



HAL
open science

Les changements majeurs de la productivité biologique au cours du Quaternaire et leurs impacts sur les cycles du carbone et de l'oxygène

Margaux Brandon

► **To cite this version:**

Margaux Brandon. Les changements majeurs de la productivité biologique au cours du Quaternaire et leurs impacts sur les cycles du carbone et de l'oxygène. Climatologie. Université Paris-Saclay, 2020. Français. NNT : 2020UPASJ010 . tel-03505909

HAL Id: tel-03505909

<https://theses.hal.science/tel-03505909>

Submitted on 1 Jan 2022

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.

Les changements majeurs de la
productivité biologique au cours du
Quaternaire et leurs impacts sur les cycles
du carbone et de l'oxygène

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
superficielles, paléobiosphère

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

Référent : Faculté des Sciences d'Orsay

**Thèse présentée et soutenue à Paris-Saclay,
le 18/12/2020, par**

Margaux BRANDON

Composition du Jury

Valérie DAUX

Professeur, UVSQ, LSCE

Présidente

Laurent BOPP

Directeur de recherche CNRS, LMD

Rapporteur & Examineur

Samuel JACCARD

Professeur associé, Université de Lausanne

Rapporteur & Examineur

Luc BEAUFORT

Directeur de recherche CNRS, CEREGE

Examineur

Emilie CAPRON

Post-doctorante, CNRS, IGE

Examinatrice

Direction de la thèse

Stéphanie DUCHAMP-ALPHONSE

Maître de conférences, Université Paris-Saclay, GEOPS

Directrice de thèse

Amaëlle LANDAIS

Directrice de recherche CNRS, LSCE

Co-encadrante

Remerciements

Trois ans plus tard, il est temps de fermer la porte de cette thèse. Alors ne vous méprenez pas, vous êtes bien au début du manuscrit de thèse. Mais pour moi, l'écriture de ces remerciements signifie la fin de 3 années et quelque de travail, de recherche, d'enseignement, mais aussi de rencontres, de voyages, de partages et d'échanges.

Et par ces prochains paragraphes, je voudrais remercier tous ceux qui ont fait partie de ces années, et qui pour la plupart je l'espère, continueront d'en faire partie.

Tout d'abord, je tiens à remercier mon jury de thèse : aux rapporteurs de mon manuscrit, Samuel Jaccard et Laurent Bopp, aux examinateurs Émilie Capron et Luc Beaufort et à Valérie Daux, présidente de ce jury. Merci d'avoir accepté d'évaluer mon travail, et malgré des conditions de soutenance un peu particulières, merci pour ces échanges scientifiques enrichissants durant les questions.

Je remercie profondément mes directrices de thèse : Stéphanie Duchamp-Alphonse et Amaëlle Landais.

Stéphanie, tu as d'abord été mon enseignante en Licence, puis mon encadrante de stage de M2, et enfin ma directrice de thèse. Je te remercie pour ton encadrement investi, ton enthousiasme, tes retours toujours très complets sur mon travail et ton soutien dans les moments un peu plus difficiles. Merci aussi pour nos discussions scientifiques au long de ces trois ans qui m'ont permis de me rendre compte que j'évoluais en tant que chercheuse. Et un grand merci encore pour la dernière répétition, tes retours m'ont permis de profiter au maximum de ma soutenance.

Amaëlle, au début de ma thèse, j'arrivais dans un univers totalement nouveau et inconnu pour moi. Tu m'as tout de suite mise en confiance et intégrée dans l'équipe, tu as toujours été très enthousiaste à propos de mes résultats et de ce que je pouvais produire, merci de m'avoir permis de découvrir le monde de la glaciologie dans les meilleures conditions. Tu as aussi toujours été disponible pour mes nombreuses questions et mes encore plus nombreuses inquiétudes, et pour tout cela, merci !

Stéphanie, Amaëlle, vous m'avez proposé le sujet de thèse rêvé pour moi qui voulait toujours en apprendre plus sur la paléoclimatologie. Un sujet qui m'a permis de continuer à travailler sur les sédiments marins tout en découvrant les carottes de glace, un sujet qui m'a fait me balader entre deux laboratoires, deux équipes, deux façons de travailler, et aussi un sujet qui m'a permis de discuter une multitude de mécanismes. Pour la confiance que vous m'avez accordée depuis le début, un immense merci. J'ai été chanceuse de pouvoir travailler sur ce projet. Un grand merci à vous deux.

Je voudrais aussi remercier Elisabeth Michel et Gulay Isguder, qui ont beaucoup compté dans cette thèse, et plus avant encore, depuis le début de mes études supérieures :

A Elisabeth, merci pour nos discussions sur l'Austral, pour toutes les connaissances que tu m'as transmises, pour ta bienveillance. J'ai adoré avoir pu travailler avec toi lors de ces 3 années, j'espère que ce n'est pas fini, et que nous aurons d'autres opportunités futures de retravailler ensemble. En 2012, je débarquais au LSCE pour la première fois pour faire une interview d'une chercheuse en paléoclimatologie dans le cadre du module projet professionnel de Licence 1. Ce jour-là, tu m'as expliqué ton métier, tu m'as fait visiter la carothèque, et ça a été un des déclics qui font qu'aujourd'hui, j'en suis arrivée ici.

A Gulay, je m'excuse encore une fois ici, de ne pas avoir fait ma thèse au LSCE comme on se l'était dit lors de mon stage de L2. Mais tu vois, finalement, je n'étais pas si loin ! Gulay, je voudrais te remercier pour le temps que tu m'as accordé à m'apprendre à dompter les sédiments et les foraminifères, la rigueur du travail bien fait et pour m'avoir partagé ton savoir-faire en laboratoire. Et merci aussi pour ta gentillesse, ton amitié, et pour avoir partagé avec toi ces quelques semaines sur le Marion et à Taiwan. Ce voyage restera dans ma mémoire comme parmi l'un des plus beau.

Ces trois ans de thèse, j'ai eu la chance de pouvoir les passer entre deux laboratoires, GEOPS et le LSCE. Je tiens donc à remercier ces deux laboratoires pour leur accueil, ainsi que les équipes avec lesquelles j'ai travaillé.

Dans l'équipe PDS à GEOPS, je remercie tout d'abord Giuseppe Siani pour son soutien depuis la Licence 1, et surtout, un grand merci pour m'avoir envoyé de l'autre côté de l'Atlantique, passer un mois à l'Université de Santiago au Chili au début de ma thèse, une expérience que je ne suis pas prête d'oublier ! Merci à Sophie et Charlotte, pour l'énergie que vous mettez à nous aider au mieux pour le monitorat, et merci aussi à Serge et Olivier pour leur gentillesse et leur aide.

Je tiens aussi à remercier grandement Christophe Colin pour m'avoir permis de participer à une mission scientifique sur le Marion Dufresne. C'est une opportunité unique et un rêve qui s'est réalisé durant cette thèse.

Dans l'équipe GLACCIOS, je ne peux commencer sans remercier Frédéric Prié, grâce à qui j'ai pu dompter la ligne d'extraction ! Même si j'ai triché avec des fiches mémo pendant quelques temps de peur de faire des bêtises... Merci pour les critiques culinaires du midi, les discussions à la pause café et pour m'avoir rappelé de nombreuses fois que je devais amener un gâteau pour fêter la sortie de mon article (chose que je n'ai toujours pas faite à l'heure où j'écris ces remerciements...). Un grand merci aussi à Anaïs pour tous tes conseils, à Cécile pour nos discussions, ainsi qu'à Jean et Elise pour les échanges scientifiques. Je n'oublie pas non plus mes chers collègues doctorants, Christophe et Antoine avec qui j'ai eu la chance de partager un bureau dynamique, Aymeric et ses grimaces, Thomas et notre passion mutuelle pour les longues échelles de temps, ainsi que Ilaria, Violaine, Chiara et Léa. Et un merci particulier à Ji-Woong, pour avoir partagé ton travail avec moi et pour nos échanges passés et à venir sur ce traceur si particulier et complexe.

Je tiens aussi à remercier les personnes avec qui j'ai travaillé au cours de ma thèse, même ponctuellement, mais qui ont m'ont permis d'acquérir toutes ces données : Christine Hatté pour les données de COT, Thomas Blunier pour les modèles de productivité et ses retours, Patricia Richard et Dominique Blamart pour les mesures isotopiques, Annachiara Bartolini et Sylvain Pont pour le MEB, ainsi que Grégory Teste, Yves Gally, Nicolas Pige et Franck Bassinot. Merci à Claudio Latorre, Mauricio Gallegos et Ricardo de Pol-Holz pour leur accueil au Chili. Merci aussi à Xavier Fain pour son implication lors de mes comités de thèse. Mes remerciements vont aussi à Xavier Quidelleur pour veiller sur les doctorants au Laboratoire GEOPS, pour son suivi au cours de ces 3 ans et pour son aide précieuse en particulier durant les derniers mois de thèse. Pour leur aide en toute circonstance avec les nombreuses démarches administratives, merci à Georgette, Mylène, Chantal, Kim, Chris, Mauricette et Catherine.

Selon d'anciennes légendes, je serais depuis de nombreuses années à Orsay, et à GEOPS en particulier... Il est vrai que je parcours les couloirs du 504 depuis un bon bout de temps maintenant, et c'est grâce à de nombreuses personnes rencontrées dans ces murs que j'ai un peu de mal à les quitter. Merci à Claire B. pour nos discussions vélo, aménagement, IKEA, ton aide précieuse en négociation et pour ta bonne humeur, à Aurélie pour les pauses café (et un souvenir pour Phoebe), à Fred pour nos discussions au

labo ou autour d'une bière, ainsi qu'à Gaël, Nathalie, Evelyne, et tous les enseignants-chercheurs avec qui j'ai eu cours et qui ont su transmettre leur passion de la géologie.

Parce que j'ai aussi aimé m'impliquer dans la vie et les rouages du laboratoire (peut-être même un peu trop parfois ? ...), je remercie sincèrement Christophe Colin et Jocelyn Barbarand pour leur écoute et leur soutien envers les non-permanents et envers notre volonté de changement.

Cette thèse s'étant effectuée entre octobre 2017 et décembre 2020, je n'ai pu échapper à la fameuse année 2020 et ses péripéties... On dit souvent que la thèse est un parcours avec des hauts et des bas, des moments d'enthousiasme et des difficultés à surmonter. Mais j'avoue ne pas avoir vu venir cette épreuve si particulière et incertaine. C'est la touche d'inattendu qui ajoute un peu de « peps » au doctorat. Et même si ma thèse ne se résume pas à ces 10 derniers mois, il est clair que ce chamboulement a été source d'appréhension, en témoigne l'augmentation exponentielle du nombre de cheveux blancs sur ma tête. A circonstances exceptionnelles, remerciements exceptionnels. Alors je tiens ici, de façon un peu inhabituelle, à remercier la table de la cuisine devenue deuxième bureau de l'appartement, pour nous avoir permis de travailler dans des conditions décentes pendant ces quelques mois.

Outre la table de cuisine, les amis et collègues sont un facteur non négligeable du bon déroulement la thèse. C'est un vrai clan de doctorants et de post-doc qui sévit à GEOPS, et j'ai eu la chance d'y appartenir le temps de ces quelques années. De nombreuses rencontres, de nouvelles amitiés, et de plein de beaux souvenirs, merci à vous tous !

A mes co-bureaux, Xinquan, pour notre passion commune des coccolithes ; Solène, pour ces phrases collector (un jour toi aussi tu seras une grosse baleine, tu verras !) et Ruifang ;

Au duo d'« anciens », Floriane, pour nous avoir appris la vie à nous, petits stagiaires de M2 à l'époque, et Maxime V, que j'admire pour sa concentration infaillible ; à Maxence, le dandy des bas-fonds, pour être tout simplement toi ; Mustéphane, pour ta gentillesse extra, mais aussi pour tes mustafettes légendaires ; Lou, pour ton énergie, ton soutien et ces week-end ensemble ; Kevin, mon digne successeur, nouveau roi des locaux ; à ceux qui étaient déjà passé par la (les post-doc), Caro pour tes nombreuses aventures et pour cette bamboche ; Thomas, pour nos longues discussions sur tout (mais beaucoup sur le vélo) et pour tes nombreux conseils avisés ; Maximilien, philosophe et marionnettiste enjoué ; mais aussi Axel pour ton amitié avant et pendant la thèse, Quentin l'élégance du Sud, Oriane et son amour des légumes, Djouher et tes dégustations culinaires, Elodie, Ines, Claire A., Consuelo, Lara, John-Lee, Beatrix, Claire F. et Yutian sans oublier Maxime, Océane et Alice avec qui j'ai eu la chance de partager une superbe expérience en mer.

Et enfin, à la team avec qui je partage depuis le début, voire même avant, toute cette période de ma vie. Maher, pour m'avoir ouvert les yeux sur mon avenir et ma place dans la société, je te dis merci. Je te trouvais suspicieux avant même de t'avoir rencontré, et même si je n'avais pas tort, je suis heureuse d'avoir pu partager ces 3 années avec toi. Hadrien, ta phobie administrative, ta bougeotte et ton esprit casse-cou ne sont pas sans rapport avec mon taux de stress, mais qu'auraient été ces années sans ta bonne humeur, ton humour, tes shorts en hiver et tes tongs en été ? Alexis, d'équipier de terrain en L2 à co-bureau devant l'éternel, du rdc au 4^{ème} étage, pour nos folies à vouloir toujours tout remuer, on aura fait un sacré duo de choc ! Tu auras dû supporter ma tête (surtout mes grimaces) derrière ton écran depuis le M2 tandis que je t'aurais écouté te parler à toi-même (clic droit, mmmhh, non, ah oui, tututu, etc). Merci pour ton soutien, ton aide, ton indignation générale et nos craquages vécus ensemble.

Merci aussi à mes amis en dehors du labo pour leur amitié depuis de nombreuses années pour certains et pour ces moments de décompression avec vous : Susie, Doriane, Noémie, Emma, Laura, Léa, Lucas ainsi que les amis de Licence et Master, Alice, Nicouse, Dahédrey, la team du bureau de l'AGUPS, etc.

Un petit clin d'œil particulier à Léo, mon ami Petit Pied rencontré dès les premiers jours à l'Université. Il aura fallu qu'on soutienne le même jour à la même heure, finissant nos études ensemble comme on les a (presque) commencées.

De chaleureux remerciements à Mr Bernaud, mon professeur de SVT au Lycée, dont les cours ont fait naître mon intérêt pour la géologie, et en particulier pour le climat.

Enfin, ces dernières phrases sont pour ma famille. A Gérard, Violette, Sylvain et Jessica pour leurs encouragements. A mes grands-mères, pour leur intérêt et leur curiosité pour mes recherches, je suis heureuse de pouvoir partager cela avec vous et fière d'être votre petite-fille. A mes parents, pour m'avoir toujours laissé libre de choisir ce que je voulais faire de mon avenir, mais aussi pour m'avoir guidé parfois lorsque mon cœur balançait (entre un Bac S et un Bac L par exemple, la finalité aurait été bien différente...), et pour m'avoir permis d'en arriver là aujourd'hui ! C'est un peu grâce à vous quand même si je suis épanouie dans ce que je fais aujourd'hui. Un grand merci rempli d'émotions.

Et à Adrien, merci d'être là à mes côtés, merci pour ton soutien en toutes circonstances, en particulier dans les moments les plus difficiles où tu as géré comme un chef. Tu as partagé cette aventure avec moi depuis le début, il y a 8 ans maintenant, et j'espère que les prochaines années nous promettent de nouvelles aventures encore plus belles.

Table des matières

Introduction	15
1. Etat de l'art	21
1.1 Le cycle du Carbone et son lien avec la productivité biologique.....	21
1.1.1 Le cycle du Carbone	21
1.1.2 La Pompe Physique	23
1.1.3 La biosphère et la productivité biologique	24
1.1.4 Bilan des échanges de CO ₂ et d'O ₂ entre atmosphère et réservoirs océanique et continental	30
1.2 Les variations climatiques du Quaternaire	31
1.3 Les variations du CO ₂ au cours des cycles glaciaires-interglaciaires	34
1.3.1 Les cycles des derniers 800 ka.....	34
1.3.2 La question des 80 ppm de CO ₂	36
1.3.3 La spécificité de la Terminaison V et de l'interglaciaire MIS 11	43
2. Les carottes de glace et de sédiments marins, des archives complémentaires pour retracer les variations passées de la productivité biologique.....	47
2.1 La composition isotopique de l'oxygène dans l'atmosphère	48
2.1.1 La composition isotopique triple de l'oxygène comme traceur de la productivité biologique	49
2.2 Les carottes de glace comme archives climatiques des derniers 800 ka	57
2.2.1 La carotte EDC	58
2.2.2 Piégeage de l'air dans la glace.....	58
2.2.3 Les fractionnements isotopiques de l'air dans la glace.....	60
2.2.4 Les autres traceurs mesurés dans les carottes de glace et utilisés dans cette étude.....	64
2.2.5 La datation des carottes de glace	65
2.2.6 Stratégie d'échantillonnage	67
2.3 Etude micropaléontologique et géochimique de la carotte MD04-2718.....	71
2.3.1 La région des Kerguelen, au centre du secteur Indien de l'Océan Austral.....	71
2.3.2 Les coccolithophoridés, des acteurs majeurs de la Pompe Biologique	75
2.3.3 La carotte MD04-2718.....	78
2.3.4 Stratégie d'échantillonnage	80
2.3.5 Analyses micropaléontologiques	80

2.3.6	Analyses géochimiques.....	86
3.	Une productivité biosphérique exceptionnelle durant la Terminaison V et le début de MIS 11	91
3.1	Vers une meilleure correction des données de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2	92
3.1.1	Corrections du fractionnement thermique sur le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2	92
3.1.2	Effet de la fermeture des pores sur le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2	93
3.1.3	Effet de la perte de gaz sur le fractionnement isotopique lors du stockage.....	93
3.2	Une productivité biosphérique exceptionnellement élevée durant MIS 11.....	95
3.2.1	Article : Exceptionally high biosphere productivity at the beginning of Marine Isotopic Stage 11.....	97
3.3	Conclusion.....	119
4.	Reconstitution de l'efficacité de la Contre-Pompe des Carbonates et de la dynamique des upwellings dans le secteur Indien de l'Océan Austral pendant l'interglaciaire MIS 11 : impact sur le cycle du carbone	121
4.1	Introduction.....	121
4.2	Article : Impact of the Carbonate Counter Pump on the Carbon Cycle over MIS 11 in the Indian sector of the Southern Ocean.....	122
4.3	Conclusion.....	166
5.	Productivité biologique et pCO_2 atmosphérique au cours des derniers 800 ka : vers une meilleure compréhension du signal de productivité globale	169
5.1	Variations d'efficacité de la Pompe Biologique dans le secteur Indien de l'Océan Austral au cours des derniers 800 000 ans.....	171
5.1.1	Introduction.....	171
5.1.2	Modèle d'âge de la carotte MD04-2718.....	172
5.1.3	Résultats.....	175
5.1.4	Discussion.....	181
5.1.5	Conclusion de l'étude de la Pompe Biologique au cours des derniers 800 ka dans le secteur Indien de l'Océan Austral	191
5.2	Vers une meilleure compréhension des variations globales de la productivité biologique : l'importance des données de productivité locale et leur impact sur la pCO_2	192
5.2.1	Données de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 sur la carotte EDC au cours des derniers 800 ka.....	192
5.2.2	Résultats.....	193
5.2.3	Reconstruction quantitative du flux d'oxygène associé à la productivité biosphérique	199
5.2.4	Lien entre la productivité globale, la productivité marine et terrestre au niveau local et la concentration de CO_2 atmosphérique.....	201

5.2.5	Lien entre productivité biosphérique globale et CO ₂	215
5.2.6	Conclusion de l'étude des variations de la productivité biologique globale à l'échelle des derniers 800 ka et son impact sur la concentration atmosphérique en CO ₂	216
5.3	Conclusion.....	217
Conclusion et perspectives.....		221
Bibliographie.....		227
Table des figures.....		251
Liste des tableaux		257
Annexes		259
	La chimie du carbone dans l'océan	259
	Modèle d'âge de la carotte DSDP90-594.....	261

Acronymes

AAZ : Zone Antarctique / Antarctic Zone

CCP : Contre-Pompe des Carbonates / Carbonate Counter Pump

CID : Carbone Inorganique Dissous

CIP : Carbone Inorganique Particulaire

COT : Carbone Organique Total

MBT : Transition Brunhes Moyen / Mid-Brunhes Transition

PF : Front Polaire / Polar Front

PFZ : Zone du Front Polaire / Polar Front Zone

SAF : Front Subantarctique / Subantarctic Front

SAZ : Zone Subantarctique / Subantarctic Zone

STP : Pompe des Tissus Mous / Soft Tissue Pump

Introduction

Malgré la très faible concentration en CO₂ dans l'atmosphère (400 ppmv environ à l'heure actuelle, soit 0,04%), ce gaz à effet de serre a un rôle majeur sur le climat de la Terre. Depuis les années 50, la hausse des activités anthropiques a engendré une augmentation sans précédent de la concentration atmosphérique en CO₂. Du fait de cette hausse du CO₂, la température moyenne du globe a augmenté de 0.6°C au XX^e siècle, tandis que les modèles climatiques prédisent une augmentation de 2 à 5°C d'ici 2100 (IPCC). Ces modèles climatiques sont importants pour estimer les variations climatiques futures en lien avec la hausse des activités anthropiques et ainsi définir les enjeux climatiques de ces prochaines décennies. Les projections du climat futur faites par ces modèles sont cependant complexes et nécessitent une bonne compréhension des différents facteurs forçant et les liens qui les unissent. Afin de valider les modèles de climat utilisés pour les prédictions futures, il est essentiel de disposer d'une très bonne connaissance des variations climatiques passées.

De nombreuses archives climatiques permettent de reconstruire les variations passées du climat comme les carottes sédimentaires marines et lacustres, utilisées pour étudier les changements dans les océans et sur les continents, ou encore les carottes de glace, utilisées pour étudier les variations globales et polaires du climat et de la composition de l'atmosphère. Au cours du Quaternaire, soit les 2.58 derniers millions d'années (Ma), des cycles climatiques ont été mis en évidence, avec une alternance de périodes de climat froid de plusieurs dizaines de milliers d'années, appelées périodes glaciaires, et de périodes de climat plus chaud de plusieurs milliers d'années, appelées périodes interglaciaires. Ces cycles glaciaires-interglaciaires, de 40 milliers d'années (ka) au début du Quaternaire, enregistrent, depuis le dernier million d'années environ, une cyclicité de 100 ka.

La mesure de la concentration atmosphérique en CO₂ des derniers 800 ka à partir des carottes de glace, a montré des variations du CO₂ à l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaires, avec une concentration plus élevée durant les périodes interglaciaires, et des teneurs plus basses pendant les périodes glaciaires. Les augmentations les plus importantes de la concentration atmosphérique en CO₂ sont observées pendant les transitions entre période glaciaire et période interglaciaire, appelées déglaciations ou terminaisons, durant lesquelles est enregistrée une hausse de l'ordre de 80-100 ppm en quelques milliers d'années. L'étude des mécanismes impactant les variations de CO₂ à l'échelle des cycles glaciaires – interglaciaires, et en particulier pendant les déglaciations, pourraient permettre de mieux contraindre les modèles climatiques futurs.

Depuis de nombreuses années, les paléoclimatologues cherchent à résoudre le mystère de ces variations de CO₂ lors des déglaciations. De nombreuses études ont souligné le rôle de la circulation océanique, de l'étendue de la couverture de glace et de la productivité biologique sur les variations de CO₂ dans l'atmosphère. Elles ont notamment mis en évidence le rôle majeur joué par ces paramètres dans l'Océan Austral. Cependant, alors que les deux premiers sont beaucoup étudiés, l'impact des variations de la productivité biologique sur le CO₂ et plus généralement sur le cycle du carbone est moins bien contraint. Cela relève du manque actuel de données empiriques de productivité aux échelles locale et globale. L'étude des variations glaciaires-interglaciaires de la productivité biosphérique à différentes échelles spatiales et leurs impacts sur la concentration atmosphérique du CO₂ sont donc l'objet de cette thèse.

Sur les continents, la productivité biologique est impactée par l'étendue du couvert végétal et la distribution des espèces de plantes, certaines étant plus productives que d'autres. Les abondances et assemblages polliniques conservés dans les sédiments lacustres et marins ainsi que l'utilisation de modèles de végétation sont de bons outils pour reconstruire les changements de la productivité terrestre. A l'échelle des océans, la productivité biologique s'étudie à travers la Pompe Biologique, qui a comme conséquence de séquestrer le carbone dans l'océan profond. Les teneurs en CaCO₃, en carbone organique, en barium ou en silice biogène, et les abondances et caractéristiques morphologiques des coccolithophoridés, diatomées et/ou foraminifères planctoniques sont autant d'outils sédimentaires permettant de reconstruire l'efficacité de la Pompe Biologique dans le passé. A l'échelle globale, peu de traceurs permettent de retracer les variations de productivité biologique. La composition isotopique triple de l'oxygène mesurée dans les bulles d'air piégées dans la glace, ou $\Delta^{17}\text{O}$ de O₂, traceur récemment développé, permet de quantifier directement les variations du flux d'oxygène lié à la productivité biosphérique globale.

L'utilisation combinée des traceurs locaux de productivité terrestre et marine avec le $\Delta^{17}\text{O}$ de O₂ semble cruciale pour comprendre les variations glaciaires-interglaciaires de la productivité biologique et leur impact sur le cycle du carbone et de l'oxygène. Cependant, les enregistrements à l'échelle des derniers 800 ka sont peu nombreux, ce qui restreint notre compréhension des liens entre ces différents processus. En particulier, très peu d'études retracent les variations de la Pompe Biologique dans l'Océan Austral, et aucune étude n'existe à cette échelle de temps dans le secteur Indien. Des mesures de $\Delta^{17}\text{O}$ de O₂ de l'air piégé dans les glaces groenlandaises et antarctiques existent et permettent de remonter aux variations du flux d'oxygène biosphérique, mais elles ne couvrent que les derniers 400 ka.

Objectifs et stratégie de la thèse

Dans le but de répondre à la problématique énoncée ci-dessus, cette thèse combine l'utilisation de différentes archives climatiques pour retracer les variations de productivité biologique aux échelles globale et locale et ainsi pouvoir estimer leur contribution sur les variations de concentration atmosphérique en CO₂ au cours des derniers 800 ka. Une attention particulière est portée à la Terminaison V (~425 ka) et au Stade Isotopique Marin (MIS) 11, il y a environ 400 ka. En effet, la configuration orbitale durant MIS 11 est semblable à celle de l'interglaciaire actuel (MIS 1), faisant de cet interglaciaire un bon analogue pour les variations climatiques naturelles actuelles. Cet interglaciaire est le plus long des derniers 800 ka (~30 ka). Il débute à la fin de la terminaison V, la terminaison la plus ancienne des derniers 800 ka associée à une augmentation de CO₂ supérieure à 80 ppm.

L'étude des variations de productivité biologique globale repose sur des mesures de $\Delta^{17}\text{O}$ de O₂ de l'air piégé dans les bulles de la carotte de glace Epica Dome C au cours de la période entre 405 et 800 ka, permettant ainsi de compléter les données des derniers 400 ka déjà publiées et de reconstruire les variations du flux d'oxygène lié à la productivité de la biosphère sur la totalité de la période couverte par les carottes de glace, soit 800 ka.

Les variations d'efficacité de la Pompe Biologique, et en particulier celles de la production carbonatée (Contre-Pompe des Carbonates) au cours des derniers 800 ka, sont reconstruites à l'aide d'une approche alliant des mesures géochimiques (CaCO₃, Ca_{XRF}, COT) et micropaléontologiques (coccolithes, foraminifères) sur la carotte MD04-2718, située dans le secteur Indien de l'Océan Austral, permettant ainsi d'incrémenter les études effectuées dans les secteurs Pacifique et Atlantique et de fournir une vision plus générale de l'efficacité de la Pompe Biologique dans l'Océan Austral au cours des derniers 800 ka.

