	-5.9	0.4
285	11.9	0.512325	±0.000013	-6.1	0.2
310	12.6	0.512349	±0.000022	-5.6	0.4
334	13.0	0.512325	±0.000010	-6.1	0.2
335	13.0	0.512294	±0.000026	-6.7	0.5
365	13.5	0.512317	±0.000012	-6.3	0.2
430	15.3	0.512315	±0.000014	-6.3	0.3
460	16.1	0.512311	±0.000012	-6.4	0.2
510	17.8	0.512316	±0.000013	-6.3	0.3
550	19.8	0.512313	±0.000011	-6.3	0.2
590	20.7	0.512369	±0.000015	-5.3	0.3
635	21.4	0.512297	±0.000014	-6.7	0.3
665	22.4	0.512323	±0.000013	-6.1	0.3
701	23.4	0.512330	±0.000015	-6.0	0.3

### 4.2.5 Discussion

# 4.2.5.1 Hydrological settings of the central Mediterranean Sea over the last 20 kyr

4.2.5.1.1 ENd variations in the intermediate water masses of the Tyrrhenian Sea

Modern hydrological observations have suggested a slightly higher contribution of LIW in the Sardinia Channel compared to the Corsica Trough (Hopkins, 1988). This is in close agreement with  $\varepsilon$ Nd records obtained in cores MD01-2472 (Corsica Trough) and RECORD23 (Sardinia Channel), with the latter displaying slightly higher values and a larger amplitude of variations during the time interval of S1 deposition *(Fig. 38)*.

The foraminiferal  $\varepsilon$ Nd record of core RECORD23 integrates previous  $\varepsilon$ Nd values obtained from scleractinian cold-water corals (*Madrepora oculata* and *Lophelia pertusa*) from the same core (Dubois-Dauphin et al., 2017). Published cold-water coral  $\varepsilon$ Nd values cover three slices of time during the Holocene and display a relatively larger range of  $\varepsilon$ Nd values, with values varying from -6.0±0.5 to -7.7±0.1 during the Early and Late Holocene and with values as low as -8.6±0.3 during the mid-sapropel S1 deposition at ~ 8.7 cal kyr BP (*Fig. 41*). Overall, the  $\varepsilon$ Nd ranges obtained from both

archives are quite similar (from  $-8.7\pm0.3$  to  $-6.0\pm0.5$  for the cold-water corals and from  $-8.9\pm0.2$  and  $-6.4\pm0.2$  for the foraminifera). However, coral  $\varepsilon$ Nd values display a larger range of  $\varepsilon$ Nd values between 11 and 10 cal kyr BP (up to -6.1±0.3) and after 1.5 cal kyr BP. This larger range reconstructed from cold-water corals could be related to the rapid growth of corals and their ability to capture snapshots of seawater εNd integrated over a few years (Montero-Serrano et al., 2013), whereas ENd carried by Fe-Mn coatings on foraminifera was probably acquired over a much longer period of time at the seabed and are thus likely to integrate several hundred to a few thousand years of hydrological variations. Modern oceanographic observations in the Mediterranean Sea have shown decadal-scale hydrological variations. For example, in the late 1980s to early 1990s, the Aegean Sea produced denser water than the Adriatic Sea (Eastern Mediterranean Transient, Roether et al., 1996), due to enhanced Etesian winds over the Aegean Sea. The formation of this denser water had consequences further west on the TDW in the WMS (Schröder et al., 2006). Such relatively short variations in water mass circulation are not recorded in the foraminifer coatings but may be preserved as a geochemical signal in coral skeletons. Thus, the  $\varepsilon$ Nd analysis along a continuous branch of coldwater coral could be useful to evaluate such decadal variability of the ENd for the intermediate water of south Sardinia and to explain the apparent discrepancy between the planktonic foraminifera and cold-water coral records.

The foraminiferal  $\varepsilon$ Nd record obtained from core RECORD23 shows a radiogenic value of -7.3±0.2 at 12 cal kyr BP, decreasing to -7.8±0.3 at 9.6 cal kyr BP, before an abrupt increase to -6.5±0.3 at 9.2 cal kyr BP. Taking uncertainty in the age model into account, foraminiferal  $\varepsilon$ Nd obtained during the time interval of Sapropel S1 deposition in the EMS (10.2 – 6.4 cal kyr BP; Mercone et al., 2000; De Lange et al., 2008) indicates high values of up to -6.5±0.3 at 9.2 and 7.8 cal kyr BP for core RECORD23. However, at 8.7 cal kyr BP, coral  $\varepsilon$ Nd drops to -8.7±0.6 (Dubois-Dauphin et al., 2017). Such  $\varepsilon$ Nd values have been confirmed by our foraminiferal record, which also displays unradiogenic values as low as -7.7±0.4 between 8.6 and 8.0 cal kyr BP.

In the Corsica Trough, the foraminiferal  $\varepsilon$ Nd record of core MD01-2472 allows us to establish the Nd isotopic signature of the second branch of the LIW flowing in the Tyrrhenian Sea. The  $\varepsilon$ Nd record of core MD01-2472 displays more radiogenic values (reaching -7.2±0.2) compared to core RECORD23 between 14 and 6 cal kyr BP, coeval with the timing of the African Humid Period (AHP) (Shanahan et al., 2015; Bastian et al., 2017, Menot et al., 2020) (*Fig. 38*). The time interval corresponding to the organic-rich sapropel S1a and S1b deposition in the EMS between 10.2 – 6.4 cal kyr BP (Mercone et al., 2000 ; De Lange et al., 2008) is also associated with radiogenic  $\varepsilon$ Nd. However, a short interval associated with a significantly more unradiogenic value (-7.8±0.2) is recorded at 8.2 cal kyr BP (*Fig. 38*). Taking into account age model uncertainty in both

cores and particularly in core RECORD23, which is based on only 4 radiocarbon dates, this decrease in  $\varepsilon$ Nd in core MD01-2472 is likely to be coeval with the timing of low  $\varepsilon$ Nd observed in core RECORD23 between 8.6 and 7.9 cal kyr BP and may be attributed to the interruption of sapropel S1 deposition dated at 8.2 kyr in the EMS (e.g Grant et al., 2012). The interruption of the S1 deposition has been associated with re-ventilation of the deep-water of the EMS (Rohling et al., 1997, 2002b ; Schmiedl et al., 2010 ; Siani et al., 2013 ; Tachikawa et al., 2015 ; Filippidi et al., 2016 ; Zirks et al., 2019).

The good agreement observed in the long-term changes of the  $\varepsilon$ Nd in both branches of the LIW flowing in the western WMS during the Holocene suggests that cores RECORD23 and MD01-2472 provide a regional signal of the Nd isotopic composition of the intermediate water masses in the Tyrrhenian Sea. The time interval characterized by high ENd between 14 and 8.2 cal kyr BP is synchronous with the deposition of the ORL1 (14.5 - 8.2 cal kyr BP) in the Alboran Sea (WMS) (Cacho et al., 2002 ; Jimenez-Espejo et al., 2008 ; Rodrigo-Gámiz et al., 2011). This ORL was associated with lessventilated deep waters in the WMS during the deglaciation, ending with a short SST cooling during the 8.2 cal kyr BP cold event which has been observed in several marine and continental records for the Northern Hemisphere (Alley et al., 1997; Stager et Mayewski, 1997; Von Grafenstein et al., 1998; Cacho et al., 2002; Rohling et al., 2015). This cold event is also linked to an improvement of EMS deep water ventilation and the interruption of the sapropel S1 deposition in the EMS (Cacho et al., 2002; Frigola et al., 2008). The time interval coeval with the deposition of the sapropel S1b in the EMS is not correlated with high TOC in the Alboran Sea (Rogerson et al., 2008) but displays similar high  $\varepsilon$ Nd in the Corsica Trough and Sardinia Channel than during the time interval of the deposition of the ORL1.

εNd at intermediate depth in the Corsica Trough and Sardinia Channel during the Holocene could be the result of changes in the εNd of the main water-mass endmembers circulating at intermediate depth in the western Mediterranean basin (LIW and WIW) and/or of changes in the relative contribution of each water mass through time. Unfortunately, no information exists on the potential temporal variability in εNd of the water mass produced in the Gulf of Lions since the LGM. However, εNd records obtained at intermediate depth (622 m) in the Balearic Sea (Dubois-Dauphin et al., 2017) (*Fig. 38A*) and at greater water depth (1989 m and 2382 m) in the Alboran Sea (Jiménez-Espejo et al., 2015) reveal a narrow range of variations. Accordingly, we can hypothesize that the εNd of deep-water masses produced in the Gulf of Lions has not changed significantly since the last glacial period and has remained unradiogenic (e.g. εNd of -9.4±0.9 for present-day WMDW; Henry et al., 1994 ; Tachikawa et al., 2004). This hypothesis needs to be verified by further investigation in the Gulf of Lions. Nevertheless, variations in the εNd of the WMDW cannot alone explain the large εNd variations observed at intermediate depth in the Tyrrhenian Sea. Consequently, the time interval of radiogenic  $\varepsilon$ Nd observed in both records at intermediate depths between 14 and 6 cal kyr BP, and particularly during sapropel S1a and S1b deposition, is consistent with a higher contribution of LIW at the studied site and/or the same inflow of a LIW characterized by more radiogenic Nd isotopic signature during this time interval.

4.2.5.1.2 Comparison of the LIW  $\epsilon$ Nd between the Levantine basin and the Tyrrhenian

#### Sea

The  $\varepsilon$ Nd of the LIW flowing in the Tyrrhenian Sea has been recorded in the western part of the Strait of Sicily (core MD04-2797CQ; 771 m water depth) for the last 19 cal kyr BP (Cornuault et al., 2018) (Fig. 38). ENd values of the Strait of Sicily vary between -6.5±0.2 and -2.5±0.2 and are therefore significantly higher than those obtained from core KET82-21 located at intermediate depth in the north-western Ionian Sea. Further investigation is necessary to understand the reasons for such discrepancies in the Nd isotopic composition of the eastern Central Mediterranean Sea. Nevertheless, core MD04-2797CQ presents a similar range of  $\varepsilon$ Nd values to those obtained from records in the eastern Levantine Basin, such as cores MS27PT, MD90-964, BC19 and SL114 (Cornuault et al., 2018 ; Wu et al., 2019 ; Duhamel et al., 2020). All of these cores, collected in the upper EMDW/lower LIW, indicate more radiogenic values between 14 and 6 cal kyr BP, reaching up to -2.1±0.2 for core MS27PT and -3.2±0.2 for core MD90-964. After 6 cal kyr BP, εNd gradually decreases until 2 cal kyr BP in several cores from the EMS (MD04-2797CQ, MS27PT, MD04-2472). Such long-term εNd changes since the LGM, with more radiogenic values between 14 and 6 cal kyr BP and a steady decrease after 6 cal kyr BP, are also observed in cores RECORD23 and MD01-2472 with a lower  $\varepsilon$ Nd amplitude. In addition, the  $\varepsilon$ Nd record obtained in the EMS (Wu et al., 2019; Duhamel et al., 2020), and notably in the Levantine Sea at greater depth, displays a ENd maximum during S1a and even beforehand (14 cal kyr BP in the Levantine Basin), that decreases significantly during the time interval of S1 deposition, whereas in the Tyrrhenian Sea, maximum εNd is either found at the end of S1a (Sardinia Channel) or is similarly high during S1a and S1b (Corsica Trough). In addition, the shift to unradiogenic  $\varepsilon$ Nd that occurs at intermediate depths in the Tyrrhenian Sea around 8.2 cal kyr BP is not clearly observed in the foraminiferal Nd signal in deeper EMS cores (Wu et al., 2019; Duhamel et al., in press). However, a significant shift has been documented around 8.4 ka BP in several cores located in the western Nile deep-sea fan from the ENd measured at centennial resolution on the clastic sediment fraction (Blanchet et al., 2014; Menot et al., 2020; Mologni et al., submitted). From three cores on the Rosetta side of the Nile deep-sea fan an abrupt shift from a more basaltic to a more granitic signature is recorded. This documents a decrease in the proportion of sediments originating from the Blue Nile (Ethiopian Traps). Around 8.2 cal kyr BP, a period of marked aridification has been reported as a single event elsewhere in North East Africa (Marshall et al., 2011; Garcin et al., 2012; Costa et al., 2014). The observed time lag between the beginning of the hydrologic shift in the Levantine sea at 8.4 cal kyr BP (mainly controlled by the hydrological dynamics of the Nile basin) and the North Atlantic 8.2 cal kyr BP cooling event casts doubt on the mechanisms linking high and low latitude hydrological changes (Mohtadi et al., 2016; Collins et al., 2017).

Nevertheless, the time interval coeval with the AHP is also associated with weaker current velocity and less oxygenated and ventilated water masses at site MD01-2472 (Toucanne et al., 2012; Minto'o et al., 2015). Such variations, which start around 14 cal kyr BP, may be associated with an inflow of LIW characterized by more radiogenic Nd isotopic signature. This is in agreement with the recent Nile sediment discharge records that indicate an increasing discharge at ~15 cal kyr BP in core MS27PT (Fig. 39) that could have induced a freshening of the Mediterranean Sea and thus a more sluggish circulation (Revel et al., 2010). An Estimation of the impact of sluggish circulation on seawater ENd has been established by a recent circulation model in the event of a fivefold increase in Nile runoff during the deposition of sapropel S1 (Vadsaria et al., 2019). The model outputs indicate more radiogenic ENd values (by 2 ENd units) for deepwater masses associated with a sluggish circulation and a stagnation of deep water, which in turn generate an increased boundary-exchange process with high-radiogenic material from the east of the EMS. In such a scenario, ENd records of the EMS could, to a certain extent, be related to the degree of EMS deep-water stagnation. A steady longitudinal gradient of radiogenic  $\varepsilon$ Nd in the deep-water masses of the EMS during sapropel S1 deposition has already been reported by Wu et al., (2019); this can be attributed to a strong reduction in water exchange between eastern and western Mediterranean basins inducing a decrease in the MAW flowing into the EMS compared to the present time.

Nd isotope differences between the EMS and WMS at intermediate depths during the Holocene are not only related to temporal changes in the Nd isotopic composition of the LIW flowing into the WMS through the Strait of Sicily. They are also likely to result from mixing changes between radiogenic LIW and overlying (MAW) and underlying (WIW-TDW) unradiogenic water masses, with the intensity of the WIW being mainly controlled by climate-related processes in the Gulf of Lions.

A shift to unradiogenic  $\varepsilon$ Nd values around 8.2 cal kyr BP at intermediate depths in the Tyrrhenian Sea is not observed in deep-waters of the EMS; this may reflect (i) a more sluggish re-ventilation of the EMS at this time, which is not strong enough to modify the Nd isotopic composition of the EMDW that may also be characterized by high Nd concentration due to a long and sustained deep-water stagnation, or (ii) a larger

proportion of water masses produced in the western basin (WIW *vs.* LIW) and flowing in the Tyrrhenian Sea at intermediate depths during cold events centered around 8.2 cal kyr BP. This latter hypothesis is supported by a recovery in the ventilation of the WMS around that time and even earlier (Cacho et al., 2002 ; Frigola et al., 2007). Additional  $\varepsilon$ Nd analyses from cores at intermediate depth in the EMS will be necessary to reconstruct the  $\varepsilon$ Nd variations of the LIW in order to decouple the influence of LIW and WIW through time in the Tyrrhenian Sea. However, ventilation and current velocity at intermediate depth in the Corsica Trough are not indicative of the intensity of the LIW inflow to the WMS and cannot be used for this purpose.

## 4.2.5.2 Long-term hydrological variability during the last glacial – interglacial cycle

Core MD01-2472, located within the modern core of the LIW flowing through the Corsica Trough (Fig. 36), allows us to establish, for the first time, the Nd isotopic signature of the intermediate water in the Tyrrhenian Sea over the last climatic cycle (Fig. 41). Long-term variations in the foraminiferal ENd of core MD01-2472 display a precession-forced variability, with more radiogenic values during each maximum of the summer (June to July) insolation received by the earth at 20°N of latitude (Fig. 41). These time intervals are coeval with past African humid periods (Gasse, 2000; Revel et al., 2010 ; Ehrmann et al., 2013, 2016, 2017 ; Lamb et al., 2018), corresponding in the EMS to sapropel deposition associated with a significant re-organization of the hydrology of the deep and intermediate water masses (Rossignol-Strick et al., 1982; Rossignol-Strick, 1985 ; Cramp et O'Sullivan, 1999 ; Williams et al., 2015 ; Grant et al., 2016 ; Duhamel et al., 2020). The foraminiferal ENd record obtained in core MD90-964 (33°02.75'N, 32°38.57'E; water depth 1375 m; Fig. 36), located in the eastern Levantine Sea, has been reported for comparison (Figs. 39E and 40C) (Duhamel et al., 2020). The εNd record of core MD90-964 allows us to reconstruct past changes in the upper EMDW  $\varepsilon$ Nd over the last climatic cycle. It displays a glacial-interglacial variability with the glacial MIS 6, 4, 3 and 2 displaying more radiogenic values (up to 1.5 ENd units) than the interglacial MIS 5 (5b and 5d) and late MIS 1 (Fig. 40). Superimposed on this glacial-interglacial variability, the record indicates a precession-forced variability, as for core MD01-2472, with generally more radiogenic values during maximum summer insolation at low latitudes. Such radiogenic εNd values have also been observed during the African humid periods in the early Holocene and during the Eemian in several other EMDW records (Scrivner et al., 2004 ; Osborne et al., 2010 ; Wu et al., 2019 ; Duhamel et al., 2020). EMDW εNd maxima during interglacial stages are quite similar, with more radiogenic ENd values centered at 121, 101, 80 and 9 cal kyr BP in core MD01-2472 (Fig. 33), which correspond to the timing of long-term African monsoon oscillation controlled by precession-driven insolation changes. In contrast, ENd variations

observed during the last glacial period (from MIS 4 to MIS 2) are different in the two Mediterranean basins, with more radiogenic  $\epsilon$ Nd values (mean value of -3.1±0.2, n=16) recorded in core MD90-964 (Levantine basin) compared to those observed in cores MD01-2472 (Corsica Trough) and MD90-912 (south of Sardinia) ( $\epsilon$ Nd values around - 8).

Ventilation and current velocity of intermediate water in the Corsica Trough were both higher during glacial MIS and were associated with an increasing contribution of LIW (Toucanne et al., 2012).  $\epsilon$ Nd records obtained from cores MD01-2472 and MD90-912 indicate that this cannot be the result of an enhanced inflow of LIW into the WMS, as glacial  $\epsilon$ Nd for both cores are not associated with more radiogenic  $\epsilon$ Nd compared to interglacial periods.

During its westward flow in the WMS, the radiogenic LIW continuously mixes with surrounding unradiogenic waters lying above and below it. These water masses are the MAW ( $\epsilon$ Nd = -10.8±0.4 to -8.8±0.6, mean -9.6±0.3, n = 32), the WIW ( $\epsilon$ Nd = -10.5±0.4 to  $-8.2\pm0.6$ , mean  $-9.4\pm0.5$ , n=15) and the TDW/WMDW ( $\epsilon$ Nd =  $-9.4\pm0.6$  to  $-7.4\pm0.6$ , mean =  $-8.3 \pm 0.6$ , n=5) (Montagna et al., in prep). This induces an  $\varepsilon$ Nd gradient at intermediate depth between the eastern and western Mediterranean basins, with LIW values becoming progressively more unradiogenic towards the Strait of Sicily (Tachikawa et al., 2004). A general circulation model has shown that, compared to the present, periods of low glacial sea level (up to -120 m) may have caused a 50% reduction in water exchange between the North Atlantic and the Mediterranean Sea through the narrow, shallow Gibraltar Strait (Mikolajewicz, 2011). The exchange between the eastern and the western basins of the Mediterranean through the Strait of Sicily was also reduced by 50% during the LGM compared to the Holocene (Mikolajewicz, 2011; Grimm et al., 2015), which may have resulted in a modification of the εNd distribution in the EMS (Cornuault et al., 2018 ; Wu et al., 2019). More radiogenic upper EMDW has been observed in the Levantine basin during glacial MIS induced by a 50% reduction in the flow of MAW into the EMS (Duhamel et al., 2020).



Figure 40 (A) Variations in the Relative Sea Level (RSL) (Grant et al., 2014); (B) summer insolation (June and July) received by the Earth at 20°N (Laskar et al., 2004), calculated using Analyseries software (Paillard et al., 1996); (C and D) Comparison of  $\varepsilon$ Nd records obtained from cores MD90-964 (Duhamel et al., 2020) and MD01-2472 (this study), with the  $\varepsilon$ Nd graphed as variations compared to the core-top value (higher  $\varepsilon$ Nd values in orange; lower in blue area). Sapropel chronology as defined in Zhao et al. (2011) from organic carbon concentration of core MD90-964 sediment.

Consequently, the LIW outflow to the WMS would also have been reduced, which could explain the less radiogenic signature of the intermediate water observed in the Tyrrhenian Sea during glacial times. In addition, such a limited exchange during glacial MIS would also induce saltier and cooler MAW circulating in the WMS (Thunell et Williams, 1989 ; Myers et al., 1998). Hence, convection in the Gulf of Lions is expected to increase at these times, as has been shown in the Alboran and Balearic Seas through lower  $\varepsilon$ Nd values (Jiménez-Espejo et al., 2015 ; Dubois-Dauphin et al., 2017) and higher benthic foraminifer  $\delta^{13}$ C (Cacho et al., 2002 ; Sierro et al., 2005), both of which point to increased production of intermediate and deep waters in the WMS. This is likely to produce mainly unradiogenic  $\varepsilon$ Nd Winter Intermediate Water (WIW) which flows between the MAW and the LIW. Consequently, during the last glacial period, a weaker inflow of radiogenic LIW from the EMS as well as a likely increase of WIW formation in the Gulf of Lions may have contributed to the decreasing  $\varepsilon$ Nd of the intermediate water in the Tyrrhenian Sea and the Corsica Trough. However, core MD90-912, located at greater water depth (1020 m), is associated with more radiogenic  $\varepsilon$ Nd between 52 and 58 cal kyr BP corresponding to a maximum of summer insolation and the deposition of Sapropel S2 in the EMS (Laskar et al., 2004 ; Grant et al., 2012). It has been demonstrated that the upper EMDW is sucked into the WMS by overlying LIW as it crosses the Strait of Sicily. This may explain radiogenic values obtained for the deep water (TDW) south of Sardinia during time intervals where EMDW is strongly radiogenic (Duhamel et al., 2020).

In the Eastern Mediterranean Basin, several studies have pointed to a sea surface salinity increase during the LGM (Thunell et Williams, 1989; Fontugne et al., 1994; Myers et al., 1998). Models have shown that the formation of deep water in the eastern basin during the LGM was strengthened and occurred principally in the Ionian Sea rather than in the Adriatic Sea as it is the case today (Mikolajewicz, 2011). *Duhamel et al. (2020)* propose that a reduction in the flow of unradiogenic Modified Atlantic Water (MAW) to the Eastern Mediterranean Basin was the main cause of more radiogenic  $\varepsilon$ Nd values observed for the glacial upper EMDW in the Levantine basin (*Fig. 39*). Core MD90-917, located in the Adriatic Sea, displays slightly lower values during glacial MIS 2 (-6.3±0.1; N=5) than the early Holocene (-5.9±0.3; N=5) (*Fig. 39*), suggesting that the Adriatic Sea could be not affected by vertical advection of radiogenic LIW to the EMDW during glacial times. It confirms that the Adriatic Sea was probably not a major production center of deep-water masses in the EMS which was highly radiogenic throughout the deep Levantine basin during glacial MIS 2 (Cornuault et al., 2018; Duhamel et al., 2020).

In contrast, during interglacial MIS, the  $\varepsilon$ Nd records obtained for intermediate water at the Corsica Trough and the upper EMDW in the Levantine basin systematically display more radiogenic values in phase with the African Humid Periods (and with the time interval of sapropel deposition) (*Figs. 37 and 39*). These periods of radiogenic  $\varepsilon$ Nd for the upper EMDW and LIW have been associated with an intensification of Nile discharge, a less vigorous circulation of the LIW and a stagnation of EMDW in the EMS, leading to an increase in the contact time between deep-water masses and high-radiogenic sediments in the EMS margins (Myers et al., 1998; Myers, 2002; Revel et al., 2010, 2014; Tachikawa et al., 2015; Cornuault et al., 2016; Wu et al., 2019). Such variations in  $\varepsilon$ Nd observed for the LIW and EMDW are in agreement with a circulation model envisaging a five-fold increase in Nile runoff that results in more radiogenic  $\varepsilon$ Nd

for water masses in the EMS (Vadsaria et al., 2019). It has been demonstrated that Ventilation and velocity of intermediate water in the Corsica Trough slowed down during interglacial MIS and sapropel deposition (Toucanne et al., 2012) (*Fig. 38*). Comparison of  $\varepsilon$ Nd records obtained for the Holocene in the central Mediterranean Sea at intermediate depth on both sides of the Strait of Sicily suggests that each maximum of  $\varepsilon$ Nd observed during African humid Periods may be linked to an increase in the  $\varepsilon$ Nd of LIW, which flows from east to west through the Strait, and not to an increase in the intensity of LIW.