Enfin, la combinaison des nouvelles données de productivité globale et marine acquises au cours de ce travail avec les données de productivité terrestre et de productivité marine australe préalablement obtenues dans la littérature a permis de discuter de leurs contributions respectives au signal de productivité globale. Une attention particulière a notamment été portée sur l'amplitude des changements de la concentration atmosphérique en CO₂ aux cours des déglaciations.

Organisation du manuscrit

Afin de présenter le caractère multi-outils de cette étude, ce manuscrit se compose de 5 chapitres :

Le Chapitre 1 introduit dans un premier temps les cycles du carbone et de l'oxygène et leur lien avec la productivité biologique. La productivité biologique ainsi que les flux majeurs qui lui sont associés sont définis dans un deuxième temps, tout comme les facteurs qui influent sur la productivité terrestre et la productivité marine. Enfin, dans un dernier temps, l'état des connaissances scientifiques sur les variations locales et globales de la productivité biologique et leurs impacts sur le cycle du carbone et en particulier sur le CO₂ à l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaires sont décrits.

Le Chapitre 2 s'articule autour de deux parties principales. La première partie est consacrée à l'étude des variations de productivité biosphérique globale à l'aide de la composition isotopique triple de l'oxygène ($\Delta^{17}\text{O}$ de O₂) de l'air piégé dans les carottes de glace ainsi qu'à la définition de la composition isotopique triple de l'oxygène, les fractionnements qui lui sont associés, et son utilisation comme traceur des flux d'oxygène liés à la productivité de la biosphère dans le passé. Après avoir présenté les carottes de glace et en particulier la carotte Epica Dome C, comme archive climatique, les méthodes utilisées pour mesurer le $\Delta^{17}\text{O}$ de O₂ de l'air piégé dans la glace sont décrites. La deuxième partie présente l'étude des coccolithophoridés de la région des Kerguelen dans le secteur Indien de l'Océan Austral comme outil et lieu stratégiques pour reconstruire l'efficacité de la Pompe Biologique dans le passé. Sont décrits ensuite la carotte sédimentaire MD04-2718 ainsi que l'ensemble des outils micropaléontologiques (coccolithes, foraminifères) et géochimiques (CaCO₃, Ca_{XRF}, COT) utilisés sur cette carotte pour mener à bien cette étude.

Le Chapitre 3 se focalise sur les données de $\Delta^{17}\text{O}$ de O₂ obtenues à haute résolution sur la carotte Epica Dome C au cours de la Terminaison V et l'interglaciaire MIS 11, et qui ont permis de retracer la productivité biosphérique globale lors de cette période particulière. Après avoir abordé les nouvelles corrections des mesures de $\Delta^{17}\text{O}$ de O₂ qui ont été nécessaires dans cette étude, les résultats et interprétations sont présentés sous la forme d'un article publié dans Nature Communications en 2020 (Brandon et al., 2020).

Le Chapitre 4 s'intéresse à l'analyse à haute résolution temporelle des variations d'efficacité de la Contre-Pompe des Carbonates dans le secteur Indien de l'Océan Austral à partir des données géochimiques (CaCO₃, Ca_{XRF}) et micropaléontologiques (coccolithes, foraminifères) obtenues sur la carotte sédimentaire MD04-2718, entre les glaciaires MIS 12 et MIS 10. Les résultats sont présentés sous la forme d'un article en préparation et sont comparés à des données de températures de surface et de ventilation des masses eaux obtenues en parallèle sur cette même carotte par Elisabeth Michel, afin de

retracer l'origine des changements de production carbonatée et discuter le rôle de l'efficacité de la Contre-Pompe des Carbonates dans l'Océan Austral sur les variations atmosphériques de CO₂ au cours de cette période, et plus particulièrement pendant MIS 11.

Enfin, le Chapitre 5 est consacré à l'étude des variations de productivité biologique locale et globale au cours des derniers 800 ka. Les variations de l'efficacité de la Pompe Biologique sont retracées dans le secteur Indien de l'Océan Austral via l'analyse géochimique (CaCO₃, Ca_{XRF}, COT) et micropaléontologique (coccolithes, foraminifères) de la carotte MD04-2718. Le flux d'oxygène lié à la productivité de la biosphère globale est calculé au cours des derniers 800 ka à partir des nouvelles mesures de $\Delta^{17}\text{O}$ de O₂ entre 445 et 800 ka sur la carotte Epica Dome C et des données déjà publiées entre 0 et 445 ka. Enfin, l'intégration de l'ensemble des données de productivité biologique obtenues dans cette étude à une synthèse des données de productivité terrestre et marine publiées, a permis de discuter l'origine des variations globales de la productivité de la biosphère et d'étudier l'impact de ces variations sur les changements de CO₂ atmosphérique au cours des cycles glaciaires-interglaciaires des derniers 800 ka.

1. Etat de l'art

1.1 Le cycle du Carbone et son lien avec la productivité biologique

Le CO₂ est, avec la vapeur d'eau et le méthane (CH₄), l'un des principaux gaz à effet de serre de l'atmosphère. Les molécules de CO₂ captent l'énergie émise par la Terre et la restitue sous forme d'infrarouges vers la surface de la Terre. Les mesures in-situ de la concentration de CO₂ dans l'atmosphère ont révélé une augmentation graduelle de 95 ppmv depuis 1959 (Keeling et al., 1976 ; Global Monitoring Laboratory, NOAA). L'activité anthropique toujours croissante depuis les années 1950 est la cause principale de cette augmentation (IPCC, 2013). La hausse de CO₂ qui en résulte est de plus en plus rapide au fil des années et son impact sur le climat de la Terre est aujourd'hui sans équivoque. Ainsi, la température moyenne du globe a augmenté de ~1°C depuis la période préindustrielle (Global Warming of 1.5°C, IPCC, 2019), le niveau marin ne cesse de monter (Dangendorf et al., 2019) tandis que les événements climatiques extrêmes sont de plus en plus nombreux.

Pour comprendre tous les mécanismes derrière cette augmentation de CO₂ et son impact sur le climat dans le futur, des études se basent sur les sorties de modèles de climat (rapports IPCC). Pour pouvoir estimer les variations climatiques futures en lien avec la hausse du CO₂, il est essentiel de s'intéresser au cycle du carbone dans son ensemble.

1.1.1 Le cycle du Carbone

1.1.1.1 Les réservoirs

Sur Terre, il existe quatre réservoirs majeurs de carbone : la lithosphère, l'océan (ou hydrosphère), les continents et enfin l'atmosphère (Ciais et al., 2013) (Figure 1.1).

La lithosphère renferme le plus grand stock de carbone, avec 63 000 000 PgC (10¹⁵gC) répartis entre les roches carbonatées et le carbone organique stockés dans la croûte terrestre et les sédiments. Le temps de résidence du carbone dans ce réservoir est de plusieurs millions d'années, son impact est donc négligeable à plus courte échelle de temps.

L'océan est le deuxième plus grand réservoir, avec ~39 000 PgC. On peut différencier l'océan profond, et l'océan de surface ; le temps de résidence respectif de ces deux réservoirs étant de 1.25 ka et de 25 ans. La majorité du carbone dans l'océan est du Carbone Inorganique Dissous (CID), dont 37100 PgC dans l'océan profond et 900 PgC dans l'océan de surface. Le Carbone Organique Dissous (COD) représente 700 PgC et enfin, la biosphère marine compte pour 3 PgC dans l'océan total. Le dépôt de carbone dans les sédiments de surface au fond de l'océan représente un stock de 1750 PgC.

Le réservoir terrestre représente un stock de carbone entre 1950 et 3050 PgC, réparti entre les sols (1500-2400 PgC) et la végétation (450-650 PgC).

L'atmosphère, enfin, est le plus petit réservoir de carbone, avec 860 PgC. La concentration en CO₂ dans l'atmosphère ne représente que 0.04% de la concentration totale de l'atmosphère mais son impact sur le climat est grand du fait de l'effet de serre qui l'accompagne.

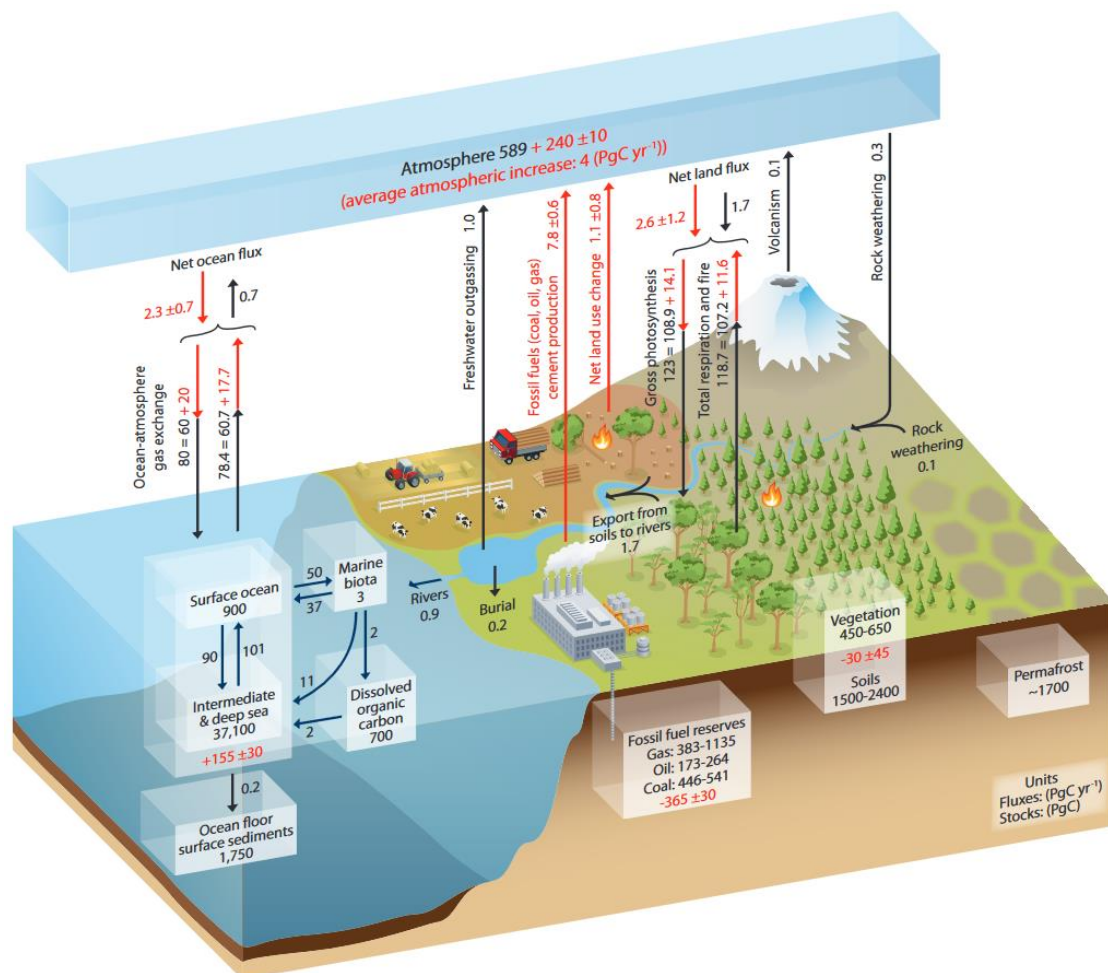


Figure 1.1 Le cycle du carbone. Les stocks sont indiqués en Pg C (10¹⁵ gC), les flux entre les différents réservoirs sont représentés par des flèches. Les chiffres et flèches noirs indiquent les stocks et flux de carbone avant la période industrielle, ceux en rouge, pendant la période industrielle actuelle (Ciais et al., 2013).

1.1.1.2 Les flux de carbone

Les principaux flux de carbone observés sont entre l'atmosphère et les réservoirs terrestre et océanique. Les continents, à travers la végétation et les sols, échangent 120 PgC/an avec l'atmosphère. Les échanges de carbone entre l'océan de surface et l'atmosphère représentent quant à eux 90 PgC/an (Friedlingstein et al., 2019). Dans l'océan, les échanges de carbone ont lieu entre l'océan de surface et la biosphère marine (~ 50 PgC/an), ainsi qu'entre l'océan profond et l'océan de surface (~ 100 PgC/an).

Les flux nets associés aux échanges de carbone entre les continents et les océans avec l'atmosphère sont de l'ordre de quelques PgC/an et définissent les sources et puits de carbone pour l'atmosphère (Friedlingstein et al., 2019). Ils dépendent de deux principaux mécanismes : 1) les processus physico-chimiques dans l'océan liés à la pompe de solubilité, ou Pompe Physique, à travers la solubilité du CO₂ dans l'eau en lien avec la température de surface et la formation d'eaux profondes aux hautes latitudes impactant l'export de CID, et 2) les variations de la biosphère marine et terrestre.

1.1.2 La Pompe Physique

Dans l'océan, la solubilité du CO₂ est liée aux variations de température et de salinité, les deux paramètres ayant un effet contraire. Ainsi, les eaux froides des hautes latitudes favorisent la dissolution du CO₂ en Carbone Inorganique Dissous dans les eaux de surface en lien avec une solubilité plus importante. Ces eaux denses et riches en CID vont plonger et ainsi alimenter l'océan profond via la circulation thermohaline. La formation des eaux profondes, localisée dans l'Atlantique Nord et dans l'Océan Austral, favorise l'extraction du CO₂ de l'atmosphère, agissant comme un puits. Les eaux profondes remontent à la surface de l'Océan Austral également, ainsi que dans l'Océan Pacifique Nord, entraînant une hausse du CID dans les eaux de surface de ces secteurs et par conséquent, un dégazage de CO₂ vers l'atmosphère (Figure 1.2).

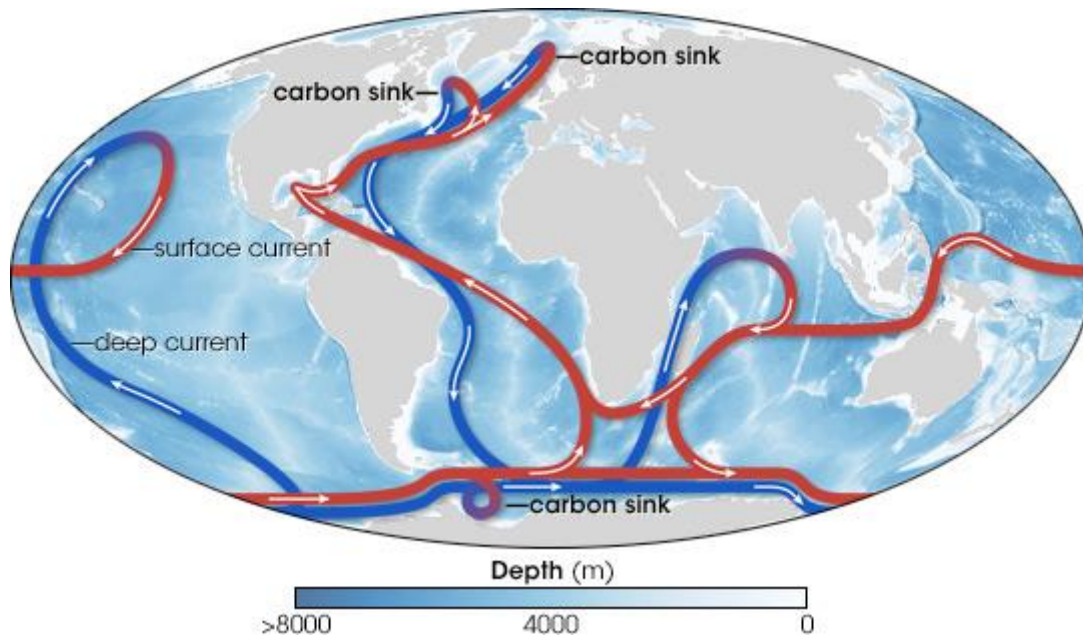


Figure 1.2 Schéma de la circulation thermohaline et des puits de CO₂ pour l'atmosphère liés à la Pompe Physique (<https://earthobservatory.nasa.gov/features/OceanCarbon/page2.php>).

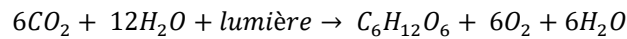
L'efficacité de la Pompe Physique dépend de la température, de la circulation thermohaline et aussi de la concentration atmosphérique en CO₂. La hausse de la concentration en CO₂ anthropique dans l'atmosphère entraîne un déséquilibre entre la pression partielle de l'atmosphère (pCO₂) atmosphérique et celle de l'océan de surface, favorisant le flux de CO₂ vers l'océan. Depuis la fin de la période préindustrielle, l'augmentation du puits de CO₂ dans l'océan lié à la Pompe Physique aurait permis de piéger jusqu'à 30% du CO₂ d'origine anthropique, dont la majorité dans l'Océan Austral (Landschützer et al., 2015 ; Gruber et al., 2019 ; IPCC, Special report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate).

1.1.3 La biosphère et la productivité biologique

1.1.3.1 Définition

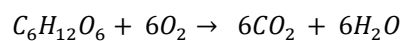
La biosphère représente l'ensemble des organismes vivants sur Terre, que ce soit dans les écosystèmes terrestres ou marins. Les flux entre l'atmosphère et la biosphère sont dépendants des processus de photosynthèse et de respiration.

Le processus de photosynthèse est utilisé par les organismes photo-autotrophes pour synthétiser de la matière organique à partir de carbone inorganique (CO_2), d'eau (H_2O) et de lumière. Outre de la matière organique, la photosynthèse produit aussi de l' O_2 .



Les organismes photo-autotrophes incluent les végétaux sur les continents et le phytoplancton dans les océans.

A contrario, le processus de respiration, utilisé par tous les êtres vivants, consomme l'oxygène et libère du CO_2 dans le but de produire de l'énergie.



Ces deux processus, à travers la productivité de la biosphère, impactent le cycle du carbone mais aussi celui de l'oxygène, avec un impact opposé sur les deux cycles.

1.1.3.2 La biosphère terrestre

La biosphère terrestre est représentée par la végétation et les sols. La majorité du couvert végétal est répartie dans l'hémisphère Nord et aux tropiques, les surfaces continentales dans l'hémisphère Sud étant moins nombreuses. Aux basses latitudes se développent des forêts tropicales tandis qu'aux hautes latitudes, on trouve des forêts boréales et de la toundra. La productivité biologique terrestre dépend du ratio entre ces différents biomes, chaque biome ayant une productivité qui lui est propre (Figure 1.3). L'insolation, la durée des jours ou la longueur des saisons vont aussi impacter la productivité terrestre.

Les flux de carbone liés à la biosphère terrestre peuvent être estimés à travers le calcul de la Productivité Primaire Brute, qui est la somme des flux de carbone associés à la Productivité Primaire Nette, liée à la production de carbone organique via la photosynthèse et à la respiration. Il est aussi possible d'estimer les flux d'oxygène associés à la biosphère, la Productivité Primaire Brute de carbone étant liée à la Productivité Primaire Brute d'oxygène (Hoffmann et al., 2004).

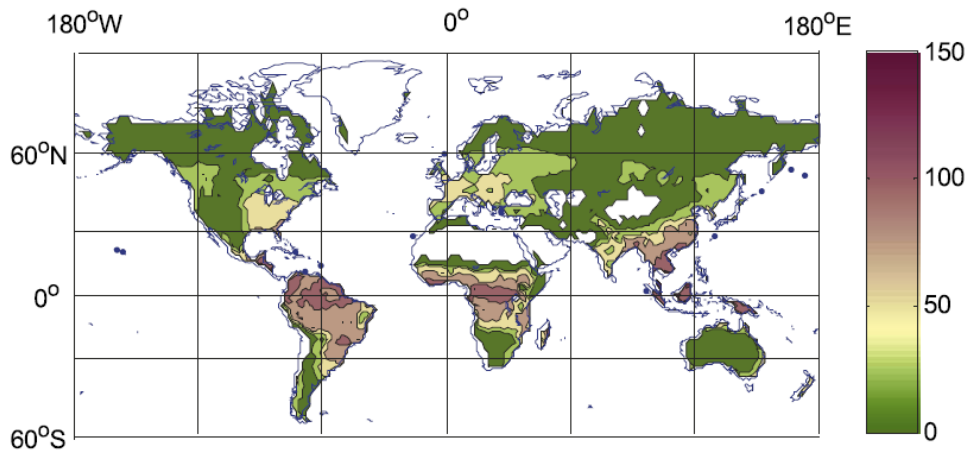


Figure 1.3 Distribution de la GPP à l'actuel ($\text{gC}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) estimé par le modèle ORCHIDEE. (Landais et al., 2007).

Les flux nets de carbone et d'oxygène associés à la productivité de la biosphère terrestre sont dépendants des paramètres énoncés ci-dessous, mais aussi du ratio entre photosynthèse et respiration. A l'échelle d'une journée, le flux de CO_2 (d' O_2) est plus important pendant la nuit (journée). A l'échelle annuelle, la concentration atmosphérique en CO_2 est fortement dépendante de la productivité terrestre (Figure 1.4). En effet, dans l'hémisphère Nord, les mesures de CO_2 enregistrent une baisse de la concentration atmosphérique durant les saisons de printemps et d'été, en lien avec le développement de la végétation dans cette région, suivie d'une hausse de CO_2 pendant l'automne et l'hiver. A l'échelle des dernières dizaines d'années, l'étude des flux de carbone liés à la productivité terrestre a mis en évidence la relation entre l'arrêt de l'augmentation du CO_2 dans l'atmosphère et une hausse du puits de carbone liée à la biosphère terrestre, confirmant son impact non négligeable sur le cycle du carbone (Keenan et al., 2016)

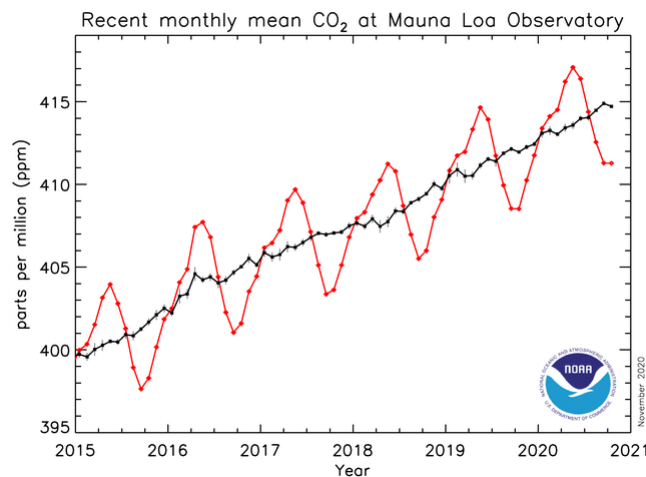


Figure 1.4 Variation mensuelle de la concentration atmosphérique en CO_2 depuis 2015 (Global Monitoring Laboratory, NOAA, <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/>).

1.1.3.3 La biosphère marine et la Pompe Biologique

Dans les océans, la productivité biologique est tributaire du phytoplancton. Le phytoplancton vit dans la zone photique et est étroitement dépendant du degré de luminosité, de la teneur en nutriments ainsi que de la température (Sigman and Hain, 2012).

La productivité est inégalement répartie à la surface des océans, avec une forte productivité aux niveaux des côtes, de l'équateur ainsi qu'aux hautes latitudes des deux hémisphères (Figure 1.5). Cette forte productivité serait principalement liée à l'apport de nutriments dans les eaux de surface par mélange ou par upwelling (Sigman and Hain, 2012). A l'échelle des saisons, on peut observer une forte variabilité de la productivité aux hautes latitudes, le printemps et le début de l'été étant significativement plus productifs que l'hiver (Sigman and Hain, 2012).

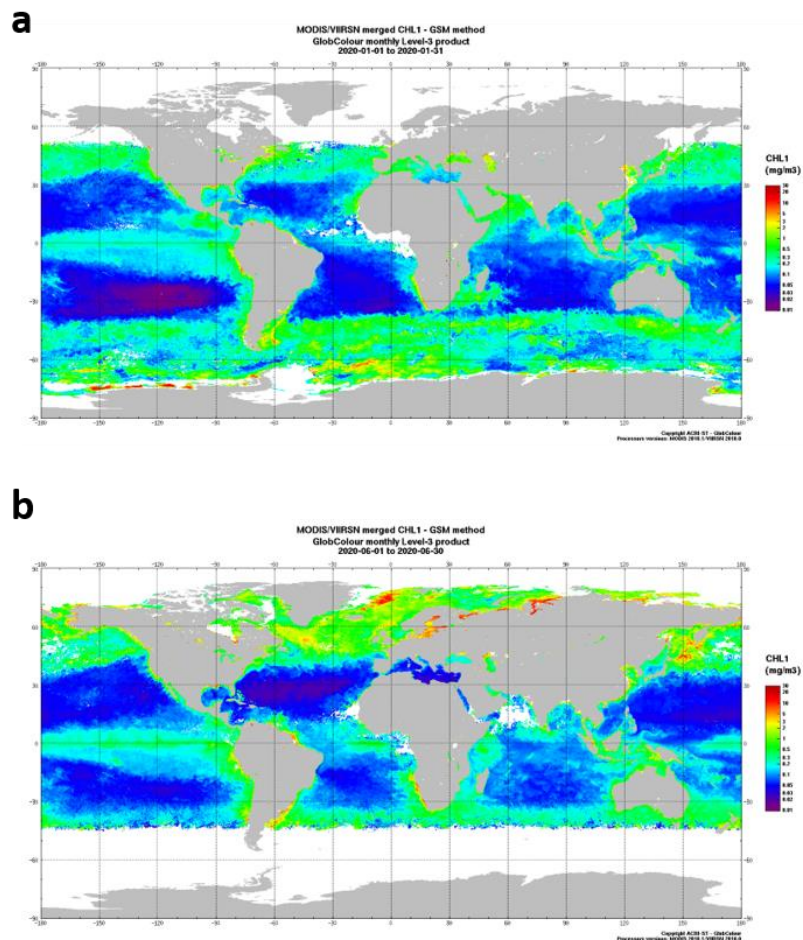


Figure 1.5 Concentration de surface en chlorophylle ($\text{mg de chlorophylle.m}^{-3}$) obtenus par observation satellite (GLOBCOLOUR). a Janvier 2020, b Juin 2020 (<https://globcolour.info/> distribué par ACRI-ST, France).

L'impact de la productivité biologique marine sur le CO₂ se mesure grâce à l'efficacité de la Pompe Biologique. La Pompe Biologique a pour rôle de séquestrer le carbone dans l'océan profond au détriment de l'océan de surface et de l'atmosphère via des processus biologiques, chimiques et physiques (Volk and Hoffert, 1985 ; Hain et al., 2014).

Dans les années 1980, la Pompe Biologique était définie comme la production de carbone organique (C_{org}) en surface par le phytoplancton et son export vers l'océan profond, permettant de réduire la concentration en carbone dans l'océan de surface (Volk and Hoffert, 1985). Les producteurs primaires marins sont principalement représentés par les diatomées, les coccolithophoridés, et une partie du picoplancton (cyanobactéries...). Ils vivent dans la zone photique de l'océan, c'est-à-dire dans les ~200 premiers mètres de la colonne d'eau. Ils synthétisent le C_{org} à partir du CID présent en surface via le processus de photosynthèse. Une majeure partie de ce C_{org} est consommée par le zooplancton en surface et reminéralisée. Le reste du carbone organique (10-50%) est exporté en profondeur et reminéralisé sous forme de Carbone Inorganique Dissous (CID) dans les eaux intermédiaires et profondes (Henson et al., 2012). Une petite fraction, environ 1%, atteint le sédiment et est alors stockée pour plusieurs millions d'années. La baisse de la concentration en CID en surface liée à la photosynthèse et à l'export du C_{org} en profondeur entraîne une diminution de la pCO₂ dans l'océan de surface (Figure 1.6). Le déséquilibre ainsi créé entre la pCO₂ en surface et la pCO₂ atmosphérique entraîne alors un flux positif de CO₂ vers l'océan, favorisant la baisse de la concentration atmosphérique de CO₂. La reminéralisation du C_{org} dans la colonne d'eau lors de son export entraîne une augmentation du CID et avec elle, une hausse de la pCO₂ dans le réservoir océanique profond. Ce transfert de CID depuis l'océan de surface vers l'océan profond permet de séquestrer le carbone pendant plusieurs milliers d'années, réduisant les échanges possibles avec l'atmosphère (Ciais et al., 2013). La Pompe Biologique, comme décrite en 1985, agit donc comme un puits de CO₂.