The relative variations of MOW bottom-current velocity within the Gulf of Cádiz as reconstructed by Zr/Al from IODP Site U1389 (Bahr et al., 2014, 2015) show a clear inverse correlation with the  $\epsilon$ Nd record obtained at intermediate depth in the Corsica Trough (MD01-2472) *(Fig. 38B and 38E)*. It is well established that MOW intensity within the Gulf of Cádiz is the direct consequence of LIW formation in the EMS (Millot et al., 2006). Each summer insolation maximum is associated with enhanced runoff into the eastern Mediterranean Sea (Rossignol-Strick, 1985; Rohling et al., 2015), a reduction in LIW formation (Rogerson et al., 2012) and a reduction in MOW intensity within the Gulf of Cádiz. Our  $\epsilon$ Nd record indicates that a more radiogenic signature in the Corsica Trough is associated with reduced MOW intensity, suggesting that such radiogenic values are not linked to an increase in the LIW contribution. Instead, it could be linked to changes in the  $\epsilon$ Nd of intermediate water; the more radiogenic values are in agreement with a slowdown of the LIW (less ventilated water masses) and  $\epsilon$ Nd records obtained in the Levantine basin.

# 4.2.5.3 Millennial-scale variability of the intermediate water masses during glacial MIS and the last termination I

### 4.2.5.1 the last termination I

Planktic and benthic foraminifera  $\delta^{18}$ O, benthic foraminifera  $\delta^{13}$ C, sortable silt (Toucanne et al., 2012), as well as foraminiferal and ostracod assemblages Minto'o et al. (2015) were previously studied for core MD01-2472 in order to investigate the impact of rapid climatic changes in the North Atlantic on the ventilation and velocity of the LIW and its subsequent impacts on benthic fauna. The  $\epsilon$ Nd record allows us to reconstruct the variability of the water mass sources at intermediate depth in the WMS. According to the chronological framework reported in Toucanne et al. (2012) for core MD01-2472, the  $\epsilon$ Nd peaks centered at 46, 38, 28 and 17 cal kyr BP are coeval with increased iceberg discharges in the North Atlantic corresponding to the Heinrich stadials HS5, HS4, HS3, and HS1 (*Fig. 39*). The YD time interval (from 12.8 to 11.5 cal kyr BP) is also associated with radiogenic  $\epsilon$ Nd values at intermediate depth in the Corsica Trough (*Fig. 38*). An increase in the deep-current velocity (sortable silt reported

in *Fig. 38*) and intermediate water ventilation at the Corsica Trough has been documented during these time intervals ; Toucanne et al., 2012).

The increased iceberg discharges in the North Atlantic during Heinrich events led to an input of cold freshwater which contributed to a relative sea level increase of between 2 and 40 m (Alley et MacAyeal, 1993 ; Dowdeswell et al., 1995 ; Yokoyama et al., 2001 ; Cutler et al., 2003 ; Lambeck et al., 2003, 2014 ; Hemming, 2004). Such freshwater inputs to the Mediterranean Sea have been associated with a decrease in SST in the western Mediterranean (Cacho et al., 1999, 2002, 2006; Sierro et al., 2005), which should be associated with a decrease in salinity in the WMS, with the MAW being the main source of comparatively freshwater in the Mediterranean, and the deep water salinity decreasing in WMDW during HS1, HS3, HSE and HS5 (Cacho et al., 2006). This decrease in salinity may have induced a reduction of deep-water convection in the WMS (Sierro et al., 2005; Cacho et al., 2006). In addition, during low glacial sea level, the relatively fresh MAW input to the EMS was reduced (Myers et al., 1998; Mikolajewicz, 2011) which, combined with marked glacial aridity (Bar-Matthews et al., 1997, 1998, 1999; Kotthoff et al., 2008 ; Langgut et al., 2011 ; Mikolajewicz, 2011 ; Cukur et al., 2014 ; Castañeda et al., 2016 ; Stockhecke et al., 2016 ; Randlett et al., 2017), induced an increase in salinity as indicated by data and numerical simulations in the EMS (Béthoux, 1984 ; Thunell et Williams, 1989 ; Emeis et al., 2000b ; Mikolajewicz, 2011 ; Sprovieri et al., 2012). These conditions induced an active deep and intermediate glacial circulation in the EMS (Mikolajewicz, 2011; Grimm et al., 2015; Cornuault et al., 2016). Accordingly, HS events could have led to a decrease in SST (Bartov et al., 2003; Essallami et al., 2007 ; Castañeda et al., 2010 ; Rouis-Zargouni et al., 2010 ; Sprovieri et al., 2012) and enhanced intermediate and deep circulation conditions in the EMS.

Hence, the millennial-scale variability in ɛNd records from the Corsica Trough and the Tyrrhenian Sea, with more radiogenic values in intermediate (MD01-2472) and deepwaters (MD90-912) during HS events, could be the result of (1) reduced convection of WIW and WMDW (TDW) during HS events; (2) enhanced input of glacial (i.e. more radiogenic) LIW through the Strait of Sicily induced by a higher sea-level; (3) enhanced overflow of glacial (i.e. more radiogenic) EMDW through the Strait of Sicily favoured by a higher sea-level; or (4) the combined effect of these processes. An increasing contribution of LIW to the WMS during time intervals of HS events is consistent with an increase in ventilation at intermediate depth in the Corsica Trough (Toucanne et al., 2012) and an increase in MOW intensity at the Gibraltar Strait where the LIW contributes up to 80% of the MOW volume (Llave et al., 2006 ; Voelker et al., 2006 ; Toucanne et al., 2007 ; Bahr et al., 2015).

### 4.2.6 Conclusions

Foraminiferal  $\varepsilon$ Nd of sediment cores from the Central Mediterranean Sea allow us to reconstruct past  $\varepsilon$ Nd variations of LIW and TDW in the WMS, and LIW and upper EMDW in the Ionian and Adriatic Seas documenting hydrological changes in the eastern and western Mediterranean basins during the last climatic cycle. Overall, this study provides further constraints on the past hydrology of the two main branches of the LIW that flow into the WMS by establishing continuous  $\varepsilon$ Nd records at the Corsica Trough and Sardinia Channel that cover the last climatic cycle. It also provides new constraints on the  $\varepsilon$ Nd isotopic composition of deep-water masses formed in the Adriatic Sea.

Comparison between foraminiferal ENd records obtained in the Corsica Trough and in the EMS indicates that glacial Marine Isotope Stages of the last climatic cycle are associated with an increasing  $\varepsilon Nd$  gradient between the eastern and western Mediterranean basins at intermediate and deep-water masses; this gradient was induced by limited hydrological connection between both basins related to the fall in sea-level. This is in agreement with previous modelling results (Mikolajewicz, 2011; Grimm et al., 2015). In contrast, intermediate water mass exchanges are enhanced between the eastern and western Mediterranean basins during interglacial high sealevel stands where foraminiferal *c*Nd records display a precession-forced variability with more radiogenic ENd values during the African Humid periods (maxima of insolation received by the Earth at low latitude). Our new ENd record suggests that periods of high current velocity and ventilation of intermediate water, previously documented in the Corsica Trough, are not linked to higher LIW inflow in the WMS, but rather to increased convection of intermediate and deep-water masses in the WMS (Gulf of Lions). Furthermore, despite the stratification of EMDW, the intermediate circulation from the EMS to the WMS is not reversed during the sapropel S1 deposition. Indeed, both records from the Tyrrhenian Sea display more radiogenic  $\varepsilon$ Nd during S1 deposition, but with a significant drop at mid-S1, close to the 8.2 cal kyr BP S1 interruption, synchronous with the less radiogenic  $\varepsilon$ Nd displayed by cold-water corals that led previous authors to hypothesize a reversal of circulation in the Strait of Sicily (Dubois-Dauphin et al., 2017). These radiogenic seawater ENd values are associated with an intensification of Nile discharge, a reduced inflow of Atlantic water due to reduced exchange between EMS and WMS, a slowdown of the LIW and a stratification of the EMDW (during sapropel deposition). This slowdown of the eastern circulation is then associated with an increase in residence time of deep-water masses in the EMS, which in turn results in a longer contact time between the deep-water masses and the radiogenic sediments along the eastern continental margin of the EMS. Such high radiogenic LIW and upper EMDW can be then propagated to the Tyrrhenian Sea and transferred to both branches of the LIW flowing to the western WMS.

Superimposed on these orbital-scale  $\varepsilon$ Nd variations, higher  $\varepsilon$ Nd values are observed during cold stadial Heinrich events in the Corsica Trough. Such  $\varepsilon$ Nd variations suggest a reduction of WIW formation in the Gulf of Lions due to freshwater input from the North Atlantic to the WMS and/or the inflow of radiogenic glacial LIW and upper EMDW to the Tyrrhenian Sea, as a result of an active eastern Mediterranean Basin convection related to saltier and colder conditions. Such pulses of LIW intrusion in the Tyrrhenian Sea are also supported by an increase of the MOW intensity at the Gibraltar Strait.



Figure 41  $\varepsilon$ Nd results from foraminiferal record of core RECORD23 for the Holocene (blue circles), compared with published  $\varepsilon$ Nd values from cold-water corals of core RECORD23 (red diamonds, Dubois-Dauphin et al., 2017) and nearby modern seawater  $\varepsilon$ Nd (Montagna et al., in prep) at similar depth (451 m). S1 chronology according to Grant et al. (2012), AHP chronology according to Revel et al. (2010). Supplementary figure in the submitted paper.

### 4.3 **CONCLUSION DU CHAPITRE**

L'ɛNd de foraminifères des différentes carottes de la Méditerranée Centrale ont été investiguées pour reconstruire l'ɛNd des eaux intermédiaires et profondes de la mer Tyrrhénienne, Ionienne et Adriatique sur le dernier cycle climatique, et ainsi contraindre les variations d'échange hydrologique entre la Méditerranée Orientale et Occidentale. Les deux branches de la LIW dans la mer Tyrrhénienne sont couvertes par ces enregistrements, qui pour la branche septentrionale est continue sur le dernier cycle climatique. Ces enregistrements affichent des variations milléniales durant les derniers 145 ka.

La comparaison entre les enregistrements d'ENd de foraminifères dans le passage Corse et dans la Méditerranée Orientale indique que les stades glaciaires du dernier cycle climatique sont associés à un gradient d'ENd augmenté entre les bassins Oriental et Occidental de la Méditerranée aux profondeurs des masses d'eaux intermédiaires et profondes, ce qui est attribué à une connexion hydrologique amoindrie entre les deux bassins durant ces périodes de bas niveau marin. Ces résultats sont en accord avec de précédentes modélisations (Bryden et Kinder, 1991 ; Myers et al., 1998 ; Mikolajewicz, 2011 ; Grimm et al., 2015). À l'inverse, l'apport d'eau intermédiaire depuis la Méditerranée Orientale est accru durant les interglaciaires, grâce à un niveau marin plus élevé au niveau de ce détroit, ce qui est marqué par une variabilité en ɛNd en mer Tyrrhénienne contrôlée par la précession, où les valeurs les plus radiogéniques sont atteintes durant les périodes humides africaines (dues à un maximum d'insolation aux basses latitudes). Les périodes de fortes vélocités des courants profonds et fortes ventilations des eaux intermédiaires dans le passage Corse, précédemment attribuées au débit de LIW passant en Méditerranée Occidentale (Toucanne et al., 2012), correspondent plutôt à une convection accrue dans le golfe du Lion, moteur d'une circulation plus active dans la Méditerranée Occidentale. Des enregistrements plus continus de l'ENd au sud de la Sardaigne dissipent l'hypothèse d'un renversement de la circulation interbassins, précédemment suggéré pour le S1 (Dubois-Dauphin et al., 2017). Ils montrent plutôt une chute de l'ENd contemporaine de l'arrêt du développement du sapropèle S1 dans certaines carottes de la Méditerranée Orientale à 8,2 ka. Les valeurs radiogéniques obtenues sont associées à une intensification de la décharge du Nil, à un ralentissement de la LIW, et a une stratification de la EMDW durant le dépôt des sapropèles. Le ralentissement de la circulation orientale a été associé dans le chapitre précédent à un accroissement du temps de résidence des eaux profondes de la Méditerranée Orientale, et donc à un temps de contact plus important entre ces masses d'eaux et les sédiments radiogéniques des marges les plus orientales de ce bassin. Dans le cadre de cette étude, cela se traduit par une LIW et une EMDW plus radiogéniques, qui s'écoulent et débordent dans la mer Tyrrhénienne, et circulent

en s'y mélangeant partiellement à travers les deux branches de la LIW se rejoignant dans le golfe du Lion.

Surimposé à ces variations d'ɛNd de plus longue échelle, un ɛNd plus radiogénique dans le passage Corse est obtenu durant les épisodes de Heinrich. Ces résultats suggèrent 1) une réduction de la formation de la WIW dans le golfe du Lion à travers l'apport d'eau plus douce de l'Atlantique Nord, qui se propagerait dans l'ensemble du bassin, ou 2) un apport accru de LIW et EMDW supérieure en mer Tyrrhénienne induite par une convection active en Méditerranée Orientale, grâce à des eaux plus froides et salées, tel qu'il a été observé dans le passage Corse par une augmentation de la ventilation des masses d'eaux. De tels pulses de LIW en mer Tyrrhénienne sont accrédités par une augmentation de l'intensité de la MOW à travers le détroit de Gibraltar.

## **CONCLUSION GÉNÉRALE**

L'objectif de cette thèse était de faire progresser notre connaissance de l'hydrologie des masses d'eaux intermédiaires et profondes de la Méditerranée au cours du dernier cycle climatique afin de contraindre les différents modèles de circulation océanique proposés par la littérature ayant conduit aux dépôts des sapropels en Méditerranée. Pour cela nous avons retracé les changements de l'origine des masses d'eau intermédiaires et profondes circulant en Méditerranée centrale et orientale à partir de la composition isotopique en Nd (ɛNd) mesurée sur des échantillons de foraminifères planctoniques collectés au niveau de 7 carottes situées dans des zones clés de la circulation océanique (basin Levantin, mer Adriatique, mer Ionienne, mer Tyrrhénienne).

Les 7 enregistrements de la composition isotopique en Nd de la Méditerranée Centrale et de la Méditerranée Orientale ont permis de préciser les variations d'ɛNd des eaux méditerranéennes intermédiaires et profondes depuis le LGM. Deux de ces enregistrements ont permis de couvrir, pour la première fois de manière continue, le dernier cycle climatique (les derniers 150 ka). Les mesures de l'ɛNd ont été réalisées sur des foraminifères planctoniques non nettoyés chimiquement de leur encroûtement d'oxy-hydroxydes de Fe-Mn en accord avec les études antérieures indiquant que cette approche permettait de restituer la composition isotopique en Nd des masses d'eau du fond de l'océan (Tachikawa et al., 2013, 2014). Par ailleurs, nous avons réalisé quelques analyses sur des échantillons nettoyés et non nettoyés chimiquement des encroûtements d'oxy-hydroxydes de Fe-Mn sur de foraminifères collectées d'une carotte du bassin Levantin (carotte MS27PT) et confirmé que cette phase de nettoyage n'était pas nécessaire, car pas peu efficace.

Les valeurs d'ɛNd obtenues dans deux carottes profondes prélevées dans la partie supérieure de l'EMDW du bassin Levantin (carottes MD90-964 et MS27PT) ont permis de mettre en évidence des compositions isotopiques variant entre  $-1.8\pm0.1$  et  $-4.7\pm0.2$  et systématiquement plus radiogéniques durant les stades glaciaires (stades isotopiques 6, 4, 3 et 2) que durant les interglaciaires (stades isotopiques 5 et 1). Une telle variabilité exclut une contribution majeure des apports éoliens (ɛNd = -14 à -10) dont les apports en Méditerranée augmentent plutôt durant les périodes glaciaires. Par ailleurs, nous avons également mis en évidence, en réalisant une synthèse d'enregistrement d'ɛNd préexistants dans la région et sur la base de résultats de modèles en boîte que cette variabilité ne peut pas non plus attribuable uniquement aux apports fluviatiles du Nil (ɛNd = -3 à 3) ou bien à des changements des contributions relatives des apports du Nil blanc (ɛNd = -30 à -35) et du Nil Bleu (ɛNd = -3 à 5). La variabilité obtenue dans le Basin Levantin et plus largement en

Méditerranée Occidentale (Wu et al., 2019) implique nécessairement l'apport d'eau peu radiogénique ( $\epsilon$ Nd = -10) provenant de l'Atlantique Nord dont les apports au basin Oriental ont estimé à environ 1 Sv.

Les valeurs d'ɛNd moins radiogéniques observées durant les périodes interglaciaires, ont alors été attribuées à une augmentation du flux des masses d'eau de surface Atlantique (MAW : *Modified Atlantic Water*) pénétrant d'une part en Méditerranée Occidentale au niveau du détroit de Gibraltar et d'autre part en Méditerranée Orientale au niveau du détroit Siculo-tunisien. Un modèle en boite prenant en compte les apports du Nil moderne (avant la construction du barrage d'Assouan) et les apports de MAW a mis en évidence qu'une réduction de 55% des apports de MAW pouvait expliquer à elle seule les amplitudes de 1.7 unité d'ɛNd observées dans le bassin Levantin entre les périodes glaciaires et interglaciaires (carotte MD90-964). Cette estimation très simpliste est en accord avec une réduction proposée par Mikolajewicz, (2011) de 50 % des échanges entre les deux bassins de la Méditerranée durant les périodes de bas niveau marin glaciaires.

Nous avons également mis en évidence, une corrélation entre les variations de l'ENd de la carotte Levantin (MD90-964) et les enregistrements de  $\delta^{13}$ C de foraminifères benthiques observés en Méditerranée Orientale durant les deux déglaciations étudiées (Incarbona et al., 2011; Cornuault et al., 2016). Lors de ces transitions climatiques, la diminution de l'ENd attribuée à une augmentation de la proportion d'eau relativement peu salée d'origine Atlantique est corrélé à une diminution du d13C des foraminifères benthiques impliquant une réduction potentielle de la ventilation des eaux profondes de la Méditerranée. Nous avons ainsi confirmé que l'apport d'eau de surface relativement peu salée d'origine atlantique jouait un rôle de préconditionnement de la Méditerranée confirmant l'hypothèse proposée par Grimm et al., (2015) sur la base de modélisations surimposées à ces fluctuations glaciaires-interglaciaires, nous avons mis en évidence que les périodes de sapropèles (S5, S4, S3 et S1) sont caractérisées par des valeurs plus radiogéniques, d'une à deux unités d'ENd. Ces sapropèles sont observés dans les sédiments est-méditerranéens lors des périodes humides africaines, induites par la précession des équinoxes qui contrôle l'intensité de la mousson africaine (par ex. Rossignol-Strick et al., 1982 ; DeMenocal et al., 2000 ; Gasse, 2000). Lors de celles-ci, le Nil et plusieurs autres paléofleuves voient leurs débits solides et liquides très fortement augmentés (par ex. Larrasoaña et al., 2003, 2013; Box et al., 2008; Revel et al., 2010; Robert et al., 2011). Ces apports d'eaux douces supplémentaires se répandent en surface et bloquent la convection profonde, ce qui mène à la stagnation des eaux profondes et à l'anoxie de l'eau de fond, moteur du développement des sapropèles (Rohling, 1994). Nous avons alors attribué les valeurs d'ENd plus radiogéniques des eaux profondes de l'est de la Méditerranée Orientale durant les sapropèles étudiés à

deux processus : (1) un arrêt de la convection profonde des eaux moins radiogéniques de surface et un changement des zones majeures de production qui devait être alors être plutôt située au niveau de la mer Égée dont les sédiments environnants sont radiogéniques. De telles conditions peuvent alors avoir produites des masses d'eau très radiogéniques ; (2) une augmentation du temps de résidence des eaux profondes dans la Méditerranée orientale qui a inévitablement entrainé un temps de contact plus important entre l'eau profonde (EMDW) et les sédiments très radiogéniques des marges continentales de l'Est du bassin Levantin.

Dans un deuxième temps, nous avons réalisé pour la première fois plusieurs enregistrements de la composition isotopique en Nd des masses d'eaux intermédiaires de la Méditerranée centrale (mers Ionienne et Tyrrhénienne) afin de pouvoir comparer des enregistrements de part et d'autre du détroit Siculo-tunisien. En mer Tyrrhénienne nous avons réalisé des enregistrements de la composition isotopique de Nd des deux branches actuelles de la LIW au niveau du chenal Corse et du sud de Sardaigne (deux zones de passage de la LIW vers la Méditerranée Occidentale). Au niveau de Chenal Corse (carotte MD01-2472), nous avons obtenu un enregistrement d'ɛNd couvrant le dernier cycle climatique.

La comparaison de cet enregistrement d'ɛNd de la Méditerranée Orientale (MD01-2472) avec celui du basin Levantin (MD90-964) montre un gradient d'ɛNd augmenté entre les deux bassins aux profondeurs intermédiaires et profondes durant les stades glaciaires. Cela est cohérent avec un échange amoindri de part et d'autre du détroit Siculo-tunisien durant ces périodes de bas niveau marin : 1) le faible débit de MAW non radiogénique vers la Méditerranée Orientale mène les valeurs d'ɛNd orientales à croître ; 2) le débit diminué de LIW et EMDW supérieure entrant en Méditerranée Occidentale permet aux valeurs d'ɛNd de LIW et TDW de chuter dans la mer Tyrrhénienne. Nous avons ainsi montré que la ventilation et la vélocité accrue des eaux intermédiaires dans le chenal Corse en périodes glaciaires (Toucanne et al., 2012) ne sont donc pas dues à un apport augmenté de LIW, mais à une circulation interne au bassin Occidental plus forte.

Durant les interglaciaires, le niveau marin rehaussé permet un échange supérieur entre les deux bassins. Cela se traduit par une variabilité en  $\epsilon$ Nd qui devient contrôlée par la précession (Cycle à 21 ka) en mer Tyrrhénienne. Ainsi, les périodes humides africaines, caractérisées par le développement des sapropèles à l'est sont associées dans la mer Tyrrhénienne par des valeurs d' $\epsilon$ Nd plus radiogéniques (jusqu'à  $\epsilon$ Nd = 6.5±0.3). La période correspondant à l'interruption du sapropel S1 est marquée par des valeurs d' $\epsilon$ Nd moins radiogéniques dans les deux carottes (carotte MD01-2472 et RECORD23) intermédiaires de la mer Tyrrhénienne (-7.8±0.2). Cela peut être attribué à un impact du refroidissement de l'Atlantique Nord à 8.2 ka, qui est le moteur d'une production d'eau plus forte dans le golfe du Lion, avec une convection accrue d'eau nonradiogénique en Méditerranée Occidentale.

Surimposées à ces variations d' $\epsilon$ Nd de plus longue échelle, des valeurs d' $\epsilon$ Nd plus radiogéniques (de 0.5 à 1 unité d' $\epsilon$ Nd) sont obtenues durant les épisodes de Heinrich dans le chenal de Corse (Carotte MD01-2472). Ces résultats suggèrent soit : 1) une réduction de la formation de la WIW dans le golfe du Lion à travers l'apport d'eau plus douce de l'Atlantique Nord, qui se propagerait dans l'ensemble du bassin Ouest ; soit 2) un apport accru de LIW et EMDW supérieures en mer Tyrrhénienne, induite par une convection active en Méditerranée Orientale, grâce à des eaux plus froides et salées. De tels pulses de LIW en mer Tyrrhénienne sont par ailleurs accrédités par une augmentation de l'intensité de la MOW dans le Golfe de Cadix.

### **BIBLIOGRAPHIE**

**A**damson, D. A., Gasse, F., Street, F. A. et Williams, M. A. J.: Late Quaternary history of the Nile, Nature, 288(5786), 50-55, doi:10.1038/288050a0, 1980.

Adkins, J. A., Griffin, S., Kashgarian, M., Cheng, H., Druffel, E. R. M., Boyle, E. A., Edwards, R. L. et Shen, C.: Radiocarbon dating of deep-sea corals, Radiocarbon, 44(2), 2002.