Tout comme pour la productivité terrestre, les flux de carbone associés à la productivité marine s'étudient à travers la Productivité Primaire Brute et la Productivité Primaire Nette. Pour quantifier le flux de carbone exporté en profondeur, on s'intéresse à la Productivité Exportée Nette (NEP), qui correspond à l'export de la Productivité Primaire Nette en profondeur. La quantification de la NEP est capitale pour déterminer l'efficacité de la Pompe Biologique (Sigman and Hain, 2012 ; Hain et al., 2014).

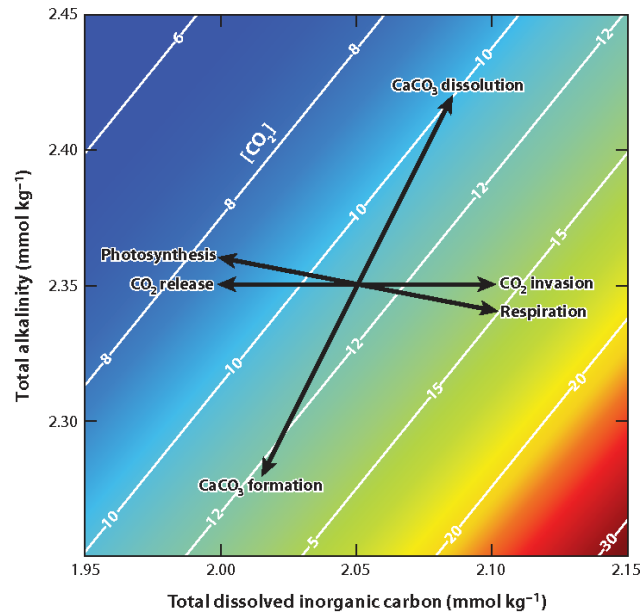
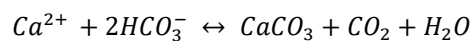


Figure 1.6 Impact des processus biochimiques de la Pompe Biologique sur le cycle du carbone dans l’océan (Zeebe, 2012).

Depuis quelques années, la définition de la Pompe Biologique a changé, prenant en compte la production et l’export de C_{org} , alors nommée Pompe des Tissus Mous (Soft-Tissue Pump en anglais ou STP), mais aussi celle du Carbonate de Calcium ($CaCO_3$), définie comme la Contre-Pompe des Carbonates (Carbonate Counter Pump ou CCP) (Hain et al., 2014 ; Salter et al., 2014).

La CCP représente la séquestration de l’alcalinité dans l’océan profond au détriment de l’océan de surface via le processus de calcification. Tout comme les producteurs primaires synthétisent le carbone organique, les organismes calcifiants comme les foraminifères, les coccolithophoridés et les ptéropodes, fabriquent leur squelette en $CaCO_3$ à partir de carbone inorganique dissous.



La production de $CaCO_3$ entraîne une baisse du CID et de l’alcalinité dans les eaux de surface avec un rapport 1:2. En profondeur, le $CaCO_3$ est dissous, augmentant l’alcalinité et le CID dans l’océan profond. Tandis qu’en surface la calcification entraîne une hausse de la concentration en CO_2 dissous, et donc de la pCO_2 , sa dissolution en profondeur a l’effet inverse (Figure 1.6). L’augmentation de la pCO_2 en surface entraîne un dégazage de CO_2 vers l’atmosphère, faisant de la CCP une source de CO_2 pour l’atmosphère (Figure 1.7) (Annexe 1).

Pour étudier l'efficacité de la Pompe Biologique ainsi que son impact sur les flux de CO₂ entre océan et atmosphère, il est donc important de prendre en compte l'efficacité de la STP mais aussi celle de la CCP.

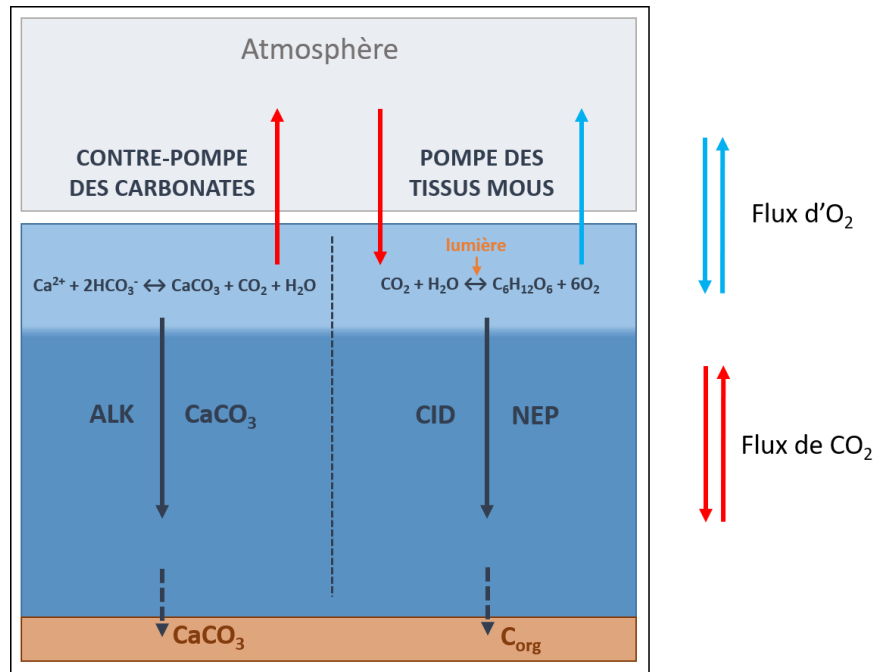


Figure 1.7 Schéma des deux composantes de la Pompe Biologique : la Pompe des Tissus Mous (STP à gauche) et la Contre-Pompe des Carbonates (CCP à droite) et leur impact sur le cycle du carbone et de l'oxygène. ALK : Alcalinité, CID : Carbone Inorganique Dissous, NEP : Productivité exportée nette.

Dans les océans, la STP a un effet plus important que la CCP. L'efficacité de la Pompe Biologique est donc majoritairement positive et joue donc un rôle très important dans les échanges de CO₂ entre océan et atmosphère. A l'échelle du cycle de l'oxygène, seule la STP influe sur les échanges d'O₂ entre océan et atmosphère à travers la production de C_{org} par les producteurs primaires lors de la photosynthèse.

1.1.4 Bilan des échanges de CO₂ et d'O₂ entre atmosphère et réservoirs océanique et continental

De nombreux échanges de CO₂ ont lieu entre les différents réservoirs de carbone, à travers la productivité de la biosphère, la Pompe Physique et la Pompe Biologique dans les océans. Des flux d'oxygène ont aussi lieu entre les réservoirs biosphériques et l'atmosphère. Ces flux varient au cours du temps et impactent la concentration atmosphérique en CO₂ et jouent un rôle majeur sur le climat (Figure 1.8).

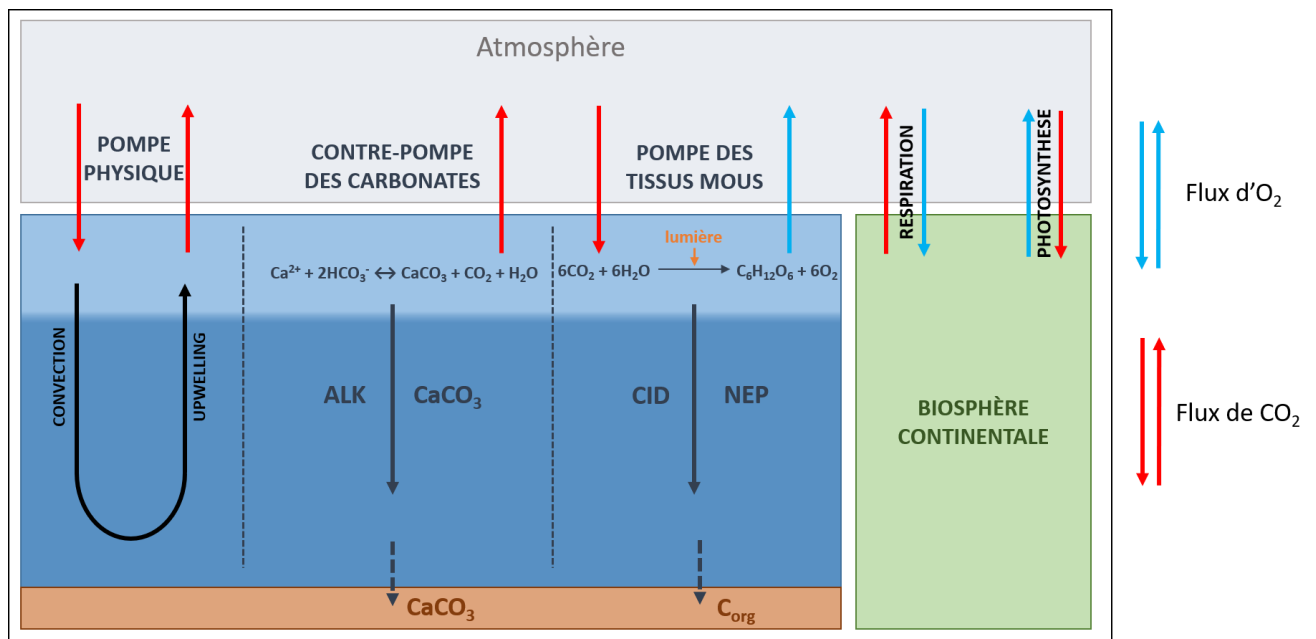


Figure 1.8 Schéma bilan des flux d'e CO₂ et d'O₂ entre l'atmosphère et les réservoirs océanique et continental.
 ALK : Alcalinité, CID : Carbone Inorganique Dissous, NEP : Productivité exportée nette.

Ces dernières décennies, la Pompe Physique et la biosphère globale ont eu une importance capitale dans l'atténuation de l'augmentation du CO₂ d'origine anthropique (Friedlingstein et al., 2019). Mais qu'en est-il lorsque l'homme n'influe pas sur le climat ? Comment la biosphère et la Pompe Physique influent-elles sur les variations de CO₂ à plus longue échelle de temps ?

1.2 Les variations climatiques du Quaternaire

Le Quaternaire commence il y a 2.588 Ma. Cette période géologique se distingue par des variations cycliques du climat, avec des alternances de périodes froides (glaciaires) et chaudes (interglaciaires) caractérisées par l'apparition et la disparition de calottes de glace dans les hautes latitudes de l'hémisphère Nord.

En 1941, Milutin Milankovitch propose une théorie selon laquelle les périodes glaciaires et interglaciaires pourraient être induites par des variations d'insolation causées par les changements des paramètres de l'orbite terrestre. Les paramètres orbitaux régissent les mouvements de la Terre autour du soleil, influençant l'insolation reçue par la Terre. Selon sa théorie, les glaciations s'enclenchent lorsque

l'insolation durant l'été est minimale dans les hautes latitudes de l'hémisphère Nord. Le faible ensoleillement empêche la glace de fondre et celle-ci s'accumule d'années en années, augmentant par conséquent l'albédo terrestre et entraînant une baisse des températures.

Concrètement, trois paramètres orbitaux influent sur les variations d'insolation de la Terre : l'excentricité, l'obliquité et la précession (Figure 1.9).

L'excentricité (ϵ) correspond à la circularité de l'orbite de la Terre autour du Soleil et varie entre $\epsilon=0$ (ellipse en forme de cercle avec une distance Terre-Soleil constante) et $\epsilon =0.06$ (ellipse aplatie avec la Terre décalée par rapport au centre de l'ellipse). L'excentricité enregistre deux cycles avec des périodes d'environ 413 et 100 ka. Les variations de l'excentricité modifient l'intensité et la longueur des saisons : durant une période de faible excentricité, les saisons seront moins marquées tandis que l'été sera plus long.

L'obliquité varie entre 22.1 et 24.5° et représente l'inclinaison entre l'axe de rotation de la Terre et le plan de l'écliptique. D'une période de 41 ka, elle influence la durée des jours mais joue aussi sur la quantité d'ensoleillement reçu aux différentes latitudes. Une forte obliquité augmente/diminue l'insolation des hémisphères en été/hiver, avec un impact plus important aux hautes latitudes, les variations d'obliquité n'affectant pas la distance des basses latitudes avec le Soleil.

La précession des équinoxes est la variation de l'orientation de l'axe de rotation de la Terre. Ce paramètre, dépendant de l'excentricité, influe sur l'intensité des saisons. A l'heure actuelle, dans l'hémisphère Nord, le solstice d'hiver est au périhélie tandis que le solstice d'été est à l'aphélie. Il y a donc des hivers tièdes et des étés frais. A l'opposé, dans l'hémisphère Sud, le solstice d'été est au périhélie et le solstice d'hiver à l'aphélie. Il y a donc un grand contraste saisonnier, avec des hivers froids et des étés chauds. La période associée à la précession est entre 19 et 23 ka. Il y a environ 11 ka, la Terre enregistrait, à l'inverse d'aujourd'hui, des saisons contrastées dans l'hémisphère Nord et des saisons peu contrastées dans l'hémisphère Sud. L'impact de la précession sur le climat est plus important lors des périodes de forte excentricité du fait de la différence de distance par rapport au soleil entre la périhélie et l'aphélie. En période de faible excentricité, l'impact de la précession sur le climat est moindre.

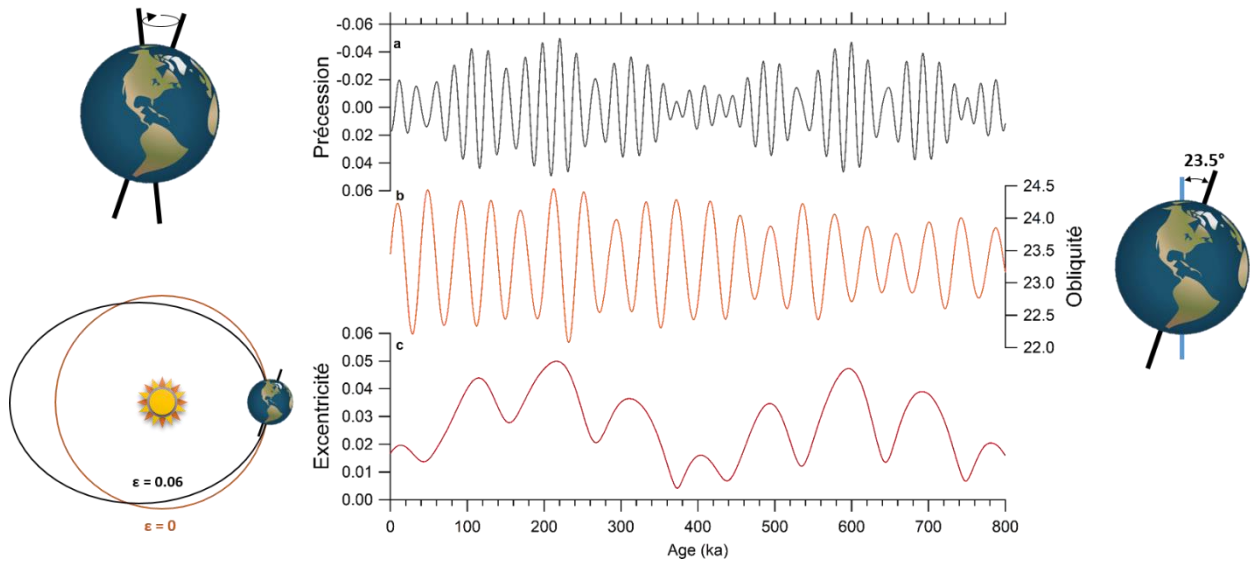


Figure 1.9 Les paramètres orbitaux de Milankovitch et leurs impacts sur l'insolation et la durée des saisons **a** Precession, **b** Obliquité, **c** Excentricité. Courbes d'après Laskar et al., 2004.

C'est en 1955 que Cesare Emiliani mit en évidence pour la première fois, les cycles glaciaires-interglaciaires, à l'aide de la mesure de la composition isotopique des foraminifères planctoniques, reflet des températures de surface locales. Il définit ainsi pour la première fois les stades isotopiques, qui sont utilisés aujourd'hui encore pour nommer les différentes périodes glaciaires (nombre pair) et interglaciaires (nombre impair). Ces cycles observés viennent alors supporter l'existence de périodes climatiques associées aux paramètres orbitaux selon la théorie de Milankovitch.

L'analyse d'enregistrements climatiques de plus en plus anciens à travers le globe a permis par la suite, de remonter aux variations du volume des glaces et de la température des océans jusqu'à plusieurs millions d'années dans le passé. Ces enregistrements mettent en évidence un changement important dans la cyclicité des périodes glaciaire-interglaciaire entre 1.2 et 0.6 Ma, avec le passage de cycles dominés par une périodicité de 41 ka avant 1.2 Ma à des cycles dominés par une périodicité de 100 ka après 0.6 Ma (Raymo et al., 1997 ; Heslop et al., 2002 ; Lisiecki and Raymo, 2005 ; Prokopenko et al., 2006 ; Sexton and Barker, 2012) (Figure 1.10).

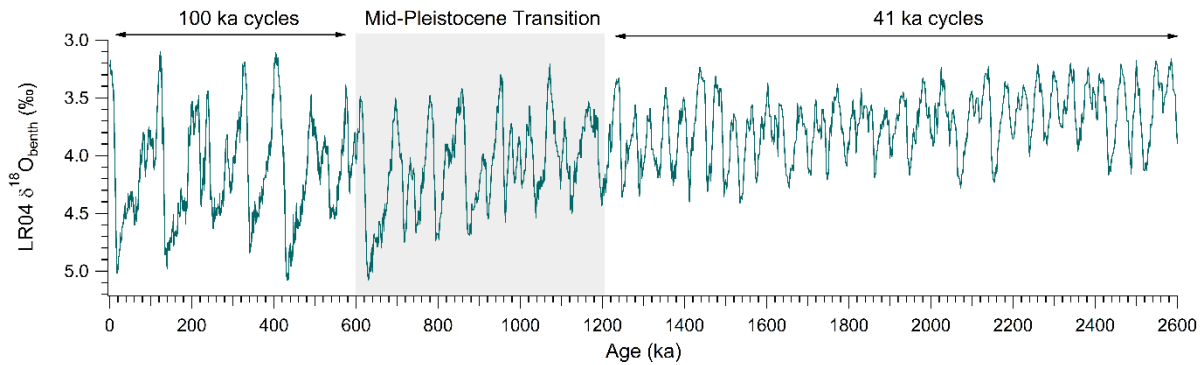


Figure 1.10 Courbe du $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères benthiques LR04 (Lisiecki and Raymo, 2005) montrant les variations de la durée des cycles glaciaires-interglaciaires au cours du Quaternaire.

Cette transition, appelée la transition Mid-Pleistocène, (Mid-Pleistocene Transition, MPT) ne peut s'expliquer par la seule influence des paramètres orbitaux, ces derniers ne montrant aucun changement significatif durant cette période. Des études montrent que cette transition aurait pu être causée par une augmentation de l'étendue des calottes glaciaires depuis le dernier million d'années (Chalk et al., 2017 ; Tzedakis et al., 2017) ou encore par une réduction de la ventilation des eaux profondes dans l'Océan Austral (Hasenfratz et al., 2019).

1.3 Les variations du CO_2 au cours des cycles glaciaires-interglaciaires

1.3.1 Les cycles des derniers 800 ka

Dans les années 1990 à 2010, l'analyse de la composition de l'air piégé dans les carottes de glace antarctique a mis en évidence d'importantes variations de la concentration atmosphérique en CO_2 au cours des cycles glaciaires-interglaciaires, d'abord au cours des derniers 400 ka avec la carotte Vostok (Barnola et al., 1987 ; Petit et al., 1999) puis jusqu'à 800 ka avec la carotte Epica Dome C (Siegenthaler et al., 2005 ; Lüthi et al., 2008). Ces mesures révèlent des variations de CO_2 de l'ordre de 80 à 100 ppm d'amplitude à l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaires, avec une concentration importante en CO_2

durant les périodes interglaciaires (de l'ordre de 260-280 ppmv) et une concentration plus faible durant les périodes glaciaires, allant jusqu'à 180 ppmv. Ces changements dans la concentration atmosphérique en CO₂ joueraient un rôle majeur dans ces cycles glaciaires-interglaciaires. En effet, les variations de CO₂ sont fortement corrélées à celles de la température en Antarctique (Jouzel et al., 2007) et au volume des glaces (Lisiecki and Raymo, 2005), ce qui permet de conclure à une influence non négligeable de la pCO₂ atmosphérique sur le système climatique (Figure 1.11).

Les variations les plus rapides de CO₂ sont enregistrées pendant les transitions entre périodes glaciaires et périodes interglaciaires, appelées terminaisons. Les terminaisons enregistrent des hausses du CO₂ de l'ordre de 80 ppmv en moyenne en quelques milliers d'années seulement. Pour expliquer ces variations rapides, plusieurs hypothèses sont évoquées par les scientifiques, mais la question reste encore aujourd'hui ouverte.

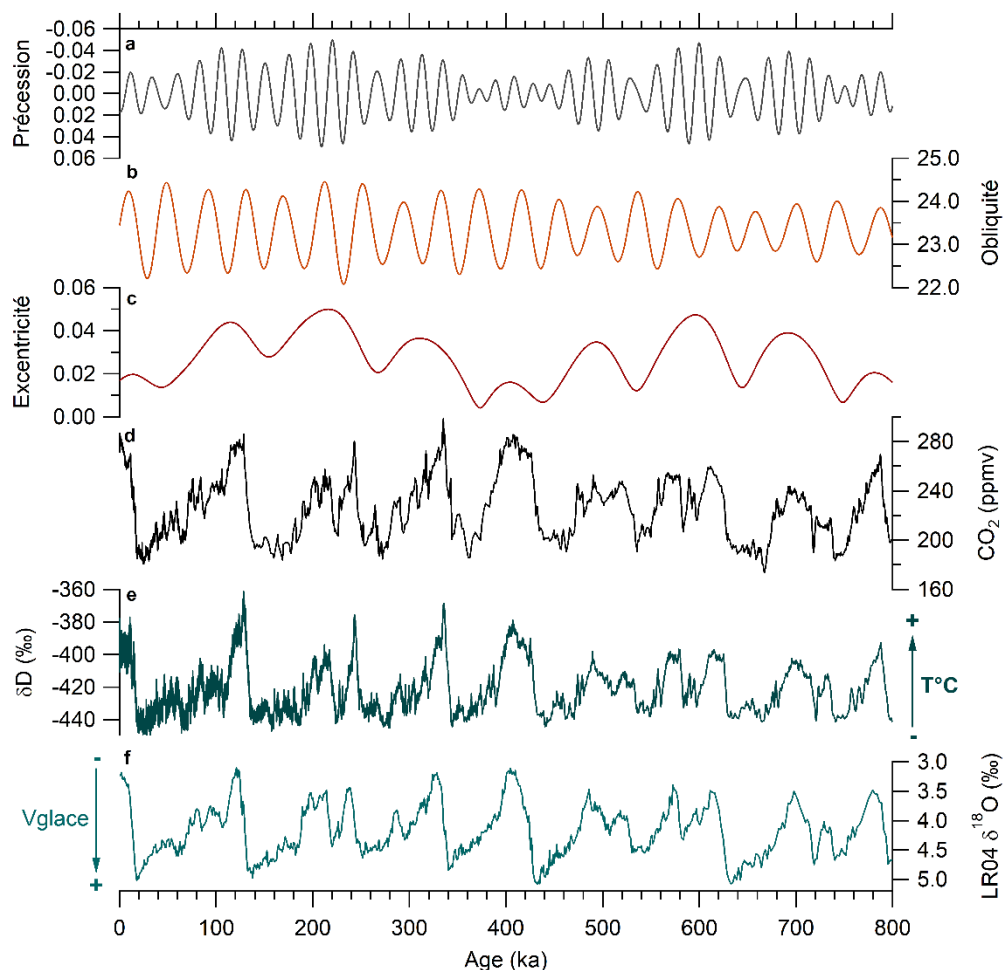


Figure 1.11 Paramètres orbitaux et enregistrements climatiques globaux des derniers 800 ka. **a, b, c** Précession, Obliquité et Excentricité (Laskar et al., 2004), **d** CO₂ composite (ppmv) (Bereiter et al., 2015), **e** δD (‰) de EDC (Jouzel et al., 2007) **f** δ¹⁸O stack sur foraminifères benthiques (Lisiecki and Raymo, 2005). Les enregistrements de glace et le δ¹⁸O composite sont donnés sur l'échelle d'âge AICC2012.

1.3.2 La question des 80 ppm de CO₂

Plusieurs hypothèses existent aujourd'hui pour expliquer les variations d'amplitudes de 80-100 ppm de CO₂ dans l'atmosphère observées à l'échelle des derniers 800 ka. Elles mettent souvent en avant les variations dans les échanges de CO₂ entre l'atmosphère et l'océan à travers des changements de la circulation océanique (Toggweiler et al., 1999 ; Skinner et al., 2010 ; Siani et al., 2013 ; Jaccard et al., 2016) de l'étendue de la glace de mer (Abelmann et al., 2015 ; Ferrari et al., 2014) et de la productivité marine (Kohfeld et al., 2005 ; Martinez-Garcia et al., 2014) Cependant, la productivité terrestre pourrait aussi avoir un impact non négligeable.

1.3.2.1 L'impact de la productivité terrestre

A l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaires, la productivité terrestre est dépendante des conditions climatiques (température, ensoleillement, précipitation). Durant les périodes interglaciaires, les conditions climatiques plus favorables permettent le développement de la végétation sur les continents (Tzedakis et al., 2006 ; Melles et al., 2012) (Figure 1.12). Aux hautes latitudes de l'hémisphère Nord, la diminution de la calotte glaciaire laisse la place à l'augmentation de l'étendue du couvert végétal (de Vernal et Hillaire-Marcel, 2008). La biosphère terrestre agirait alors comme un puits de CO₂ pour l'atmosphère, les modèles estimant que cela pourrait entraîner une baisse de CO₂ de l'ordre de 30 ppm (Kohler et al., 2005 ; Prentice et al., 2011 ; Ciais et al., 2012 ; Sadori et al., 2016) Durant les périodes glaciaires, la végétation tend à moins se développer, et des études basées sur la modélisation de la biosphère terrestre pendant le dernier cycle climatique estiment une baisse de l'ordre de 300 à 700 PgC du stock de carbone terrestre, entraînant une hausse de pCO₂ d'une dizaine de ppm (Köhler and Fischer, 2004 ; Köhler et al., 2010 ; Prentice et al., 2011 ; Brovkin et al., 2012 ; Ciais et al., 2012 ; Menviel et al., 2012), correspondant à une source de CO₂ pour l'atmosphère. Cette baisse de la productivité terrestre pourrait être liée à une baisse de l'étendue des biomes à forte productivité, ou encore à une diminution de la fertilisation par le CO₂ (Hoogakker et al., 2016 ; Davies-Barnard et al., 2017). Au cours des déglaciations, le relargage du stock de carbone associé au permafrost aurait pu avoir un fort impact sur la hausse du CO₂ observé durant ces périodes (Ciais et al., 2012 ; Crichton et al., 2016).