Adkins, J. F., Henderson, G. M., Wang, S.-L., O'Shea, S. et Mokadem, F.: Growth rates of the deep-sea scleractinia Desmophyllum cristagalli and Enallopsammia rostrata, Earth Planet. Sci. Lett., 227(3-4), 481-490, doi:10.1016/j.epsl.2004.08.022, 2004.

Adloff, F., Somot, S., Sevault, F., Jordà, G., Aznar, R., Déqué, M., Herrmann, M., Marcos, M., Dubois, C., Padorno, E., Alvarez-Fanjul, E. et Gomis, D.: Mediterranean Sea response to climate change in an ensemble of twenty first century scenarios, Clim. Dyn., 45(9-10), 2775-2802, doi:10.1007/s00382-015-2507-3, 2015.

Aksu, A. E., Hiscott, R. N. et Yaltırak, C.: Early Holocene age and provenance of a midshelf delta lobe south of the Strait of Bosphorus, Turkey, and its link to vigorous Black Sea outflow, Mar. Geol., 380, 113-137, doi:10.1016/J.MARGEO.2016.07.003, 2016.

Albarède, F. et Goldstein, S. L.: World map of Nd isotopes in sea-floor ferromanganese deposits, Geology, 20(8), 761, doi:10.1130/0091-7613(1992)020<0761:WMONII>2.3.CO;2, 1992.

Albarède, F., Goldstein, S. L. et Dautel, D.: The neodymium isotopic composition of manganese nodules from the Southern and Indian oceans, the global oceanic neodymium budget, and their bearing on deep ocean circulation, Geochim. Cosmochim. Acta, 61(6), 1277-1291, doi:10.1016/S0016-7037(96)00404-8, 1997.

Allègre, C. J., Dupré, B., Lambret, B. et Richard, P.: The subcontinental versus suboceanic debate, I. Lead-neodymium-strontium isotopes in primary alkali basalts from a shield area: The Ahaggar volcanic suite, Earth Planet. Sci. Lett., 52(1), 85-92, doi:10.1016/0012-821X(81)90210-7, 1981.

Allen, J. R. M., Huntley, B., Brandt, U., Brauer, A., Hubberten, H., Keller, J., Kraml, M., Mackensen, A., Mingram, J., Negendank, J. F. W., Nowaczyk, N. R., Oberhänsli, H., Watts, W. A., Wulf, S. et Zolitschka, B.: Rapid environmental changes in southern Europe during the last glacial period, Nature, 400(6746), 740-743, doi:10.1038/23432, 1999.

Alley, R. B. et MacAyeal, D. R.: West Antarctic ice sheet collapse: chimera or clear danger, Antarct. J. United States; (United States), 28(5) [en ligne] Available from: https://www.osti.gov/biblio/6870056 (Consulté le 2 février 2020), 1993.

Alley, R. B., Mayewski, P. A., Sowers, T., Stuiver, M., Taylor, K. C. et Clark, P. U.:

Holocene climatic instability: A prominent, widespread event 8200 yr ago, Geology, 25(6), 483-486, doi:10.1130/0091-7613(1997)025<0483:HCIAPW>2.3.CO;2, 1997.

Almogi-Labin, A., Bar-Matthews, M., Shriki, D., Kolosovsky, E., Paterne, M., Schilman, B., Ayalon, A., Aizenshtat, Z. et Matthews, A.: Climatic variability during the last ~90 ka of the southern and northern Levantine Basin as evident from marine records and speleothems, Quat. Sci. Rev., 28(25-26), 2882-2896, doi:10.1016/j.quascirev.2009.07.017, 2009.

Arbuszewski, J. A., Demenocal, P. B., Cléroux, C., Bradtmiller, L. et Mix, A.: Meridional shifts of the Atlantic intertropical convergence zone since the Last Glacial Maximum, Nat. Geosci., 6(11), 959-962, doi:10.1038/ngeo1961, 2013.

Arsouze, T.: Modélisation du cycle océanique du néodyme., 2008.

Arsouze, T., Dutay, J., Lacan, F. et Jeandel, C.: Modeling the neodymium isotopic composition with a global ocean circulation model, Chem. Geol., 239(1-2), 165-177, doi:10.1016/j.chemgeo.2006.12.006, 2007.

Arsouze, T., Dutay, J.-C. C., Lacan, F. et Jeandel, C.: Reconstructing the Nd oceanic cycle using a coupled dynamical- Biogeochemical model, Biogeosciences, 6(12), 2829-2846, doi:10.5194/bg-6-2829-2009, 2009.

Astraldi, M. et Gasparini, G. P.: The seasonal characteristics of the circulation in the north Mediterranean basin and their relationship with the atmospheric-climatic conditions, J. Geophys. Res., 97(C6), 9531, doi:10.1029/92JC00114, 1992.

Astraldi, M., Balopoulos, S., Candela, J., Font, J., Gacic, M., Gasparini, G. P., Manca, B., Theocharis, A. et Tintoré, J.: The role of straits and channels in understanding the characteristics of Mediterranean circulation, in Progress in Oceanography, vol. 44, p. 65-108., 1999.

Astraldi, M., Gasparini, G. P., Gervasio, L. et Salusti, E.: Dense Water Dynamics along the Strait of Sicily (Mediterranean Sea), J. Phys. Oceanogr., 31(12), 3457-3475, doi:10.1175/1520-0485(2001)031<3457:DWDATS>2.0.CO;2, 2001.

Astraldi, M., Gasparini, G. P., Vetrano, A. et Vignudelli, S.: Hydrographic characteristics and interannual variability of water masses in the central Mediterranean: A sensitivity test for long-term changes in the Mediterranean Sea, Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap., 49(4), 661-680, doi:10.1016/S0967-0637(01)00059-0, 2002a.

Astraldi, M., Conversano, F., Civitarese, G., Gasparini, G. P., Ribera d'Alcalà, M. et Vetrano, a.: Water mass properties and chemical signatures in the central Mediterranean region, J. Mar. Syst., 33-34, 155-177, doi:10.1016/S0924-7963(02)00057-X, 2002b.

Ayache, M., Dutay, J.-C., Arsouze, T., Révillon, S., Beuvier, J. et Jeandel, C.: High resolution neodymium characterization along the Mediterranean margins and

modeling of  $\epsilon$ Nd distribution in the Mediterranean basins, Biogeosciences Discuss., 1-31, doi:10.5194/bg-2016-109, 2016.

**B**adertscher, S., Fleitmann, D., Cheng, H., Edwards, R. L., Göktürk, O. M., Zumbühl, A., Leuenberger, M. et Tüysüz, O.: Pleistocene water intrusions from the Mediterranean and Caspian seas into the Black Sea, Nat. Geosci., 4(4), 236-239, doi:10.1038/ngeo1106, 2011.

Bahr, A., Jiménez-Espejo, F. J., Kolasinac, N., Grunert, P., Hernández-Molina, F. J., Röhl, U., Voelker, A. H. L., Escutia, C., Stow, D. A. V., Hodell, D. et Alvarez-Zarikian, C. A.: Deciphering bottom current velocity and paleoclimate signals from contourite deposits in the Gulf of Cádiz during the last 140 kyr: An inorganic geochemical approach, Geochemistry, Geophys. Geosystems, 15(8), 3145-3160, doi:10.1002/2014GC005356, 2014.

Bahr, A., Kaboth, S., Jiménez-Espejo, F. J. J., Sierro, F. J. J. F. J., Voelker, A. H. L. A. H. L. L. A. H. L. A. H. L., Lourens, L., Röhl, U., Reichart, G. J. J., Escutia, C., Hernández-Molina, F. J. J. F. J. F. J., Pross, J. et Friedrich, O.: Persistent monsoonal forcing of Mediterranean Outflow Water dynamics during the late Pleistocene, Geology, 43(11), 951-954, doi:10.1130/G37013.1, 2015.

Bar-Matthews, M., Ayalon, A. et Kaufman, A.: Late Quaternary Paleoclimate in the Eastern Mediterranean Region from Stable Isotope Analysis of Speleothems at Soreq Cave, Israel, Quat. Res., 47(02), 155-168, doi:10.1006/qres.1997.1883, 1997.

Bar-Matthews, M., Ayalon, A. et Kaufman, A.: Middle to Late Holocene (6,500 Yr. Period) Paleoclimate in the Eastern Mediterranean Region from Stable Isotopic Composition of Speleothems from Soreq Cave, Israel, p. 203-214., 1998.

Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Kaufman, A. et Wasserburg, G. J.: The Eastern Mediterranean paleoclimate as a reflection of regional events: Soreq cave, Israel, Earth Planet. Sci. Lett., 166(1-2), 85-95, doi:10.1016/S0012-821X(98)00275-1, 1999.

Bar-Matthews, M., Ayalon, A. et Kaufman, A.: Timing and hydrological conditions of Sapropel events in the Eastern Mediterranean, as evident from speleothems, Soreq cave, Israel, Chem. Geol., 169(1-2), 145-156, doi:10.1016/S0009-2541(99)00232-6, 2000.

Baringer, M. O. et Price, J. F.: A review of the physical oceanography of the Mediterranean outflow, Mar. Geol., 155(1-2), 63-82, doi:10.1016/S0025-3227(98)00141-8, 1999.

Barrows, T. T., Williams, M. A. J., Mills, S. C., Duller, G. A. T., Fifield, L. K., Haberlah, D., Tims, S. G. et Williams, F. M.: A White Nile megalake during the last interglacial period, Geology, 42(2), 163-166, doi:10.1130/G35238.1, 2014.

Bartov, Y., Goldstein, S. L., Stein, M. et Enzel, Y.: Catastrophic arid episodes in the Eastern Mediterranean linked with the North Atlantic Heinrich events, Geology, 31(5),

doi:10.1130/0091-7613(2003)031<0439:CAEITE>2.0.CO;2, 2003.

Bastian, L., Revel, M., Bayon, G., Dufour, A. et Vigier, N.: Abrupt response of chemical weathering to Late Quaternary hydroclimate changes in northeast Africa, Sci. Rep., 7, doi:10.1038/srep44231, 2017.

Bayon, G., German, C. R., Boella, R. M., Milton, J. A., Taylor, R. N. et Nesbitt, R. W.: An improved method for extracting marine sediment fractions and its application to Sr and Nd isotopic analysis, Chem. Geol., 187(3-4), 179-199, doi:10.1016/S0009-2541(01)00416-8, 2002.

Bayon, G., German, C. R., Burton, K. W., Nesbitt, R. W. et Rogers, N.: Sedimentary Fe– Mn oxyhydroxides as paleoceanographic archives and the role of aeolian flux in regulating oceanic dissolved REE, Earth Planet. Sci. Lett., 224(3-4), 477-492, doi:10.1016/j.epsl.2004.05.033, 2004.

Bayon, G., Toucanne, S., Skonieczny, C., André, L., Bermell, S., Cheron, S., Dennielou, B., Etoubleau, J., Freslon, N., Gauchery, T., Germain, Y., Jorry, S. J., Ménot, G., Monin, L., Ponzevera, E., Rouget, M.-L., Tachikawa, K. et Barrat, J. A.: Rare earth elements and neodymium isotopes in world river sediments revisited, Geochim. Cosmochim. Acta, 170, 17-38, doi:10.1016/j.gca.2015.08.001, 2015.

Berke, M. A., Johnson, T. C., Werne, J. P., Grice, K., Schouten, S. et Sinninghe Damsté, J. S.: Molecular records of climate variability and vegetation response since the Late Pleistocene in the Lake Victoria basin, East Africa, Quat. Sci. Rev., 55, 59-74, doi:10.1016/j.quascirev.2012.08.014, 2012.

Bertram, C. J. et Elderfield, H.: The geochemical balance of the rare earth elements and neodymium isotopes in the oceans, Geochim. Cosmochim. Acta, 57(9), 1957-1986, doi:10.1016/0016-7037(93)90087-D, 1993.

Bethoux, J. P. et Gentili, B.: The Mediterranean Sea, a Test Area for Marine and Climatic Interactions, in Ocean Processes in Climate Dynamics: Global and Mediterranean Examples, p. 239-254, Springer Netherlands, Dordrecht., 1994.

Béthoux, J. P.: Paléo-hydrologie de la Méditerranée au cours des derniers 20000 ans, Oceanol. acta, 7(1), 43-48, 1984.

Béthoux, J. P., Gentili, B., Raunet, J. et Tailliez, D.: Warming trend in the Western Mediterranean Deep Water, Nature, 347, 660-662, 1990.

Bianchi, D., Zavatarelli, M., Pinardi, N., Capozzi, R., Capotondi, L., Corselli, C. et Masina, S.: Simulations of ecosystem response during the sapropel S1 deposition event, Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 235(1-3), 265-287, doi:10.1016/j.palaeo.2005.09.032, 2006.

Bigg, G. R. et Wadley, M. R.: Millennial-scale variability in the oceans: an ocean modelling view, J. Quat. Sci., 16(4), 309-319, doi:10.1002/jqs.599, 2001.

Blanchet, C. L.: A database of marine and terrestrial radiogenic Nd and Sr isotopes for tracing earth-surface processes, Earth Syst. Sci. Data, 11(2), 741-759, doi:10.5194/essd-11-741-2019, 2019.

Blanchet, C. L., Tjallingii, R., Frank, M., Lorenzen, J., Reitz, A., Brown, K., Feseker, T. et Brückmann, W.: High- and low-latitude forcing of the Nile River regime during the Holocene inferred from laminated sediments of the Nile deep-sea fan, Earth Planet. Sci. Lett., 364, 98-110, doi:10.1016/J.EPSL.2013.01.009, 2013.

Blanchet, C. L., Frank, M. et Schouten, S.: Asynchronous Changes in Vegetation, Runoff and Erosion in the Nile River Watershed during the Holocene, édité par C. Li, PLoS One, 9(12), e115958, doi:10.1371/journal.pone.0115958, 2014.

Blanchet, C. L., Contoux, C. et Leduc, G.: Runoff and precipitation dynamics in the Blue and White Nile catchments during the mid-Holocene: A data-model comparison, Quat. Sci. Rev., 130, 222-230, doi:10.1016/J.QUASCIREV.2015.07.014, 2015.

Von Blanckenburg, F.: Tracing Past Ocean Circulation?, Science (80-. )., 286(5446), 1862b - 1863, doi:10.1126/science.286.5446.1862b, 1999.

Blaser, P., Lippold, J., Gutjahr, M., Frank, N., Link, J. M. et Frank, M.: Extracting foraminiferal seawater Nd isotope signatures from bulk deep sea sediment by chemical leaching, Chem. Geol., 439, 189-204, doi:10.1016/j.chemgeo.2016.06.024, 2016.

Bloszies, C., Forman, S. L. et Wright, D. K.: Water level history for Lake Turkana, Kenya in the past 15,000years and a variable transition from the African Humid Period to Holocene aridity, Glob. Planet. Change, 132, 64-76, doi:10.1016/j.gloplacha.2015.06.006, 2015.

Bohm, E., Lippold, J., Gutjahr, M., Frank, M., Blaser, P., Antz, B., Fohlmeister, J., Frank, N., Andersen, M. B. et Deininger, M.: Strong and deep Atlantic meridional overturning circulation during the last glacial cycle, Nature, 517(7532), 73-76, doi:10.1038/nature14059, 2015.

Bout-Roumazeilles, V., Combourieu-Nebout, N., Desprat, S., Siani, G., Turon, J. L. et Essallami, L.: Tracking atmospheric and riverine terrigenous supplies variability during the last glacial and the Holocene in central Mediterranean, Clim. Past, 9(3), 1065-1087, doi:10.5194/cp-9-1065-2013, 2013.

Broecker, W. S. et Peng, T.-H.: Interhemispheric transport of carbon dioxide by ocean circulation, Nature, 356(6370), 587-589, doi:10.1038/356587a0, 1992.

Broecker, W. S., Peng, T.-H. et Beng, Z.: Tracers in the Sea, Lamont-Doherty Geological Observatory, Columbia University., 1982.

Bryden, H. L. et Kinder, T. H.: Steady two-layer exchange through the Strait of Gibraltar, Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap., 38, S445-S463,
doi:10.1016/s0198-0149(12)80020-3, 1991.

Bryden, H. L. et Stommel, H. M.: Origin of the Mediterranean outflow, J. Mar. Res, 40, 55-71, 1982.

Bryden, H. L. et Stommel, H. M.: Limiting processes that determine basic features of the circulation in the Mediterranean Sea, Oceanol. Acta, 7(3), 289-296, 1984.

Bryden, H. L., Candela, J. et Kinder, T. H.: Exchange through the Strait of Gibraltar, Prog. Oceanogr., 33(3), 201-248, doi:10.1016/0079-6611(94)90028-0, 1994.

Burton, K. W. et Vance, D.: Glacial–interglacial variations in the neodymium isotope composition of seawater in the Bay of Bengal recorded by planktonic foraminifera, Earth Planet. Sci. Lett., 176(3-4), 425-441, doi:10.1016/S0012-821X(00)00011-X, 2000.

Burton, K. W., Lee, D.-C., Christensen, J. N., Halliday, A. N. et Hein, J. R.: Actual timing of neodymium isotopic variations recorded by FeMn crusts in the western North Atlantic, Earth Planet. Sci. Lett., 171(1), 149-156, doi:10.1016/S0012-821X(99)00138-7, 1999.

**C**acho, I., Pelejero, C., Grimalt, J. O., Calafat, A. et Canals, M.: C37 alkenone measurements of sea surface temperature in the Gulf of Lions (NW Mediterranean), Org. Geochem., 30(7), 557-566, doi:10.1016/S0146-6380(99)00038-8, 1999.

Cacho, I., Grimalt, J. O., Sierro, F. J., Shackleton, N. et Canals, M.: Evidence for enhanced Mediterranean thermohaline circulation during rapid climatic coolings, Earth Planet. Sci. Lett., 183(3-4), 417-429, doi:10.1016/S0012-821X(00)00296-X, 2000.

Cacho, I., Grimalt, J. O., Canals, M., Sbaffi, L., Shackleton, N. J., Schönfeld, J., Zahn, R., Sch??nfeld, J., Zahn, R., Schönfeld, J. et Zahn, R.: Variability of the Western Mediterranean sea surface temperature during the last 25,000 years and its connection with the Northern Hemisphere climatic changes, Paleoceanography, 16(1), 40-52, doi:10.1029/2000PA000502, 2001.

Cacho, I., Grimalt, J. O. et Canals, M.: Response of the Western Mediterranean Sea to rapid climatic variability during the last 50,000 years: a molecular biomarker approach, J. Mar. Syst., 33-34, 253-272, doi:10.1016/S0924-7963(02)00061-1, 2002.

Cacho, I., Shackleton, N., Elderfield, H., Sierro, F. J. et Grimalt, J. O.: Glacial rapid variability in deep-water temperature and  $\delta$ 18O from the Western Mediterranean Sea, Quat. Sci. Rev., 25(23-24), 3294-3311, doi:10.1016/j.quascirev.2006.10.004, 2006.

Cairns, S. D.: Deep-water corals: an overview with special reference to diversity and distribution of deep-water scleractinian corals, Bull. Mar. Sci., 81(3), 311-322 [en ligne] Available from:

https://www.ingentaconnect.com/content/umrsmas/bullmar/2007/00000081/000000 03/art00002 (Consulté le 18 mars 2019), 2007.

Canals, M., Puig, P., de Madron, X. D., Heussner, S., Palanques, A. et Fabres, J.: Flushing

submarine canyons, Nature, 444(7117), 354-357, doi:10.1038/nature05271, 2006.

Candela, J.: Chapter 5.7 Mediterranean water and global circulation, Int. Geophys., 77, 419-XLVIII, doi:10.1016/S0074-6142(01)80132-7, 2001.

Castañeda, I. S., Schefuß, E., Pätzold, J., Sinninghe Damsté, J. S., Weldeab, S. et Schouten, S.: Millennial-scale sea surface temperature changes in the eastern Mediterranean (Nile River Delta region) over the last 27,000 years, Paleoceanography, 25(1), doi:10.1029/2009PA001740, 2010.

Castañeda, I. S., Schouten, S., Pätzold, J., Lucassen, F., Kasemann, S., Kuhlmann, H. et Schefuß, E.: Hydroclimate variability in the Nile River Basin during the past 28,000 years, Earth Planet. Sci. Lett., 438, 47-56, doi:10.1016/j.epsl.2015.12.014, 2016.

Castradori, D.: Calcareous nannofossils and the origin of eastern Mediterranean sapropels, Paleoceanography, 8(4), 459-471, doi:10.1029/93PA00756, 1993.

Charbonnier, G., Pucéat, E., Bayon, G., Desmares, D., Dera, G., Durlet, C., Deconinck, J.-F., Amédro, F., Gourlan, A. T., Pellenard, P. et Bomou, B.: Reconstruction of the Nd isotope composition of seawater on epicontinental seas: Testing the potential of Fe– Mn oxyhydroxide coatings on foraminifera tests for deep-time investigations, Geochim. Cosmochim. Acta, 99, 39-56, doi:10.1016/J.GCA.2012.09.012, 2012.

Chavagnac, V., Palmer, M. R., Milton, J. A., Green, D. R. H. et German, C. R.: Hydrothermal sediments as a potential record of seawater Nd isotope compositions: The Rainbow vent site (36°14'N, Mid-Atlantic Ridge), Paleoceanography, 21(3), doi:10.1029/2006PA001273, 2006.

Che, H. et Zhang, J.: Water Mass Analysis and End-Member Mixing Contribution Using Coupled Radiogenic Nd Isotopes and Nd Concentrations: Interaction Between Marginal Seas and the Northwestern Pacific, Geophys. Res. Lett., 45(5), 2388-2395, doi:10.1002/2017GL076978, 2018.

Chen, T.-Y., Stumpf, R., Frank, M., Bełdowski, J. et Staubwasser, M.: Contrasting geochemical cycling of hafnium and neodymium in the central Baltic Sea, Geochim. Cosmochim. Acta, 123, 166-180, doi:10.1016/J.GCA.2013.09.011, 2013.

Cheng, H., Adkins, J. F., Edwards, R. L. et Boyle, E. A.: U-Th dating of deep-sea corals, Geochim. Cosmochim. Acta, 64(14), 2401-2416, doi:10.1016/S0016-7037(99)00422-6, 2000.

Cita, M. B., Vergnaud-Grazzini, C., Robert, C., Chamley, H., Ciaranfi, N. et d'Onofrio, S.: Paleoclimatic record of a long deep sea core from the eastern Mediterranean, Quat. Res., 8(2), 205-235, doi:10.1016/0033-5894(77)90046-1, 1977.

Cohen, A. L., Gaetani, G. A., Lundälv, T., Corliss, B. H. et George, R. Y.: Compositional variability in a cold-water scleractinian, Lophelia pertusa : New insights into "vital effects", Geochemistry, Geophys. Geosystems, 7(12), n/a-n/a,

doi:10.1029/2006GC001354, 2006.

Colin, C., Frank, N., Copard, K. et Douville, E.: Neodymium isotopic composition of deep-sea corals from the NE Atlantic: implications for past hydrological changes during the Holocene, Quat. Sci. Rev., 29(19-20), 2509-2517, doi:10.1016/J.QUASCIREV.2010.05.012, 2010.

Colin, C., Tisnérat-Laborde, N., Mienis, F., Collart, T., Pons-Branchu, E., Dubois-Dauphin, Q., Frank, N., Dapoigny, A., Ayache, M., Swingedouw, D., Dutay, J.-C. C., Eynaud, F., Debret, M., Blamart, D. et Douville, E.: Millennial-scale variations of the Holocene North Atlantic mid-depth gyre inferred from radiocarbon and neodymium isotopes in cold water corals, Quat. Sci. Rev., 211, 93-106, doi:10.1016/j.quascirev.2019.03.011, 2019.

Collins, J. A., Prange, M., Caley, T., Gimeno, L., Beckmann, B., Mulitza, S., Skonieczny, C., Roche, D. et Schefuß, E.: Rapid termination of the African Humid Period triggered by northern high-latitude cooling, Nat. Commun., 8(1), 1-11, doi:10.1038/s41467-017-01454-y, 2017.

Copard, K.: Reconstruction de l'hydrologie de l'Atlantique Nord à partir de la composition isotopique en néodyme des coraux profonds, , 177, 2010.

Copard, K., Colin, C., Frank, N., Jeandel, C., Montero-Serrano, J.-C., Reverdin, G. et Ferron, B.: Nd isotopic composition of water masses and dilution of the Mediterranean outflow along the southwest European margin, Geochemistry Geophys. Geosystems, 12(6), Q06020-Q06020, doi:10.1029/2011GC003529, 2011.

Copard, K., Colin, C., Henderson, G. M., Scholten, J., Douville, E., Sicre, M.-A. et Frank, N.: Late Holocene intermediate water variability in the northeastern Atlantic as recorded by deep-sea corals, Earth Planet. Sci. Lett., 313-314, 34-44, doi:10.1016/J.EPSL.2011.09.047, 2012.

Cornuault, M., Vidal, L., Tachikawa, K., Licari, L., Rouaud, G., Sonzogni, C. et Revel, M.: Deep water circulation within the eastern Mediterranean Sea over the last 95 kyr: New insights from stable isotopes and benthic foraminiferal assemblages, Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 459, 1-14, doi:10.1016/J.PALAEO.2016.06.038, 2016.

Cornuault, M., Tachikawa, K., Vidal, L., Guihou, A., Siani, G., Deschamps, P., Bassinot, F. et Revel, M.: Circulation Changes in the Eastern Mediterranean Sea Over the Past 23,000 Years Inferred From Authigenic Nd Isotopic Ratios, Paleoceanogr. Paleoclimatology, doi:10.1002/2017PA003227, 2018.

Costa, K., Russell, J., Konecky, B. et Lamb, H.: Isotopic reconstruction of the African Humid Period and Congo Air Boundary migration at Lake Tana, Ethiopia, Quat. Sci. Rev., 83, 58-67, doi:10.1016/j.quascirev.2013.10.031, 2014.

Cramp, A. et O'Sullivan, G.: Neogene sapropels in the Mediterranean: A review, Mar. Geol., 153(1-4), 11-28, doi:10.1016/S0025-3227(98)00092-9, 1999.

Criado-Aldeanueva, F., Soto-Navarro, F. J. et García-Lafuente, J.: Seasonal and interannual variability of surface heat and freshwater fluxes in the Mediterranean Sea: budgets and exchange through the Strait of Gibraltar, Int. J. Climatol., 32(2), 286-302, doi:10.1002/joc.2268, 2012.

Cukur, D., Krastel, S., Schmincke, H. U., Sumita, M., Tomonaga, Y. et Namık Çağatay, M.: Water level changes in Lake Van, Turkey, during the past ca. 600 ka: climatic, volcanic and tectonic controls, J. Paleolimnol., 52(3), 201-214, doi:10.1007/s10933-014-9788-0, 2014.

Cutler, K. B., Edwards, R. L., Taylor, F. W., Cheng, H., Adkins, J., Gallup, C. D., Cutler, P. M., Burr, G. S. et Bloom, A. L.: Rapid sea-level fall and deep-ocean temperature change since the last interglacial period, Earth Planet. Sci. Lett., 206(3-4), 253-271, doi:10.1016/S0012-821X(02)01107-X, 2003.

**D**'Ortenzio, F., Iudicone, D., de Boyer Montegut, C., Testor, P., Antoine, D., Marullo, S., Santoleri, R. et Madec, G.: Seasonal variability of the mixed layer depth in the Mediterranean Sea as derived from in situ profiles, Geophys. Res. Lett., 32(12), n/a-n/a, doi:10.1029/2005GL022463, 2005.

DeMenocal, P., Ortiz, J., Guilderson, T. et Sarnthein, M.: Coherent High- and Low-Latitude Climate Variability During the Holocene Warm Period, Science (80-. )., 288(5474), 2198-2202, doi:10.1126/science.288.5474.2198, 2000.

Demenocal, P. B. et Tierney, J.: Green Sahara: African Humid Periods Paced by Earth's Orbital Changes., s. d.

DePaolo, D. J. et Wasserburg, G. J.: Nd isotopic variations and petrogenetic models, Geophys. Res. Lett., 3(5), 249-252, doi:10.1029/GL003i005p00249, 1976.

Dowdeswell, J. A., Maslin, M. A., Andrews, J. T. et McCave, I. N.: Iceberg production, debris rafting, and the extent and thickness of Heinrich layers (H-1, H-2) in North Atlantic sediments, Geology, 23(4), 301-304, doi:10.1130/0091-7613(1995)023<0297:IPDRAT>2.3.CO;2, 1995.

Drake, N. A., Blench, R. M., Armitage, S. J., Bristow, C. S. et White, K. H.: Ancient watercourses and biogeography of the Sahara explain the peopling of the desert., Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 108(2), 458-462, doi:10.1073/pnas.1012231108, 2011.

Dubois-Dauphin, Q.: Restitution de l'hydrologie de l'Atlantique Nord-Est et de la Méditerranée occidentale depuis la dernière période glaciaire à partir de la composition isotopique du néodyme mesurée dans l'eau de mer et les coraux d'eau froide, [en ligne] Available from: https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01404733, 2016.

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. et Colin, C.: 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, Clim. Past, 13(1), 17-37, doi:10.5194/cp-13-17-2017, 2017.

Dubois-Dauphin, Q., Colin, C., Elliot, M., Dapoigny, A. et Douville, E.: Holocene shifts in sub-surface water circulation of the North-East Atlantic inferred from Nd isotopic composition in cold-water corals, Mar. Geol., 410, 135-145, doi:10.1016/j.margeo.2019.01.004, 2019.

Duhamel, M., Colin, C., Revel, M., Siani, G., Dapoigny, A., Douville, E., Wu, J., Zhao, Y., Liu, Z. et Montagna, P.: Variations in eastern Mediterranean hydrology during the last climatic cycle as inferred from neodymium isotopes in foraminifera, Quat. Sci. Rev., 237, 106306, doi:10.1016/j.quascirev.2020.106306, 2020.

Duineveld, G. C. A., Lavaleye, M. S. S. et Berghuis, E. M.: Particle flux and food supply to a seamount cold-water coral community (Galicia Bank, NW Spain), Mar. Ecol. Prog. Ser., 277, 13-23, 2004.

Durrieu de Madron, X., Houpert, L., Puig, P., Sanchez-Vidal, A., Testor, P., Bosse, A., Estournel, C., Somot, S., Bourrin, F., Bouin, M. N., Beauverger, M., Beguery, L., Calafat, A., Canals, M., Cassou, C., Coppola, L., Dausse, D., D'Ortenzio, F., Font, J., Heussner, S., Kunesch, S., Lefevre, D., Le Goff, H., Martín, J., Mortier, L., Palanques, A. et Raimbault, P.: Interaction of dense shelf water cascading and open-sea convection in the northwestern Mediterranean during winter 2012, Geophys. Res. Lett., 40(7), 1379-1385, doi:10.1002/grl.50331, 2013.

**E**gerer, S., Claussen, M., Reick, C. et Stanelle, T.: Could gradual changes in Holocene Saharan landscape have caused the observed abrupt shift in North Atlantic dust deposition?, Earth Planet. Sci. Lett., 473, 104-112, doi:10.1016/j.epsl.2017.06.010, 2017.

Ehrmann, W., Seidel, M. et Schmiedl, G.: Dynamics of Late Quaternary North African humid periods documented in the clay mineral record of central Aegean Sea sediments, Glob. Planet. Change, 107, 186-195, doi:10.1016/J.GLOPLACHA.2013.05.010, 2013.

Ehrmann, W., Schmiedl, G., Seidel, M., Krüger, S. et Schulz, H.: A distal 140 kyr sediment record of Nile discharge and East African monsoon variability, Clim. Past, 12, 713-727, doi:10.5194/cp-12-713-2016, 2016.

Ehrmann, W., Schmiedl, G., Beuscher, S. et Krüger, S.: Intensity of African Humid Periods Estimated from Saharan Dust Fluxes, édité par S.-P. Xie, PLoS One, 12(1), e0170989, doi:10.1371/journal.pone.0170989, 2017.

Elderfield, H., Whitfield, M., Burton, J. D., Bacon, M. P. et Liss, P. S.: The Oceanic Chemistry of the Rare-Earth Elements [and Discussion], Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci., 325(1583), 105-126, doi:10.1098/rsta.1988.0046, 1988.

Elderfield, H., Upstill-Goddard, R. et Sholkovitz, E. R.: The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters,

Geochim. Cosmochim. Acta, 54(4), 971-991, doi:10.1016/0016-7037(90)90432-K, 1990.

Elmore, A. C., Piotrowski, A. M., Wright, J. D. et Scrivner, A. E.: Testing the extraction of past seawater Nd isotopic composition from North Atlantic deep sea sediments and foraminifera, Geochem. Geophys. Geosyst, 12(9), 9008, doi:10.1029/2011GC003741, 2011.

Emeis, K.-C., Geesthacht, H.-Z., Struck, U. et Sakamoto, T.: Stable isotope and alkenone temperature records of sapropels from Sites 964 and 967: Constraining the physical environment of sapropel formation in the eastern Mediterranean Sea Palaeoclimate reconstruction using stable isotopes and trace element ratios f, , doi:10.2973/odp.proc.sr.160.011.1998, 1998.

Emeis, K.-C., Sakamoto, T., Wehausen, R. et Brumsack, H.-J.: The sapropel record of the eastern Mediterranean Sea — results of Ocean Drilling Program Leg 160, Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 158(3-4), 371-395, doi:10.1016/S0031-0182(00)00059-6, 2000a.

Emeis, K.-C., Schulz, H., Struck, U., Rossignol-Strick, M., Erlenkeuser, H., Howell, M. W., Kroon, D., Mackensen, A., Ishizuka, S., Oba, T., Sakamoto, T. et Koizumi, I.: Eastern Mediterranean surface water temperatures and  $\delta^{18}$  O composition during deposition of sapropels in the late Quaternary, Paleoceanography, 18(1), n/a-n/a, doi:10.1029/2000PA000617, 2003.

Emeis, K. C., Struck, U., Schulz, H. M., Rosenberg, R., Bernasconi, S., Erlenkeuser, H., Sakamoto, T. et Martinez-Ruiz, F.: Temperature and salinity variations of Mediterranean Sea surface waters over the last 16,000 years from records of planktonic stable oxygen isotopes and alkenone unsaturation ratios, in Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, vol. 158, p. 259-280., 2000b.

Essallami, L., Sicre, M. A., Kallel, N., Labeyrie, L. et Siani, G.: Hydrological changes in the Mediterranean Sea over the last 30,000 years, Geochemistry, Geophys. Geosystems, 8(7), n/a-n/a, doi:10.1029/2007GC001587, 2007.

**F**armer, D. M., Armi, L., Armi, L. et Farmer, D. M.: The flow of Atlantic water through the Strait of Gibraltar, Prog. Oceanogr., 21(1), 1-103, doi:10.1016/0079-6611(88)90055-9, 1988.

Filippidi, A., Triantaphyllou, M. V. et De Lange, G. J.: Eastern-Mediterranean ventilation variability during sapropel S1 formation, evaluated at two sites influenced by deep-water formation from Adriatic and Aegean Seas, Quat. Sci. Rev., 144, 95-106, doi:10.1016/j.quascirev.2016.05.024, 2016.

Fink, H. G., Wienberg, C., De Pol-Holz, R. et Hebbeln, D.: Spatio-temporal distribution patterns of Mediterranean cold-water corals (Lophelia pertusa and Madrepora oculata) during the past 14,000 years, Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap., 103, 37-48, doi:10.1016/j.dsr.2015.05.006, 2015.

van de Flierdt, T. et Frank, M.: Neodymium isotopes in paleoceanography, Quat. Sci. Rev., 29(19-20), 2439-2441, doi:10.1016/j.quascirev.2010.07.001, 2010.

van de Flierdt, T., Frank, M., Halliday, A. N., Hein, J. R., Hattendorf, B., Günther, D. et Kubik, P. W.: Tracing the history of submarine hydrothermal inputs and the significance of hydrothermal hafnium for the seawater budget—a combined Pb–Hf–Nd isotope approach, Earth Planet. Sci. Lett., 222(1), 259-273, doi:10.1016/j.epsl.2004.02.025, 2004.

van de Flierdt, T., Robinson, L. F., Adkins, J. F., Hemming, S. R. et Goldstein, S. L.: Temporal stability of the neodymium isotope signature of the Holocene to glacial North Atlantic, Paleoceanography, 21(4), doi:10.1029/2006PA001294, 2006.

van de Flierdt, T., Robinson, L. F. et Adkins, J. F.: Deep-sea coral aragonite as a recorder for the neodymium isotopic composition of seawater, Geochim. Cosmochim. Acta, 74(21), 6014-6032, doi:10.1016/j.gca.2010.08.001, 2010.

Fontugne, M., Arnold, M., Labeyrie, L., Paterne, M., Calvert, S. E. et Duplessy, J. C.: Paleoenvironment, sapropel chronology and Nile river discharge during the last 20,000 years as indicated by deep-sea sediment records in the eastern Mediterranean, Radiocarbon, 34, 75-88, 1994.

Forman, S. L., Wright, D. K. et Bloszies, C.: Variations in water level for Lake Turkana in the past 8500 years near Mt. Porr, Kenya and the transition from the African Humid Period to Holocene aridity, Quat. Sci. Rev., 97, 84-101, doi:10.1016/j.quascirev.2014.05.005, 2014.

Foucault, A. et Stanley, D. J.: Late Quaternary palaeoclimatic oscillations in East Africa recorded by heavy minerals in the Nile delta, Nature, 339(6219), 44-46, doi:10.1038/339044a0, 1989.

Frank, M.: Radiogenic isotopes: Tracers of past ocean circulation and erosional input, Rev. Geophys., 40(1), 1001, doi:10.1029/2000RG000094, 2002.

Frank, M., O'Nions, R. . K., Hein, J. . R. et Banakar, V. . K.: 60 Myr records of major elements and Pb–Nd isotopes from hydrogenous ferromanganese crusts: reconstruction of seawater paleochemistry, Geochim. Cosmochim. Acta, 63(11-12), 1689-1708, doi:10.1016/S0016-7037(99)00079-4, 1999.

Frank, M., Whiteley, N., Kasten, S., Hein, J. R. et O'Nions, K.: North Atlantic Deep Water export to the Southern Ocean over the past 14 Myr: Evidence from Nd and Pb isotopes in ferromanganese crusts, Paleoceanography, 17(2), 12-1-12-9, doi:10.1029/2000PA000606, 2002.

Freiwald, A., Fosså, J. H., Grehan, A., Koslow, T. et Roberts, J. M.: Cold-water coral reefs, UNEP-WCMC, Cambridge, UK, 84, 2004.

Freydier, R., Michard, A., De Lange, G. et Thomson, J.: Nd isotopic compositions of

Eastern Mediterranean sediments: tracers of the Nile influence during sapropel S1 formation?, Mar. Geol., 177(1-2), 45-62, doi:10.1016/S0025-3227(01)00123-2, 2001.

Frigola, J., Moreno, A., Cacho, I., Canals, M., Sierro, F. J., Flores, J. a., Grimalt, J. O., Hodell, D. a. et Curtis, J. H.: Holocene climate variability in the western Mediterranean region from a deepwater sediment record, Paleoceanography, 22(2), n/a-n/a, doi:10.1029/2006PA001307, 2007.

Frigola, J., Moreno, A., Cacho, I., Canals, M., Sierro, F. J., Flores, J. A. et Grimalt, J. O.: Evidence of abrupt changes in Western Mediterranean Deep Water circulation during the last 50kyr: A high-resolution marine record from the Balearic Sea, Quat. Int., 181(1), 88-104, doi:10.1016/j.quaint.2007.06.016, 2008.

Frost, C. D., O'Nions, R. K. et Goldstein, S. L.: Mass balance for Nd in the Mediterranean Sea, Chem. Geol., 55(1-2), 45-50, doi:10.1016/0009-2541(86)90126-9, 1986.

**G**arcía, E., Tintoré, J., Pinot, J. M., Font, J. et Manriquez, M.: Seasonal and Interannual Variability of the Western Mediterranean Sea, édité par P. E. La Viollette, American Geophysical Union, Washington, D. C., 1994.

Garcin, Y., Melnick, D., Strecker, M. R., Olago, D. et Tiercelin, J. J.: East African mid-Holocene wet-dry transition recorded in palaeo-shorelines of Lake Turkana, northern Kenya Rift, Earth Planet. Sci. Lett., 331-332, 322-334, doi:10.1016/j.epsl.2012.03.016, 2012.

Garzanti, E., Andò, S., Vezzoli, G., Ali Abdel Megid, A. et El Kammar, A.: Petrology of Nile River sands (Ethiopia and Sudan): Sediment budgets and erosion patterns, Earth Planet. Sci. Lett., 252(3-4), 327-341, doi:10.1016/j.epsl.2006.10.001, 2006.

Garzanti, E., Andò, S., Padoan, M., Vezzoli, G. et El Kammar, A.: The modern Nile sediment system: Processes and products, Quat. Sci. Rev., 130, 9-56, doi:10.1016/J.QUASCIREV.2015.07.011, 2015.

Gasse, F.: Hydrological changes in the African tropics since the Last Glacial Maximum, in Quaternary Science Reviews, vol. 19, p. 189-211., 2000.

German, C. R., Klinkhammer, G. P., Edmond, J. M., Mura, A. et Elderfield, H.: Hydrothermal scavenging of rare-earth elements in the ocean, Nature, 345(6275), 516-518, doi:10.1038/345516a0, 1990.

Goldstein, S. J. et Jacobsen, S. B.: The Nd and Sr isotopic systematics of river-water dissolved material: Implications for the sources of Nd and Sr in seawater, Chem. Geol. Isot. Geosci. Sect., 66(3-4), 245-272, doi:10.1016/0168-9622(87)90045-5, 1987.

Goldstein, S. L. et Hemming, S. R.: Long-lived Isotopic Tracers in Oceanography, Paleoceanography, and Ice-sheet Dynamics, in Treatise on Geochemistry, p. 453-489, Elsevier, Oxford., 2003. Goldstein, S. L. et O'Nions, R. K.: Nd and Sr isotopic relationships in pelagic clays and ferromanganese deposits, Nature, 292(5821), 324-327, doi:10.1038/292324a0, 1981.

Goldstein, S. L., O'Nions, R. K. et Hamilton, P. J.: A Sm-Nd isotopic study of atmospheric dusts and particulates from major river systems, Earth Planet. Sci. Lett., 70(2), 221-236, doi:10.1016/0012-821X(84)90007-4, 1984.

Goswami, V., Singh, S. K. et Bhushan, R.: Impact of water mass mixing and dust deposition on Nd concentration and εNd of the Arabian Sea water column, Geochim. Cosmochim. Acta, 145, 30-49, doi:10.1016/J.GCA.2014.09.006, 2014.

Gourlan, A.: STRATIGRAPHIE ISOTOPIQUE DU NÉODYME DANS L'OCÉAN INDIEN : Paléocirculation océanique et Érosion continentale., 2006.

Gourlan, A. T., Meynadier, L. et Allègre, C. J.: Tectonically driven changes in the Indian Ocean circulation over the last 25 Ma: Neodymium isotope evidence, Earth Planet. Sci. Lett., 267(1-2), 353-364, doi:10.1016/J.EPSL.2007.11.054, 2008.

Gourlan, A. T., Meynadier, L., Allègre, C. J., Tapponnier, P., Birck, J. L. et Joron, J. L.: Northern Hemisphere climate control of the Bengali rivers discharge during the past 4 Ma, Quat. Sci. Rev., 29(19-20), 2484-2498, doi:10.1016/j.quascirev.2010.05.003, 2010.

Von Grafenstein, U., Erlenkeuser, H., Müller, J., Jouzel, J. et Johnsen, S.: The cold event 8200 years ago documented in oxygen isotope records of precipitation in Europe and Greenland, Clim. Dyn., 14(2), 73-81, doi:10.1007/s003820050210, 1998.

Grant, K. M., Rohling, E. J., Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Medina-Elizalde, M., Ramsey, C. B., Satow, C. et Roberts, A. P.: Rapid coupling between ice volume and polar temperature over the past 150,000 years, Nature, 491(7426), 744-747, doi:10.1038/nature11593, 2012.

Grant, K. M., Rohling, E. J., Ramsey, C. B., Cheng, H., Edwards, R. L., Florindo, F., Heslop, D., Marra, F., Roberts, A. P., Tamisiea, M. E. et Williams, F.: ARTICLE Sea-level variability over five glacial cycles, Nat. Commun., doi:10.1038/ncomms6076, 2014.

Grant, K. M., Grimm, R., Mikolajewicz, U., Marino, G., Ziegler, M. et Rohling, E. J.: The timing of Mediterranean sapropel deposition relative to insolation, sea-level and African monsoon changes, Quat. Sci. Rev., 140, 125-141, doi:10.1016/J.QUASCIREV.2016.03.026, 2016.

Greaves, M. J., Statham, P. J. et Elderfield, H.: Rare earth element mobilization from marine atmospheric dust into seawater, Mar. Chem., 46(3), 255-260, doi:10.1016/0304-4203(94)90081-7, 1994.

Grimm, R., Maier-Reimer, E., Mikolajewicz, U., Schmiedl, G., Müller-Navarra, K., Adloff, F., Grant, K. M., Ziegler, M., Lourens, L. J. et Emeis, K. C.: Late glacial initiation of Holocene eastern Mediterranean sapropel formation, Nat. Commun., 6(7099), 7099, doi:10.1038/ncomms8099, 2015.

Grousset, F. E. et Biscaye, P. E.: Tracing dust sources and transport patterns using Sr, Nd and Pb isotopes, Chem. Geol., 222(3-4), 149-167, doi:10.1016/j.chemgeo.2005.05.006, 2005.

Grousset, F. E., Henry, F., Minster, J. F. et Monaco, A.: Nd isotopes as tracers in water column particles: the western Mediterranean Sea, Mar. Chem., 30(C), 389-407, doi:10.1016/0304-4203(90)90083-O, 1990.

Gutjahr, M., Frank, M., Stirling, C. H., Klemm, V., van de Flierdt, T. et Halliday, A. N.: Reliable extraction of a deepwater trace metal isotope signal from Fe-Mn oxyhydroxide coatings of marine sediments, Chem. Geol., 242(3-4), 351-370, doi:10.1016/j.chemgeo.2007.03.021, 2007.

Gutjahr, M., Frank, M., Stirling, C. H., Keigwin, L. D. et Halliday, A. N.: Tracing the Nd isotope evolution of North Atlantic Deep and Intermediate Waters in the western North Atlantic since the Last Glacial Maximum from Blake Ridge sediments, Earth Planet. Sci. Lett., 266(1-2), 61-77, doi:10.1016/j.epsl.2007.10.037, 2008.

**H**aley, B. A., Frank, M., Spielhagen, R. F. et Eisenhauer, A.: Influence of brine formation on Arctic Ocean circulation over the past 15 million years, Nat. Geosci., 1(1), 68-72, doi:10.1038/ngeo.2007.5, 2008.

Halliday, A. N., Davidson, J. P., Holden, P., Owen, R. M. et Olivarez, A. M.: Metalliferous sediments and the scavenging residence time of Nd near hydrothermal vents, Geophys. Res. Lett., 19(8), 761-764, doi:10.1029/92GL00393, 1992.

Hemming, S. R.: Heinrich events: Massive late Pleistocene detritus layers of the North Atlantic and their global climate imprint, Rev. Geophys., 42(1), RG1005, doi:10.1029/2003RG000128, 2004.

Hemond, C., Arndt, N. T., Lichtenstein, U., Hofmann, A. W., Oskarsson, N. et Steinthorsson, S.: The heterogeneous Iceland plume: Nd-Sr-O isotopes and trace element constraints, J. Geophys. Res., 98(B9), 15833, doi:10.1029/93JB01093, 1993.

Henry, F., Jeandel, C., Dupré, B. et Minster, J.-F.: Particulate and dissolved Nd in the western Mediterranean Sea: Sources, fate and budget, Mar. Chem., 45(4), 283-305, doi:10.1016/0304-4203(94)90075-2, 1994.

Higgs, N. C., Thomson, J., Wilson, T. R. S. et Croudace, I. W.: Modification and complete removal of eastern Mediterranean sapropels by postdepositional oxidation, Geology, 22(5), 423-426, doi:10.1130/0091-7613(1994)022<0423:macroe>2.3.co;2, 1994.

Hopkins, T. S.: Recent observations on the intermediate and deep water circulation in the Southern Tyrrhenian Sea, Oceanol. Acta, (Special issue), 41-50, 1988.

Houpert, L., Testor, P., Durrieu de Madron, X., Somot, S., D'Ortenzio, F., Estournel, C. et Lavigne, H.: Seasonal cycle of the mixed layer, the seasonal thermocline and the

upper-ocean heat storage rate in the Mediterranean Sea derived from observations, Prog. Oceanogr., 132, 333-352, doi:10.1016/J.POCEAN.2014.11.004, 2015.