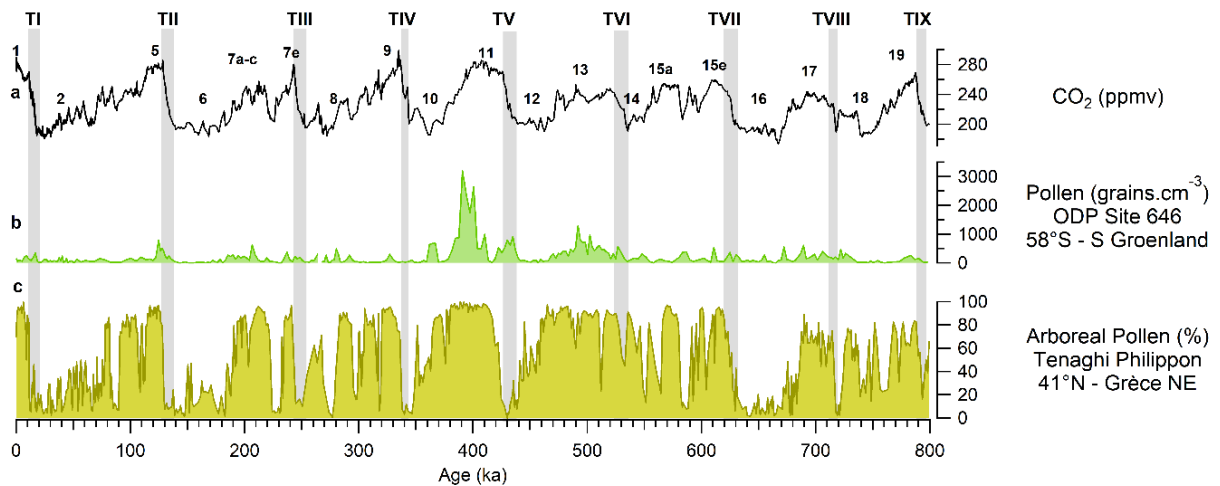


Figure 1.12 Variations de la végétation au cours des derniers 800 ka. a CO₂ (Bereiter et al., 2015), b Concentration de pollen (grains.cm⁻³), ODP 646 (de Vernal et Hillaire-Marcel, 2008), c Pourcentage de Pollen (%), Lac Tenaghi Philippon (Tzedakis et al., 2006).

Alors que pour le dernier cycle climatique, de nombreux enregistrements de productivité biologique terrestre existent et que beaucoup d'études quantifient les flux de carbone qui lui est associée, peu d'études existent sur les derniers 800 ka, et sont souvent indirectes, basées sur l'étude des variations polliniques (Tzedakis et al., 2006 ; de Vernal et Hillaire-Marcel, 2008 ; Melles et al., 2012). De plus, peu d'études s'intéressent aux flux d'oxygène associés aux changements de végétation sur les continents, qui pourraient nous apporter de nouveaux éléments pour mieux estimer l'impact de la biosphère terrestre sur le climat.

1.3.2.2 L'impact des mécanismes physiques et biologiques dans l'océan

Comme vu dans le chapitre précédent, l'océan de surface est seul à échanger avec l'atmosphère dans le réservoir océanique total. Cependant, des variations dans les flux d'échange entre l'océan de surface et l'océan profond et avec la biosphère marine pourraient avoir un impact sur le flux de carbone avec l'atmosphère. De nombreuses études se sont penchées sur ces hypothèses, à travers des changements de la dynamique des océans et de la Pompe Biologique (Sigman and Boyle, 2000)

1.3.2.2.1 Pompe Physique

Au cours des périodes glaciaires, la baisse de la température de surface de l'océan a entraîné une augmentation de la solubilité du CO₂ pouvant engendrer une baisse de l'ordre de 30 ppm de CO₂ dans l'atmosphère. Cependant, la hausse de la salinité des eaux du fait de l'augmentation de l'étendue des calottes de glace sur les continents compenserait en partie la baisse de CO₂ liée à la baisse de la température, de l'ordre de 6.5 ppm (Sigman and Boyle, 2000). Les changements de solubilité du CO₂ dans l'océan ne permettraient donc pas d'expliquer l'amplitude de 80-100 ppm observée entre périodes glaciaires et interglaciaires.

La circulation thermohaline, à travers la formation d'eaux profondes en Atlantique Nord et dans l'Océan Austral, et à travers leur remontée au niveau de zones de divergence, comme celle de l'Antarctique, participerait activement aux échanges de CO₂ entre océan et atmosphère et à la variation de la concentration atmosphérique en CO₂ (Archer et al., 2003 ; Sigman and Boyle, 2000 ; Sigman et al., 2010 ; Hain et al., 2014). Pendant les périodes glaciaires, la ventilation des eaux profondes dans l'Océan Austral serait moins importante, réduisant ainsi les échanges entre les eaux profondes riches en CO₂ et l'atmosphère (François et al., 1997 ; Toggweiler et al., 1999 ; 2006 ; Adkins et al., 2002 ; Wu et al., 2018) (Figure 1.13). L'augmentation de l'étendue de la couverture de glace autour de l'Antarctique, la formation de saumures aux hautes latitudes ou encore le déplacement vers le Nord des Vents d'Ouest, ou Westerlies, sont autant de paramètres qui moduleraient les échanges de CO₂ de l'océan avec l'atmosphère et permettraient d'expliquer une partie de la baisse du CO₂ pendant les périodes glaciaires (Stephens and Keeling, 2000 ; Bouttes et al., 2010 ; Menviel et al., 2018). De nombreuses études à haute résolution temporelle effectuées durant la dernière déglaciation montrent l'importance de l'Océan Austral sur la hausse du CO₂ atmosphérique, liée à une revigoration des upwellings dans cette région, apportant des eaux riches en CO₂ depuis l'océan profond jusqu'à l'océan de surface (Anderson et al., 2009 ; Skinner et al., 2010 ; 2013 ; Siani et al., 2013). Cette reprise de la ventilation serait due à une diminution de l'étendue de la couverture de glace (Stephens and Keeling, 2000 ; Abelmann et al., 2015 ; Ferrari et al., 2014) ou encore à une migration vers le Sud de la ceinture de westerlies (Toggweiler et al., 2009 ; Denton et al., 2010 ; Hain et al., 2014).

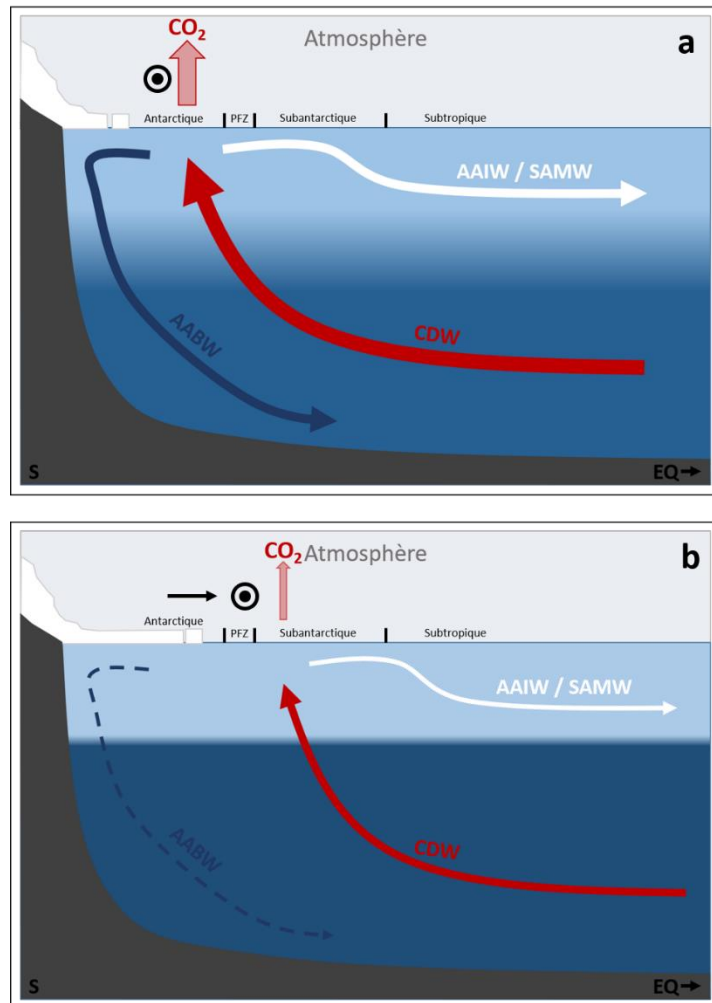


Figure 1.13 Variation de la ventilation, de la couverture de glace et de la position des Westerlies dans l'Océan Austral (modifié d'après Skinner et al., 2010). **a** En période interglaciaire **b**. En période glaciaire. La couverture de glace est représentée par les rectangles gris et la position des Westerlies par le cercle noir. AABW : Antarctic Bottom Waters, CDW : Circumpolar Deep Waters, AAIW : Antarctic Intermediate Waters, SAMW : Subantarctic Mode Waters, PFZ : Polar Front Zone.

La Pompe Physique, en particulier dans l'Océan Austral, serait donc un mécanisme important des variations glaciaires-interglaciaires de la concentration atmosphérique en CO_2 au cours de la dernière déglaciation. A l'échelle des derniers 800 ka, de plus en plus d'études s'intéressent aux variations de la ventilation des eaux profondes dans l'Océan Austral (Williams et al., 2019) et à l'échelle du globe (Bouttes et al., 2020) ainsi qu'à la migration des Westerlies (Kemp et al., 2010), permettant d'amener de nouveaux éléments pour mieux interpréter les variations de CO_2 en lien avec la Pompe Physique. Mais beaucoup de travail reste encore à faire. D'autres questions se posent comme l'impact quantitatif de la Pompe Physique sur la concentration en CO_2 dans l'atmosphère. En effet, les modèles montrent que les changements d'efficacité de la Pompe Physique ne pourraient pas expliquer l'intégralité de l'amplitude des variations de CO_2 (Kohler et al., 2005 ; 2010 ; Menviel et al., 2012 ; Gottschalk et al., 2019).

1.3.2.2 Pompe Biologique

Les variations de la productivité marine, à travers l'efficacité de la Pompe Biologique seraient, avec la Pompe Physique, un des mécanismes majeurs pouvant expliquer les variations de la concentration atmosphérique en CO₂, et en particulier sa baisse durant les périodes glaciaires (Kohfeld et al., 2005 ; Hain et al., 2010 ; 2014). Des différentes régions de l'Océan, la productivité dans l'Océan Austral aurait joué un rôle clé à l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaires, à travers les apports de nutriments par les upwellings et par les poussières (Watson et al., 2000 ; Kohfeld et al., 2005 ; Martinez-Garcia et al., 2009 ; 2011 ; Jaccard et al., 2013). Les études menées à l'échelle de l'Océan Austral montrent une dichotomie marquée entre les variations de productivité de la Zone Antarctique, au Sud du front Polaire, et des zones au Nord du Front Polaire, appelées Zone du Front Polaire (PFZ) et Zone Subantarctique (SAZ) (Kohfeld et al., 2005 ; Jaccard et al., 2013 ; Thöle et al., 2019). Il est donc important de regarder leur impact sur le cycle du carbone séparément.

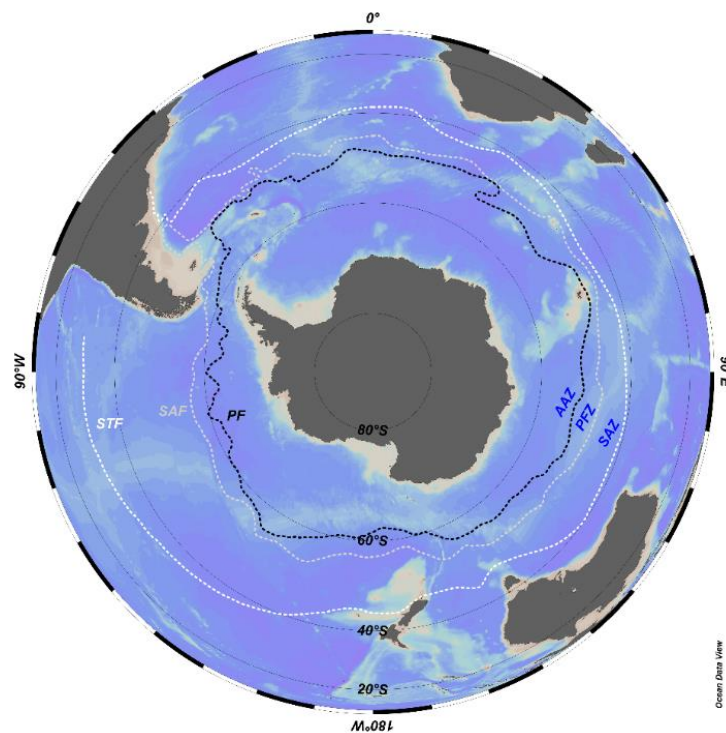


Figure 1.14 Localisation des fronts et zones de l'Océan Austral. STF: Front Subtropical, SAF : Front Subantarctique ; PF : Front Polaire, SAZ : Zone Subantarctique, PFZ : Zone du Front Polaire, AAZ : Zone Antarctique. Fronts d'après Orsi et al., 1995.

Dans les Zones du Front Polaire et Subantarctique, les périodes glaciaires sont caractérisées par une importante productivité exportée (Martinez-Garcia et al., 2009 ; Lamy et al., 2014 ; Thöle et al., 2019) (Figure 1.14). Dans le secteur Atlantique, cette hausse de la productivité est synchrone avec une

augmentation des flux de fer éoliens apportés par les poussières, favorisant l'hypothèse d'une fertilisation par le fer provenant du continent Sud-Américain (Martinez-Garcia et al., 2011, 2014). Cependant, cette hypothèse est débattue, des études montrant que les sédiments marins pourraient également contribuer, en alimentant les eaux de surface en nutriments et notamment en fer, via la circulation océanique (Tagliabue et al., 2014a ; 2014b ; 2017). Quelle que soit l'origine des apports de fer, la forte productivité exportée durant les périodes glaciaires dans la région au Nord du Front Polaire provoquerait une hausse de l'efficacité de la Pompe des Tissus Mous et participerait ainsi à la réduction de la concentration atmosphérique en CO₂. Les modélisations estiment que l'impact d'une plus forte productivité biologique durant la dernière période glaciaire expliquerait 15 à 20 ppm de la baisse de CO₂ (Kohfeld et al., 2005 ; Bopp et al., 2003 ; Tagliabue et al., 2009). A contrario, durant les périodes interglaciaires, la baisse de la productivité exportée enregistrée dans les sédiments va de pair avec une augmentation de la production carbonatée (Diekmann, and Kuhn, 2002 ; Martinez-Garcia et al., 2009 ; Schaefer et al., 2005 ; Salter et al., 2014 ; Duchamp-Alphonse et al., 2018). Les périodes interglaciaires seraient donc caractérisées, dans cette région de l'Austral, par une plus faible efficacité de la Pompe Biologique (Diekmann and Kuhn, 2002).

Dans le secteur Antarctique de l'Océan Austral, l'augmentation de la couverture de glace durant les périodes glaciaires réduit la luminosité à la surface de l'océan, tandis que la réduction de la ventilation des eaux entraîne une baisse des apports en nutriments, limitant drastiquement la productivité (Jaccard et al. 2013 ; Thöle et al., 2019). A l'inverse, durant les périodes interglaciaires, des études ont enregistré une forte productivité exportée et une augmentation de la production carbonatée, en lien avec le recul de la glace de mer et la revigoration des upwellings austraux amenant des eaux riches en nutriment à la surface (Hillebrand et al., 2009 ; Jaccard et al., 2013 ; Thöle et al., 2019).

A l'échelle de l'océan global, peu d'études s'intéressent à la productivité exportée et à la Pompe Biologique en général. Les zones peu productives des basses latitudes pourraient cependant voir leur productivité marine impactée par les apports de nutriments par les eaux intermédiaires antarctiques (AAIW) et les eaux modales subantarctiques (SAMW) formées dans l'Océan Austral (Palter et al., 2010 ; Marshall and Speer, 2012 ; Hain et al., 2014) (Figure 1.15). Les variations de l'apport de nutriments dans les eaux de surface via les changements d'intensité des upwellings austraux pourraient avoir un impact sur ces régions (Hain et al., 2014).

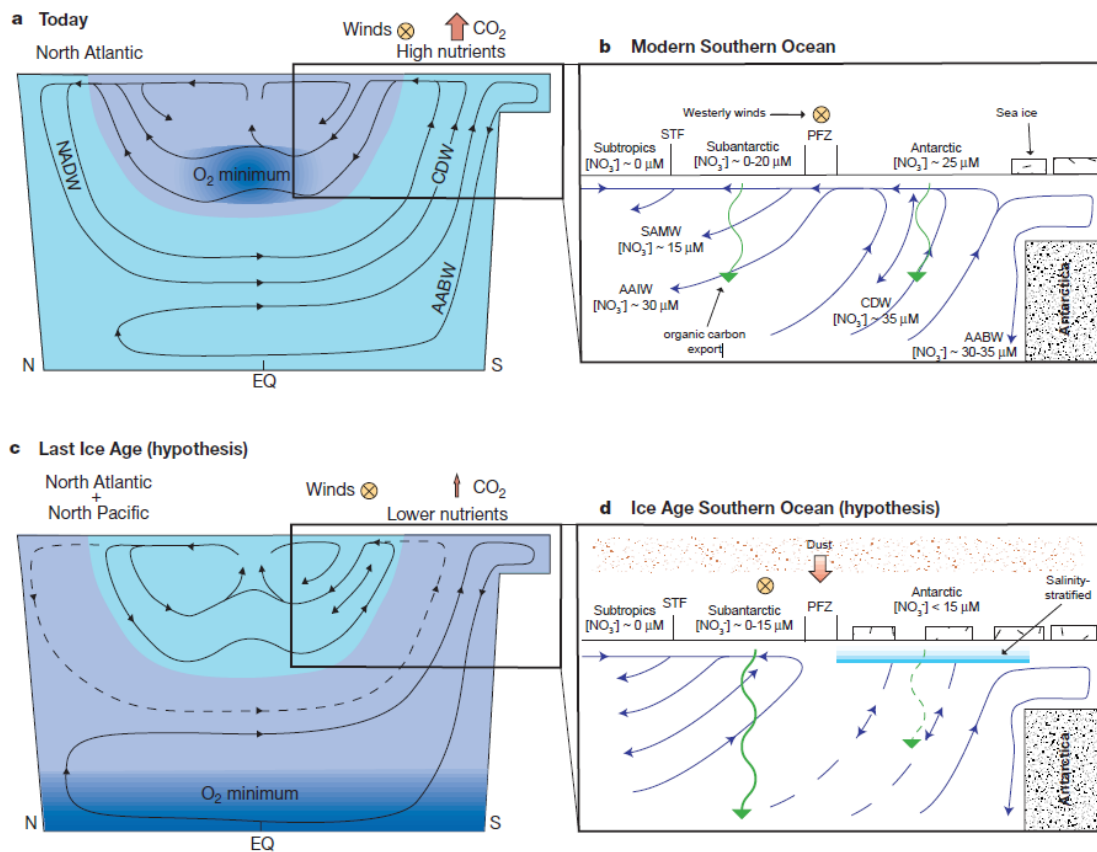


Figure 1.15 Variation de la productivité exportée et de la ventilation dans l'Océan Austral entre l'actuel et la dernière période glaciaire (Sigman and Boyle, 2000).

Le manque d'études sur les variations de l'efficacité de la Pompe Biologique à l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaires dans l'océan, et en particulier dans l'Océan Austral, restreint notre compréhension de son impact sur les changements de concentration de CO₂ atmosphérique. La majorité des études sur la productivité biologique marine s'intéressent essentiellement aux variations de la production organique exportée et donc à l'efficacité de la Pompe des Tissus Mous (Martinez-Garcia et al., 2009 ; 2011 ; Anderson et al., 2014), tandis que les quelques rares études retraçant les variations de l'efficacité de la Contre-Pompe des Carbonates se basent pour la plupart sur des traceurs géochimiques (Charles et al., 1991 ; Diekmann and Kuhn, 2002), et que les quelques études basées sur des traceurs micropaléontologiques sont fortement influencées par la dissolution (Howard and Prell, 1994 ; Flores et al., 2003). De plus à l'échelle des derniers 800 ka, les quelques études disponibles se focalisent sur les secteurs Atlantique et Pacifique, aucune étude ne permet de remonter à l'efficacité de la Pompe des Tissus Mous et de la Contre-Pompe des Carbonates dans le secteur Indien. L'apport de nouvelles données géochimiques et micropaléontologiques dans l'Océan Austral, et en particulier dans le secteur Indien, permettrait de mieux estimer les variations de la Pompe Biologique et son impact sur le cycle du carbone au cours des derniers 800 ka.

1.3.3 La spécificité de la Terminaison V et de l'interglaciaire MIS 11

Au cours des derniers 800 ka, l'amplitude des variations entre périodes glaciaires et périodes interglaciaires a augmenté. Les enregistrements de la composition atmosphérique en CO₂ des 9 derniers cycles climatiques ont montré une augmentation de la concentration en CO₂ durant les 5 derniers interglaciaires comparés aux interglaciaire précédant 430 ka (Lüthi et al., 2008) (Figure 1.16). Alors que les interglaciaires suivant 430 ka ont des valeurs de CO₂ en moyenne équivalentes à la valeur préindustrielle (280 ppm), les interglaciaires précédant 430 ka ont une concentration en CO₂ atmosphérique systématiquement inférieure à la valeur préindustrielle (260 ppm). On retrouve cette même tendance dans différents enregistrements climatiques tels que la température moyenne Antarctique (Jouzel et al., 2007) ou encore le volume des glaces (Lisiecki and Raymo, 2005), avec un volume de glace plus bas durant les interglaciaires plus jeunes que 430 ka. Ce passage depuis des interglaciaires doux vers des interglaciaires plus chauds marqué à 430 ka, est appelé la Transition Bruhnes Moyen (ou Mid-Brunhes Transition, MBT).

La Terminaison V (433-426 ka sur la chronologie AICC2012) est la première déglaciation associée à l'augmentation des amplitudes climatiques après la MBT, affichant une concentration atmosphérique moyenne en CO₂ d'environ 280 ppmv. Elle est précédée par la plus froide des périodes glaciaires (MIS 12), et est suivie par le plus long des interglaciaire (MIS 11).

L'interglaciaire MIS 11 est unique par plusieurs aspects. Outre sa durée exceptionnellement longue (~ 30 ka), il est le premier interglaciaire clairement associé au cycle de 100 ka depuis la MPT. MIS 11 est un interglaciaire très étudié. En effet, il coïncide avec un minimum d'excentricité et est donc considéré par certaines études comme un possible analogue pour l'interglaciaire actuel (MIS 1) (Droxler and Farrell, 2000 ; Loutre, 2003 ; Candy et al., 2014), même si certaines publications montrent que MIS 19 serait un meilleur analogue du fait de la correspondance des paramètres de précession et d'obliquité en plus de l'excentricité (Loutre et Berger, 2000). Malgré une concentration en CO₂ élevée durant plusieurs dizaines de milliers d'années, la température durant MIS 11 n'est pas plus élevée que durant les interglaciaires suivant (Jouzel et al., 2007), tandis que le niveau marin durant cet interglaciaire est évalué entre 6 et 13 mètres plus haut qu'à la période pré-industrielle (Raymo and Mitrovica, 2012).

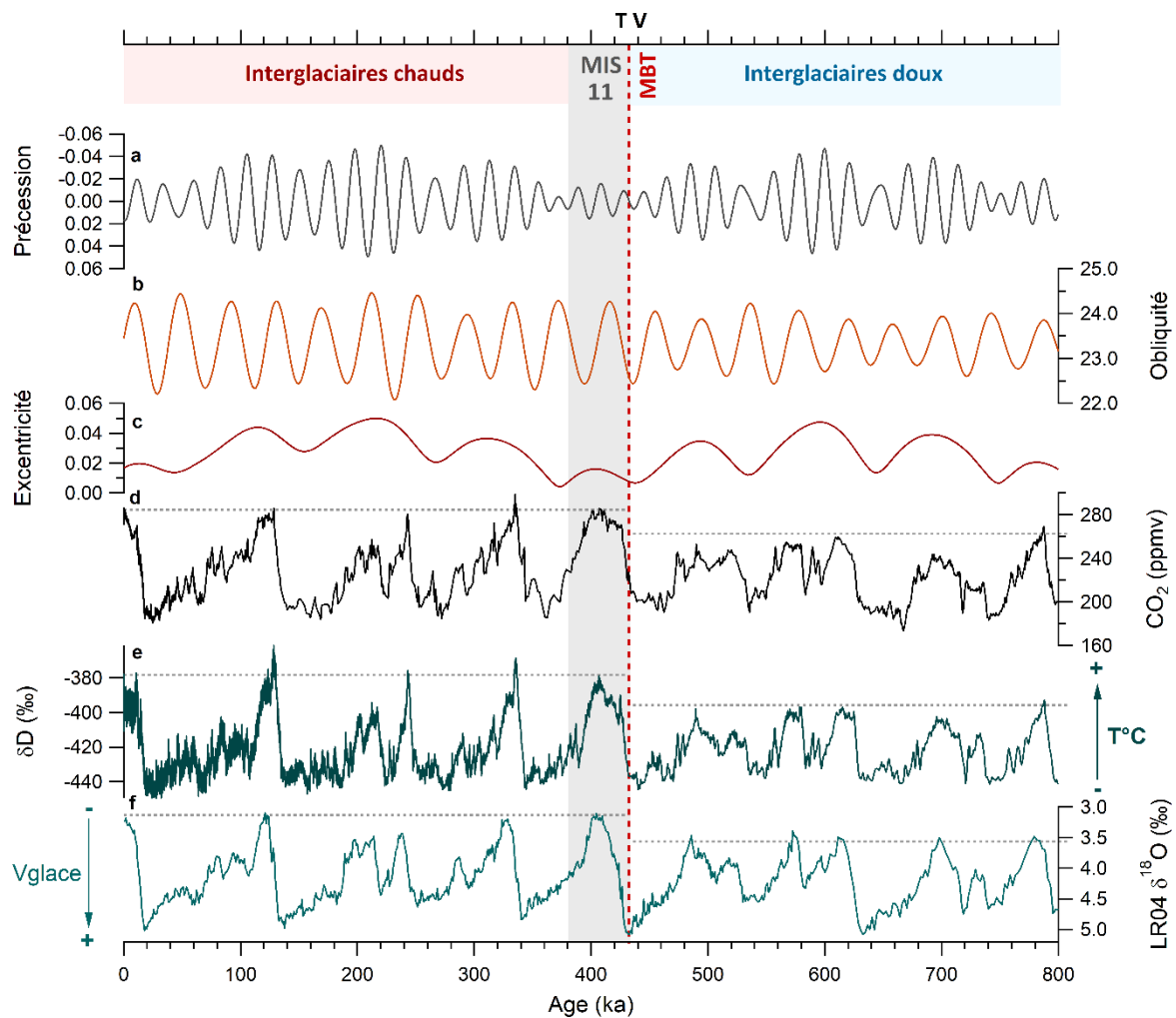


Figure 1.16 Les caractéristiques de MIS 11 à l'échelle des derniers 800 ka. **a, b, c** Précession, Obliquité et Excentricité (Laskar et al., 2004), **d** CO₂ composite (ppmv) (Bereiter et al., 2015), **e** δD (‰) de EDC (Jouzel et al., 2007) **f** δ¹⁸O stack sur foraminifères benthiques (Lisiecki and Raymo, 2005). Les enregistrements de glace et le δ¹⁸O composite sont donnés sur l'échelle d'âge AICC2012. La ligne pointillée verticale rouge représente la transition entre les interglaciaires frais et les interglaciaires chaud (Transition Brunhes Moyen, MBT à ~430 ka), la période grisée représente l'interglaciaire MIS 11.

Dans l'océan, MIS 11 se caractérise par une forte production carbonatée pélagique, aussi bien aux basses latitudes avec la création de nombreux récifs (Husson et al., 2018), qu'aux hautes latitudes avec la présence de nombreux blooms de phytoplanctons enregistrés dans les sédiments marins (Barker et al., 2006 ; Rickaby et al., 2007 ; Flores et al., 2012 ; Saavedra-Pellitero et al., 2017a ; 2017b). Dans l'océan profond, MIS 11 est marqué par un épisode de dissolution important, créant de nombreux hiatus dans les archives climatiques pour cette période (Barker et al., 2006). Sur les continents, la longue période interglaciaire favorise le développement du couvert végétal sur toute la durée de MIS 11. Les enregistrements polliniques montrent aussi un recul important des calottes de l'hémisphère Nord, comme au Groenland (de Vernal et Hillaire-Marcel, 2008). L'interglaciaire MIS 11 est, au vu de toutes les caractéristiques citées ci-dessus, une période clé du Quaternaire et son étude à haute résolution

permettrait de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans la longueur de cet interglaciaire et pourrait permettre de mieux prédire comment le climat futur peut évoluer.