Incarbona, A., Sprovieri, M., Lirer, F. et Sprovieri, R.: Surface and deep water conditions in the Sicily channel (central Mediterranean) at the time of sapropel S5 deposition, Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 306(3-4), 243-248, doi:10.1016/J.PALAEO.2011.04.030, 2011.

Incarbona, A., Martrat, B., Mortyn, P. G., Sprovieri, M., Ziveri, P., Gogou, A., Jordà, G., Xoplaki, E., Luterbacher, J., Langone, L., Marino, G., Rodríguez-Sanz, L., Triantaphyllou, M., Di Stefano, E., Grimalt, J. O., Tranchida, G., Sprovieri, R. et Mazzola, S.: Mediterranean circulation perturbations over the last five centuries: Relevance to past Eastern Mediterranean Transient-type events, Sci. Rep., 6, doi:10.1038/srep29623, 2016.

Ingri, J., Widerlund, A., Land, M., Gustafsson, Ö., Andersson, P. et Öhlander, B.: Temporal variations in the fractionation of the rare earth elements in a boreal river; the role of colloidal particles., Chem. Geol., 166(1-2), 23-45, doi:10.1016/S0009-2541(99)00178-3, 2000.

Jacobsen, S. B. et Wasserburg, G. J.: Sm-Nd isotopic evolution of chondrites, Earth Planet. Sci. Lett., 50(1), 139-155, doi:10.1016/0012-821X(80)90125-9, 1980.

Jeandel, C.: Concentration and isotopic composition of Nd in the South Atlantic Ocean, Earth Planet. Sci. Lett., 117(3-4), 581-591, doi:10.1016/0012-821X(93)90104-H, 1993.

Jeandel, C., Bishop, J. K. et Zindler, A.: Exchange of neodymium and its isotopes between seawater and small and large particles in the Sargasso Sea, Geochim. Cosmochim. Acta, 59(3), 535-547, doi:10.1016/0016-7037(94)00367-U, 1995.

Jeandel, C., Thouron, D. et Fieux, M.: Concentrations and isotopic compositions of neodymium in the eastern Indian Ocean and Indonesian straits, Geochim. Cosmochim. Acta, 62(15), 2597-2607, doi:10.1016/S0016-7037(98)00169-0, 1998.

Jeandel, C., Arsouze, T., Lacan, F., Téchiné, P., Dutay, J.-C., Techine, P. et Dutay, J.-C.: Isotopic Nd compositions and concentrations of the lithogenic inputs into the ocean: A compilation, with an emphasis on the margins, Chem. Geol., 239(1-2), 156-164, doi:10.1016/j.chemgeo.2006.11.013, 2007.

Jilbert, T., Reichart, G. J., Aeschlimann, B., Günther, D., Boer, W. et de Lange, G.: Climate-controlled multidecadal variability in North African dust transport to the Mediterranean, Geology, 38(1), 19-22, doi:10.1130/G25287.1, 2010.

Jimenez-Espejo, F. J., Martinez-Ruiz, F., Rogerson, M., González-Donoso, J. M., Romero, O. E., Linares, D., Sakamoto, T., Gallego-Torres, D., Ruiz, J. L. R., Ortega-Huertas, M. et Claros, J. A. P.: Detrital input, productivity fluctuations, and water mass circulation in the westernmost Mediterranean Sea since the Last Glacial Maximum, Geochemistry, Geophys. Geosystems, 9(11), doi:10.1029/2008GC002096, 2008.

Jiménez-Espejo, F. J., Pardos-Gené, M., Martínez-Ruiz, F., García-Alix, A., van de Flierdt, T., Toyofuku, T., Bahr, A. et Kreissig, K.: Geochemical evidence for intermediate water circulation in the westernmost Mediterranean over the last 20kyrBP and its impact on the Mediterranean Outflow, Glob. Planet. Change, 135, 38-46, doi:10.1016/j.gloplacha.2015.10.001, 2015.

Junginger, A., Roller, S., Olaka, L. A. et Trauth, M. H.: The effects of solar irradiation changes on the migration of the Congo Air Boundary and water levels of paleo-Lake Suguta, Northern Kenya Rift, during the African Humid Period (15-5ka BP), Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 396, 1-16, doi:10.1016/j.palaeo.2013.12.007, 2014.

**K**allel, N., Paterne, M., Duplessy, J. C., Vergnaud-Grazzini, C., Pujol, C., Labeyrie, L., Arnold, M., Fontugne, M. et Pierre, C.: Enhanced rainfall in the Mediterranean region during the last Sapropel Event, Oceanol. Acta, 20(5), 697-712, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0031-0182(97)00021-7, 1997a.

Kallel, N., Paterne, M., Labeyrie, L., Duplessy, J.-C. et Arnold, M.: Temperature and salinity records of the Tyrrhenian Sea during the last 18,000 years, Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 135(1-4), 97-108, doi:10.1016/S0031-0182(97)00021-7, 1997b.

Kandiano, E. S., Bauch, H. A. et Fahl, K.: Last interglacial surface water structure in the western Mediterranean (Balearic) Sea: Climatic variability and link between low and high latitudes, Glob. Planet. Change, 123, 67-76, doi:10.1016/J.GLOPLACHA.2014.10.004, 2014.

Kawabe, I., Kitahara, Y. et Naito, K.: Non-chondritic yttrium/holmium ratio and lanthanide tetrad effect observed in pre-Cenozoic limestones, Geochem. J., 25(1), 31-44, doi:10.2343/geochemj.25.31, 1991.

Keller, N. B.: The deep-sea madreporarian corals of the genus Fungiacyathus from the Kurile-Kamchatka, Aleutian Trenches and other regions of the world oceans, Tr. Instituta Okeanol., 99, 31-44, 1976.

Khélifi, N., Samthein, M., Andersen, N., Blanz, T., Frank, M., Garbe-Schönberg, D., Haley, B. A., Stumpf, R., Weinelt, M., Khelifi, N., Sarnthein, M., Andersen, N., Blanz, T., Frank, M., Garbe-Schonberg, D., Haley, B. A., Stumpf, R. et Weinelt, M.: A major and long-term Pliocene intensification of the Mediterranean outflow, 3.5-3.3 Ma ago, Geology, 37(9), 811-814, doi:10.1130/G30058A.1, 2009.

Kidd, B., R.: Stratigraphy of eastern Mediterranean sapropel sequences recovered during Leg 42A and their paleoenvironmental significance, Initial Rep. Deep Sea Drill. Proj., 42, 421-443 [en ligne] Available from: https://ci.nii.ac.jp/naid/10030744059/ (Consulté le 14 mars 2019), 1978. Kinder, T. H. et Parrilla, G.: Yes, some of the Mediterranean water does come from great depth, J. Geophys. Res., 92, 2901-2906, doi:10.1029/JC092iC03p02901, 1987.

Kotthoff, U., Pross, J., Müller, U. C., Peyron, O., Schmiedl, G., Schulz, H. et Bordon, A.: Climate dynamics in the borderlands of the Aegean Sea during formation of sapropel S1 deduced from a marine pollen record, Quat. Sci. Rev., 27(7-8), 832-845, doi:10.1016/j.quascirev.2007.12.001, 2008.

Kraft, S., Frank, M., Hathorne, E. C. et Weldeab, S.: Assessment of seawater Nd isotope signatures extracted from foraminiferal shells and authigenic phases of Gulf of Guinea sediments, Geochim. Cosmochim. Acta, 121, 414-435, doi:10.1016/j.gca.2013.07.029, 2013.

Krishnaswami, S., Mangini, A., Thomas, J. H., Sharma, P., Cochran, J. K., Turekian, K. K. et Parker, P. D.: 10Be and Th isotopes in manganese nodules and adjacent sediments: Nodule growth histories and nuclide behavior, Earth Planet. Sci. Lett., 59(2), 217-234, doi:10.1016/0012-821X(82)90127-3, 1982.

Krom, M. ., Cliff, R. ., Eijsink, L. ., Herut, B. et Chester, R.: The characterisation of Saharan dusts and Nile particulate matter in surface sediments from the Levantine basin using Sr isotopes, Mar. Geol., 155(3-4), 319-330, doi:10.1016/S0025-3227(98)00130-3, 1999.

Krom, M. D., Stanley, J. D., Cliff, R. A. et Woodward, J. C.: Nile River sediment fluctuations over the past 7000 yr and their key role in sapropel development, Geology, 30(1), 71, doi:10.1130/0091-7613(2002)030<0071:NRSFOT>2.0.CO;2, 2002.

Kroon, D., Alexander, I., Little, M., Lourens, L., Matthewson, A., Robertson, A. et Sakamoto, T.: 4. OXYGEN ISOTOPE AND SAPROPEL STRATIGRAPHY IN THE EASTERN MEDITERRANEAN DURING THE LAST 3.2 MILLION YEARS 1., 1998.

Ku, T.-L. et Broecker, W. S.: Uranium, thorium, and protactinium in a manganese nodule, Earth Planet. Sci. Lett., 2(4), 317-320, doi:10.1016/0012-821X(67)90148-3, 1967.

Kuhnt, T., Schmiedl, G., Ehrmann, W., Hamann, Y. et Andersen, N.: Stable isotopic composition of Holocene benthic foraminifers from the Eastern Mediterranean Sea: Past changes in productivity and deep water oxygenation, Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 268(1-2), 106-115, doi:10.1016/j.palaeo.2008.07.010, 2008.

Kullenberg, B.: On the salinity of the water contained in marine sediments, Elanders boktr., 1952.

Lacan, F. et Jeandel, C.: Tracing Papua New Guinea imprint on the central Equatorial Pacific Ocean using neodymium isotopic compositions and Rare Earth Element patterns, Earth Planet. Sci. Lett., 186(3-4), 497-512, doi:10.1016/S0012-821X(01)00263-1, 2001.

Lacan, F. et Jeandel, C.: Neodymium isotopic composition and rare earth element concentrations in the deep and intermediate Nordic Seas: Constraints on the Iceland Scotland Overflow Water signature, Geochemistry, Geophys. Geosystems, 5(11), doi:10.1029/2004GC000742, 2004.

Lacan, F. et Jeandel, C.: Neodymium isotopes as a new tool for quantifying exchange fluxes at the continent–ocean interface, Earth Planet. Sci. Lett., 232(3-4), 245-257, doi:10.1016/j.epsl.2005.01.004, 2005.

Lacan, F., Tachikawa, K. et Jeandel, C.: Neodymium isotopic composition of the oceans: A compilation of seawater data, Chem. Geol., 300-301, 177-184, doi:10.1016/j.chemgeo.2012.01.019, 2012.

Lacombe, H., Tchernia, P. et Gamberoni, L.: Variable bottom water in the Western Mediterranean basin, Prog. Oceanogr., 14, 319-338, doi:10.1016/0079-6611(85)90015-1, 1985.

Lamb, H. F., Bates, C. R., Bryant, C. L., Davies, S. J., Huws, D. G., Marshall, M. H. et Roberts, H. M.: 150,000-year palaeoclimate record from northern Ethiopia supports early, multiple dispersals of modern humans from Africa, Sci. Rep., 8(1), 1077, doi:10.1038/s41598-018-19601-w, 2018.

Lambeck, K., Purcell, A., Johnston, P., Nakada, M. et Yokoyama, Y.: Water-load definition in the glacio-hydro-isostatic sea-level equation, Quat. Sci. Rev., 22(2-4), 309-318, doi:10.1016/S0277-3791(02)00142-7, 2003.

Lambeck, K., Sivan, D. et Purcell, A.: Timing of the last Mediterranean Sea Black Sea connection from isostatic models and regional sea-level data, in The Black Sea Flood Question: Changes in Coastline, Climate, and Human Settlement, p. 797-808, Springer Netherlands., 2007.

Lambeck, K., Rouby, H., Purcell, A., Sun, Y. et Sambridge, M.: Sea level and global ice volumes from the Last Glacial Maximum to the Holocene, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 111(43), 15296-15303, doi:10.1073/pnas.1411762111, 2014.

De Lange, G. J., MIDDELBURG, J. J. et PRUYSERS, P. A.: Middle and Late Quaternary depositional sequences and cycles in the eastern Mediterranean, Sedimentology, 36(1), 151-156, doi:10.1111/j.1365-3091.1989.tb00827.x, 1989.

De Lange, G. J., Thomson, J., Reitz, A., Slomp, C. P., Speranza Principato, M., Erba, E., Corselli, C., Principato, M. S., Erba, E. et Corselli, C.: Synchronous basin-wide formation and redox-controlled preservation of a Mediterranean sapropel, Nat. Geosci., 1(9), 606-610, doi:10.1038/ngeo283, 2008.

Langgut, D., Almogi-Labin, A., Bar-Matthews, M. et Weinstein-Evron, M.: Vegetation and climate changes in the South Eastern Mediterranean during the Last Glacial-Interglacial cycle (86 ka): new marine pollen record, Quat. Sci. Rev., 30(27-28), 3960-3972, doi:10.1016/J.QUASCIREV.2011.10.016, 2011. Larrasoaña, J. C., Roberts, A. P., Rohling, E. J., Winklhofer, M. et Wehausen, R.: Three million years of monsoon variability over the northern Sahara, Clim. Dyn., 21(7-8), 689-698, doi:10.1007/s00382-003-0355-z, 2003.

Larrasoaña, J. C., Roberts, A. P. et Rohling, E. J.: Dynamics of Green Sahara Periods and Their Role in Hominin Evolution, PLoS One, 8(10), doi:10.1371/journal.pone.0076514, 2013.

Lascaratos, A., Williams, R. G. et Tragou, E.: A mixed-layer study of the formation of Levantine intermediate water, J. Geophys. Res., 98(C8), 14739, doi:10.1029/93JC00912, 1993.

Lascaratos, A., Roether, W., Nittis, K. et Klein, B.: Recent changes in deep water formation and spreading in the Eastern Mediterranean Sea: A review, in Progress in Oceanography, vol. 44, p. 5-36, Pergamon., 1999.

Laskar, J., Robutel, P., Joutel, F., Gastineau, M., Correia, A. C. M. et Levrard, B.: A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth, Astron. Astrophys., 428(1), 261-285, doi:10.1051/0004-6361:20041335, 2004.

Lázaro, C. et García-Casco, A.: Geochemical and Sr–Nd isotope signatures of pristine slab melts and their residues (Sierra del Convento mélange, eastern Cuba), Chem. Geol., 255(1-2), 120-133, doi:10.1016/J.CHEMGEO.2008.06.017, 2008.

Leaman, K. D. et Schott, F. A.: The formation and migration of Western Mediterranean Deep Water, in Seasonal and Interannual Variability of the Western Mediterranean Sea., 1994.

Ling, H. F., Burton, K. W., O'Nions, R. K., Kamber, B. S., von Blanckenburg, F., Gibb, A. J. et Hein, J. R.: Evolution of Nd and Pb isotopes in Central Pacific seawater from ferromanganese crusts, Earth Planet. Sci. Lett., 146(1-2), 1-12, doi:10.1016/S0012-821X(96)00224-5, 1997.

Llave, E., Schönfeld, J., Hernández-Molina, F. J., Mulder, T., Somoza, L., Díaz Del Río, V. et Sánchez-Almazo, I.: High-resolution stratigraphy of the Mediterranean outflow contourite system in the Gulf of Cadiz during the late Pleistocene: The impact of Heinrich events, Mar. Geol., 227, 241-262, doi:10.1016/j.margeo.2005.11.015, 2006.

Lourens, L. J.: Revised tuning of Ocean Drilling Program Site 964 and KC01B (Mediterranean) and implications for the  $\delta$ <sup>18</sup> O, tephra, calcareous nannofossil, and geomagnetic reversal chronologies of the past 1.1 Myr, Paleoceanography, 19(3), n/a-n/a, doi:10.1029/2003PA000997, 2004.

Lourens, L. J., Antonarakou, A., Hilgen, F. J., Van Hoof, A. A. M., Vergnaud-Grazzini, C. et Zachariasse, W. J.: Evaluation of the Plio-Pleistocene astronomical timescale, Paleoceanography, 11(4), 391-413, doi:10.1029/96PA01125, 1996.

Lozier, M. S., Stewart, N. M., Lozier, M. S. et Stewart, N. M.: On the Temporally Varying

Northward Penetration of Mediterranean Overflow Water and Eastward Penetration of Labrador Sea Water, J. Phys. Oceanogr., 38(9), 2097-2103, doi:10.1175/2008JPO3908.1, 2008.

Ludwig, W., Dumont, E., Meybeck, M. et Heussner, S.: River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: Major drivers for ecosystem changes during past and future decades?, Prog. Oceanogr., 80(3-4), 199-217, doi:10.1016/j.pocean.2009.02.001, 2009.

Lugmair, G. W., Shimamura, T., Lewis, R. S. et Anders, E.: Samarium-146 in the Early Solar System: Evidence from Neodymium in the Allende Meteorite, Science (80-. )., 222(4627), 1015-1018, doi:10.1126/science.222.4627.1015, 1983.

**M**alanotte-Rizzoli, P. et Hecht, A.: Large-scale properties of the Eastern Mediterranean : a review. [en ligne] Available from: http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.1012.8969&rep=rep1&typ e=pdf (Consulté le 6 septembre 2019), 1988.

Malanotte-Rizzoli, P., Manca, B. B., D'Alcala, M. R., Theocharis, A., Brenner, S., Budillon, G. et Ozsoy, E.: The Eastern Mediterranean in the 80s and in the 90s: the big transition in the intermediate and deep circulations, Dyn. Atmos. Ocean., 29(2-4), 365-395, doi:10.1016/S0377-0265(99)00011-1, 1999.

Manca, B. B., Ursella, L. et Scarazzato, P.: New Development of Eastern Mediterranean Circulation based on Hydrological Observations and Current Measurements, Mar. Ecol., 23(s1), 237-257, doi:10.1111/j.1439-0485.2002.tb00023.x, 2002.

Marino, G., Rohling, E. J., Rijpstra, W. I. C., Sangiorgi, F., Schouten, S. et Damsté, J. S. S.: Aegean Sea as driver of hydrographic and ecological changes in the eastern Mediterranean, Geology, 35(8), 675, doi:10.1130/G23831A.1, 2007.

Mariotti, A., Struglia, M. V., Zeng, N., Lau, K.-M. M., Mariotti, A., Struglia, M. V., Zeng, N. et Lau, K.-M. M.: The Hydrological Cycle in the Mediterranean Region and Implications for the Water Budget of the Mediterranean Sea, J. Clim., 15(13), 1674-1690, doi:10.1175/1520-0442(2002)015<1674:THCITM>2.0.CO;2, 2002.

Marshall, M. H., Lamb, H. F., Huws, D., Davies, S. J., Bates, R., Bloemendal, J., Boyle, J., Leng, M. J., Umer, M. et Bryant, C.: Late Pleistocene and Holocene drought events at Lake Tana, the source of the Blue Nile, Glob. Planet. Change, 78(3-4), 147-161, doi:10.1016/j.gloplacha.2011.06.004, 2011.

Martin, E. E. et Scher, H. D.: Preservation of seawater Sr and Nd isotopes in fossil fish teeth: bad news and good news, Earth Planet. Sci. Lett., 220(1-2), 25-39, doi:10.1016/S0012-821X(04)00030-5, 2004.

Martin, E. E., Blair, S. W., Kamenov, G. D., Scher, H. D., Bourbon, E., Basak, C. et Newkirk, D. N.: Extraction of Nd isotopes from bulk deep sea sediments for paleoceanographic studies on Cenozoic time scales, Chem. Geol., 269(3-4), 414-431, doi:10.1016/j.chemgeo.2009.10.016, 2010.

Martin, E. E. et Haley, B. A. A.: Fossil fish teeth as proxies for seawater Sr and Nd isotopes, Geochim. Cosmochim. Acta, 64(5), 835-847, doi:10.1016/S0016-7037(99)00376-2, 2000.

Martínez-Botí, M. A., Vance, D., Mortyn, P. G. et -Botí, M.: Nd/Ca ratios in planktontowed and core top foraminifera: Confirmation of the water column acquisition of Nd Geochemistry Geophysics Geosystems Geochemistry Geophysics Geosystems, , doi:10.1029/2009GC002701, 2009.

Martínez-Ruiz, F., Paytan, A., Kastner, M., González-Donoso, J. M. M., Linares, D., Bernasconi, S. M. M., Jimenez-Espejo, F. J. J., Martínez-Ruiz, F., Paytan, A., Kastner, M., González-Donoso, J. M. M., Linares, D., Bernasconi, S. M. M. et Jimenez-Espejo, F. J. J.: A comparative study of the geochemical and mineralogical characteristics of the S1 sapropel in the western and eastern Mediterranean, Elsevier., 2003.

Martrat, B., Grimalt, J. O., Lopez-Martinez, C., Cacho, I., Sierro, F. J., Flores, J. A., Zahn, R., Canals, M., Curtis, J. H. et Hodell, D. A.: Abrupt temperature changes in the Western Mediterranean over the past 250,000 years., Science (80-. )., 306(5702), 1762-1765, doi:10.1126/science.1101706, 2004.

Mcgee, D., Demenocal, P. B., Winckler, G., Stuut, J. B. W. et Bradtmiller, L. I.: The magnitude, timing and abruptness of changes in North African dust deposition over the last 20,000 yr, , doi:10.1016/j.epsl.2013.03.054, 2013.

MEDOC-group: Observation of Formation of Deep Water in the Mediterranean Sea, 1969, Nature, 227(5262), 1037-1040, doi:10.1038/2271037a0, 1970.

Mélières, M.-A., Rossignol-Strick, M. et Malaizé, B.: Relation between low latitude insolation and  $\delta$  <sup>18</sup> O change of atmospheric oxygen for the last 200 kyrs, as revealed by Mediterranean sapropels, Geophys. Res. Lett., 24(10), 1235-1238, doi:10.1029/97GL01025, 1997.

Melki, T., Kallel, N., Jorissen, F. J., Guichard, F., Dennielou, B., Berné, S., Labeyrie, L. et Fontugne, M.: Abrupt climate change, sea surface salinity and paleoproductivity in the western Mediterranean Sea (Gulf of Lion) during the last 28 kyr, Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 279(1-2), 96-113, doi:10.1016/j.palaeo.2009.05.005, 2009.

Ménot, G., Pivot, S., Bouloubassi, I., Davtian, N., Hennekam, R., Bosch, D., Ducassou, E., Bard, E., Migeon, S., Revel, M., Enot, G. M., Ebastien Pivot, S., Bouloubassi, I., Davtian, N., Hennekam, R., Bosch, D., Ducassou, E., Bard, E., Ebastien Migeon, S. et Revel, M.: Timing and stepwise transitions of the African Humid Period from geochemical proxies in the Nile deep-sea fan sediments, Quat. Sci. Rev., 228, 106071, doi:10.1016/j.quascirev.2019.106071

Mercone, D., Thomson, J., Croudace, I. W., Siani, G., Paterne, M., Troelstra, S., Croudace, L. W., Siani, G., Paterne, M. et Troelstra, S.: Duration of S1, the most recent sapropel in the eastern Mediterranean Sea, as indicated by accelerator mass spectrometry radiocarbon and geochemical evidence, Paleoceanography, 15(3), 336-347, doi:10.1029/1999PA000397, 2000.

Mercone, D., Thomson, J., Abu-Zied, R. H. H. H., Croudace, I. W. W. W. et Rohling, E. J. J. J.: High-resolution geochemical and micropalaeontological profiling of the most recent eastern Mediterranean sapropel, Mar. Geol., 177(1-2), 25-44, doi:10.1016/S0025-3227(01)00122-0, 2001.

Mertens, C. et Schott, F.: Interannual Variability of Deep-Water Formation in the Northwestern Mediterranean, J. Phys. Oceanogr., 28(7), 1410-1424, doi:10.1175/1520-0485(1998)028<1410:IVODWF>2.0.CO;2, 1998.

Mikolajewicz, U.: Modeling Mediterranean Ocean climate of the Last Glacial Maximum, Clim. Past, 7, 161-180, doi:10.5194/cp-7-161-2011, 2011.

Millot, C.: Circulation in the western Mediterranean-sea, Oceanol. Acta, 10(2), 143-149, 1987.

Millot, C.: Circulation in the Western Mediterranean Sea, J. Mar. Syst., 20(1-4), 423-442, doi:10.1016/S0924-7963(98)00078-5, 1999.

Millot, C.: Another description of the Mediterranean Sea outflow, Prog. Oceanogr., 82(2), 101-124, doi:10.1016/j.pocean.2009.04.016, 2009.