La productivité biologique, tant à l'échelle des continents que des océans, a enregistré d'importantes variations au cours des derniers 800 ka. Ces changements auraient pu avoir un impact sur le climat et en particulier sur le cycle du carbone à travers les échanges de CO₂ avec l'atmosphère. Dans le but de mieux comprendre ces échanges et leur rôle sur le CO₂ à l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaires, cette thèse se base sur l'utilisation de différents outils dans les carottes de glace et de sédiments marins pour retracer les variations de la productivité globale et de la Pompe Biologique marine. Les prochains chapitres décrivent les archives et outils utilisés ainsi que les résultats obtenus.

2. Les carottes de glace et de sédiments marins, des archives complémentaires pour retracer les variations passées de la productivité biologique

Pour mieux comprendre le rôle de la productivité biologique sur les variations de CO₂ à l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaires, il est nécessaire de retracer les changements de productivité globale, marine et terrestre.

Durant ce travail de thèse, je me suis intéressée à ces trois aspects à travers l'utilisation de plusieurs outils :

- Les mesures de $\Delta^{17}\text{O}$ de O₂ dans les bulles d'air piégées dans la carotte de glace Epica Dome C prélevée en Antarctique, dans le but de reconstruire les flux d'oxygène liés à la productivité de la biosphère globale ;
- L'étude géochimique (CaCO₃, COT, XRF) et micropaléontologique (coccolithes et foraminifères) de la carotte sédimentaire marine MD04-2718 prélevée dans le secteur Indien de l'Océan Austral,
- Une synthèse bibliographique de données de productivité marine et terrestre pour intégrer les résultats obtenus au cours de ce travail aux résultats préalablement obtenus dans la littérature et ainsi mieux contraindre les mécanismes mis en jeu à différentes échelles spatio-temporelles.

Ce chapitre sera consacré, dans un premier temps, à la description des carottes de glace comme archives climatiques avec les différents traceurs que l'on peut mesurer dans la phase glace et dans la phase gaz, puis je détaillerai les méthodes utilisées au cours de cette thèse pour mesurer le $\Delta^{17}\text{O}$ de O₂ dans l'air piégé dans la glace de la carotte Epica Dome C afin de reconstruire la productivité biosphérique globale.

Dans un deuxième temps, je décrirai le contexte géologique et océanographique du secteur Indien de l'Océan Austral dans lequel a été prélevée la carotte de sédiment marin MD04-2718 sur laquelle j'ai travaillé pour reconstruire les variations de la Pompe Biologique. Je détaillerai ensuite les différents protocoles utilisés pour les analyses micropaléontologiques et géochimiques effectuées sur cette carotte.

2.1 La composition isotopique de l'oxygène dans l'atmosphère

L'oxygène est le deuxième élément le plus abondant dans l'atmosphère (20,8%) après l'azote. Son temps de résidence dans l'atmosphère est de 1200 ans. Il possède 3 isotopes stables : ^{16}O (99.762%), ^{17}O (0.038%) et ^{18}O (0.205%), le premier étant désigné comme l'isotope léger et les deux autres comme les isotopes lourds. Le cycle de l'oxygène comprend trois réservoirs entre lesquels les échanges se font à courte et moyenne échelle de temps : l'atmosphère, la biosphère (terrestre et marine) et la stratosphère. La composition isotopique de l'oxygène dans l'atmosphère peut être étudiée grâce au rapport d'abondance entre le nombre d'isotopes lourds (ici ^{18}O ou ^{17}O) et le nombre d'isotopes légers (ici ^{16}O) mesurés dans un échantillon. Les variations isotopiques étant très petites, la notation δ est utilisée. Elle représente la teneur relative en isotopes lourds sur isotopes légers par rapport à la teneur d'un standard et est exprimée en permil (‰). Ainsi, le $\delta^{18}\text{O}_{atm}$ et le $\delta^{17}\text{O}_{atm}$ sont exprimés comme tels :

$$\delta^{18}\text{O}_{atm} = \left(\frac{\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}_{\text{échantillon}}}{\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}_{\text{standard}}} - 1 \right) * 1000 \quad \delta^{17}\text{O}_{atm} = \left(\frac{\frac{^{17}\text{O}}{^{16}\text{O}}_{\text{échantillon}}}{\frac{^{17}\text{O}}{^{16}\text{O}}_{\text{standard}}} - 1 \right) * 1000$$

La composition isotopique d'un échantillon « s'appauvrit » lorsque celui-ci perd des isotopes lourds par rapport aux légers. Inversement, quand l'échantillon gagne des isotopes lourds par rapports aux isotopes légers, il « s'enrichit ».

Produit lors de la photosynthèse et utilisé lors de la respiration, l'oxygène est essentiel à la vie sur Terre, et les flux d'oxygène entre la biosphère et l'atmosphère représentent la majeure partie des échanges. La composition isotopique de l'oxygène est ainsi dépendante de l'utilisation de l'oxygène par la biosphère (photosynthèse et respiration) mais elle dépend aussi du cycle hydrologique (distillation de Rayleigh) à travers le couplage du cycle de l'oxygène et du cycle de l'eau lors de la photosynthèse, ainsi que des réactions photochimiques avec la stratosphère. Des fractionnements isotopiques différents sont associés à ces trois processus et impactent différemment la composition isotopique de l'oxygène. L'étude de la composition élémentaire et isotopique de l'atmosphère permet donc d'obtenir des informations sur ces trois processus. Trois traceurs principaux peuvent être étudiés pour remonter aux flux d'oxygène dans l'atmosphère : 1) La concentration atmosphérique d'oxygène, 2) Le $\delta^{18}\text{O}$ de l'oxygène atmosphérique,

ou $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$, un traceur complexe qui dépend des variations de volume des glaces, du cycle hydrologique ou encore de la productivité de la biosphère terrestre et marine et 3) La composition isotopique triple, ou $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 , un traceur unique permettant de retracer le flux d'oxygène lié à la productivité biosphérique globale.

2.1.1 La composition isotopique triple de l'oxygène comme traceur de la productivité biologique

2.1.1.1 Définitions

Dans un système à 3 isotopes, la dépendance en masse des fractionnements isotopiques s'exprime selon la formule suivante :

$$(\delta^{17}\text{O} + 1) \approx (\delta^{18}\text{O} + 1)^\lambda \text{ soit } \delta^{17}\text{O} \approx \lambda * \delta^{18}\text{O}$$

Avec λ , un paramètre dépendant de la masse des isotopes ainsi que des processus associés à l'origine du fractionnement isotopique. Dans le cas du dioxygène atmosphérique, une valeur moyenne de 0.516 a été choisie comme référence (Angert et al., 2003 ; Luz and Barkan, 2005) cette valeur correspondant au fractionnement moyen lors de la respiration de la biosphère (cf 2.1.1.2.1).

On définit alors l'anomalie $\Delta^{17}\text{O}$ comme :

$$\Delta^{17}\text{O} = \ln(\delta^{17}\text{O} + 1) - 0.516 * \ln(\delta^{18}\text{O} + 1).$$

2.1.1.2 Les fractionnements isotopiques

2.1.1.2.1 Les fractionnements isotopiques liés aux processus biologiques et au cycle hydrologique

Les réactions liées au cycle hydrologique et aux processus biologiques sont liées à des fractionnements isotopiques dépendants de la masse. Les différents processus physiques et chimiques donnant lieu à un fractionnement isotopique sont chacun associé à un coefficient de fractionnement qui leur est propre. Il

est donc important de prendre en compte tous les processus pour établir le coefficient de fractionnement moyen de l'ensemble de ces processus et ainsi étudier les variations de $\Delta^{17}\text{O}$ à l'échelle de l'atmosphère.

Lors des processus biologiques et du cycle hydrologique, la différence de masse entre le ^{16}O et le ^{18}O est en moyenne deux fois celle entre le ^{16}O et le ^{17}O . De ce fait, on observe un enrichissement en ^{18}O environ deux fois plus important que celui du ^{17}O par rapport au ^{16}O .

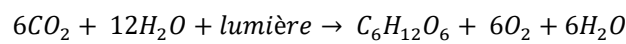
Dans ce cas, le coefficient associé aux processus biologiques est proche de 0,52.

$$(\delta^{17}\text{O} + 1) \approx 0.52 (\delta^{18}\text{O} + 1)$$

Plus précisément, ce coefficient peut varier entre 0.5 et 0.53 (Angert et al., 2003 ; Helman et al., 2005) (Tableau 2.1).

Fractionnement isotopique de l'oxygène dans le cycle hydrologique

Le signal du $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ est relié directement au $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau via le processus de photosynthèse :



Lors de la photosynthèse qui a lieu dans les plantes, le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau est transmis au $\delta^{18}\text{O}$ du dioxygène produit. Les variations du $\delta^{18}\text{O}$ dans les plantes au cours du temps sont reliées aux variations du $\delta^{18}\text{O}$ de l'environnement (océan pour la biosphère marine ou eau du sol, elle-même reliée à l'eau météorique, pour la biosphère terrestre).

Le $\delta^{18}\text{O}$ de l'océan est dépendant des variations du volume des glaces. En effet, au cours des périodes glaciaires, le volume des glaces augmente aux hautes latitudes. Les glaces des hautes latitudes ont un $\delta^{18}\text{O}$ plus faible que celui de l'océan à cause de l'appauvrissement des précipitations en isotopes lourds depuis les basses vers les hautes latitudes (distillation de Rayleigh). Ainsi, en période glaciaire, tandis que les calottes de glace s'enrichissent en isotopes légers, le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer augmente : il est de 1 ‰ plus élevé qu'en période interglaciaire.

Le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau météorique dépend aussi du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer ainsi que de la distillation des régions sources aux régions de précipitations. Dans ce cadre, les variations de la zone de convergence intertropicale dans le temps ont une grande influence. Ensuite, le $\delta^{18}\text{O}$ des feuilles, pour la biosphère terrestre, est fortement influencé par les conditions d'évapotranspiration (principalement humidité).

Toutes ces influences impactent largement le $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ et $\delta^{17}\text{O}_{\text{atm}}$ ce qui complique l'interprétation directe du $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ comme traceur de productivité de la biosphère. Les variations de $\delta^{17}\text{O}$ et de $\delta^{18}\text{O}$ dans le cycle

hydrologique suivent une même relation telles que les variations de $\ln(1+\delta^{17}\text{O})$ sont égales à 0.528 fois les variations de $\ln(1+\delta^{18}\text{O})$.

Fractionnements isotopiques liés à la biosphère

Au niveau des processus de la biosphère, la photosynthèse ne fractionne pas ou presque pas (Guy et al., 1993 ; Eisenstadt et al., 2010). En revanche, lors de la consommation de dioxygène, les isotopes légers sont consommés de façon préférentielle.

Dans la biosphère, il existe trois processus principaux associés à la respiration : 1) la photorespiration, 2) la réaction de Mehler, et 3) la respiration dans le noir (ou dark respiration), avec chacun un coefficient de fractionnement isotopique associé. Ces coefficients ainsi que la proportion des flux associés à chaque processus de respiration doivent être pris en compte pour calculer le λ moyen associé à la respiration.

1) La photorespiration est le processus de dégazage de CO_2 par les plantes à la lumière. Le flux d'oxygène lié à la photorespiration dépend de plusieurs paramètres environnementaux comme la température ou la concentration en CO_2 . Une baisse du CO_2 ou une augmentation de la température sont ainsi associées à une augmentation de la photorespiration par les plantes. Mais l'intensité de la photorespiration dépend aussi de la distribution des plantes sur les continents et du ratio de plantes C3/C4, les plantes en C4 minorant la photorespiration par rapport aux plantes en C3. Ces deux derniers paramètres étant liés aux variations du climat, le pourcentage de flux d'oxygène associé à la photorespiration évolue au cours du temps. Cette variation doit être prise en compte lors de l'estimation des variations de fractionnements isotopiques de l'oxygène (Hoffmann et al., 2004 ; Landais et al., 2007). Landais et al., (2007) estiment ainsi, à l'aide de modèles de végétation, que la contribution de la photorespiration au flux d'oxygène biosphérique était de 15%, durant le Dernier Maximum Glaciaire, tandis qu'elle était de 30% durant la période préindustrielle.

2) La réaction de Mehler est une réaction de photoréduction de l' O_2 en molécule d' H_2O sous l'effet de la lumière (Mehler, 1951). Elle contribue à 10% des flux associés à la respiration, au Dernier Maximum Glaciaire comme à la période préindustrielle (Badger et al., 2000).

Enfin 3), la respiration dans le noir, ou « dark respiration », correspond à la respiration dans les sols et dans les feuilles en absence de lumière, soit la nuit. Le coefficient de fractionnement associé est le même pour les feuilles et pour les sols, mais les flux associés au sol et aux feuilles diffèrent, la « dark respiration » dans les sols étant plus importantes que dans les feuilles (respectivement 44 et 16% du flux associé à la respiration globale durant la période préindustrielle, Landais et al., 2007).

Les différents fractionnements associés à la respiration montrent de grandes variations à la fois sur les changements de $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ et sur les liens entre $\delta^{17}\text{O}_{\text{atm}}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ (i.e. le coefficient λ). Cependant, ces variations restent raisonnables sur le coefficient λ (entre 0.509 et 0.525, Tableau 2.1).

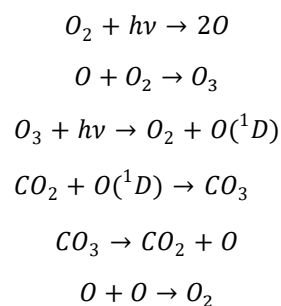
	λ
Eau météorique	0.528 ^a
Evapotranspiration	0.511 – 0.522 ^b
Photorespiration	0.509 ^c
Réaction de Mehler	0.525 ^c
Dark respiration	0.516 ^d

Tableau 2.1 Valeurs de λ pour les différents processus de cycle hydrologique et de respiration de la biosphère terrestre. a Meijer and Li, 1998, b Landais et al., 2006, c Helman et al., 2005, d Angert et al., 2003.

2.1.1.2.2 Fractionnement isotopique lié au flux stratosphérique

Dans la stratosphère, le fractionnement isotopique de l'oxygène lors de la formation d'ozone (O_3) puis de CO_2 par réactions photochimiques se fait indépendamment de la masse (Thiemens, 1991 ; Bender et al., 1994 ; Luz et al., 1999), l'enrichissement en $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ est donc égal à celui en $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, ce qui équivaut à un λ de 1.

Lors de ces réactions photochimiques, l' O_2 se photodissocie dans un premier temps sous l'action du rayonnement ultraviolet. Puis l'ozone formé produit un atome d' $\text{O}(^1\text{D})$ sous l'effet de la photolyse par rayon UV, atome qui réagit avec une molécule de CO_2 pour former du CO_3 qui se désintègre automatiquement en CO_2 et O (Yung et al., 1991).



Le CO₂ stratosphérique formé à partir d'O₂ stratosphérique est enrichi en isotopes lourds, ce qui, par conséquence, entraîne un appauvrissement en isotopes lourds de l'O₂ dans l'atmosphère.

Dans le cas du fractionnement isotopique indépendant de la masse dans la stratosphère, la relation entre δ¹⁸O et δ¹⁷O est alors la suivante :

$$(\delta^{17}O + 1) \approx (\delta^{18}O + 1)$$

2.1.1.3 Le Δ¹⁷O de O₂ mesuré dans l'air piégé dans la glace comme traceur de la productivité biosphérique passée

La mesure du Δ¹⁷O de O₂ de l'air piégé dans les carottes de glace permet de reconstruire les variations passées de la productivité de la biosphère. Comme dit en introduction, pour l'étude de la composition isotopique triple de l'oxygène dans l'atmosphère (Δ¹⁷O de O₂) le coefficient de fractionnement associé à la moyenne de l'ensemble des processus biologique est de 0,516, en supposant que les flux associés à la respiration et à la photosynthèse sont à l'équilibre (Angert et al., 2003 ; Luz and Barkan, 2005).

$$\Delta^{17}O \text{ de } O_2 = \ln(\delta^{17}O + 1) - 0,516 * \ln(\delta^{18}O + 1)$$

C'est cette formule qui sera utilisée pour calculer le Δ¹⁷O de O₂ à partir des mesures isotopiques de l'oxygène de l'air piégé dans la carotte de glace EDC, méthode qui sera présentée plus bas dans ce chapitre.

Le Δ¹⁷O de O₂ de l'air piégé dans les carottes de glace est calculé par rapport au Δ¹⁷O de O₂ de l'atmosphère actuel. Par définition, le Δ¹⁷O de O₂ actuel est donc de 0 per meg. Pareillement, le δ¹⁸O_{atm} de référence est de 0 ‰. Malheureusement, à cause de fractionnement élémentaire lors de la formation des bulles d'air dans la glace et après le forage (Severinghaus and Battle, 2001 ; Bender et al., 1995), la composition élémentaire de l'oxygène n'est pas directement utilisable pour reconstruire les variations de la productivité de la biosphère. Les corrections prises en compte pour corriger les mesures de ces effets seront expliquées dans les chapitres 2 et 3.

Une étude en terrarium menée par Luz et al. (1999) permet de déterminer la valeur du Δ¹⁷O lié à la biosphère seule, estimée à 155 per meg. Ils démontrent grâce à cette expérience que l'oxygène atmosphérique est appauvri en ¹⁷O par rapport à une atmosphère en équilibre avec la biosphère. Ils affectent cette anomalie négative comme provenant des réactions photochimiques dans la stratosphère,

le $\Delta^{17}\text{O}$ de la stratosphère étant estimé à -1.5 per meg. En effet, du fait du fractionnement isotopique indépendant de la masse dans la stratosphère, le CO_2 est enrichi en ^{18}O et ^{17}O de la même façon, entraînant une anomalie négative en ^{17}O dans l'oxygène atmosphérique.

Par la suite, de nouvelles études permettent d'estimer le $\Delta^{17}\text{O}$ de la biosphère terrestre et de la biosphère marine à 110 et 249 per meg respectivement (Luz and Barkan, 2000 ; Landais et al., 2007 ; Barkan and Luz, 2011) (Figure 2.1).

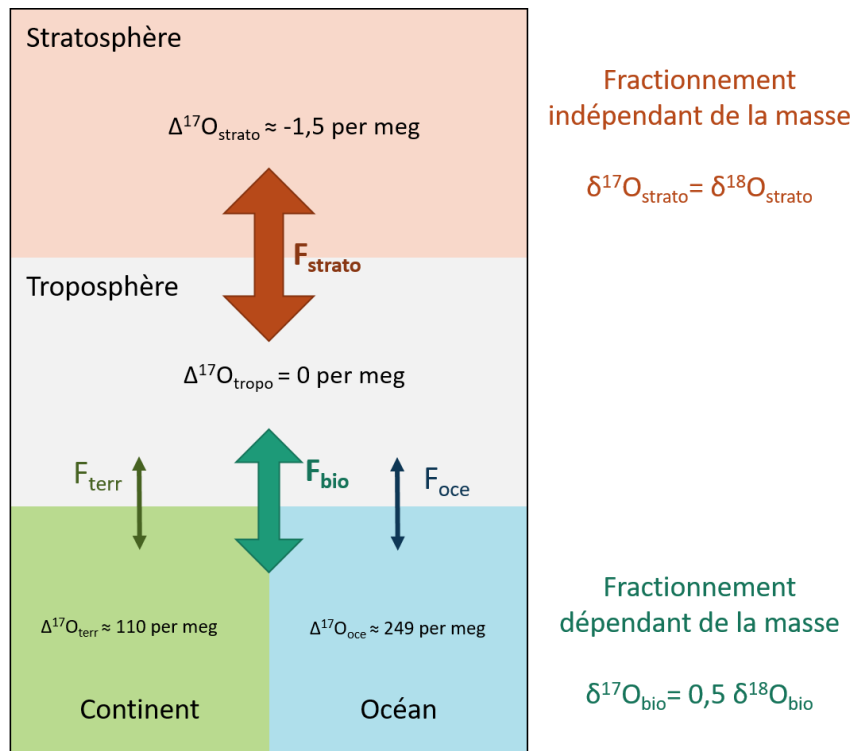


Figure 2.1 Schéma des flux d'oxygène affectant le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 atmosphérique selon Landais et al., 2007.

Peu d'études retracent les variations du $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 dans le passé, la faible abondance de ^{17}O dans l'oxygène (0.038%) et le fait que le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 est un paramètre du second ordre demandant une haute précision des mesures. Des enregistrements des variations de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 dans l'air piégé dans la glace ont été mesurés pour les derniers 400 ka jusqu'à maintenant (Luz et al., 1999 ; Blunier et al., 2002 ; 2012). Au cours de cette période, le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 varie entre -18.45 et 56.12 per meg, avec des valeurs proches de 0 pendant les périodes interglaciaires et des valeurs entre 40 et 50 en moyenne pendant les périodes glaciaires (Figure 2.2b). Aucune mesure n'a encore été faite sur le reste de la période couverte par les carottes de glace, soit jusqu'à 800 ka. Il est donc crucial de faire de nouvelles mesures pour reconstruire les variations du flux d'oxygène biosphérique au cours des 8 derniers cycles glaciaires-interglaciaires.

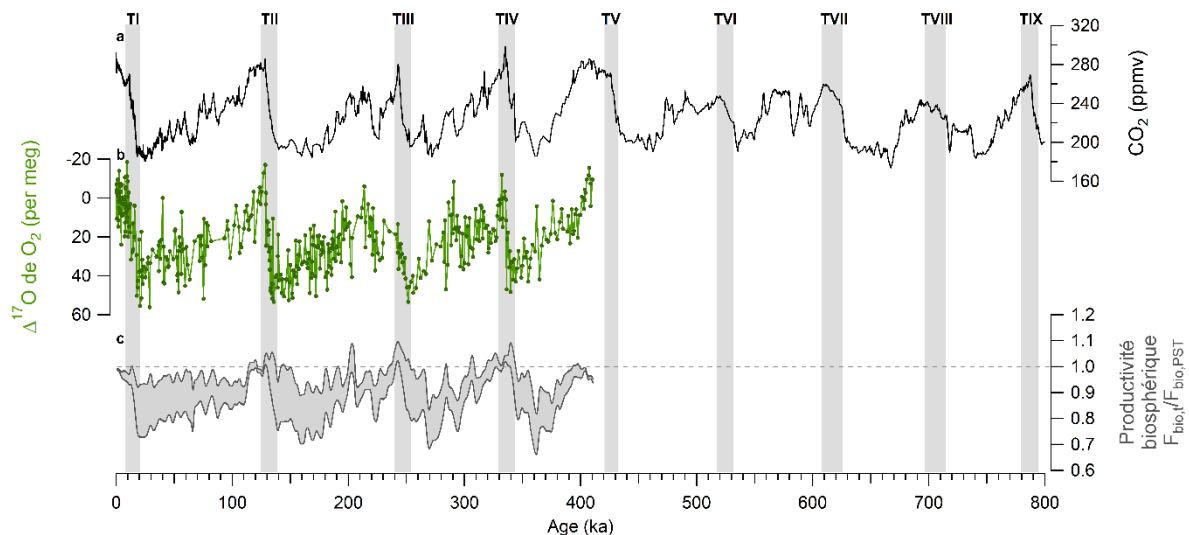


Figure 2.2 Etat de l'art des mesures de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 et de reconstruction de flux d'oxygène lié à la productivité de la biosphère. a CO_2 (Bereiter et al., 2015), b $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 (Blunier et al., 2002 ; 2012), c $F_{\text{bio,t}}/F_{\text{bio,PST}}$ (Blunier et al., 2012).

Les études de Luz et al. (1999) et Blunier et al. (2002) ; (2012) utilisent les données de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 pour pouvoir remonter aux changements de flux d'oxygène lié à la productivité biosphérique globale au cours du temps. Cependant, plusieurs méthodes existent pour calculer ce flux. Les méthodes sont décrites brièvement dans le paragraphe suivant.

2.1.1.4 Estimation du flux d'oxygène lié à la productivité biosphérique globale

La première reconstruction de productivité de la biosphère à partir de mesures du $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 a été calculée par Luz et al. (1999) en estimant les valeurs de $\Delta^{17}\text{O}$ et les flux d'oxygène associés à la biosphère et à la stratosphère.

Dans la stratosphère, la production d' O_2 appauvri par réactions photochimiques est limitée par la concentration en CO_2 (Luz et al., 1999 ; Blunier et al., 2012). Il est donc possible d'estimer le flux d'oxygène biosphérique passé comparé à la période préindustrielle à partir du $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 et du CO_2 mesurés dans les carottes de glace. Les valeurs de la concentration atmosphérique en CO_2 dans le passé ainsi que le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 sont obtenues par mesures directes dans les bulles d'air piégées dans la glace. Le calcul du flux d'oxygène associé à la biosphère nécessite aussi d'estimer les variations des $\Delta^{17}\text{O}$ associées à la biosphère terrestre et marine, calculées à partir des coefficients de fractionnement isotopiques associés aux différents processus biologiques liés aux flux d'oxygène biosphérique, c.à.d. principalement la respiration dans le noir (« dark respiration ») et la photorespiration (cf paragraphes

précédents). Il est aussi nécessaire de prendre en compte le ratio du flux de productivité associé à la biosphère terrestre et à la biosphère marine (Landais et al., 2007 ; Blunier et al., 2012). Le détail des calculs sera expliqué dans le chapitre 3.

Deux méthodes différentes ont été développées par Landais et al., (2007) puis par Blunier et al., (2012), pour reconstruire les flux d'oxygène liés à la productivité de la biosphère à partir des mesures de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 . Les deux modèles prennent en compte les estimations des coefficients de fractionnements associés à la respiration, à la photosynthèse et aux variations du cycle hydrologique ainsi que les variations du couvert végétal. La différence entre les deux modèles vient de la quantification des flux stratosphériques : tandis que le modèle de Landais et al., 2007 estime le flux stratosphérique à partir du CO_2 mesuré dans les carottes de glace, Blunier et al., 2012 l'estime à travers l'utilisation d'un modèle en boîte prenant en compte le fractionnement indépendant de la masse lié à la stratosphère. Landais et al. (2007) reconstruisent une baisse de la productivité de la biosphère lors du Dernier Maximum Glaciaire avec un flux d'oxygène associé de l'ordre de 60 à 75% du flux préindustriel. Les reconstructions du flux d'oxygène biosphérique obtenues par Blunier et al. (2012) à partir de nouvelles données de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 au cours des derniers 400 ka montrent une baisse de 20% environ des flux biosphériques durant les périodes glaciaires comparées aux périodes interglaciaires, une baisse plus faible qu'estimée par Landais et al., (2007) (Figure 2.2c).

Les reconstructions de flux d'oxygène liés à la productivité de la biosphère calculées au cours de ma thèse à partir des données de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 sont basées sur l'utilisation du modèle de Landais et al., (2007) (voir Chapitre 3).

2.2 Les carottes de glace comme archives climatiques des derniers 800 ka

Aux pôles, la neige accumulée au fil des milliers d'années a formé de grandes calottes glaciaires de plusieurs kilomètres d'épaisseur. Cette glace renferme de nombreuses informations sur les climats passés de la Terre, que ce soit dans la phase glace, avec les poussières et la composition isotopique de l'eau ; ou dans la phase gaz, avec la composition de l'atmosphère passée piégée dans les bulles d'air. Les carottes de glace sont ainsi des archives climatiques importantes.

Les expéditions de forage de glace ont débuté au Groenland et en Antarctique dès les années 1960. Depuis, de nombreuses carottes de glace ont été prélevées sur de nouveaux sites permettant de remonter toujours plus loin dans le temps, dans l'objectif de répondre aux questions scientifiques encore en suspens.

Au cours de ce travail, j'ai mesuré le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 dans les bulles d'air piégées dans la glace de la carotte Epica Dome C dans le but de reconstruire les variations de productivité biosphérique globale au cours des derniers 800 ka. Dans ce chapitre, j'introduirai les concepts et traceurs nécessaires à ces analyses et interprétation. Je parlerai donc d'abord des processus de piégeage de l'air dans la glace, puis de la méthode de datation des carottes de glace avec le modèle d'âge AICC2012. Je parlerai ensuite des isotopes de l'oxygène et des méthodes utilisées pour reconstruire les variations de productivité de la biosphère à partir du $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 . Enfin, dans une dernière partie de ce chapitre je détaillerai comment a été mesuré le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 au cours de ma thèse.

2.2.1 La carotte EDC

La carotte de glace étudiée au cours de cette thèse a été forée sur le site de Dome C (75°06'S ; 123°21'E, 3233m au-dessus du niveau de la mer) entre 1996 et 2004 par le projet EPICA (European Project for Ice Coring in Antarctica) (Figure 2.3). Elle couvre les derniers 800 000 ans et permet ainsi d'étudier les 9 dernières déglaciations.

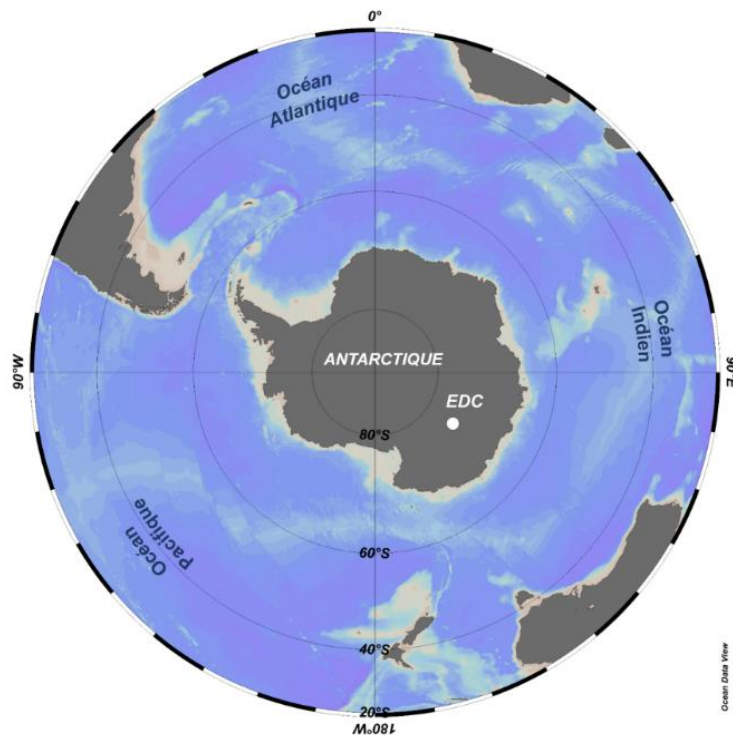


Figure 2.3 Localisation de la station Epica Dome C, Antarctique.

2.2.2 Piégeage de l'air dans la glace

Au cours du temps, la précipitation et l'accumulation de neige forment une couche à la surface des continents. En se compactant, elle forme de la glace dans laquelle est piégé de l'air sous forme de bulles. Dans les régions polaires, ces bulles se forment aux alentours de 60-100 mètres de profondeur, en dessous du névé. Au cours du piégeage, les isotopes de l'oxygène sont soumis à différents processus de diffusion. Ces processus entraînent un fractionnement isotopique qui affecte le $\delta^{17}\text{O}$ et le $\delta^{18}\text{O}$ de l' O_2 . Par conséquent, le signal de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 peut être impacté lors du piégeage de l'air dans la glace. Il est

donc important de prendre en compte les différents fractionnements dans le névé pour corriger leurs effets sur le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 .

Dans le névé, plusieurs zones se distinguent en fonction de leurs propriétés (Figure 2.4) :

- a) La zone convective : cette couche représente les premiers mètres en dessous de la surface, dans laquelle un phénomène de convection se fait et homogénéise l'air du névé avec l'atmosphère. La convection est dépendante de l'effet du vent ainsi que des gradients de pression et de température. La présence de macro-fissures influence aussi la convection. En fonction des stations, l'épaisseur de la zone convective varie. À Dome C, l'épaisseur de la zone convective est inférieure à deux mètres.
- b) La zone diffusive : la zone diffusive représente une grande partie du névé, de la base de la zone convective à 60-100 m de profondeur. Cette zone n'est pas influencée par les phénomènes de surface mais est le lieu de la lente diffusion des molécules d'air. Du fait de cette diffusion, on observe des fractionnements isotopiques d'origines gravitationnelle et thermique. L'impact de ces fractionnements sur les molécules d'air dans le névé et donc dans les bulles d'air piégées dans la glace sera développé dans le chapitre suivant. La zone diffusive se termine là où les pores deviennent trop petits pour que la diffusion puisse avoir lieu. L'air est alors piégé dans la glace. On appelle cette profondeur la « lock-in depth » (LID). Les variations du taux d'accumulation ainsi que de la température vont impacter la profondeur de la LID, qui va ainsi varier dans le temps.
- c) La zone non-diffusive : la zone non-diffusive est délimitée à sa limite supérieure par la LID et à sa base par la profondeur de fermeture des pores ou « close-off depth » (COD), profondeur à laquelle les pores sont entièrement fermés. L'air est alors piégé dans la glace sous forme de bulles. Isolé de l'air en surface, sa composition reste inchangée. Cependant, pendant le piégeage de l'air dans la zone non diffusive, des effets de fractionnements peuvent être observés. Ces effets seront détaillés dans le prochain chapitre.

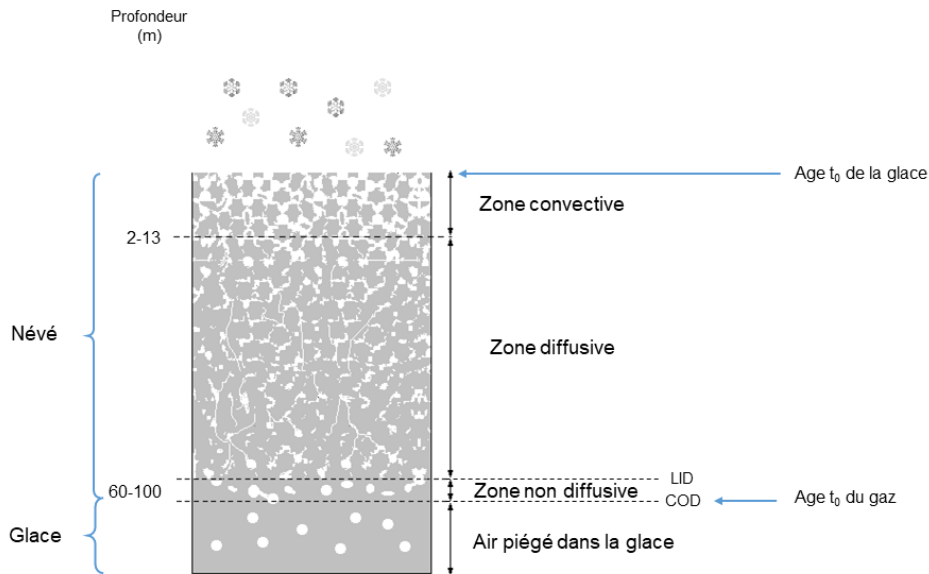


Figure 2.4 Schéma de la densification du névé.

A la base du névé, l'air piégé est plus jeune que la glace qui l'entoure. Il y a ainsi une différence d'âge entre la glace et l'air piégé à une même profondeur, ainsi qu'une différence de profondeur entre de la glace et de l'air du même âge. Ces différences d'âge et de profondeur varient au cours du temps car ils sont dépendants de la dynamique du névé et entre autres, de la profondeur de la LID.

Pour dater les phases glace et gaz, il est donc important de prendre en compte ces paramètres.

Comme décrit plus haut, des fractionnements isotopiques ont lieu dans la zone diffusives. Le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 , à travers le $\delta^{18}\text{O}$ et le $\delta^{17}\text{O}$, peut être affecté par ces fractionnements. Il est donc important de quantifier ces fractionnements pour les corriger.

2.2.3 Les fractionnements isotopiques de l'air dans la glace

2.2.3.1 Les fractionnements isotopiques dans le névé

Comme vu précédemment, la zone diffusive est le lieu de fractionnements isotopiques dus à la gravité et à la température dans le névé. Nous les détaillons ici :

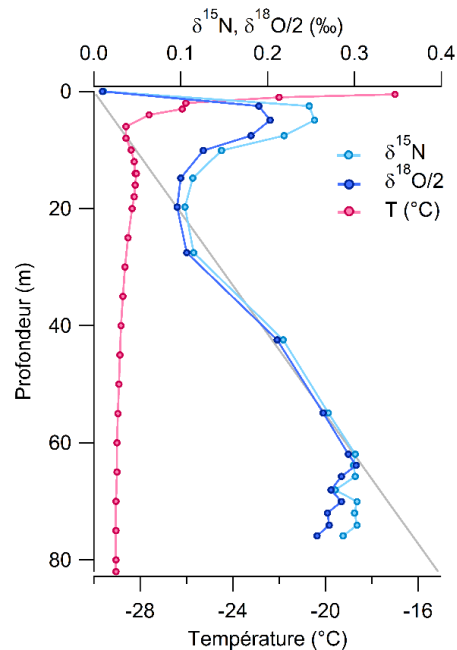


Figure 2.5 Variations de la température et des compositions isotopiques $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}/2$ en fonction de la profondeur dans le névé du site groenlandais NEEM (modifié d'après Guillevic et al., (2013) et données mesurées au LSCE). La pente grise représente la droite théorique d'enrichissement du $\delta^{15}\text{N}$ dû au fractionnement gravitationnel.

Le fractionnement gravitationnel

Dans les molécules de gaz, les isotopes lourds sont soumis à une attraction gravitationnelle plus importante que les isotopes plus légers. Il y a donc un fractionnement qui s'opère le long de la zone diffusive, avec un enrichissement préférentiel en isotopes lourds à la base de la colonne. On observe une relation linéaire entre la profondeur et l'augmentation des ratio isotopiques (Figure 2.5). Ce fractionnement, noté δ_g , est aussi dépendant de la température dans le névé ainsi que de l'épaisseur de la zone diffusive. Il se note selon cette équation (Sowers et al., 1992) :

$$\delta_g(z) = \left(\exp\left(\frac{\Delta m g z}{RT}\right) - 1 \right) * 1000 \cong \frac{g z}{RT} \Delta m * 1000$$

Avec g , l'accélération de la pesanteur (9.81 m.s^{-2}), z l'épaisseur de la zone diffusive, Δm la différence de masse entre les deux isotopes considérés (en g.mol^{-1}), R la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T la température en Kelvin.

Dans le névé, le fractionnement gravitationnel affecte le $\delta^{17}\text{O}$, le $\delta^{18}\text{O}$ et le $\delta^{15}\text{N}$ proportionnellement à la différence de masse entre les isotopes, soit 2g/mol entre les isotopes ^{16}O et ^{18}O et 1g/mol entre les isotopes ^{17}O et ^{18}O ainsi que ^{14}N et ^{15}N . Contrairement au $\delta^{17}\text{O}$ et au $\delta^{18}\text{O}$, le $\delta^{15}\text{N}$ ne dépend que des processus de fractionnement dans le névé et non des variations atmosphériques. Le $\delta^{17}\text{O}$ et le $\delta^{18}\text{O}$ sont donc corrigés du fractionnement gravitationnel à partir des données de $\delta^{15}\text{N}$ des mêmes échantillons selon les formules suivantes :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{corrigé}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{mesuré}} - 2 * \delta^{15}\text{N}$$

$$\delta^{17}\text{O}_{\text{corrigé}} = \delta^{17}\text{O}_{\text{mesuré}} - 1 * \delta^{15}\text{N}$$

Le fractionnement thermique

Du fait des changements de température de surface au cours du temps, on observe l'établissement d'un gradient thermique dans la zone diffusible du névé. L'attraction des isotopes lourds pour les températures froides entraîne un fractionnement isotopique. Les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ vont alors dépendre du fractionnement isotopique lié au gradient thermique dans le névé (Figure 2.5).

Le fractionnement thermique dans une situation à l'équilibre se calcule selon l'expression suivante :

$$\delta_{\text{therm}} = \left(\frac{R}{R_0} - 1 \right) * 1000 \cong \alpha_T \left(\frac{\Delta T}{T_0} \right) * 1000$$

avec R et R_0 les rapports isotopiques aux températures T et T_0 , ΔT la différence de température entre la surface et la base du névé et α_T le coefficient de diffusion thermique ($\% \cdot \text{K}^{-1}$).

A l'actuel, les mesures isotopiques faites dans le névé des différents sites polaires enregistrent une anomalie positive en $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ à la profondeur correspondant au minimum de température mesurée. Pour le site NEEM, l'anomalie positive en $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ est mesurée à 5 mètres, profondeur à laquelle la température est minimale (Figure 2.5). Dans le cas de variations saisonnières de température, seuls les ~20 premiers mètres du névé sont affectés par le fractionnement thermique. Le fractionnement thermique n'est donc pas enregistré dans les bulles d'air et il n'est pas nécessaire de corriger les données isotopiques de cet effet. Au-delà des ~20 mètres, la température du névé devient constante, elle représente la température moyenne annuelle. On observe alors un enrichissement linéaire du $\delta^{15}\text{N}$ et du $\delta^{18}\text{O}$ lié au fractionnement gravitationnel seul. Lors d'évènements rapides comme les évènements de Dansgaard-Oeschger enregistrés dans les carottes groenlandaises, on retrouve une anomalie isotopique sur toute l'épaisseur du névé (Landais et al., 2005).

Dans le cas de la carotte de Dome C, les changements climatiques rapides de ce genre sont de plus faible amplitude et n'affectent que très peu la colonne diffuse, l'effet du fractionnement thermique sur le $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ est alors faible (Goujon et al., 2003 ; Bréant et al., 2017). Cependant, aucune étude n'a été faite sur l'impact du fractionnement thermique sur le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 . Il est donc important de vérifier si le fractionnement thermique influence significativement le signal de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 . La réponse à cette question sera détaillée dans le chapitre suivant.

2.2.3.2 Perte de gaz et fractionnement isotopique lors du stockage

Dans le cas d'un stockage des échantillons à une température supérieure à -50°C , le $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ainsi que les rapports élémentaires O_2/N_2 et Ar/N_2 sont affectés par un fractionnement par perte de gaz. Du fait de processus de diffusion, les molécules les plus petites s'échappent préférentiellement, engendrant un enrichissement en $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ et un appauvrissement des ratios O_2/N_2 et Ar/N_2 dans les clathrates au cours du temps (Bender et al., 1995, Ikeda-Fukazawa et al., 2005). La quantification de l'impact de la perte de gaz sur le $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ a fait l'objet de nombreuses études sur différentes carottes de glace (Landais et al., 2003b ; Severinghaus et al., 2009 ; Capron, 2010 ; Extier et al., 2018). Ces études ont montré que le $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ s'enrichissait en même temps que le $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ s'appauvrisait dans le névé suivant une relation linéaire de 0,01. Le $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ et le $\delta\text{O}_2/\text{Ar}$ de l'air mesuré dans les bulles piégées dans la glace sont donc utilisés pour estimer la perte de gaz lors du stockage.

Alors que les effets de la perte de gaz sur le $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ sont connus, aucune étude n'a été faite sur le $\delta^{17}\text{O}_{\text{atm}}$ et le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 . L'impact du stockage sur le fractionnement isotopique de ces traceurs sera développé dans le prochain chapitre.

Outre la mesure du $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 , il est donc important de mesurer d'autres traceurs pour pouvoir corriger des différents effets de fractionnements isotopiques dans le névé ou liés au stockage de la glace.

2.2.4 Les autres traceurs mesurés dans les carottes de glace et utilisés dans cette étude

2.2.4.1 La concentration en gaz à effet de serre

Les gaz à effet de serre concentrés dans l'atmosphère sont enregistrés dans les bulles d'air piégées dans la glace. En mesurant leurs concentrations, il est alors possible de retracer leurs variations dans le temps. Les principaux GES mesurés sont le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4) et l'oxyde nitreux (N_2O). De nombreuses mesures de CO_2 ont été effectuées sur les différentes carottes de glace (Law Dome, Dome C, Siple Dome, TALDICE, EDML, Vostok), permettant d'obtenir un enregistrement composite des variations de la concentration en CO_2 dans l'atmosphère au cours des derniers 800 ka (Bereiter et al., 2015). Les variations de la concentration en CH_4 ont été mesurées tout au long de la carotte EDC par Loulergue et al., (2008). Ces enregistrements montrent des variations de la concentration en GES au cours des cycles glaciaires-interglaciaires avec des concentrations plus élevées pendant les périodes interglaciaires (de l'ordre de 280 ppmv et 700 ppbv pour le CO_2 et le CH_4 respectivement) et des concentrations plus basses pendant les périodes glaciaires (180 ppmv et 350 ppbv en moyenne). Au cours du temps, la production d' O_2 par réactions photochimiques dans la stratosphère est limitée par la concentration atmosphérique en CO_2 . Comme vu précédemment, la production d' O_2 dans la stratosphère influe sur le signal de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 . La concentration en CO_2 atmosphérique est donc un paramètre indispensable à l'étude du $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 et à la reconstruction des flux d'oxygène liés à la productivité de la biosphère.

2.2.4.2 L'azote et l'argon

Au cours du dernier million d'années, les compositions isotopiques en azote ($\delta^{15}\text{N}$) et en argon ($\delta^{40}\text{Ar}$) dans l'atmosphère sont considérées comme constantes du fait de leur temps de résidence supérieur aux échelles de temps étudiées. Les variations isotopiques du $\delta^{15}\text{N}$ et du $\delta^{40}\text{Ar}$ mesurées dans la phase gaz ne sont donc dépendantes que des processus physiques lors de la densification du névé et lors du stockage de la glace (Landais et al., 2006). Comme vu dans le paragraphe précédent, la répartition isotopique de l'oxygène dans les bulles d'air piégées dans la glace est affectée par la diffusion dans le névé ainsi que pendant le stockage de la glace après forage. Dans le cadre de l'étude de la composition isotopique de l'oxygène de l'air, il est donc indispensable de quantifier cet effet. L'argon et l'azote sont utilisés pour corriger les fractionnements isotopiques associés au piégeage de l'air et au stockage de la glace. Ainsi le $\delta^{15}\text{N}$ est utilisé pour corriger le $\delta^{18}\text{O}$ et le $\delta^{17}\text{O}$ des effets du fractionnement gravitationnel

dans le névé. Le $\delta O_2/N_2$ et le $\delta O_2/Ar$ peuvent aussi être utilisés pour étudier l'impact du fractionnement isotopique lors du stockage de la glace, les deux éléments étant affectés par la perte de gaz dans la glace.

2.2.5 La datation des carottes de glace

Pour pouvoir étudier les variations climatiques enregistrées dans les carottes de glace et les comparer à d'autres archives climatiques, il est indispensable d'avoir un modèle d'âge le plus précis et robuste possible. Comme vu précédemment, il existe une différence d'âge entre la phase glace et la phase gaz situées à une même profondeur. Il faut donc définir deux modèles d'âge différents pour chacune des deux phases.

La carotte EDC, qui remonte jusqu'à 800 ka, a été l'objet de plusieurs modèles d'âge. J'ai utilisé durant mon travail le modèle d'âge AICC2012 (Antarctic Ice Core Chronology), qui rassemble les contraintes chronologiques des carottes antarctiques TALDICE, EDML, Vostok et EDC et de la carotte groenlandaise NGRIP (Bazin et al., 2013 ; Veres et al., 2013), et permet ainsi la comparaison des enregistrements des différentes carottes entre eux.

L'échelle d'âge AICC2012 repose sur l'outil bayésien de datation cohérente DATICE développé par Lemieux-Dudon et al. (2010) ainsi que sur l'utilisation combinée de marqueurs de datation absolue, de marqueurs communs entre les différentes carottes, et de synchronisation orbitale de certains marqueurs.

Les différents marqueurs observés ou mesurés dans la glace et l'air piégé dans les bulles permettent de contraindre le modèle d'âge de chaque carotte. Les marqueurs de datation absolue peuvent être des niveaux de cendre d'une éruption volcanique datée, des anomalies en ^{10}Be liés à une modification du champ magnétique terrestre ou encore le comptage des couches annuelles (Yiou et al., 1997 ; Raisbeck et al., 2007). Certains traceurs mesurés dans la glace, comme le $\delta^{18}O_{atm}$, le $\delta O_2/N_2$, ou encore la teneur en air, peuvent être synchronisés avec les paramètres orbitaux. La corrélation observée entre le $\delta^{18}O_{atm}$ et l'insolation à 65°N au 21 juin (signal de précession) permet de mieux contraindre le modèle d'âge de la phase gaz dans la carotte EDC tout au long des derniers 800 ka, avec une erreur associée de 5-6 ka (Bender et al., 1994 ; Jouzel et al., 1996 ; Dreyfus et al., 2007 ; Landais et al., 2010 ; Extier et al., 2018). Le $\delta O_2/N_2$ piégé dans les bulles d'air et la teneur en air sont quant à eux dépendant de l'insolation d'été car affectés par les processus de métamorphisme en surface (Raynaud et al., 2007). Le $\delta O_2/N_2$ est corrélé aux variations d'insolation locales au 21 décembre (Bender, 2002 ; Kawamura et al., 2007 ; Suwa and

Bender, 2008 ; Landais et al., 2012 ; Bazin et al., 2016). Enfin, certains marqueurs se retrouvent dans plusieurs carottes, permettant de relier stratigraphiquement les carottes entre elles.

La modélisation des fonctions d'amincissement, d'écoulement de la glace ainsi que du taux d'accumulation de la neige au cours du temps permet d'établir un modèle d'âge préliminaire qui, associée aux contraintes temporelles imposées par les marqueurs absolus et les marqueurs stratigraphiques, permet à l'outil bayésien DATICE d'établir un modèle d'âge pour la glace et le gaz de chaque carotte. L'utilisation des marqueurs en plus du modèle glaciologique permet ainsi de mieux contraindre le modèle d'âge modélisé et de réduire les erreurs possibles sur la chronologie (Bazin et al., 2013 ; Veres et al., 2013).

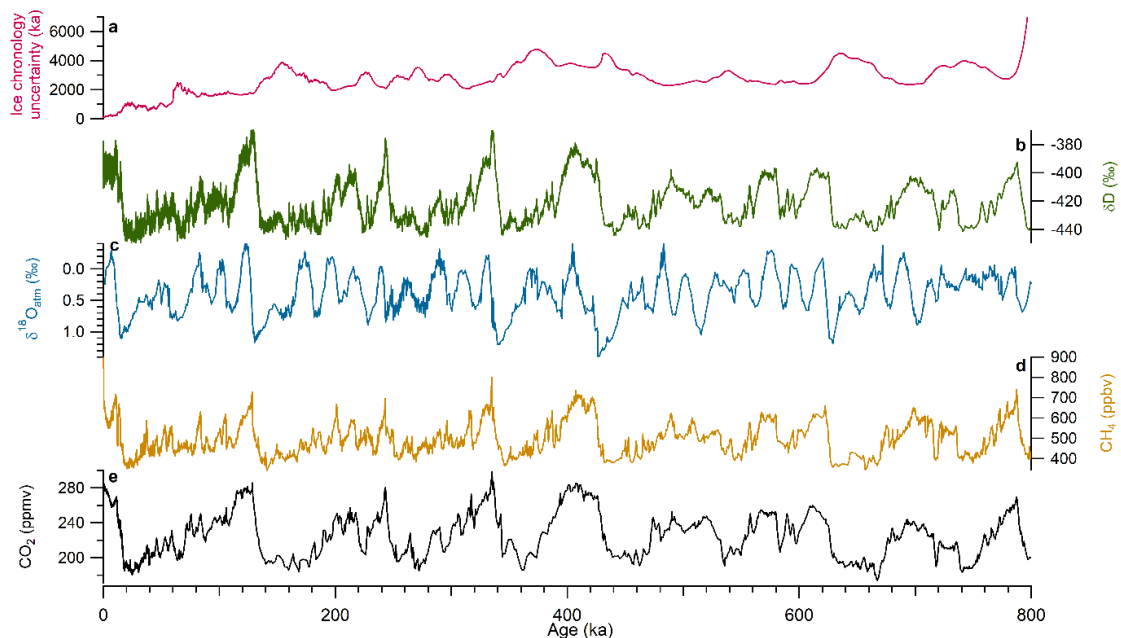


Figure 2.6 Incertitude de la chronologie AICC2012 et enregistrements des différents traceurs de la carotte EDC ainsi que de la courbe composite de CO₂ calés sur la chronologie AICC201. **a** Incertitude sur la chronologie AICC2012 pour la carotte EDC (Bazin et al., 2013, Veres et al., 2013). **b** δD (‰) (Jouzel et al., 2007). **c** δ¹⁸O_{atm} (‰) (Petit et al., 1999; Dreyfus et al., 2007, 2008; Landais et al., 2013; Bazin et al., 2016, Extier et al., 2018). **d** CH₄ (ppbv) (Loulergue et al., 2008). **e** CO₂ composite (ppmv) (Law Dome, WAIS, Siple Dome, TALDICE, EDML, Vostok, EDC, Bereiter et al., 2015).

Pour la carotte EDC, l'incertitude sur la chronologie AICC2012 atteint jusqu'à 6 ka du fait de l'incertitude sur le calage entre δ¹⁸O_{atm} et insolation d'été à 65°N (Bazin et al., 2013 ; Veres et al., 2013) (Figure 2.6).

Comme mentionné précédemment, les données de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 disponibles jusqu'à maintenant remontent jusqu'à 400 ka (Luz et al., 1999 ; Blunier et al., 2002, 2012). Dans le cadre de ma thèse j'ai mesuré le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 dans la carotte Epica Dome C durant la période entre 405 et 800 ka dans le but de reconstruire les variations du flux d'oxygène lié à la productivité biosphérique au cours derniers 800 ka.

2.2.6 Stratégie d'échantillonnage

53 échantillons alloués au consortium gaz ont été étudiés dans la carotte EPICA Dome C 2 pour couvrir la période entre 445 et 405 ka, correspondant à la Terminaison V et une partie de MIS 11. Un échantillon de 10 cm a été prélevé tous les mètres en moyenne, avec une résolution moyenne de 780 ans. Les mesures ont été effectuées entre Janvier et Mars 2018.

J'ai effectué une seconde série de mesures sur 63 échantillons couvrant la période entre 800 et 450 ka. Un échantillon a été prélevé tous les 2 mètres en moyenne, nous permettant d'obtenir une résolution moyenne de 4 478 ans. Les échantillons ont été analysés entre Février à Avril 2019. De nouvelles mesures ont été effectuées entre 2019 et 2020 par Ji-Woong Yang, post-doctorant au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE). Au total, sur la période entre 800 et 450 ka, ce sont 253 échantillons qui ont été mesurés, permettant d'obtenir une résolution de 1.76 ka en moyenne sur cette période de temps (Tableau 2.2).

Carotte	Profondeur	Age	Résolution	Nombre de mesures	Expérimentateur
EDC	1666.2-1874.1	124.46-153.62	0.767	39	Violaine Favre
	2735.8-2796.5	405.7-444.1	0.783	53	Margaux Brandon Frédéric Prié
	2804.7-3188.6	453-796.3	1.76	200	Ji-Woong Yang Margaux Brandon Frédéric Prié

Tableau 2.2 Récapitulatif des mesures de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 effectuées sur la carotte Epica Dome C et présentées dans cette thèse.

2.2.6.1 Découpe des échantillons

Les échantillons de glace utilisés ont été stockés après le forage dans un entrepôt frigorifique à -20°C situé au Fontanil, en France. Les échantillons de glace utilisés pour les mesures de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 ont été rapportés au LSCE au cours de ma thèse où ils ont été stockés dans une chambre froide à -20°C en attendant d'être analysés. Au total, trois campagnes d'échantillonnages ont été effectuées durant ma thèse : la première pour obtenir des mesures à haute résolution sur la Terminaison V et MIS 11, une deuxième pour étudier à basse résolution les variations du $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 au cours de la période entre 445 et 800 ka, et enfin, une troisième, effectuée par Ji-Woong Yang, permettant d'augmenter la résolution des mesures sur la période entre 445 et 800 ka. Les mesures de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 effectuées durant le stage de Violaine Favre sur 39 échantillons entre 124 et 154 ka (Terminaison II) sont aussi présentées dans ce manuscrit.

La chambre froide du LSCE est équipée d'une scie à ruban pour la découpe des carottes. La découpe de la glace est faite le matin même de l'analyse. Pour chaque échantillon, il est nécessaire d'enlever environ 5 mm de glace sur chaque surface ainsi que le long des possibles fractures présentes dans les échantillons pour éviter toute contamination par l'air extérieur ou par le fluide de forage. Entre 70 et 80 g de glace sont prélevés pour chaque échantillon puis coupés en barreau et répartis également dans deux ballons de verre refroidis à -20°C .