Millot, C. et Taupier-Letage, I.: Circulation in the Mediterranean Sea, édité par A. Saliot, Environ. Chem., 5(June), 29-66, doi:10.1007/b107143, 2005.

Millot, C., Taupier-Letage, I. et Benzohra, M.: The Algerian eddies, Earth-Science Rev., 27(3), 203-219, doi:10.1016/0012-8252(90)90003-E, 1990.

Millot, C., Candela, J., Fuda, J.-L. et Tber, Y.: Large warming and salinification of the Mediterranean outflow due to changes in its composition, Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap., 53(4), 656-666, doi:10.1016/j.dsr.2005.12.017, 2006.

Minto'o, A. C. M., Bassetti, M. A., Morigi, C., Ducassou, E., Toucanne, S., Jouet, G. et Mulder, T.: Levantine intermediate water hydrodynamic and bottom water ventilation in the northern Tyrrhenian Sea over the past 56,000 years: New insights from benthic foraminifera and ostracods, Quat. Int., 357, 295-313, doi:10.1016/j.quaint.2014.11.038, 2015.

Möbius, J., Lahajnar, N. et Emeis, K.-C.: Diagenetic control of nitrogen isotope ratios in Holocene sapropels and recent sediments from the Eastern Mediterranean Sea, Biogeosciences, 7(11), 3901-3914, doi:10.5194/bg-7-3901-2010, 2010.

Mohtadi, M., Prange, M. et Steinke, S.: Palaeoclimatic insights into forcing and response of monsoon rainfall, Nature, 533(7602), 191-199, doi:10.1038/nature17450, 2016.

De Mol, B., Van Rensbergen, P., Pillen, S., Van Herreweghe, K., Van Rooij, D., McDonnell, A., Huvenne, V., Ivanov, M., Swennen, R. et Henriet, J. P.: Large deep-water coral banks in the Porcupine Basin, southwest of Ireland, Mar. Geol., 188(1-2), 193-231, doi:10.1016/S0025-3227(02)00281-5, 2002.

Molina-Kescher, M., Frank, M. et Hathorne, E. C.: Nd and Sr isotope compositions of different phases of surface sediments in the South Pacific: Extraction of seawater signatures, boundary exchange, and detrital/dust provenance, Geochemistry, Geophys. Geosystems, 15(9), 3502-3520, doi:10.1002/2014GC005443, 2014.

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. et Douville, E.: Decadal changes in the mid-depth water mass dynamic of the Northeastern Atlantic margin (Bay of Biscay), Earth Planet. Sci. Lett., 364, 134-144, doi:10.1016/J.EPSL.2013.01.012, 2013.

Moreno, A., Cacho, I., Canals, M., Prins, M. a., Sánchez-Goñi, M.-F., Grimal, O. J. et Weltje, G. J.: Saharan Dust Transport and High-Latitude Glacial Climatic Variability: The Alboran Sea Record, Quat. Res., 58, 318-328, doi:10.1006/qres.2002.2383, 2002.

Moreno, A., Cacho, I., Canals, M., Grimalt, J. O., Sánchez-Goñi, M. F., Shackleton, N. et Sierro, F. J.: Links between marine and atmospheric processes oscillating on a millennial time-scale. A multi-proxy study of the last 50,000yr from the Alboran Sea (Western Mediterranean Sea), Quat. Sci. Rev., 24(14-15), 1623-1636, doi:10.1016/j.quascirev.2004.06.018, 2005.

Morrison, R., Waldner, A., Hathorne, E. C., Rahlf, P., Zieringer, M., Montagna, P., Colin, C., Frank, N. et Frank, M.: Limited influence of basalt weathering inputs on the seawater neodymium isotope composition of the northern Iceland Basin, Chem. Geol., 511, 358-370, doi:10.1016/j.chemgeo.2018.10.019, 2019.

Mortlock, R. A., Fairbanks, R. G., Chiu, T. et Rubenstone, J.: 230Th/234U/238U and 231Pa/235U ages from a single fossil coral fragment by multi-collector magnetic-sector inductively coupled plasma mass spectrometry, Geochim. Cosmochim. Acta, 69(3), 649-657, doi:10.1016/j.gca.2004.06.033, 2005.

Murat, A.: 41. PLIOCENE-PLEISTOCENE OCCURRENCE OF SAPROPELS IN THE WESTERN MEDITERRANEAN SEA AND THEIR RELATION TO EASTERN MEDITERRANEAN SAPROPELS 1. [en ligne] Available from: http://wwwodp.tamu.edu/publications/161\_sr/VOLUME/CHAPTERS/CHAP\_41.PDF (Consulté le 14 mars 2019), 1999.

Murat, A. et Got, H.: Middle and Late Quaternary depositional sequences and cycles in the eastern Mediterranean, Sedimentology, 34(5), 885-899, doi:10.1111/j.1365-3091.1987.tb00810.x, 1987.

Murat, A. et Got, H.: Organic carbon variations of the eastern Mediterranean

Holocene sapropel: a key for understanding formation processes, Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 158(3-4), 241-257, doi:10.1016/S0031-0182(00)00052-3, 2000.

Myers, P. G.: Flux-forced simulations of the paleocirculation of the Mediterranean, Paleoceanography, 17(1), 9-1-9-7, doi:10.1029/2000pa000613, 2002.

Myers, P. G., Haines, K. et Rohling, E. J.: Modeling the paleocirculation of the Mediterranean: The Last Glacial Maximum and the Holocene with emphasis on the formation of sapropel S1, Paleoceanography, 13(6), 586-606, doi:10.1029/98PA02736, 1998.

**N**ijenhuis, I. A., Schenau, S. J., Van Der Weijden, C. H., Hilgen, F. J., Lourens, L. J. et Zachariasse, W. J.: On the origin of upper Miocene sapropelites: A case study from the Faneromeni section, Crete (Greece)., 1996.

Noble, T. L., Piotrowski, A. M. et McCave, I. N.: Neodymium isotopic composition of intermediate and deep waters in the glacial southwest Pacific, Earth Planet. Sci. Lett., 384, 27-36, doi:10.1016/j.epsl.2013.10.010, 2013.

Nolet, G. J. et Corliss, B. H.: Benthic foraminiferal evidence for reduced deep-water circulation during sapropel deposition in the eastern Mediterranean, Mar. Geol., 94(1-2), 109-130, doi:10.1016/0025-3227(90)90106-T, 1990.

**O**'Nions, R. ., Frank, M., von Blanckenburg, F. et Ling, H.-F.: Secular variation of Nd and Pb isotopes in ferromanganese crusts from the Atlantic, Indian and Pacific Oceans, Earth Planet. Sci. Lett., 155(1-2), 15-28, doi:10.1016/S0012-821X(97)00207-0, 1998.

O'Nions, R. K., Hamilton, P. J. et Evensen, N. M.: Variations in 143Nd/144Nd and 87Sr/86Sr ratios in oceanic basalts, Earth Planet. Sci. Lett., 34(1), 13-22, doi:10.1016/0012-821X(77)90100-5, 1977.

O'Nions, R. K., Carter, S. R., Cohen, R. S., Evensen, N. M. et Hamilton, P. J.: Pb, Nd and Sr isotopes in oceanic ferromanganese deposits and ocean floor basalts, Nature, 273(5662), 435-438, doi:10.1038/273435a0, 1978.

Olausson, E.: Studies in deep-sea cores, Reports Swedish Deep. Exped. 1947-1948, 8, 337-391 [en ligne] Available from: https://ci.nii.ac.jp/naid/10023994600/ (Consulté le 14 mars 2019), 1961.

Olausson, E.: Carbon and oxygen isotope composition of foraminifera in two cores from the Bannock Basin area, eastern Mediterranean, Mar. Geol., 100(1-4), 45-51, doi:10.1016/0025-3227(91)90223-Q, 1991.

Orejas, C., Gori, A. et Gili, J. M.: Growth rates of live Lophelia pertusa and Madrepora oculata from the Mediterranean Sea maintained in aquaria, Coral Reefs, 27(2), 255, doi:10.1007/s00338-007-0350-7, 2008.

Osborne, A. H., Vance, D., Rohling, E. J., Barton, N., Rogerson, M. et Fello, N.: A humid

corridor across the Sahara for the migration of early modern humans out of Africa 120,000 years ago, Proc. Natl. Acad. Sci., 105(43), 16444-16447 [en ligne] Available from: www.pnas.orgcgidoi10.1073pnas.0804472105 (Consulté le 29 août 2018), 2008.

Osborne, A. H., Marino, G., Vance, D. et Rohling, E. J.: Eastern Mediterranean surface water Nd during Eemian sapropel S5: monitoring northerly (mid-latitude) versus southerly (sub-tropical) freshwater contributions, Quat. Sci. Rev., 29(19-20), 2473-2483 [en ligne] Available from:

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277379110001514 (Consulté le 29 août 2018), 2010.

Osborne, A. H., Haley, B. A., Hathorne, E. C., Flögel, S. et Frank, M.: Neodymium isotopes and concentrations in Caribbean seawater: Tracing water mass mixing and continental input in a semi-enclosed ocean basin, Earth Planet. Sci. Lett., 406, 174-186, doi:10.1016/j.epsl.2014.09.011, 2014.

**P**adoan, M., Garzanti, E., Harlavan, Y. et Villa, I. M.: Tracing Nile sediment sources by Sr and Nd isotope signatures (Uganda, Ethiopia, Sudan), Geochim. Cosmochim. Acta, 75(12), 3627-3644 [en ligne] Available from:

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703711002092 (Consulté le 3 mars 2019), 2011.

Paillard, D., Labeyrie, L. et Yiou, P.: Macintosh Program performs time-series analysis, Eos, Trans. Am. Geophys. Union, 77(39), 379-379, doi:10.1029/96e000259, 1996.

Paillou, P., Schuster, M., Tooth, S., Farr, T., Rosenqvist, A., Lopez, S. et Malezieux, J.-M.: Mapping of a major paleodrainage system in eastern Libya using orbital imaging radar: The Kufrah River, Earth Planet. Sci. Lett., 277(3-4), 327-333, doi:10.1016/J.EPSL.2008.10.029, 2009.

Paillou, P., Tooth, S. et Lopez, S.: The Kufrah paleodrainage system in Libya: A past connection to the Mediterranean Sea?, Comptes Rendus Geosci., 344(8), 406-414, doi:10.1016/J.CRTE.2012.07.002, 2012.

Palmer, M. R.: Rare earth elements in foraminifera tests, Earth Planet. Sci. Lett., 73(2-4), 285-298, doi:10.1016/0012-821X(85)90077-9, 1985.

Patchett, P. J., Ross, G. M. et Gleason, J. D.: Continental Drainage in North America During the Phanerozoic from Nd Isotopes, Science (80-. )., 283(5402), 671-673, doi:10.1126/science.283.5402.671, 1999.

Paterne, M., Kallel, N., Labeyrie, L., Vautravers, M., Duplessy, J.-C., Rossignol-Strick, M., Cortijo, E., Arnold, M. et Fontugne, M.: Hydrological relationship between the North Atlantic Ocean and the Mediterranean Sea during the past 15-75 kyr, Paleoceanography, 14(5), 626-638, doi:10.1029/1998PA900022, 1999.

Pearce, C. R., Jones, M. T., Oelkers, E. H., Pradoux, C. et Jeandel, C.: The effect of particulate dissolution on the neodymium (Nd) isotope and Rare Earth Element (REE)

composition of seawater, Earth Planet. Sci. Lett., 369-370, 138-147, doi:10.1016/j.epsl.2013.03.023, 2013.

Pena, L. D., Goldstein, S. L., Hemming, S. R., Jones, K. M., Calvo, E., Pelejero, C. et Cacho, I.: Rapid changes in meridional advection of Southern Ocean intermediate waters to the tropical Pacific during the last 30kyr, Earth Planet. Sci. Lett., 368, 20-32, doi:10.1016/j.epsl.2013.02.028, 2013.

Penaud, A., Eynaud, F., Voelker, A., Kageyama, M., Marret, F., Turon, J. L., Blamart, D., Mulder, T. et Rossignol, L.: Assessment of sea surface temperature changes in the Gulf of Cadiz during the last 30 ka: implications for glacial changes in the regional hydrography, Biogeosciences, 8(8), 2295-2316, doi:10.5194/bg-8-2295-2011, 2011.

Piepgras, D. . et Wasserburg, G. .: Rare earth element transport in the western North Atlantic inferred from Nd isotopic observations, Geochim. Cosmochim. Acta, 51(5), 1257-1271, doi:10.1016/0016-7037(87)90217-1, 1987.

Piepgras, D. J. et Wasserburg, G. J.: Neodymium isotopic variations in seawater, Earth Planet. Sci. Lett., 50(1), 128-138, doi:10.1016/0012-821X(80)90124-7, 1980.

Piepgras, D. J. et Wasserburg, G. J.: Isotopic Composition of Neodymium in Waters from the Drake Passage, Science (80-. )., 217(4556), 207-214, doi:10.1126/science.217.4556.207, 1982.

Piepgras, D. J. et Wasserburg, G. J.: Strontium and neodymium isotopes in hot springs on the East Pacific Rise and Guaymas Basin, Earth Planet. Sci. Lett., 72(4), 341-356, doi:10.1016/0012-821X(85)90057-3, 1985.

Piepgras, D. J., Wasserburg, G. J. et Dasch, E. J.: The isotopic composition of Nd in different ocean masses, Earth Planet. Sci. Lett., 45(2), 223-236, doi:10.1016/0012-821X(79)90125-0, 1979.

Pinardi, N. et Masetti, E.: Variability of the large scale general circulation of the Mediterranean Sea from observations and modelling: a review, Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 158(3-4), 153-173, doi:10.1016/S0031-0182(00)00048-1, 2000.

Piotrowski, A.: A high resolution record of ocean circulation during the last glacial cycle from neodymium isotopes., 2004.

Piotrowski, A. M., Goldstein, S. L., Hemming, S. R. et Fairbanks, R. G.: Intensification and variability of ocean thermohaline circulation through the last deglaciation, Earth Planet. Sci. Lett., 225(1-2), 205-220, doi:10.1016/j.epsl.2004.06.002, 2004.

Piotrowski, A. M., Goldstein, S. L., Hemming, S. R. et Fairbanks, R. G.: Temporal relationship of carbon cycling and ocean circulation at glacial boundaries, Science (80-. )., 307(5717), 1933-1938, doi:10.1126/science.1104883, 2005.

Piotrowski, A. M., Galy, A., Nicholl, J. A. L., Roberts, N., Wilson, D. J., Clegg, J. A. et Yu,

J.: Reconstructing deglacial North and South Atlantic deep water sourcing using foraminiferal Nd isotopes, Earth Planet. Sci. Lett., 357-358, 289-297, doi:10.1016/J.EPSL.2012.09.036, 2012.

Pollak, M. J.: The sources of the deep water of the eastern Mediterranean Sea, J. Mar. Res., 10(1), 128-152, 1951.

Pomiès, C., Davies, G. R. et Conan, S. M.-H.: Neodymium in modern foraminifera from the Indian Ocean: implications for the use of foraminiferal Nd isotope compositions in paleo-oceanography, Earth Planet. Sci. Lett., 203(3-4), 1031-1045, doi:10.1016/S0012-821X(02)00924-X, 2002.

Pucéat, E., Lécuyer, C. et Reisberg, L.: Neodymium isotope evolution of NW Tethyan upper ocean waters throughout the Cretaceous, Earth Planet. Sci. Lett., 236(3-4), 705-720, doi:10.1016/J.EPSL.2005.03.015, 2005.

**R**andlett, M.-E., Bechtel, A., van der Meer, M. T. J., Peterse, F., Litt, T., Pickarski, N., Kwiecien, O., Stockhecke, M., Wehrli, B. et Schubert, C. J.: Biomarkers in Lake Van sediments reveal dry conditions in eastern Anatolia during 110.000–10.000 years B.P., Geochemistry, Geophys. Geosystems Res., 18, 571-583, doi:10.1002/2016GC006621, 2017.

Reimer, P.: IntCal13 and Marine13 Radiocarbon Age Calibration Curves 0–50,000 Years cal BP, Radiocarbon, 55(4), 1869-1887, doi:10.2458/azu\_js\_rc.55.16947, 2013.

Reimer, P. J. et McCormac, F. G.: Marine radiocarbon reservoir corrections for the Mediterranean and Aegean Seas, in Radiocarbon, vol. 44, p. 159-166, University of Arizona., 2002.

Rempfer, J., Stocker, T. F., Joos, F., Dutay, J.-C. et Siddall, M.: Modelling Nd-isotopes with a coarse resolution ocean circulation model: Sensitivities to model parameters and source/sink distributions, Geochim. Cosmochim. Acta, 75(20), 5927-5950, doi:10.1016/j.gca.2011.07.044, 2011.

Rempfer, J., Stocker, T. F., Joos, F. et Dutay, J.-C.: Sensitivity of Nd isotopic composition in seawater to changes in Nd sources and paleoceanographic implications, J. Geophys. Res. Ocean., 117(C12), n/a-n/a, doi:10.1029/2012JC008161, 2012.

Revel, M., Ducassou, E., Grousset, F. E. E., Bernasconi, S. M. M., Migeon, S., Revillon, S., Mascle, J., Murat, A., Zaragosi, S. et Bosch, D.: 100,000 Years of African monsoon variability recorded in sediments of the Nile margin, Quat. Sci. Rev., 29(11-12), 1342-1362, doi:10.1016/j.quascirev.2010.02.006, 2010.

Revel, M., Colin, C., Bernasconi, S., Combourieu-Nebout, N., Ducassou, E., Grousset, F. E., Rolland, Y., Migeon, S., Bosch, D., Brunet, P., Zhao, Y. et Mascle, J.: 21,000 Years of Ethiopian African monsoon variability recorded in sediments of the western Nile deep-sea fan, Reg. Environ. Chang., 14(5), 1685-1696, doi:10.1007/s10113-014-0588-

x, 2014.

Revel, M., Ducassou, E., Skonieczny, C., Colin, C., Bastian, L., Bosch, D., Migeon, S. et Mascle, J.: 20,000 years of Nile River dynamics and environmental changes in the Nile catchment area as inferred from Nile upper continental slope sediments, Quat. Sci. Rev., 130, 200-221, doi:10.1016/J.QUASCIREV.2015.10.030, 2015.

Roberts, N. L., Piotrowski, A. M., McManus, J. F. et Keigwin, L. D.: Synchronous deglacial overturning and water mass source changes, Science (80-.)., 327(5961), 75-78, doi:10.1126/science.1178068, 2010.

Roberts, N. L., Piotrowski, A. M., Elderfield, H., Eglinton, T. I. et Lomas, M. W.: Rare earth element association with foraminifera, Geochim. Cosmochim. Acta, 94, 57-71, doi:10.1016/j.gca.2012.07.009, 2012.

Robinson, A. R., Hecht, A., Michelato, A., Roether, W., Theocharis, A., Unliiata, U., Pinardi, N., Bergamasco, A. A. A., Bishop, J., Brenner, S., Christianidis, S., Gacic, M. J., Georgopoulos, D., Golnaraghi, M., Hausmann, M., Junghaus, H., Lascaratos, A., Latif, M. A., Leslie, W. G., Lozano, C. J., O, T., Idzsoy, E., Papageorgiou, E., Paschini, E., Rozentroub, Z., Sansone, E., Schlitzer, R., Spezie, G., Tziperman, E., Zodiatis, G., Gerges, L. A. M., Osman, M. et Group, P.: General circulation of the Eastern Mediterranean, Earth-Science Rev., 32(4), 285-309, doi:http://dx.doi.org/10.1016/0012-8252(92)90002-B, 1992.

Robinson, A. R., Leslie, W. G., Theocharis, A. et Lascaratos, A.: Mediterranean sea circulation, Ocean Curr., 1, 19, 2001.

Rodrigo-Gámiz, M., Martínez-Ruiz, F., Jiménez-Espejo, F. J., Gallego-Torres, D., Nieto-Moreno, V., Romero, O. et Ariztegui, D.: Impact of climate variability in the western Mediterranean during the last 20,000 years: Oceanic and atmospheric responses, Quat. Sci. Rev., 30(15-16), 2018-2034, doi:10.1016/j.quascirev.2011.05.011, 2011.

Roether, W., Manca, B. B., Klein, B., Bregant, D., Georgopoulos, D., Beitzel, V., Kovačević, V. et Luchetta, A.: Recent changes in eastern Mediterranean deep waters, Science (80-. )., 271(5247), 333, doi:10.1126/science.271.5247.333, 1996.

Roether, W., Klein, B., Manca, B. B., Theocharis, A. et Kioroglou, S.: Transient Eastern Mediterranean deep waters in response to the massive dense-water output of the Aegean Sea in the 1990s, Prog. Oceanogr., 74(4), 540-571, doi:10.1016/j.pocean.2007.03.001, 2007.

Rogerson, M., Rohling, E. J. et Weaver, P. P. E.: Promotion of meridional overturning by Mediterranean-derived salt during the last deglaciation, Paleoceanography, 21(4), 1-8, doi:10.1029/2006PA001306, 2006.

Rogerson, M., Cacho, I., Jimenez-Espejo, F., Reguera, M. I., Sierro, F. J., Martinez-Ruiz, F., Frigola, J. et Canals, M.: A dynamic explanation for the origin of the western Mediterranean organic-rich layers, Geochemistry, Geophys. Geosystems, 9(7), n/a-n/a,

doi:10.1029/2007GC001936, 2008.

Rogerson, M., Rohling, E. J., Bigg, G. R. et Ramirez, J.: Paleoceanography of the Atlantic-Mediterranean exchange: Overview and first quantitative assessment of climatic forcing, Rev. Geophys., 50(2), doi:10.1029/2011RG000376, 2012.

Rohling, E. J.: Review and new aspects concerning the formation of eastern Mediterranean sapropels, Mar. Geol., 122(1-2), 1-28, doi:10.1016/0025-3227(94)90202-X, 1994.

Rohling, E. J. et De Rijk, S.: Holocene Climate Optimum and Last Glacial Maximum in the Mediterranean: the marine oxygen isotope record, Mar. Geol., 153(1-4), 57-75, doi:10.1016/S0025-3227(98)00020-6, 1999.

Rohling, E. J., de Stigter, H. C., Vergnaud-Grazzini, C. et Zaalberg, R.: Temporary repopulation by low-oxygen tolerant benthic foraminifera within an Upper Pliocene sapropel: Evidence for the role of oxygen depletion in the formation of sapropels, Mar. Micropaleontol., 22(3), 207-219, doi:10.1016/0377-8398(93)90044-X, 1993.

Rohling, E. J., Den Dulk, M., Pujol, C. et Vergnaud-Grazzini, C.: Abrupt hydrographic change in the Alboran Sea (western Mediterranean) around 8000 yrs BP, Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap., 42(9), 1609-1619, doi:10.1016/0967-0637(95)00069-I, 1995.

Rohling, E. J., Jorissen, F. J. et De Stigter, H. C.: 200 Year interruption of Holocene sapropel formation in the Adriatic Sea, J. Micropalaeontology, 16(2), 97-108, doi:10.1144/jm.16.2.97, 1997.

Rohling, E. J., Cane, T. R., Bouloubassi, I., Kemp, A. E. S., Kroon, D., Schiebel, R., Lorre, A., Emeis, K. C., Cooke, S., Jorissen, F. J. et Sprovieri, M.: African monsoon variability during the previous interglacial maximum., 2002a.

Rohling, E. J., Mayewski, P. a, Abu-Zied, R. H., Casford, J. S. L. et Hayes, A.: Holocene atmosphere-ocean interactions: records from Greenland and the Aegean Sea, Clim. Dyn., 18(7), 587-593, doi:10.1007/s00382-001-0194-8, 2002b.

Rohling, E. J., Marino, G. et Grant, K. M.: Mediterranean climate and oceanography, and the periodic development of anoxic events (sapropels), Earth-Science Rev., 143, 62-97, doi:10.1016/j.earscirev.2015.01.008, 2015.

Rossignol-Strick, M.: Mediterranean Quaternary sapropels, an immediate response of the African monsoon to variation of insolation, Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 49(3), 237-263, 1985.

Rossignol-Strick, M., Nesteroff, W., Olive, P. et Vergnaud-Grazzini, C.: After the deluge: Mediterranean stagnation nd sapropel formation, Nature, 285(5845), 105-110, doi:10.1038/295105a0, 1982.

Rouis-Zargouni, I., Turon, J.-L. L., Londeix, L., Essallami, L., Kallel, N. et Sicre, M.-A. A.:

Environmental and climatic changes in the central Mediterranean Sea (Siculo-Tunisian Strait) during the last 30 ka based on dinoflagellate cyst and planktonic foraminifera assemblages, Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 285(1-2), 17-29, doi:10.1016/j.palaeo.2009.10.015, 2010.