2.2.6.2 Extraction de l'air piégé dans la glace

L'extraction de l'oxygène de l'air piégé dans la glace se fait sur une ligne semi-automatique d'extraction et de séparation de l'oxygène montée au LSCE entre 2015 et 2016.

La ligne est équipée de 8 ports, permettant l'analyse de 6 échantillons de glace par jour ainsi que de deux standards d'air extérieur (Figure 2.7). Les ballons de verre refroidis à -20°C ainsi que deux ampoules d'air extérieur sont fixés sur les ports avec une pince rotulex et un joint pour assurer l'étanchéité. Après pompage de la ligne, les échantillons de glace sont fondus pour extraire l'air piégé dans la glace. L'air passe alors successivement par un piège à eau immergé dans de l'éthanol visqueux à -90°C et par un piège à CO_2 immergé dans de l'azote liquide à -196°C . Le gaz passe ensuite à travers un tamis moléculaire à -196°C puis par une colonne chromatographique d'1 m de long et 2 mm de diamètre, plongée dans un bac à 0°C qui permet de séparer le dioxygène et l'argon du diazote. Enfin, le gaz restant

est conduit à travers un dernier tamis moléculaire pour éliminer toute trace d'hélium restant. L'O₂ et l'Ar sont ensuite piégés dans une rosette multiport de 8 tubes en acier inoxydable immergés dans de l'hélium liquide à -269°C. La méthode d'extraction suivie sur cette ligne est celle décrite par Barkan et Luz (2003), excepté pour la colonne chromatographique qui est 80 cm plus longue que dans leur étude, et qui est gardée à une température de 0°C au lieu de -90°C.

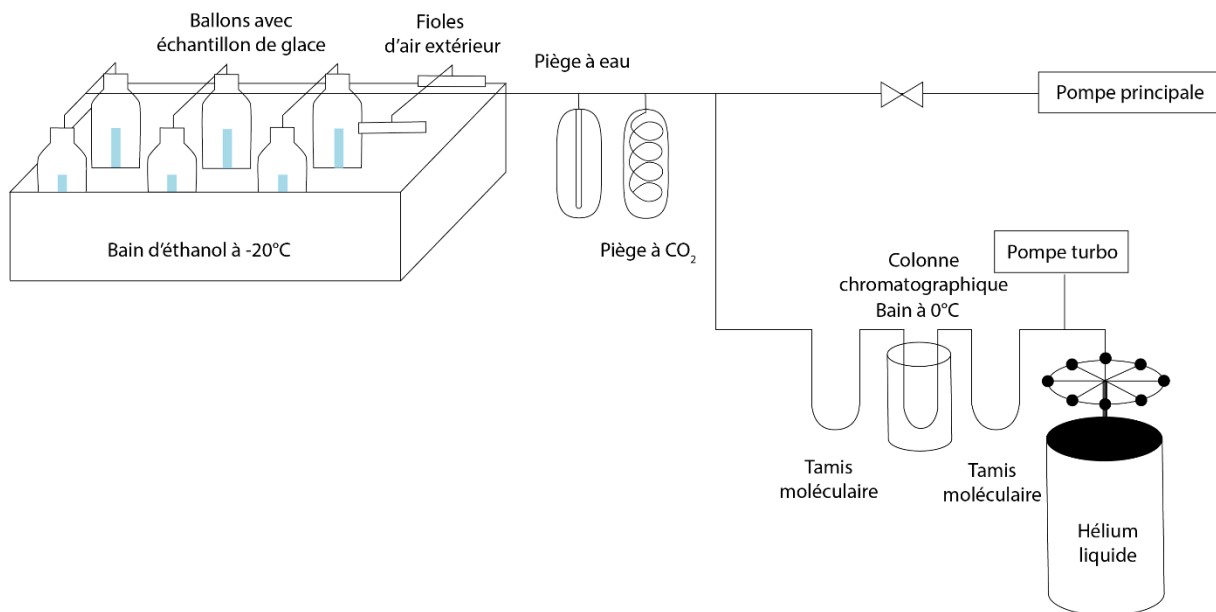


Figure 2.7 Schéma de la ligne d'extraction et de purification de l'oxygène au LSCE.

2.2.6.3 Analyse isotopique par spectromètre de masse

Les rapports isotopiques de l'oxygène (¹⁷O/¹⁶O et ¹⁸O/¹⁶O) ainsi que le rapport ³²O₂/⁴⁰Ar (δ O₂/Ar) ont été mesurés au LSCE sur un spectromètre de masse Thermo Scientific MAT253 en mode double injection. Chaque échantillon est mesuré en trois séquences de 24 mesures par rapport à un standard d'O₂ et d'Ar commerciaux mélangés à la concentration atmosphérique. Des volumes variables permettent l'introduction des aliquotes de l'échantillon et du standard simultanément dans la ligne. La combinaison d'un important temps d'analyse avec un nombre conséquent de mesures permet d'avoir une bonne statistique pour chaque échantillon et ainsi de réduire l'écart-type. La moyenne des trois séquences est calculée pour chaque échantillon, et la variabilité associée à l'extraction, à la séparation et à l'analyse au spectromètre de masse est incluse dans l'écart-type. Avant corrections, les écarts types pour les mesures de $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{17}\text{O}$, $\delta\text{O}_2/\text{Ar}$ et de $\Delta^{17}\text{O}$ de O₂ sont respectivement de 0,05‰, 0,02‰, 6,4‰ et 6 per meg.

2.2.6.4 Calibration des mesures par l'air atmosphérique

Chaque jour, des mesures de $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{17}\text{O}$ et $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 sont effectuées sur deux échantillons d'air extérieur. Ces mesures servent de standard pour les échantillons de gaz, les mesures de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 étant faites par rapport au $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 moderne, égal à zéro par définition à l'actuel (voir chapitre 3).

La formule utilisée pour la calibration est la suivante :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{ext air corr}} = \left[\frac{(\delta^{18}\text{O}_{\text{sample}}/1000) + 1}{(\delta^{18}\text{O}_{\text{ext air}}/1000) + 1} - 1 \right] * 1000$$

$$\delta^{17}\text{O}_{\text{ext air corr}} = \left[\frac{(\delta^{17}\text{O}_{\text{sample}}/1000) + 1}{(\delta^{17}\text{O}_{\text{ext air}}/1000) + 1} - 1 \right] * 1000$$

2.2.6.5 Corrections

Avant de pouvoir être interprétées, les données brutes de $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{17}\text{O}$ et de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 doivent être corrigées des différents fractionnements isotopiques ayant lieu dans le névé et lors du stockage. Le détail des corrections effectuées est expliqué dans le chapitre 3.

2.3 Etude micropaléontologique et géochimique de la carotte MD04-2718

Les carottes de sédiments marins sont utilisées depuis de nombreuses années par les paléoclimatologues pour retracer les variations océanographiques passées. Elles renferment des nombreuses informations sur la courantologie marine, les variations des paramètres physico-chimiques des océans comme la température et la salinité, ou encore sur les changements de productivité biologique marine en lien avec les variations climatiques.

Au cours de ma thèse, j'ai travaillé dans le secteur Indien de l'Océan austral, sur la carotte de sédiment marin MD04-2718, sur laquelle j'ai effectué une étude géochimique (CaCO_3 , COT) et micropaléontologique (coccolithes). Ces analyses, combinées à i) des données d'assemblage, d'abondance et de masse des foraminifères planctoniques ; ii) l'analyse des isotopes de l'oxygène et du carbone de ces même foraminifères et iii) des données de Fluorescence des rayons X (XRF) (données non publiées, Elisabeth Michel), ont permis de reconstruire les variations de la Pompe Biologique au cours des derniers 800 milliers d'années. Dans ce chapitre, je présenterai le contexte géologique et océanographique de la région d'étude, en me focalisant sur la dynamique de la productivité primaire actuelle, puis je détaillerai les différentes méthodes utilisées pour mener à bien cette étude.

2.3.1 La région des Kerguelen, au centre du secteur Indien de l'Océan Austral

2.3.1.1 Contexte géologique

L'archipel des Kerguelen, situé dans le secteur Indien de l'Océan Austral, est formé de plusieurs îles volcaniques. Découvert en 1772 par le navigateur français Yves Joseph de Kerguelen de Trémarec, il fait partie des Terres Australes et Antarctiques Françaises, les TAAF, depuis 1955. Avec les îles australiennes Heard et McDonald, ils composent le plateau des Kerguelen, un plateau volcanique qui s'étend sur plus de 2000 km de long selon la direction Nord-Ouest/Sud-Est et allant jusqu'à 2000 m de profondeur. Du fait de leur isolation (les terres les plus proches sont le continent Antarctique, à 2000 km, l'île de la Réunion à plus de 3200 km, et l'Australie à plus de 4000 km), de son climat froid, et des vents d'Ouest (Westerlies) qui soufflent en permanence, les îles Kerguelen sont aussi appelées les îles de la désolation.

2.3.1.2 Contexte océanographique

La circulation océanique de surface de l'Océan Austral est régie par les vents d'Ouest, les Westerlies, qui tournent autour de l'Antarctique et entraînent les eaux de surface dans leur sillage, formant le Courant Circumpolaire Antarctique (ACC). L'ACC connecte les secteurs Indien, Pacifique et Atlantique de l'Océan Austral et s'étend de 40 à 60°S environ. Ses limites Nord et Sud, respectivement la Limite Nord (Northern Boundary, NB) et la Limite Sud (Southern Boundary, SB), dépendent de la topographie (Sokolov and Rintoul, 2009 ; Freeman et al., 2016 ; Park et al., 2019), et varient latitudinalement en fonction des saisons et de la position des westerlies. Trois fronts caractérisent l'ACC : Le Front Subantarctique (SAF), le Front Polaire (PF), et le Front Sud de l'ACC (SACCF). Ces fronts sont définis par des changements importants de température et/ou de salinité dans les premières centaines de mètres de la colonne d'eau (Orsi et al., 1995 ; Park et al., 2019). Plus au Nord, vient s'ajouter le Front Subtropical (STF), qui délimite l'extension Nord de l'Océan Austral. Dans certaines régions, le STF et la NB de l'ACC se confondent. Les fronts permettent de délimiter 4 zones principales dans l'Océan Austral : la Zone subtropicale (STZ), entre le STF et le SAF, la Zone Subantarctique, (SAZ), entre le SAF et le PF, la Zone du Front Polaire (PFZ), entre le SAF et le PF, et enfin, la Zone Antarctique (AAZ), au Sud du front Polaire (Orsi et al., 1995 ; Park et al., 2019) (Figure 2.8).

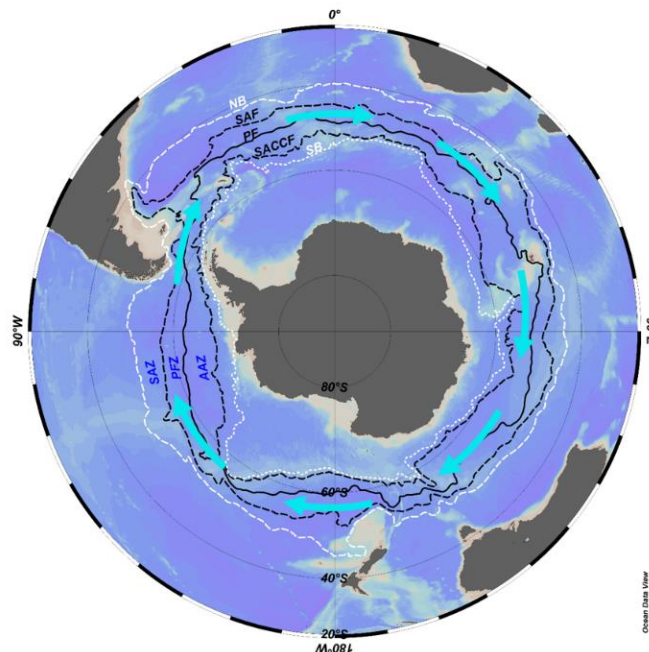


Figure 2.8 Les fronts du Courant Circumpolaire Antarctique (ACC). NB : Limite Nord de l'ACC, SAF : Front Subantarctique, PF, Front Polaire, SACCF : Front Sud de l'ACC, SB : Limite Sud de l'ACC. SAZ : Zone Subantarctique, PFZ : Zone du Front Polaire, AAZ : Zone Antarctique. Les flèches bleues représentent le sens de l'ACC. Fronts d'après Park et al., 2019.

Le plateau des Kerguelen est une des barrières topographiques majeures de l'ACC, du fait de sa faible profondeur et de son étendue latitudinale (Park et al., 1993, 2008, Orsi et al., 1995, Wang et al., 2016). La majeure partie de l'ACC est déviée vers le Nord du Plateau, tandis qu'une petite partie passe au Sud, dans le Chenal Fawn (Fawn Trough) et le Chenal Princess Elisabeth (Princess Elisabeth Trough) (Park et al., 2008, Vivier et al., 2015) (Figure 2.9). Les Fronts subantarctique (SAF) et Polaire (PF) passent quant à eux respectivement au Nord et au Sud de l'archipel des Kerguelen, guidés par la topographie du plateau (Park et al., 2008 ; 2014).

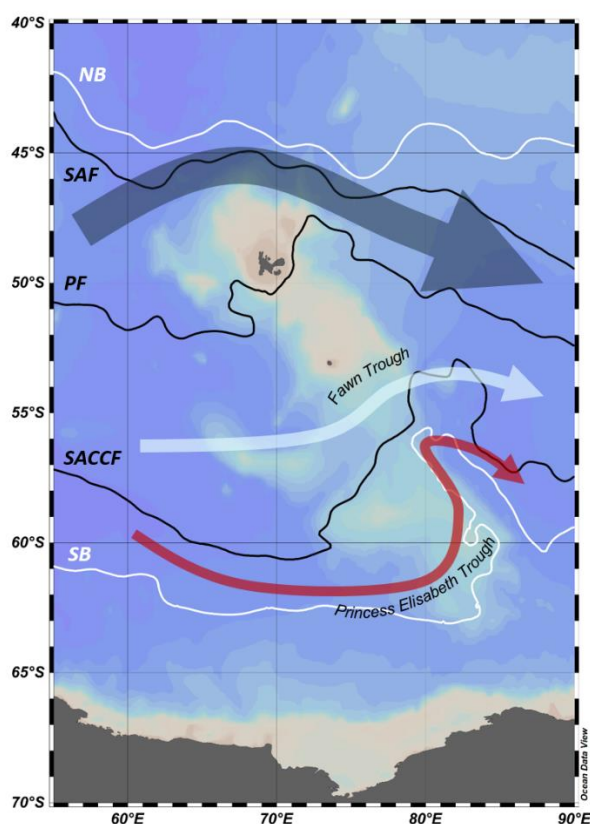


Figure 2.9 Schéma des courants majeurs de l'ACC au niveau du plateau des Kerguelen. En bleu : Le courant principal de l'ACC, en blanc, celui associé au Tawn Trough et en rouge celui associé au Princess Elisabeth Trough. NB : Limite Nord de l'ACC, SAF : Front Subantarctique, PF, Front Polaire, SACCf : Front Sud de l'ACC, SB : Limite Sud de l'ACC. (Courants de l'ACC d'après Park et al., 2008, fronts d'après Park et al., 2019).

La circulation océanique profonde dans l'Océan Austral est régie par la présence d'upwellings austraux au Sud du front Polaire, faisant remonter des eaux froides riches en CO₂ et en nutriments à la surface. Plus précisément, les eaux profondes circumpolaires (Circumpolar Deep Waters, CDW) remontent en surface dans la Zone Subantarctique, et se divisent en plusieurs courants : une branche migre vers le Sud pour plonger le long de la côte Antarctique et former les eaux de fond antarctiques (Antarctic Bottom

Waters, AABW), tandis qu'une autre s'écoule au Nord du Front Polaire pour former les eaux antarctiques intermédiaires (Antarctic Intermediate Waters, AAIW), plongeant entre 500 et 1000 m de profondeur entre le PF et le SAF, et les eaux subantarctiques modales (Subantarctic Mode Waters, SAMW), qui plongent jusqu'à 500 m de profondeur au Nord du SAF (Talley et al., 2011). Ces eaux intermédiaires et modales migrent vers le Nord, apportant ainsi des nutriments aux eaux de surface des moyennes et basses latitudes (Toggweiler et al., 1991) (Figure 2.10).

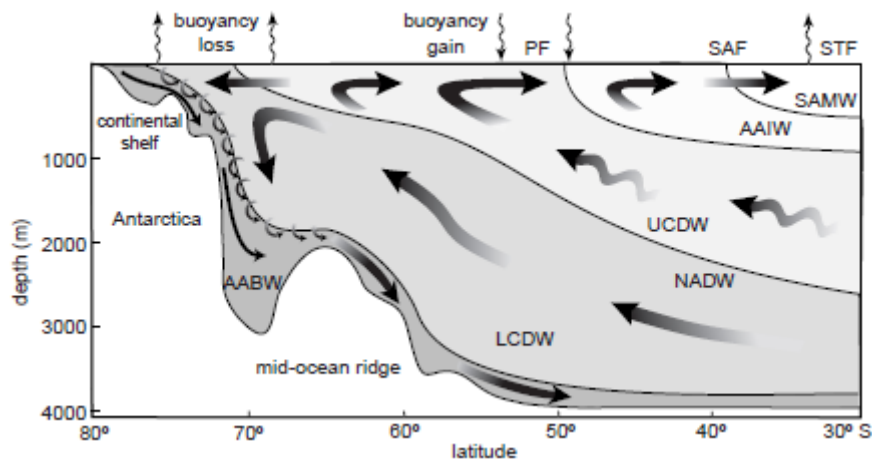


Figure 2.10 Schéma de la circulation dans l'Océan Austral. AABW : Eaux de fond Antarctiques, LCDW : Eaux profondes circumpolaires inférieures, UCDW : Eaux profondes circumpolaires supérieures, NADW : Courant Profond Nord Atlantique, AAIW : Eaux Antarctiques Intermédiaires, SAMW : Eaux Modales Subantarctiques, PF : Front Polaire, SAF : Front Subantarctique, STF : Front Subtropical. Speer et al., 2000.

2.3.1.3 Le plateau des Kerguelen, une zone de forte productivité

Dans l'Océan Austral, et en particulier dans la Zone Subantarctique et la Zone du Front Polaire, la productivité est fortement dépendante des apports en micronutriments et notamment en Fer (Blain et al., 2001 ; 2007). Alors que les apports de fer par les poussières sont souvent décrits comme jouant un rôle majeur sur la productivité du secteur Atlantique de l'Océan Austral à l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaires (Martin, 1990 ; Bopp et al., 2003 ; Kohfeld et al., 2005 ; Martinez-Garcia et al., 2009 ; 2011 ; Lamy et al., 2014), des études montrent que les apports par les sédiments ne seraient pas négligeables, notamment dans les secteurs Indien et Pacifique (Blain et al., 2007 ; Robinson et al., 2016). Les îles Kerguelen ont une influence toute particulière sur la productivité primaire de la région puisqu'elles représentent une source notable de fer pour l'océan (Latimer and Filippelli, 2001 ; Blain et al., 2007 ; 2008 ; Quéroué et al., 2015). De nombreuses études menées dans cette région enregistrent d'importants blooms phytoplanctoniques, en partie représentés par des coccolithophoridés, à la fin du printemps et de l'été (Rembauville et al., 2016).

2.3.2 Les coccolithophoridés, des acteurs majeurs de la Pompe Biologique

Les coccolithophoridés sont des algues unicellulaires photo-autotrophes, appartenant au phylum des *Haptophyta* et à la classe des *Prymnesiophyceae*. Leur unique cellule est protégée par un squelette calcaire appelé coccosphère, et composé de nombreuses plaques de calcite, les coccolithes. A leur mort, les coccolithes, et plus rarement les coccosphères, se déposent dans les sédiments marins. En tant que producteurs primaires, ils dépendent de la lumière et vivent de ce fait, dans la zone photique (< 200 mètres de profondeur). Leur distribution dans les océans du globe est dépendante des conditions physico-chimiques des eaux de surface, telles que la température, les teneurs en nutriments et la salinité (Baumann et al., 1999 ; Zondervan et al., 2007). Ils prolifèrent préférentiellement dans les eaux chaudes, stratifiées et oligotrophiques des basses latitudes, mais se développent aussi dans les eaux plus froides des hautes latitudes, malgré une diversité d'espèce moins importante (McIntyre and Bé, 1967 ; Winter et al., 1994 ; Balch et al., 2007). Les affinités écologiques particulières de chaque espèce font des coccolithophoridés de bons traceurs des conditions environnementales des eaux de surface, autant à l'actuel qu'au cours du Quaternaire, à travers les coccolithes fossiles préservés dans les sédiments marins, en s'appuyant sur le principe d'actualisme (Beaufort et al., 2011 ; Meier et al., 2014 ; Duchamp-Alphonse et al., 2018).

Apparus au Trias, il y a environ 225 Ma, on dénombre aujourd'hui plus de 200 espèces de coccolithophoridés (Young et al., 2003). L'espèce la plus abondante à l'actuel est *Emiliana huxleyi*, qui colonise tous les océans du globe, à l'exception des très hautes latitudes. Cette espèce est à l'origine d'importants blooms de coccolithophoridés dans différentes parties des océans, comme en Atlantique Nord, dans le Golfe de Californie, la Baie de Biscay ou encore l'Océan Austral (Brown and Yoder, 1994 ; Balch et al., 2014 ; Giraudeau et al., 2016 ; Ladd et al., 2018 ; Matson et al., 2019). Ces blooms, visibles depuis l'espace, sont responsables d'une importante production de Carbone Inorganique Particulaire (CIP) en surface. Dans le passé, certaines périodes très productives ont notamment permis l'accumulation de plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur de sédiments riches en coccolithes, formant avec le temps de grandes formations crayeuses, comme par exemple les falaises de craie de Normandie et de Douvres (Figure 2.11).

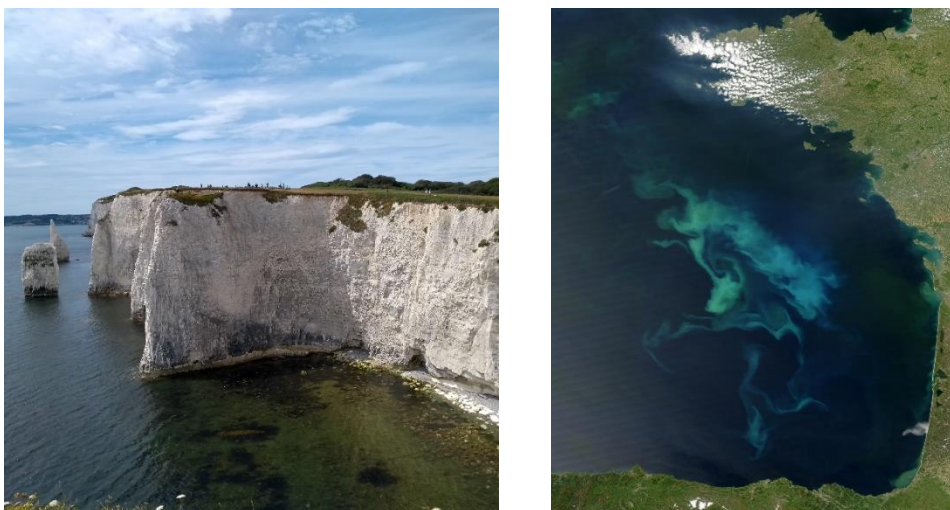


Figure 2.11 Falaises de craies sur la côte Sud de l'Angleterre (photo personnelle) et blooms de coccolithophoridés dans la baie de Biscay vus par satellite (NASA).

L'utilisation du carbone par les coccolithophoridés à la fois pour la production de matière organique lors de la photosynthèse, mais aussi pour la formation de leur coccosphère fait d'eux des acteurs majeurs du cycle du carbone et en particulier de la Pompe Biologique à travers leur contribution à l'export du carbone organique et inorganique particulière depuis les eaux océaniques de surface vers les profondeurs (Figure 2.12) (voir chapitre 1).

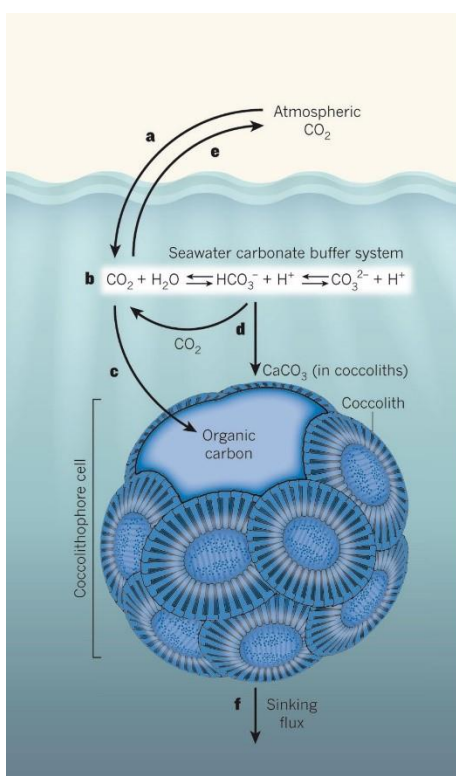


Figure 2.12 Les coccolithophoridés, acteurs majeurs de la Pompe Biologique et du cycle du Carbone (Hutchins, 2011).

Dans la région des Kerguelen, l'abondance des coccolithophoridés est la plus importante pendant l'été austral (Rembauville et al., 2016). Les assemblages actuels, pêchés durant plusieurs étés au Sud du Front Subtropical sont principalement représentés par l'espèce *Emiliana huxleyi*, composant plus de 60% des assemblages totaux (Mohan et al., 2008 ; Rembauville et al., 2016 ; Patil et al., 2017). Deux espèces sont majoritairement représentées entre le STF et la AAZ : *Emiliana huxleyi* (morphotypes B/C, C et D) et *Calcidiscus leptoporus*, cette dernière se développant principalement entre la SAZ et le PF (Figure 2.13). Au-delà du PF, l'assemblage est mono spécifique et seulement représenté par *Emiliana huxleyi*. Au-delà de 60°S, la présence de coccolithes ou de coccospheres est très faible voire nulle. On observe ainsi une diminution de la diversité des espèces de coccolithes depuis le STF jusqu'au sud du PF.

Au cours des cycles glaciaires-interglaciaires, les assemblages fossiles étudiés dans les carottes sédimentaires prélevées au sud du Front Subtropical sont composés en majorité de coccolithes de la famille des Noelaerhabdaceae (*Emiliana huxleyi* à partir de ~270 ka et *Gephyrocapsa* sp.), et des espèce *Calcidiscus leptoporus* et *Coccolithus pelagicus* (Flores et al., 2003 ; Saavedra-Pellitero et al., 2017a ; 2017b).