Rousseau, T. C. C., Sonke, J. E., Chmeleff, J., van Beek, P., Souhaut, M., Boaventura, G., Seyler, P. et Jeandel, C.: Rapid neodymium release to marine waters from lithogenic sediments in the Amazon estuary, Nat. Commun., 6(1), 7592, doi:10.1038/ncomms8592, 2015.

Rutberg, R. L., Hemming, S. R. et Goldstein, S. L.: Reduced North Atlantic Deep Water flux to the glacial Southern Ocean inferred from neodymium isotope ratios, Nature, 405(6789), 935-938, doi:10.1038/35016049, 2000.

Ryan, W. B. F.: Stratigraphy of Late Quaternary sediments in the eastern Meidterranean in: The Mediterranean Sea, ed. D.J. Stanley, Dowden, Hutchinson, Ross, 1, 149-169 [en ligne] Available from: https://ci.nii.ac.jp/naid/10017473098/ (Consulté le 10 juillet 2019), 1972.

Ryan, W. B. F., Pitman, W. C., Major, C. O., Shimkus, K., Moskalenko, V., Jones, G. A., Dimitrov, P., Gorür, N., Sakinç, M. et Yüce, H.: An abrupt drowning of the Black Sea shelf, Mar. Geol., 138(1-2), 119-126, doi:10.1016/S0025-3227(97)00007-8, 1997.

**S**alat, J. et Font, J.: Water mass structure near and offshore the catalan coast during the winters of 1982 and 1983, Ann. Geophy., 5B(1), 49-54, 1987.

Sammari, C., Millot, C., Taupier-Letage, I., Stefani, A. et Brahim, M.: Hydrological characteristics in the Tunisia–Sardinia–Sicily area during spring 1995, Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap., 46(10), 1671-1703, doi:10.1016/S0967-0637(99)00026-6, 1999.

Sanchez-Gomez, E., Somot, S., Josey, S. A., Dubois, C., Elguindi, N. et Déqué, M.: Evaluation of Mediterranean Sea water and heat budgets simulated by an ensemble of high resolution regional climate models, Clim. Dyn., 37(9-10), 2067-2086, doi:10.1007/s00382-011-1012-6, 2011.

van Santvoort, P. J. M., De Lange, G. J., Thomson, J., Cussen, H., Wilson, T. R. S., Krom, M. D. et Ströhle, K.: Active post-depositional oxidation of the most recent sapropel (S1) in sediments of the eastern Mediterranean Sea, Geochim. Cosmochim. Acta, 60(21), 4007-4024, doi:10.1016/S0016-7037(96)00253-0, 1996.

van Santvoort, P. J. M., de Lange, G. J., Langereis, C. G., Dekkers, M. J. et Paterne, M.: Geochemical and paleomagnetic evidence for the occurrence of "missing" sapropels in eastern Mediterranean sediments, Paleoceanography, 12(6), 773-786, doi:10.1029/97PA01351, 1997.

Scheuvens, D., Schütz, L., Kandler, K., Ebert, M. et Weinbruch, S.: Bulk composition of northern African dust and its source sediments — A compilation, Earth-Science Rev.,

116, 170-194, doi:10.1016/j.earscirev.2012.08.005, 2013.

Schmiedl, G., Mitschele, A., Beck, S., Emeis, K.-C., Hemleben, C., Schulz, H., Sperling, M. et Weldeab, S.: Benthic foraminiferal record of ecosystem variability in the eastern Mediterranean Sea during times of sapropel S5 and S6 deposition, Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 190, 139-164, doi:10.1016/S0031-0182(02)00603-X, 2003.

Schmiedl, G., Kuhnt, T., Ehrmann, W., Emeis, K.-C. C., Hamann, Y., Kotthoff, U., Dulski, P. et Pross, J.: Climatic forcing of eastern Mediterranean deep-water formation and benthic ecosystems during the past 22 000 years, Quat. Sci. Rev., 29(23-24), 3006-3020, doi:10.1016/j.quascirev.2010.07.002, 2010.

Schröder, K., Gasparini, G. P., Tangherlini, M. et Astraldi, M.: Deep and intermediate water in the western Mediterranean under the influence of the Eastern Mediterranean Transient, Geophys. Res. Lett., 33(21), L21607-L21607, doi:10.1029/2006GL027121, 2006.

Schroeder, K., Garc\`\ia-Lafuente, J., Josey, S. A., Artale, V., Nardelli, B. B., Carrillo, A., Gacic, M., Gasparini, G. Pietro, Herrmann, M., Lionello, P. et others: Circulation of the Mediterranean Sea and its variability, Clim. Mediterr. Reg. Ed. by Lionello, P., Elsevier, 187-256, 2012.

Scrivner, A. E., Vance, D. et Rohling, E. J.: New neodymium isotope data quantify Nile involvement in Mediterranean anoxic episodes, Geology, 32(7), 565, doi:10.1130/G20419.1, 2004.

Send, U., Font, J., Krahmann, G., Millot, C., Rhein, M. et Tintoré, J.: Recent advances in observing the physical oceanography of the western Mediterranean Sea, Prog. Oceanogr., 44(1-3), 37-64, doi:10.1016/S0079-6611(99)00020-8, 1999.

Shanahan, T. M., McKay, N. P., Hughen, K. A., Overpeck, J. T., Otto-Bliesner, B., Heil, C. W., King, J., Scholz, C. A. et Peck, J.: The time-transgressive termination of the African Humid Period, Nat. Geosci., 8(2), 140-144, doi:10.1038/ngeo2329, 2015.

Shaw, H. . et Wasserburg, G. .: Sm-Nd in marine carbonates and phosphates: Implications for Nd isotopes in seawater and crustal ages, Geochim. Cosmochim. Acta, 49(2), 503-518, doi:10.1016/0016-7037(85)90042-0, 1985.

Shields, G. A. et Webb, G. E.: Has the REE composition of seawater changed over geological time?, Chem. Geol., 204(1-2), 103-107, doi:10.1016/j.chemgeo.2003.09.010, 2004.

Sholkovitz, E. R.: The geochemistry of rare earth elements in the Amazon River estuary, Geochim. Cosmochim. Acta, 57(10), 2181-2190, doi:10.1016/0016-7037(93)90559-F, 1993.

Siani, G., Paterne, M., Arnold, M., Bard, E., Metivier, B., Tisnerat, N. et Bassinot, F.: Radiocarbon reservoir ages in the Mediterranean Sea and Black Sea, Radiocarbon, 42(2), 271-280, 2000.

Siani, G., Sulpizio, R., Paterne, M. et Sbrana, A.: Tephrostratigraphy study for the last 18,000 C years in a deep-sea sediment sequence for the South Adriatic, Quat. Sci. Rev., 23(23-24), 2485-2500, doi:10.1016/j.quascirev.2004.06.004, 2004.

Siani, G., Paterne, M. et Colin, C.: Late glacial to Holocene planktic foraminifera bioevents and climatic record in the South Adriatic Sea, J. Quat. Sci., 25(5), 808-821, doi:10.1002/jqs.1360, 2010.

Siani, G., Magny, M., Paterne, M., Debret, M. et Fontugne, M.: Paleohydrology reconstruction and Holocene climate variability in the South Adriatic Sea, Clim. Past, 9(1), 499-515, doi:10.5194/cp-9-499-2013, 2013.

Sicre, M.-A., Siani, G., Genty, D., Kallel, N. et Essallami, L.: Seemingly divergent sea surface temperature proxy records in the central Mediterranean during the last deglaciation, Clim. Past, 9, 1375-1383, doi:10.5194/cp-9-1375-2013, 2013.

Siddall, M., Khatiwala, S., van de Flierdt, T., Jones, K., Goldstein, S. L., Hemming, S. R. et Anderson, R. F.: Towards explaining the Nd paradox using reversible scavenging in an ocean general circulation model, Earth Planet. Sci. Lett., 274(3-4), 448-461, doi:10.1016/j.epsl.2008.07.044, 2008.

Sierro, F. J., Hodell, D. A., Curtis, J. H., Flores, J. A., Reguera, I., Colmenero-Hidalgo, E., Bárcena, M. A., Grimalt, J. O., Cacho, I., Frigola, J. et Canals, M.: Impact of iceberg melting on Mediterranean thermohaline circulation during Heinrich events, Paleoceanography, 20(2), n/a-n/a, doi:10.1029/2004PA001051, 2005.

Singh, S. P., Singh, S. K., Goswami, V., Bhushan, R. et Rai, V. K.: Spatial distribution of dissolved neodymium and εNd in the Bay of Bengal: Role of particulate matter and mixing of water masses, Geochim. Cosmochim. Acta, 94, 38-56, doi:10.1016/J.GCA.2012.07.017, 2012.

Skliris, N., Sofianos, S. et Lascaratos, A.: Hydrological changes in the Mediterranean Sea in relation to changes in the freshwater budget: A numerical modelling study, J. Mar. Syst., 65(1-4 SPEC. ISS.), 400-416, doi:10.1016/j.jmarsys.2006.01.015, 2007.

Skonieczny, C., Paillou, P., Bory, A., Bayon, G., Biscara, L., Crosta, X., Eynaud, F., Malaizé, B., Revel, M., Aleman, N., Barusseau, J. P., Vernet, R., Lopez, S. et Grousset, F.: African humid periods triggered the reactivation of a large river system in Western Sahara, Nat. Commun., 6, doi:10.1038/ncomms9751, 2015.

Skonieczny, C., McGee, D., Winckler, G., Bory, A., Bradtmiller, L. I., Kinsley, C. W., Polissar, P. J., De Pol-Holz, R., Rossignol, L. et Malaizé, B.: Monsoon-driven Saharan dust variability over the past 240,000 years, Sci. Adv., 5(1), doi:10.1126/sciadv.aav1887, 2019.

Smith, R. O., Bryden, H. L. et Stansfield, K.: Observations of new western

Mediterranean deep water formation using Argo floats 2004–2006, Ocean Sci., 4(2), 133-149, doi:10.5194/os-4-133-2008, 2008.

Sowers, J. et Weinthal, E.: Climate Change Adaptation in the Middle East and North Africa: Challenges and Opportunities., 2010.

Spall, M. A.: Mechanism for low-frequency variability and salt flux in the Mediterranean salt tongue, J. Geophys. Res., 99(C5), 10121, doi:10.1029/93JC03587, 1994.

Spivack, A. J. et Wasserburg, G. J.: Neodymium isotopic composition of the Mediterranean outflow and the eastern North Atlantic, Geochim. Cosmochim. Acta, 52(12), 2767-2773, doi:10.1016/0016-7037(88)90144-5, 1988.

Sprovieri, M., Di Stefano, E., Incarbona, A., Salvagio Manta, D., Pelosi, N., Ribera d'Alcalà, M. et Sprovieri, R.: Centennial- to millennial-scale climate oscillations in the Central-Eastern Mediterranean Sea between 20,000 and 70,000 years ago: evidence from a high-resolution geochemical and micropaleontological record, Quat. Sci. Rev., 46, 126-135, doi:10.1016/J.QUASCIREV.2012.05.005, 2012.

Stager, J. C. et Mayewski, P. A.: Abrupt early to mid-holocene climatic transition registered at the equator and the poles, Science (80-. )., 276(5320), 1834-1836, doi:10.1126/science.276.5320.1834, 1997.

Stanley, G. D. J. et Cairns, S. D.: Constructional Azooxanthellate Coral Communities: An Overview with Implications for the Fossil Record, Palaios, 3(2), 233, doi:10.2307/3514534, 1988.

Stichel, T., Frank, M., Rickli, J. et Haley, B. A.: The hafnium and neodymium isotope composition of seawater in the Atlantic sector of the Southern Ocean, Earth Planet. Sci. Lett., 317-318, 282-294, doi:10.1016/j.epsl.2011.11.025, 2012.

Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M. M. B., Allen, S. K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V. et Midgley, P. M.: Climate Change 2013 The Physical Science Basis Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Edited by. [en ligne] Available from: www.cambridge.org (Consulté le 24 janvier 2020), 2013.

Stockhecke, M., Timmermann, A., Kipfer, R., Haug, G. H., Kwiecien, O., Friedrich, T., Menviel, L., Litt, T., Pickarski, N. et Anselmetti, F. S.: Millennial to orbital-scale variations of drought intensity in the Eastern Mediterranean, Quat. Sci. Rev., 133, 77-95, doi:10.1016/j.quascirev.2015.12.016, 2016.

Stoll, H. M., Vance, D. et Arevalos, A.: Records of the Nd isotope composition of seawater from the Bay of Bengal: Implications for the impact of Northern Hemisphere cooling on ITCZ movement, Earth Planet. Sci. Lett., 255(1-2), 213-228, doi:10.1016/j.epsl.2006.12.016, 2007.

Stordal, M. C. et Wasserburg, G. J.: Neodymium isotopic study of Baffin Bay water: sources of REE from very old terranes, Earth Planet. Sci. Lett., 77(3-4), 259-272, doi:10.1016/0012-821X(86)90138-X, 1986.

Van Straaten, L.: Holocene stages of oxygen depletion in deep waters of the Adriatic Sea, Mediterr. Sea, 631-643, 1972.

Stratford, K., Williams, R. G., Myers, P. G., Williams et Myers, P. G.: Impact of the circulation on Sapropel Formation in the eastern Mediterranean, Global Biogeochem. Cycles, 14(2), 683-695, doi:10.1029/1999GB001157, 2000.

Struiver, M., Reimer, P. J. et Reimer, R.: CALIB 7.0, Radiocarb. Calibration Progr., 2005.

Swingedouw, D., Colin, C., Eynaud, F., Ayache, M. et Zaragosi, S.: Impact of freshwater release in the Mediterranean Sea on the North Atlantic climate, Clim. Dyn., 53(7-8), 3893-3915, doi:10.1007/s00382-019-04758-5, 2019.

**T**achikawa, K., Jeandel, C. et Dupré, B.: Distribution of rare earth elements and neodymium isotopes in settling particulate material of the tropical Atlantic Ocean (EUMELI site), Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap., 44(11), 1769-1792, doi:10.1016/S0967-0637(97)00057-5, 1997.

Tachikawa, K., Jeandel, C. et Roy-Barman, M.: A new approach to the Nd residence time in the ocean: The role of atmospheric inputs, Earth Planet. Sci. Lett., 170, 433-446, doi:10.1016/S0012-821X(99)00127-2, 1999.

Tachikawa, K., Athias, V. et Jeandel, C.: Neodymium budget in the modern ocean and paleo-oceanographic implications, J. Geophys. Res., 108(C8), 3254, doi:10.1029/1999JC000285, 2003.

Tachikawa, K., Roy-Barman, M., Michard, A., Thouron, D., Yeghicheyan, D. et Jeandel, C.: Neodymium isotopes in the Mediterranean Sea: comparison between seawater and sediment signals, Geochim. Cosmochim. Acta, 68(14), 3095-3106, doi:10.1016/j.gca.2004.01.024, 2004.

Tachikawa, K., Toyofuku, T., Basile-Doelsch, I. et Delhaye, T.: Microscale neodymium distribution in sedimentary planktonic foraminiferal tests and associated mineral phases, Geochim. Cosmochim. Acta, 100, 11-23, doi:10.1016/j.gca.2012.10.010, 2013.

Tachikawa, K., Piotrowski, A. M. et Bayon, G.: Neodymium associated with foraminiferal carbonate as a recorder of seawater isotopic signatures, Quat. Sci. Rev., 88, 1-13, doi:10.1016/j.quascirev.2013.12.027, 2014.

Tachikawa, K., Vidal, L., Cornuault, M., Garcia, M., Pothin, A., Sonzogni, C., Bard, E., Menot, G. et Revel, M.: Eastern Mediterranean Sea circulation inferred from the conditions of S1 sapropel deposition, Clim. Past, 11(6), 855-867, doi:10.5194/cp-11-855-2015, 2015.

Tachikawa, K., Arsouze, T., Bayon, G., Bory, A., Colin, C., Dutay, J.-C., Frank, N., Giraud,

X., Gourlan, A. T., Jeandel, C., Lacan, F., Meynadier, L., Montagna, P., Piotrowski, A. M., Plancherel, Y., Pucéat, E., Roy-Barman, M. et Waelbroeck, C.: The large-scale evolution of neodymium isotopic composition in the global modern and Holocene ocean revealed from seawater and archive data, Chem. Geol., 457, 131-148, doi:10.1016/J.CHEMGEO.2017.03.018, 2017.

Taviani, M., Angeletti, L., Canese, S., Cannas, R., Cardone, F., Cau, A., Cau, A. B., Follesa, M. C., Marchese, F., Montagna, P. et Tessarolo, C.: The "Sardinian cold-water coral province" in the context of the Mediterranean coral ecosystems, Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr., doi:10.1016/j.dsr2.2015.12.008, 2015.

Tesi, T., Asioli, A., Minisini, D., Maselli, V., Dalla Valle, G., Gamberi, F., Langone, L., Cattaneo, A., Montagna, P. et Trincardi, F.: Large-scale response of the Eastern Mediterranean thermohaline circulation to African monsoon intensification during sapropel S1 formation, Quat. Sci. Rev., 159, 139-154, doi:10.1016/j.guascirev.2017.01.020, 2017.

Theocharis, A., Nittis, K., Kontoyiannis, H., Papageorgiou, E. et Balopoulos, E.: Climatic changes in the Aegean Sea influence the eastern Mediterranean thermohaline circulation (1986-1997), Geophys. Res. Lett., 26(11), 1617-1620, doi:10.1029/1999GL900320, 1999.

Thomson, J., Higgs, N. C., Wilson, T. R. S., Croudace, I. W., De Lange, G. J. et Van Santvoort, P. J. M.: Redistribution and geochemical behaviour of redox-sensitive elements around S1, the most recent eastern Mediterranean sapropel, Geochim. Cosmochim. Acta, 59(17), 3487-3501, doi:10.1016/0016-7037(95)00232-O, 1995.

Thomson, J., Mercone, D., De Lange, G. J. et Van Santvoort, P. J. M.: Review of recent advances in the interpretation of eastern Mediterranean sapropel S1 from geochemical evidence, Mar. Geol., 153(1-4), 77-89, doi:10.1016/S0025-3227(98)00089-9, 1999.

Thrane, K.: Relationships between Archaean and Palaeoproterozoic crystalline basement complexes in the southern part of the East Greenland Caledonides: an ion microprobe study, Precambrian Res., 113(1-2), 19-42, doi:10.1016/S0301-9268(01)00198-X, 2002.

Thunell, R. C. et Williams, D. F.: Glacial–Holocene salinity changes in the Mediterranean Sea: hydrographic and depositional effects, Nature, 338(6215), 493-496, doi:10.1038/338493a0, 1989.

Tierney, J. E., Pausata, F. S. R. et De Menocal, P. B.: Rainfall regimes of the Green Sahara, Sci. Adv., 3(1), e1601503, doi:10.1126/sciadv.1601503, 2017.

Tintore, J., La Violette, P. E., Blade, I., Cruzado, A., Tintore, J., Violette, P. E. La, Blade, I. et Cruzado, A.: A Study of an Intense Density Front in the Eastern Alboran Sea: The Almeria–Oran Front, J. Phys. Oceanogr., 18(10), 1384-1397, doi:10.1175/1520-

0485(1988)018<1384:ASOAID>2.0.CO;2, 1988.

Toucanne, S., Mulder, T., Schönfeld, J., Hanquiez, V., Gonthier, E., Duprat, J., Cremer, M. et Zaragosi, S.: Contourites of the Gulf of Cadiz: A high-resolution record of the paleocirculation of the Mediterranean outflow water during the last 50,000 years, Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 246(2-4), 354-366, doi:10.1016/j.palaeo.2006.10.007, 2007.

Toucanne, S., Jouet, G., Ducassou, E., Bassetti, M. A., Dennielou, B., Angue Minto'o, C. M., Lahmi, M., Touyet, N., Charlier, K., Lericolais, G. et Mulder, T.: A 130,000-year record of Levantine Intermediate Water flow variability in the Corsica Trough, western Mediterranean Sea, Quat. Sci. Rev., 33, 55-73, doi:10.1016/j.quascirev.2011.11.020, 2012.

Toucanne, S., Angue Minto'o, C. M., Fontanier, C., Bassetti, M. A., Jorry, S. J. et Jouet, G.: Tracking rainfall in the northern Mediterranean borderlands during sapropel deposition, Quat. Sci. Rev., 129, 178-195, doi:10.1016/j.quascirev.2015.10.016, 2015.

**U**NEP/MAP - Barcelona Convention: State of the Mediterranean marine and coastal environment, Athens. [en ligne] Available from: www.unepmap.org (Consulté le 3 décembre 2019), 2012.

**V**adsaria, T., Ramstein, G., Dutay, J. -C., Li, L., Ayache, M. et Richon, C.: Simulating the Occurrence of the Last Sapropel Event (S1): Mediterranean Basin Ocean Dynamics Simulations Using Nd Isotopic Composition Modeling, Paleoceanogr. Paleoclimatology, 34(2), 237-251, doi:10.1029/2019PA003566, 2019.

Vance, D. et Burton, K. W.: Neodymium isotopes in planktonic foraminifera: a record of the response of continental weathering and ocean circulation rates to climate change, Earth Planet. Sci. Lett., 173(4), 365-379, doi:10.1016/S0012-821X(99)00244-7, 1999.

Vance, D., Scrivner, A. E. et Beney, P.: The use of foraminifera as a record of the past neodymium isotope composition of seawater, Paleoceanography, 19(2), PA2009-PA2009, doi:10.1029/2003PA000957, 2004.

Voelker, A. H. L., Lebreiro, S. M., Schönfeld, J., Cacho, I., Erlenkeuser, H. et Abrantes, F.: Mediterranean outflow strengthening during northern hemisphere coolings: A salt source for the glacial Atlantic?, Earth Planet. Sci. Lett., 245(1-2), 39-55, doi:10.1016/J.EPSL.2006.03.014, 2006.

**W**agner, B., Wennrich, V., Viehberg, F., Junginger, A., Kolvenbach, A., Rethemeyer, J., Schaebitz, F. et Schmiedl, G.: Holocene rainfall runoff in the central Ethiopian highlands and evolution of the River Nile drainage system as revealed from a sediment record from Lake Dendi, Glob. Planet. Change, 163, 29-43, doi:10.1016/j.gloplacha.2018.02.003, 2018.

Webb, G. E. et Kamber, B. S.: Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: A

new shallow seawater proxy, Geochim. Cosmochim. Acta, 64(9), 1557-1565, doi:10.1016/S0016-7037(99)00400-7, 2000.

Wehausen, R. et Brumsack, H.-J.: Cyclic variations in the chemical composition of eastern Mediterranean Pliocene sediments: a key for understanding sapropel formation, Mar. Geol., 153(1-4), 161-176, doi:10.1016/S0025-3227(98)00083-8, 1999.

Weldeab, S., Emeis, K.-C., Hemleben, C. et Siebel, W.: Provenance of lithogenic surface sediments and pathways of riverine suspended matter in the Eastern Mediterranean Sea: evidence from 143Nd/144Nd and 87Sr/86Sr ratios, Chem. Geol., 186(1-2), 139-149, doi:10.1016/S0009-2541(01)00415-6, 2002a.

Weldeab, S., Emeis, K.-C., Hemleben, C., Vennemann, T. W. et Schulz, H.: Sr and Nd isotope composition of Late Pleistocene sapropels and nonsapropelic sediments from the Eastern Mediterranean Sea: implications for detrital influx and climatic conditions in the source areas, Geochim. Cosmochim. Acta, 66(20), 3585-3598, doi:10.1016/S0016-7037(02)00954-7, 2002b.

White, M.: Benthic dynamics at the carbonate mound regions of the Porcupine Sea Bight continental margin, Int. J. Earth Sci., 96(1), 1-9, doi:10.1007/s00531-006-0099-1, 2007.

Whittaker, S. G. et Kyser, T. K.: Variations in the neodymium and strontium isotopic composition and REE content of molluscan shells from the Cretaceous Western Interior seaway, Geochim. Cosmochim. Acta, 57(16), 4003-4014, doi:10.1016/0016-7037(93)90349-2, 1993.

Williams, D. F. et Thunell, R. C.: Faunal and oxygen isotopic evidence for surface water salinity changes during sapropel formation in the eastern Mediterranean, Sediment. Geol., 23(1-4), 81-93, doi:10.1016/0037-0738(79)90007-1, 1979.

Williams, M. A. ., Adamson, D., Cock, B. et McEvedy, R.: Late Quaternary environments in the White Nile region, Sudan, Glob. Planet. Change, 26(1-3), 305-316, doi:10.1016/S0921-8181(00)00047-3, 2000.

Williams, M. A. J., Adamson, D., Prescott, J. R. et Williams, F. M.: New light on the age of the White Nile, Geology, 31(11), 1001-1004, doi:10.1130/G19801.1, 2003.

Williams, M. A. J., Duller, G. A. T., Williams, F. M., Woodward, J. C., Macklin, M. G., El Tom, O. A. M., Munro, R. N., El Hajaz, Y. et Barrows, T. T.: Causal links between Nile floods and eastern Mediterranean sapropel formation during the past 125 kyr confirmed by OSL and radiocarbon dating of Blue and White Nile sediments, Quat. Sci. Rev., 130, 89-108, doi:10.1016/J.QUASCIREV.2015.05.024, 2015.

Wilson, D. J., Piotrowski, A. M., Galy, A. et McCave, I. N.: A boundary exchange influence on deglacial neodymium isotope records from the deep western Indian Ocean, Earth Planet. Sci. Lett., 341-344, 35-47, doi:10.1016/j.epsl.2012.06.009, 2012.

Wilson, D. J., Piotrowski, A. M., Galy, A. et Clegg, J. A.: Reactivity of neodymium carriers in deep sea sediments: Implications for boundary exchange and paleoceanography, Geochim. Cosmochim. Acta, 109, 197-221, doi:10.1016/j.gca.2013.01.042, 2013.

Wilson, J. B.: 'Patch' development of the deep-water coral Lophelia Pertusa (L.) on Rockall Bank, J. Mar. Biol. Assoc. United Kingdom, 59(01), 165, doi:10.1017/S0025315400046257, 1979.

Wright, J., Seymour, R. S. et Shaw, H. F.: REE and Nd isotopes in conodont apatite: variations with geological age and depositional environment, Conodont Biofacies Prov., 196, 325-340, 1984.

Wu, J., Liu, Z., Stuut, J. B. W., Zhao, Y., Schirone, A. et de Lange, G. J.: North-African paleodrainage discharges to the central Mediterranean during the last 18,000 years: A multiproxy characterization, Quat. Sci. Rev., 163, 95-113, doi:10.1016/j.quascirev.2017.03.015, 2017.

Wu, J., Pahnke, K., Böning, P., Wu, L., Michard, A. et de Lange, G. J.: Divergent Mediterranean seawater circulation during Holocene sapropel formation – Reconstructed using Nd isotopes in fish debris and foraminifera, Earth Planet. Sci. Lett., 511, 141-153, doi:10.1016/J.EPSL.2019.01.036, 2019.

Wu, Q.: New insights into the current- and past hydrology of the north-western subtropical Pacific Ocean over the past 25 kyr, based on investigations of the Nd isotopic composition of seawater and deep-sea sediments from the northern South China Sea Qiong Wu, 2016.

Wu, Q., Colin, C., Liu, Z., Thil, F., Dubois-Dauphin, Q., Frank, N., Tachikawa, K., Bordier, L. et Douville, E.: Neodymium isotopic composition in foraminifera and authigenic phases of the South China Sea sediments: Implications for the hydrology of the North Pacific Ocean over the past 25 kyr, Geochemistry, Geophys. Geosystems, 16(11), 3883-3904, doi:10.1002/2015GC005871, 2015a.

Wu, Q., Colin, C., Liu, Z., Douville, E., Dubois-Dauphin, Q. et Frank, N.: New insights into hydrological exchange between the South China Sea and the Western Pacific Ocean based on the Nd isotopic composition of seawater, Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr., 122, 25-40, doi:10.1016/j.dsr2.2015.11.005, 2015b.

Wüst, G.: On the vertical circulation of the Mediterranean Sea, J. Geophys. Res., 66(10), 3261-3271, doi:10.1029/JZ066i010p03261, 1961.

**X**u, Z., Li, T., Colin, C., Clift, P. D., Sun, R., Yu, Z., Wan, S. et Lim, D.: Seasonal Variations in the Siliciclastic Fluxes to the Western Philippine Sea and Their Impacts on Seawater  $\varepsilon_{Nd}$  Values Inferred From 1 Year of In Situ Observations Above Benham Rise, J. Geophys. Res. Ocean., 123(9), 6688-6702, doi:10.1029/2018JC014274, 2018.

Yokoyama, Y., Esat, T. M. et Lambeck, K.: Coupled climate and sea-level changes

deduced from Huon Peninsula coral terraces of the last ice age, Earth Planet. Sci. Lett., 193(3-4), 579-587, doi:10.1016/S0012-821X(01)00515-5, 2001.

Yu, Z., Colin, C., Meynadier, L., Douville, E., Dapoigny, A., Reverdin, G., Wu, Q., Wan, S., Song, L., Xu, Z. et Bassinot, F.: Seasonal variations in dissolved neodymium isotope composition in the Bay of Bengal, Earth Planet. Sci. Lett., 479, 310-321, doi:10.1016/J.EPSL.2017.09.022, 2017.

Yu, Z., Colin, C., Ma, R., Meynadier, L., Wan, S., Wu, Q., Kallel, N., Sepulcre, S., Dapoigny, A. et Bassinot, F.: Antarctic Intermediate Water penetration into the Northern Indian Ocean during the last deglaciation, Earth Planet. Sci. Lett., 500, 67-75, doi:10.1016/J.EPSL.2018.08.006, 2018.

**Z**ervakis, V., Georgopoulos, D., Karageorgis, A. P. et Theocharis, A.: On the response of the Aegean Sea to climatic variability: a review, Int. J. Climatol., 24(14), 1845-1858, doi:10.1002/joc.1108, 2004.

Zhao, Y., Liu, Z., Colin, C., Paterne, M., Siani, G., Cheng, X., Duchamp-Alphonse, S. et Xie, X.: Variations of the Nile suspended discharges during the last 1.75 Myr, Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 311(3-4), 230-241, doi:10.1016/J.PALAEO.2011.09.001, 2011.

Zhao, Y., Colin, C., Liu, Z., Paterne, M., Siani, G. et Xie, X.: Reconstructing precipitation changes in northeastern Africa during the Quaternary by clay mineralogical and geochemical investigations of Nile deep-sea fan sediments, Quat. Sci. Rev., 57, 58-70, doi:10.1016/J.QUASCIREV.2012.10.009, 2012.

Zhao, Y., Colin, C., Liu, Z., Bonneau, L. et Siani, G.: Climate forcing of terrigenous sediment input to the central Mediterranean Sea since the early Pleistocene, Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 442, 23-35, doi:10.1016/J.PALAEO.2015.11.006, 2016.

Zirks, E., Krom, M. D., Zhu, D., Schmiedl, G. et Goodman-Tchernov, B. N.: Evidence for the Presence of Oxygen-Depleted Sapropel Intermediate Water across the Eastern Mediterranean during Sapropel S1, ACS Earth Sp. Chem., 3(10), 2287-2297, doi:10.1021/acsearthspacechem.9b00128, 2019.

## Annexe : Enregistrements $\delta^{18} 0$

Top Depth (cm)	Bottom Depth (cm)	δ <sup>18</sup> Ο (‰ vs V-PDB)	Top Depth (cm)	Bottom Depth (cm)	δ <sup>18</sup> Ο (‰ vs V-PDB)	Top Depth (cm)	Bottom Depth (cm)	δ <sup>18</sup> Ο (‰ vs V-PDB)
0	3	1.37	136	137	3.59	276	277	2.76
6	7	1.23	140	141	1.08	292	293	3.24
14	15	1.34	144	145	3.63	308	309	3.41
18	19	1.34	150	151	3.50	324	325	3.17
26	27	1.84	144	145	3.63	340	341	2.25
30	32	1.64	150	151	3.50	356	357	2.61
34	35	1.25	154	155	3.41	372	373	1.94
38	39	1.86	158	159	3.58	400	401	2.88
42	43	1.25	162	163	3.46	416	417	1.67
46	47	1.40	166	167	3.62	508	509	0.00
50	51		170	171	3.79	524	525	0.78
54	55	1.84	174	175	3.61	540	541	2.56
58	59	1.38	178	179	3.91	550	551	3.19
62	63	1.33	182	183	3.88	582	583	3.19
66	67	1.45	186	187	3.85	619	620	3.63
70	71	1.11	190	191	3.41	678	679	2.99
74	75	1.12	194	195	3.65	716	717	2.65
78	79	0.93	202	203	3.49	748	749	2.52
82	83	1.14	210	211	3.50	780	782	3.37
86	87	0.71	214	215	3.44	812	813	3.65
90	91	1.05	218	219	3.49	844	845	3.28
94	95	3.44	222	223	3.35	876	877	3.46
104	105	2.06	226	227	3.28	908	909	3.55
108	109	1.91	236	237	3.29	940	941	3.18
112	113	2.05	240	241	3.52	972	973	3.25
116	117	3.90	244	246	3.39	1004	1005	3.22
120	121	3.44	250	251	3.17	1036	1037	3.75
124	125	3.74	252	253	3.50	1068	1069	2.80
128	129	3.32	260	261	3.22	1100	1101	3.63
132	133	3.64	276	277	2.76			

## Tableau 9 Enregistrement $\delta^{18}O$ (‰ vs V-PDB) de la carotte KET82-21
Tableau 10 Enregistrement $\delta^{18}$ O (‰ vs V-PDB) de la carotte MD90-912
---

Top Depth (cm)	Bottom Depth (cm)	δ <sup>18</sup> Ο (‰ vs V-PDB)	Top Depth (cm)	Bottom Depth (cm)	δ <sup>18</sup> Ο (‰ vs V-PDB)	Top Depth (cm)	Bottom Depth (cm)	δ <sup>18</sup> Ο (‰ vs V-PDB)
2	3	1.27	95	96	3.03	265	266	1.34
5	6	1.66	99	100	3.45	275	276	2.00
9	10	1.92	105	106	2.92	285	286	1.48
15	16	1.89	115	116	2.96	295	296	2.11
19	20	2.71	125	126	2.84	305	306	3.19
25	26	2.94	135	136	2.94	315	316	3.52
35	36	3.37	145	146	3.13	335	336	3.40
39	40	3.83	155	156	3.53	345	346	3.04
45	46	3.56	165	166	3.45	355	356	2.86
49	50	3.84	175	176	3.16	365	366	2.68
55	56	3.77	185	186	2.05	385	386	3.70
59	60	3.79	195	196	2.51	405	406	1.86
65	66	3.69	205	206	2.60	418	419	2.32
69	70	3.60	215	216	2.29	445	446	2.56
75	76	3.33	225	226	1.70	465	466	1.15
79	80	3.10	235	236	2.72	485	486	2.04
85	86	3.15	245	246	2.19	505	506	1.82
89	90	3.04	255	256	2.54	525	526	1.39

Tableau 11 Enregistrement  $\delta^{18}O$  (‰ vs V-PDB) de la carotte RECORD23

Top Depth (cm)	Botto m Depth (cm)	δ <sup>18</sup> Ο (‰ vs V-PDB)	Top Depth (cm)	Botto m Depth (cm)	δ <sup>18</sup> Ο (‰ vs V-PDB)	[	Top Depth (cm)	Bottom Depth (cm)	δ <sup>18</sup> Ο (‰ vs V-PDB)
13	14	1.25	171	172	1.36		305	306	1.41
56	57	1.56	192	193	1.39		329	330	2.04
79	80	1.19	204	205	1.51		350	351	1.38
97	98	1.53	232	233	1.23		374	375	1.79
114	115	1.19	254	255	1.80		396	397	2.15
126	127	1.30	278	279	2.18		415	416	2.56
150	151	1.72	293	294	1.49				

# **TABLE DES ILLUSTRATIONS**

### Chapitre 1

Figure 1 Toponyme et bathymétrie de la Méditerranée,12
Figure 2 Salinité et température des masses d'eau en Méditerranée
Figure 3 Principales masses d'eau selon leur caractéristique de température (°C) et
salinité (PSU)17
Figure 4 Circulation générale des eaux de surface de la Méditerranée transportant la
MAW vers l'Est
Figure 5 flux de chaleur net moyen à la surface de la Méditerranée
Figure 6 Circulation simplifiée de la LIW (masse d'eau comprise entre 200-800 m de
profondeur)21
Figure 7 Circulation des eaux profondes23
Figure 8 Position des sapropèles au cours des 140 derniers ka en méditerranée
orientale
Figure 9 Évolutions temporelles du rapport isotopique <sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd et de la valeur de
l'εNd du modèle CHUR32
Figure 10 Compilation de Jeandel et al. (2007) de la composition isotopique en Nd
(εNd) des marges continentales33
Figure 11 Distribution spatiale de la composition isotopique en Nd ( $\epsilon$ Nd) des marges
continentales
Figure 12 Composition isotopique en Nd des sédiments marins de la Méditerranée.35
Figure 13 Composition isotopique en Nd de la poussière éolienne du Sahara oriental,
du Nil et de ses tributaires
Figure 14 Sources et puits de néodyme dans les océans
Figure 15 Distribution suivant une section longitudinale de la Méditerranée43
Figure 16 Diagramme conceptuel des phases porteuses de Nd dans les sédiments
marins45

Figure 17 Corrélation entre l' $\epsilon$ Nd de plusieurs espèces de coraux vivants en fonc	tion
de l'ɛNd de l'eau de mer environnante	48
Figure 18 corrélation existante entre les $\epsilon$ Nd obtenus sur des foraminifères après a	voir
utilisé des technique de nettoyage des encroûtements de Fe-Mn et sans les a	voir
nettoyés, pour différentes zones et différentes espèces, mélangées ou non	50
-igure 19 Comparaison entre les enregistrements d'εNd de foraminifères et de de	ents
de poissons	51

## Chapitre 2

Figure 20 : Localisation des carottes étudiées sur une carte bathymétrique de la
Méditerranée
Figure 21 : La mer Adriatique et le système fluvial du Pô durant le DMG 57
Figure 22 Modèles d'âge des carottes étudiées 60
Figure 23 Modèles d'âge des carottes de la Méditerranée Occidentale 64
Figure 24 Modèles d'âge des carottes de la Méditerranée Orientale
Figure 25 Illustration de fractions >150 µm d'échantillons riches en foraminifères
planctoniques dans un niveau de sapropèle riche en matière organique (à gauche,
carotte MD90-964, 496 cm) ou riche en éléments détritiques (à droite, carotte MD90-
917, 700 cm)
Figure 26 Séparation et nettoyage des tests de foraminifères planctoniques
Figure 27 Séparation du Nd par chromatographie ionique, utilisant les résines TRU-
Spec et LN-Spec
Chapitre 3
Figure 28 (A) Bathymetric map of the Mediterranean Sea showing locations of core
MD90-964 (33°02.75'N; 32°38.57'E; water depth 1375 m, length 32.12 m), core MS27PT

(31°47.90'N, 29°27.70'E; water depth 1389 m, length 7.3 m) (blue dots) and all	the other
sites discussed in this study (black dots)	81
Figure 29 Age models of cores MD90-964 and MS27PT	83

Figure 31 Variations in (A) the Relative Sea Level (RSL) (Grant et al., 2014) and (B) the summer insolation (June and July) received by the Earth at 20°N, calculated using Analyseries software (Paillard et al., 1996) for the last 160 kyr. (C) Variations of the  $\delta$ 180 obtained from G. ruber of core MD90-964 (Zhao et al., 2011); (D) Variations of the smectite/illite ratio of core MD90-964 (Zhao et al. 2011); (E) Variations of the Nd isotopic composition (ENd) obtained from uncleaned mixed planktonic foraminifera of core MD90-964 (this study); (F) Variations of the Total Organic Carbon (wt%) of sediments from core MD90-964 (Zhao et al., 2011). ......87 Figure 32 Comparison between ENd records obtained in this study (cores MD90-964 and MS27PT) and published records for the last 25 kyr. ......90 Figure 33 (A) Variations in Relative Sea Level (RSL) (Grant et al., 2014) and summer insolation (June and July) received by the Earth at 20°N, calculated using Analyseries software (Paillard et al., 1996) for last 160 kyr. (B) ENd record obtained from ODP Site 967C (Osborne et al., 2010); (C) ENd record obtained from non-reductively cleaned mixed planktonic foraminifera of core MD90-964 (this study); (D) ENd record obtained from non-reductively cleaned mixed planktonic foraminifera of core MS27PT (this study); (E) compilation of  $\delta$ 13C obtained from benthic foraminifera from Mediterranean

### **Chapitre 4**

Figure 36 (A) Bathymetric map of the Mediterranean Sea showing locations of core MD01-2472 (42°36.42'N, 9°43.97'E; water depth 501 m), core RECORD23 (38°42.18'N, 8°54.75'E; water depth 414 m), core MD90-912 (38°18.67'N, 9°46.12'E, water depth 1020), core KET82-21 (38.99°N, 17.43°E; water depth 599 m), core MD90-917 (41°17'N, 17°37'E, 1010 m) (blue dots) and all of the other sites discussed in this study (black dots). The simplified modern Mediterranean water circulation is broadly indicated. (B) Longitudinal transect of annual mean salinity of the Mediterranean Sea (i.e. the red shading shown in (A); data from WOA13). .....131 Figure 37 Age models of cores RECORD23, MD04-2797, MD90-912, MD90-917, KET82-21, and MD01-2472, based on planktonic foraminifer oxygen isotopes ( $\delta$ 18O) and Figure 38 Comparison between ENd records obtained in this study (cores MD90-917, KET82-21, RECORD23 and MD01-2472) and previously obtained εNd records of the EMS and WMS for the last 20 cal kyr BP .....140 Figure 39 Comparison of paleoceanographic records over the last climatic cycle (since 140 cal kyr BP)......143 Figure 40 (A) Variations in the Relative Sea Level (RSL) (Grant et al., 2014); (B) summer insolation (June and July) received by the Earth at 20°N (Laskar et al., 2004), calculated using Analyseries software (Paillard et al., 1996); (C and D) Comparison of  $\varepsilon$ Nd records obtained from cores MD90-964 (Duhamel et al., 2020) and MD01-2472 (this study) Figure 41 ENd results from foraminiferal record of core RECORD23 for the Holocene (blue circles), compared with published ENd values from cold-water corals of core RECORD23 (red diamonds, Dubois-Dauphin et al., 2017) and nearby modern seawater 

## LISTE DES TABLEAUX

### Chapitre 2

#### Chapitre 3

 Table 3 Results of Nd isotopic composition obtained from planktonic foraminifera

 samples from core MS27PT
 104

 Table 4 Results of Nd isotopic composition obtained from planktonic foraminifera
 104

 Table 4 Results of Nd isotopic composition obtained from planktonic foraminifera
 106

 Tableau 5 Valeurs des paramètres dans les 24 variations testées du modèle en boîte.
 106

 La variation en vert correspond aux paramètres modernes.
 110

 Tableau 6 Ensemble des paramètres du modèle en boîte, comparaison avec les études
 1/aillant utilisé par le passé. Hormis les paramètres aillant trait au Nil Bleu et au Nil Blanc,

 les valeurs utilisées reprennent celles utilisées dans Wu et al. (2019). Les valeurs d'ɛNd
 et de concentration de Nd des eaux du Nil Bleu et Blanc sont proposées être celles des

 particules que ces affluents charrient. Les valeurs d'ɛNd et de concentration de Nd de
 ces particules sont issues de Padoan et al. (2011).

### Chapitre 4

Table 7 AMS 14C ages of samples of the	planktonic foraminifera from sediment core
KET82-21, MD90-912 and RECORD23	

Table 8 Nd isotope composition obtained on mixed planktonic foraminifera samples from cores MD01-2472, KET82-21, MD90-912, RECORD23 and MD90-917......143

### Annexe 1

Tableau 9 Enregistrement $\delta^{18}$ O (‰ vs V-PDB) de la carotte KET82-21	. 205
Tableau 10 Enregistrement $\delta^{18}$ O (‰ vs V-PDB) de la carotte MD90-912	. 206
Tableau 11 Enregistrement $\delta^{18}$ O (‰ vs V-PDB) de la carotte RECORD23	.206

ÉCOLE DOCTORALE Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences (SMEMAG)

universite

PARIS-SACLAY

**Titre :** Restitution des changements de l'hydrologie des masses d'eaux intermédiaires et profondes de la Méditerranée au cours des derniers 145 ka à partir de la mesure de la composition isotopique du Nd de foraminifères

**Mots clés :** Paléohydrologie, Méditerranée, Quaternaire terminal, Composition isotopique du Néodyme, Foraminifères

**Résumé :** Cette thèse vise à une meilleure compréhension de l'hydrologie des masses d'eaux intermédiaires et profondes de la Méditerranée au cours du dernier cycle climatique, et à contraindre les modèles de circulation océanique ayant permis les dépôts d'ORL et sapropèles. La composition isotopique en Nd ( $\epsilon$ Nd) d'échantillons de foraminifères de carottes localisées à des bathymétries intermédiaires et profondes réparties en Méditerranée ont été analysées. Les eaux intermédiaires et profondes de la Méditerranée Orientale sont systématiquement plus radiogéniques durant les périodes glaciaires que durant les interglaciaires. Nous l'attribuons principalement à une réduction des flux de MAW peu radiogénique à travers les détroits de Gibraltar et Siculo-tunisien en ces périodes de bas niveau marin (NM). Surimposées à ces fluctuations glaciaires-interglaciaires, les périodes humides africaines (AHP) et de dépôts de sapropèles sont systématiquement caractérisées par des valeurs d'ENd plus radiogéniques. Nous l'attribuons à l'arrêt de la convection profonde de la MAW, associée à un contact plus long de l'EMDW

avec les sédiments radiogéniques du bassin Levantin. Les bassins Oriental et Occidental présentent un gradient d'ENd plus fort aux profondeurs intermédiaires et profondes durant les stades glaciaires, cohérent avec un échange d'eau plus faible de part et d'autre du détroit Siculo-tunisien durant ces périodes de bas NM. Durant les interglaciaires (haut NM) les variations d'ENd observées en Méditerranée Orientale sont transférées en mer Tyrrhénienne grâce au haut NM. Ainsi, les AHP qui induisent une stratification des masses d'eaux et les dépôts de sapropèles à l'est, sont associées à des eaux plus radiogéniques qui sont transportées par la LIW en Mer Tyrrhénienne. Par ailleurs, des variations rapides d'ENd ont pu être mises en évidence dans le chenal de Corse. Chaque événement froid des hautes latitudes de l'hémisphère Nord (YD et HS) s'y caractérisent par des eaux intermédiaires plus radiogénique, impliquant une réduction de la formation de WIW dans le Golfe du Lion et/ou une production plus importante de LIW en Méditerranée orientale.

**Title :** Reconstruction of past changes of the intermediate ad deep waters hydrology in the Mediterranean Sea 145 ka from the Nd isotopic composition analyses on foraminifera

Keywords : Paleo-hydrology, Mediterranean Sea, late Quaternary, Nd Isotopic composition, Foraminifera

**Abstract :** This thesis aims to advance our knowledge of the hydrology of the intermediate and deep water masses of the Mediterranean during the last climatic cycle, and to constrain the ocean circulation models that allowed the deposition of ORL and sapropels. The Nd isotopic composition (ɛNd) of foraminifera samples in cores located at intermediate and deep bathymetries spread in the Mediterranean were analyzed. The intermediate and deep waters of the Eastern Mediterranean are systematically more radiogenic during the glacial stadiums than during the interglacials. We have primarily attributed them to a reduction in unradiogenic MAW flows through the straits of Gibraltar and Sicily driven by low sea level. Superimposed on these glacial-interglacial fluctuations, African humid periods (AHP) and sapropel deposits are systematically characterized by more radiogenic ENd values. This has been attributed to the cessation of deep convection of MAW associated with longer contact between EMDW and Levantine basin radiogenic sediments.

The Eastern and Western basins display a stronger εNd gradient at intermediate and deep depths during the glacial stadiums. This is consistent with a weaker water exchange across the Siculo-Tunisian Strait during periods of low sea level. On the contrary, during the interglacial periods, the ENd variations observed in the Eastern Mediterranean are exported to the Tyrrhenian Sea due to the high sea levels. Thus, the AHPs inducing a stratification of the water masses and the deposits of sapropels in the east, are associated with more radiogenic waters which are then transported by the LIW in the Tyrrhenian Sea. Superimposed on these orbital variations, rapid variations in *ɛ*Nd could be highlighted in the Corsica channel. Each cold event in the high latitudes of the Northern Hemisphere (YD and HS) is characterized there by a more radiogenic LIW, due to either a reduction in the formation of WIW in the Gulf of Lion or a greater production of LIW in the eastern Mediterranean.