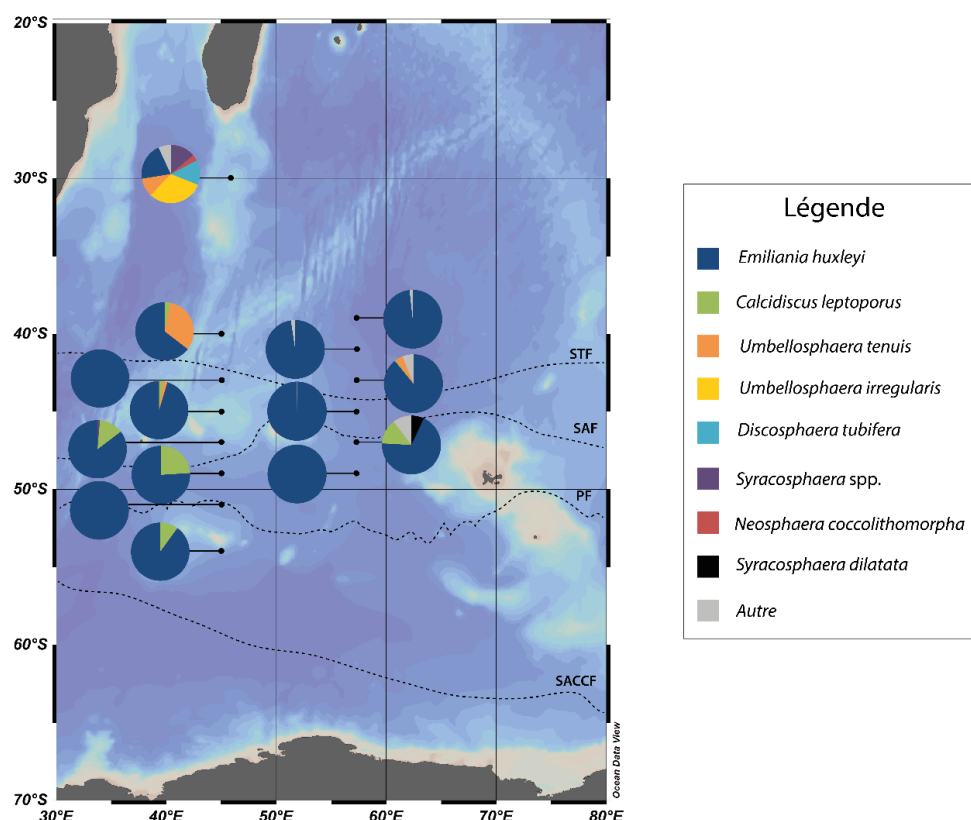


Figure 2.13 Distribution des assemblages de coccolithophoridés pêchés en été dans les eaux océaniques de surface. Les camemberts représentent les abondances relatives des espèces (Mohan et al., 2007, Patil et al., 2017). Les fronts océaniques sont d'après Park et al., (2019).

2.3.3 La carotte MD04-2718

La carotte MD04-2718 a été prélevée lors de la campagne VIGO, effectuée en 2004, à bord du Navire Océanographique Marion Dufresne. Située dans le secteur Indien de l'Océan Austral, sur le plateau Nord-Ouest des Kerguelen (48°53.30S; 65°57.42E), elle a été prélevée à 1428 mètres de profondeur (Figure 2.14).

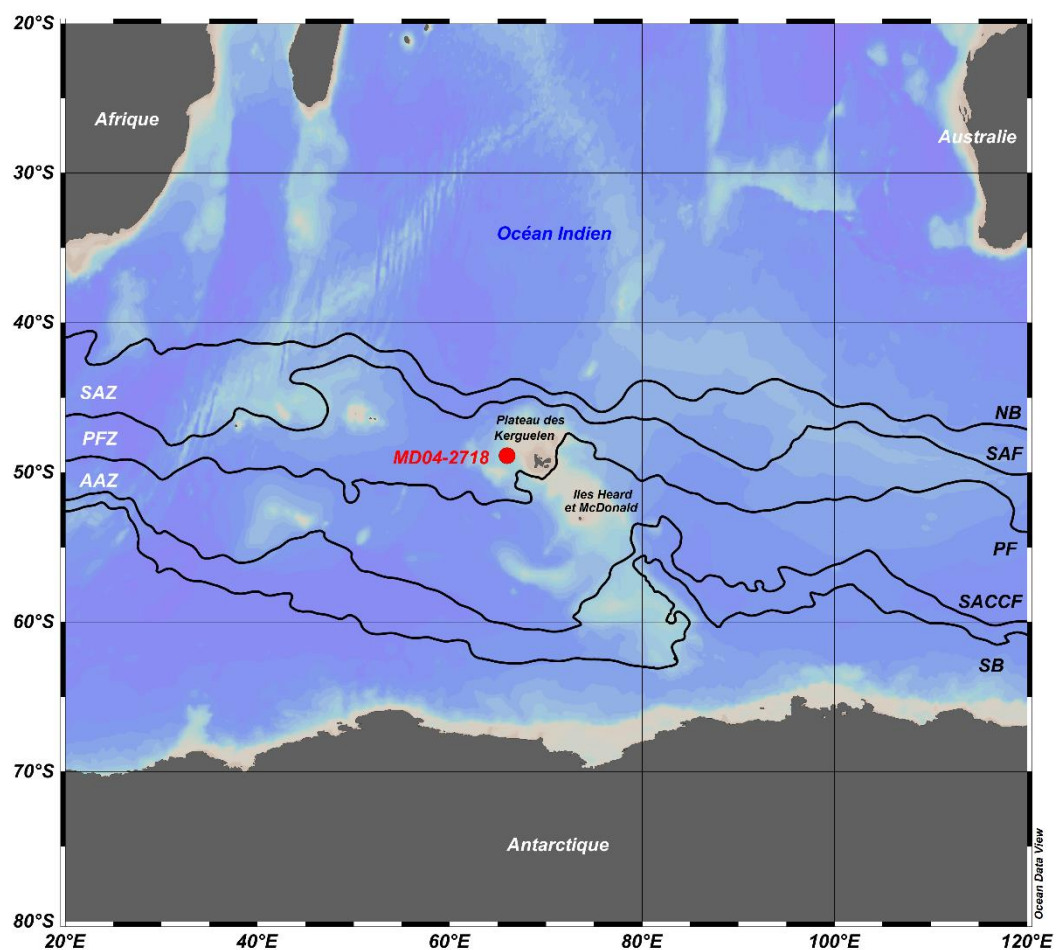


Figure 2.14 Localisation de la carotte MD04-2718 dans le secteur Indien de l'Océan Austral. La position actuelle des fronts est représentée par les lignes noires (SAF : Front Subantarctique, PF : Front Polaire, SACCF : Front Sud du Courant Circumpolaire Antarctique, Park et al., 2019). Les limites Nord et Sud du Courant Circumpolaire Antarctique sont représentées respectivement par la NB : Limite Nord et la SB : Limite Sud (Park et al., 2019). Les zones de l'Océan Austral sont marquées en blanc : SAZ : Zone Subantarctique, PFZ : Zone du Front Polaire, AAZ : Zone Antarctique.

La carotte mesure 50,54 m de long au total et est principalement composée d'une alternance de boue riche en silice biogénique, de boue carbonatée composée de foraminifères et nannofossiles et de niveaux détritiques (Figure 2.15).

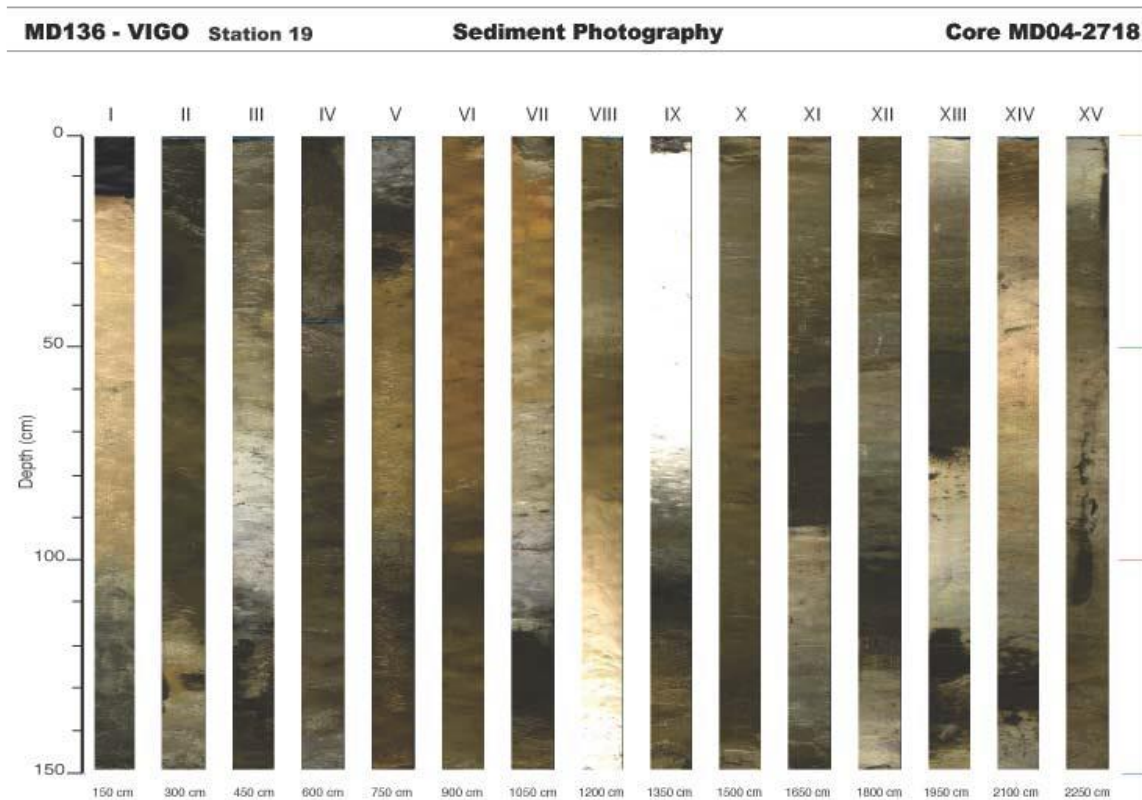


Figure 2.15 Photographie des 2250 premiers mètres de la carotte MD04-2718 (Rapport de Campagne MD136/VIGO).

Les signaux de $\delta^{18}\text{O}$, mesurés tous les 10 cm sur les foraminifères planctoniques *Neoglobobadrina pachyderma* senestre, et de Ca_{XRF} mesuré tous les cm sur le sédiment, ont été préalablement obtenus au LSCE et à l'École polytechnique fédérale de Zurich (ETH) par Elisabeth Michel, et ont permis d'établir une chronologie préliminaire de la carotte MD04-2718. L'étude des 20 premiers mètres de la carotte permettent de couvrir de façon continue les 9 déglaciations les plus récentes, soit les derniers 800 ka environ (Figure 2.16) (Le modèle d'âge de la carotte effectué dans le cadre de ce travail est détaillé dans les chapitres 4 et 5). L'enregistrement de Ca_{XRF} suggère d'importantes variations dans les proportions de la fraction carbonatée au cours des cycles glaciaires-interglaciaires, en particulier durant l'interglaciaire MIS 11, avec un pic majeur de Ca_{XRF} vers 1250 cm de profondeur.

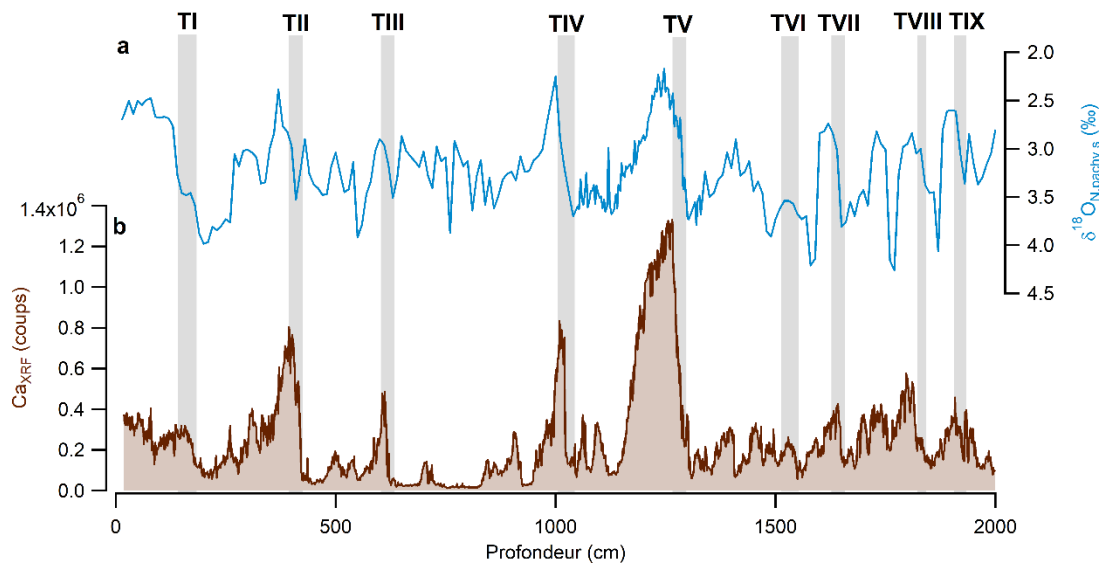


Figure 2.16 Modèle d'âge préliminaire de la carotte MD04-2718. **a** $\delta^{18}\text{O}_{\text{N.pachydermas}}$, **b** signal de Ca_{XRF} (nombre de coups).

2.3.4 Stratégie d'échantillonnage

La carotte MD04-2718 a été échantillonnée dans la carothèque du LSCE, à Gif sur Yvette. Dans un premier temps, des échantillons ont été prélevés tous les 10 cm sur les 20 premiers mètres de la carotte. Une deuxième session d'échantillonnage a été menée pour augmenter le pas d'échantillonnage sur les tronçons 7 et 8 de la carotte, entre 1053 et 1327 cm avec un échantillon tous les 3 et 7 cm de profondeur. Ce deuxième échantillonnage a pour but d'augmenter la résolution durant la période entre MIS 12 et MIS 10 au cours de laquelle le sédiment déposé, de couleur blanche, est plus riche en nanfossiles. Ces échantillons ont permis l'analyse micropaléontologique (coccolithes et foraminifères) et géochimique (CaCO_3 et COT) de la carotte.

2.3.5 Analyses micropaléontologiques

2.3.5.1 Préparation de lames de coccolithes par décantation

Les lames de coccolithes ont été préparées au Laboratoire GEOPS sur la base d'un processus de décantation, en adaptant le protocole décrit dans Duchamp-Alphonse et al., (2018) d'après Beaufort et al., (2014).

Dans un premier temps, 1 à 60 mg de sédiment sec sont prélevés à l'aide d'une micro-cuillère. L'importante variation de masse de sédiment sec utilisé d'un échantillon à un autre est liée aux fortes différences de teneurs en carbonates dans les sédiments qui sont elles-mêmes généralement représentées par des changements de concentration en coccolithes. Le sédiment est ensuite mis en solution dans 28 mL d'eau de Luchon, présentant un pH de 8. Le sédiment est désagrégé à l'aide d'un bain à ultrason (2 à 3 secondes) avant d'être filtré à travers une membrane cellulosique présentant des pores circulaires, de 20 µm de diamètre. Cette étape permet de retirer les plus grosses particules détritiques de la solution. Le filtrat est ensuite versé dans un cristalliseur de 70 mm de diamètre. Après 30 secondes d'attente correspondant au temps nécessaire pour que les particules les plus denses décantent, une lamelle de 12x12 mm est déposée au centre du cristalliseur. 4h30 d'attente sont nécessaires pour que les coccolithes (y compris les plus petits et les moins denses) décantent sur la lamelle. Le surnageant est délicatement aspiré, puis le cristalliseur est mis à l'étuve à 60°C, 30 minutes minimum, pour arriver à l'évaporation complète du surnageant. 8 lamelles sont montées sur une lame à l'aide de colle NOA74 et la lame est disposée sous une lampe à UV pour permettre à la colle de sécher. Pour chaque échantillon, un duplicata est fait avec un poids de sédiment différent, pour permettre une meilleure estimation du nombre de coccolithes.

Au total, 256 échantillons ont été préparés, soit 512 lamelles. Les résultats micropaléontologiques, incluant le comptage, la reconnaissance des espèces de coccolithes ainsi que la mesure des paramètres morphométriques et l'estimation de la masse de chaque individu, ont été obtenus par le logiciel SYRACO couplé à une caméra SPOT-Flex monochrome de grossissement x1.2, montée sur un microscope LEICA DM6000 B. Le microscope est équipé de filtres, de polariseurs ainsi que d'un objectif à immersion LEICA HCX PL FLUOTAR 100/1.30 OIL de grossissement x100.

2.3.5.2 Le logiciel SYRACO

De manière générale, la reconnaissance et le comptage des coccolithes dans les sédiments marins se font à l'œil par un opérateur humain. Un minimum de 300 individus doit être compté pour avoir une juste estimation des assemblages. Outre les assemblages et abondances, il est aussi possible à l'aide de logiciels ou d'images acquises au MEB, de mesurer les paramètres morphologiques (longueur, largeur) d'un coccolithe. Il est cependant plus compliqué de mesurer la masse d'un individu, du fait de leur petite taille (quelques microns). Plusieurs techniques existent pour estimer la masse moyenne de calcite des coccolithes. Young and Ziveri (2000) ont développé une technique basée sur l'estimation moyenne de la masse d'un coccolithe à partir de son volume. Chaque espèce de coccolithophoridés ayant des

coccolithes différents, il est nécessaire de corriger ces calculs d'un coefficient défini par espèce. Cette technique nécessite d'estimer la masse d'un nombre important de coccolithes par échantillon pour appliquer le coefficient le plus juste possible. Cependant, cette méthode ne permet qu'une estimation et enregistre une erreur pouvant aller jusqu'à 50% (Young and Ziveri, 2000). Une autre méthode, basée sur la mesure de la fraction carbonatée inférieure à 20 μm , permet de remonter à la contribution des coccolithes au CaCO_3 dans le sédiment. Cette méthode comporte aussi un biais important du fait de la présence de fragments de CaCO_3 provenant entre autres des foraminifères, ce qui engendre une surestimation de la masse de calcite des coccolithes (Broecker and Clark, 2009 ; Rembauville et al., 2016 ; Duncan et al., 2016).

Le SYstème de Reconnaissance Automatique des COccolithes, appelé SYRACO, un logiciel développé au CEREGE depuis une vingtaine d'année (Dollfus, 1997 ; Dollfus et Beaufort, 1999), permet d'obtenir les assemblages et comptages des coccolithes mais aussi les paramètres morphométriques. Beaufort (2005) et Beaufort et al. (2014) ont par la suite développer une méthode permettant de mesurer la masse moyenne de chaque individu. Cette méthode permet d'obtenir une estimation plus précise de la masse de calcite produite par les coccolithes (Duchamp-Alphonse et al., 2018) mais aussi d'observer les variations de la masse moyenne des coccolithes au cours du temps en lien avec les changements de conditions de surface (Beaufort et al., 2011 ; McClelland et al., 2016). Cet outil est celui utilisé au cours de cette thèse. Les prochains paragraphes s'attèlent à décrire son fonctionnement.

SYRACO repose sur un réseau de neurones artificiels entraîné à reconnaître automatiquement plusieurs morphotypes de coccolithes. Les différentes évolutions du logiciel lui permettent aujourd'hui de reconnaître 44 morphotypes, incluant, toutes les espèces de coccolithes présentes dans la carotte étudiée. Ce système permet de les dénombrer, et fournit leurs caractéristiques morphologiques principales (longueur, largeur, aire, circularité...) ainsi que leur masse (Beaufort, 2005 ; Beaufort et al., 2014). SYRACO constitue un outil moderne, puissant, qui fournit une estimation qualitative et quantitative rapide et fiable des assemblages de coccolithes qui composent les échantillons étudiés.

Dans le principe, deux étapes sont nécessaires à la reconnaissance automatique des coccolithes à GEOPS et reposent sur l'acquisition d'images des champs visuels de l'échantillon et leur analyse.

2.3.5.2.1 L'acquisition des images

L'acquisition des images se fait en lumière polarisée pour bien différencier la calcite biréfringente (blanche) des coccolithes du fond noir de la lame. Les images sont obtenues grâce à une caméra

monochrome montée sur un microscope optique relié à un ordinateur sur lequel est installé le logiciel Cocoscan, qui est prédéfini pour acquérir automatiquement une série de 165 champs visuels par lame. Pour chaque champ visuel, trois photographies sont prises avec des degrés de polarisations différents et obtenus à l'aide de filtres positionnés à 0°, 35° et 45°.

2.3.5.2.2 L'analyse

L'analyse des images se fait grâce au réseau de neurones artificiels. Les trois images de chaque champ visuel obtenues sont superposées automatiquement pour n'obtenir qu'une seule image présentant un maximum de biréfringence. SYRACO délimite ensuite chaque objet, l'identifie et le classe dans une catégorie en fonction de ses caractéristiques morphologiques (Beaufort et Dollfus, 2004) (Figure 2.17).

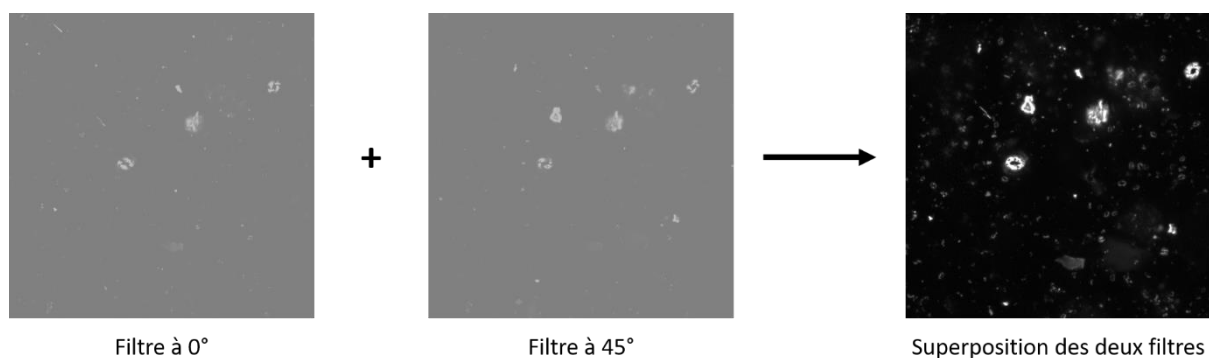


Figure 2.17 Analyse d'images par SYRACO.

2.3.5.2.3 Reconnaissance des espèces de coccolithes par SYRACO

SYRACO permet l'identification de toutes les espèces présentes dans la carotte étudiée, soit, comme vu précédemment, les espèces de la famille des *Noelaerhabdaceae* (*Emiliana huxleyi*, *Gephyrocapsa muellerae*, *Gephyrocapsa oceanica*, *Gephyrocapsa small*, *Gephyrocapsa caribbeanica*) ainsi que les espèces *Calcidiscus leptoporus* et *Coccolithus pelagicus*. Les différentes espèces sont classés dans 14 morphotypes différents, 9 pour la famille des *Noelaerhabdaceae*, 4 pour *Coccolithus pelagicus* et un pour *Calcidiscus leptoporus*.

Pour vérifier les résultats obtenus par SYRACO, des observations à l'œil ont été faites sur plusieurs échantillons. De plus, les objets reconnus par SYRACO et classés dans les différents morphotypes ont été contrôlés pour estimer la part d'erreur associée à des intrusions, c'est-à-dire à des objets non-

coccolithes reconnu par le logiciel comme un coccolithe. Les observations à l'œil montrent une bonne correspondance avec les résultats de SYRACO. Cependant, comme observé par Grelaud, 2008 à propos des *Helicosphaera carteri*, SYRACO confond les *C. pelagicus* de cette carotte avec des agrégats ou des particules détritiques dans les niveaux riches en matériel détritique. L'abondance de *C. pelagicus* dans certains niveaux est donc surestimée et doit être corrigée par des comptages à l'œil.

2.3.5.2.4 Détermination de la taille des coccolithes

Lors de l'acquisition, les images obtenues font 2048*2048 pixels soit 125*125µm avec un objectif x100 et une caméra au grossissement x1.5. Lors de l'analyse, les dimensions des axes de chacun des coccolithes (grand et petit axes) sont enregistrées en pixel. Les pixels sont convertis en µm selon la formule suivante : côté d'un pixel (µm) = 125/2048 = 0.061. L'aire, enregistrée aussi en pixel, est calculée selon la formule : aire d'un pixel (µm²) = (125/2048)².

2.3.5.2.5 Détermination de la masse des coccolithes

Comme dit précédemment, Beaufort (2005) et Beaufort et al (2014) ont développé une nouvelle fonctionnalité de SYRACO, permettant la mesure de la masse de l'ensemble des coccolithes reconnus sur un échantillon. SYRACO se base sur la relation existante entre la couleur d'un minéral et son épaisseur (Michel-Levy et Lacroix, 1888). En effet, il existe une relation de proportionnalité entre le niveau de gris des grains de calcite et l'épaisseur des coccolithes pour les spécimens dont l'épaisseur est inférieure à 1.56 µm (Figure 2.18). Plus un coccolithe est épais, plus il sera biréfringent. Il est alors possible de déduire la masse d'un coccolithe à partir de la biréfringence de la calcite dont il est constitué. A chaque pixel d'un coccolithe reconnu est attribué un niveau de gris (Grey Level), qui correspond à une épaisseur de calcite qui peut être utilisée pour calculer une masse. En effet, les niveaux de gris sont calibrés en poids de calcite ce qui permet une mesure de la masse du coccolithe entier. Au-delà de 1,56 µm d'épaisseur, la biréfringence n'est plus en niveau de gris mais tend vers des couleurs comme le jaune. La relation entre la biréfringence et l'épaisseur n'est donc plus linéaire.

Dans cette étude, la relation proportionnelle entre épaisseur et biréfringence s'applique pour la famille des *Noelaerhabdaceae*, famille majoritaire dans les échantillons analysés. La masse moyenne des *C. leptoporus* est sous-estimée par SYRACO du fait de l'apparition d'une croix d'extinction en lumière polarisée, tandis que la relation entre le niveau de gris et la masse de calcite des *C. pelagicus*, présentant

des épaisseurs supérieures à 1.56 µm, n'est pas linéaire (Beaufort, 2005). Pour ces raisons, les masses de *C. leptoporus* et *C. pelagicus* ne sont pas discutées.

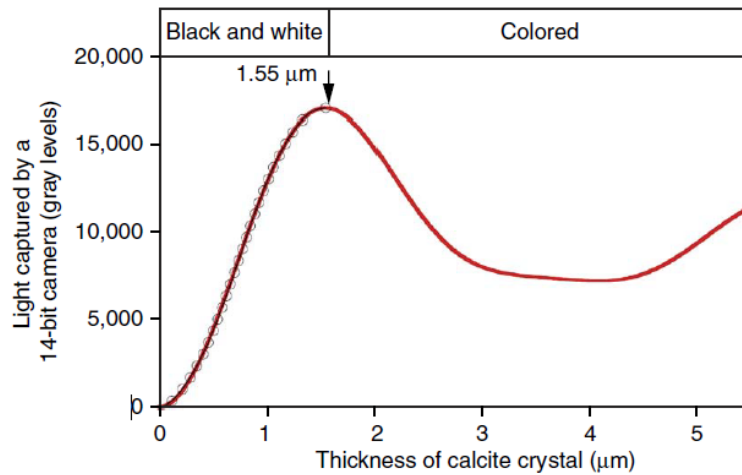


Figure 2.18 Relation entre l'épaisseur des cristaux de calcite et le niveau de gris (Beaufort et al., 2014).

2.3.5.2.6 Calcul de l'abondance et de la masse de calcite par gramme de sédiment

Le nombre de coccolithes par gramme de sédiment est calculé à partir de la formule suivante (Grelaud et al., 2009) :

$$A = \frac{(Nc * Sc)}{(No * So * Ws)}$$

A : nombre de coccolithes par gramme de sédiments.

Nc : nombre de coccolithes comptés

Sc : surface du cristalliseur, ici 3117 mm²

No : nombre de champs visuels observés, ici 165 champs visuels.

So : surface du champ visuel, ici 0,01 mm²

Ws : masse de sédiment filtré (mg)

La masse totale de coccolithes par gramme de sédiment est calculée à l'aide de la même formule, en remplaçant le nombre de coccolithes comptés par champs visuels, par la masse totale de coccolithes par champs visuels.

2.3.5.3 Microscope Electronique à Balayage

Des images de la composition du sédiment ont été obtenues au Microscope Electronique à Balayage TESCAN VEGA au Museum National d'Histoire Naturelle sur 2 échantillons (1200, 1250 cm) situés dans l'intervalle riche en Ca_{XRF} . De nouvelles images seront acquises dans les prochains mois pour avoir une vision plus complète des variations de la composition du sédiment à l'échelle de la carotte.

2.3.6 Analyses géochimiques

2.3.6.1 Mesure des teneurs en CaCO_3

Les teneurs en CaCO_3 des sédiments ont été obtenues à l'aide d'un manocalcimètre. Cet outil est composé d'une chambre de réaction de 22.4 cm^3 dans laquelle est disposé l'échantillon ainsi qu'une fiole d'acide chlorhydrique. La chambre est montée d'un manomètre MANO MEX2-420 (Fig. 2.18). La méthode utilisée se base sur la relation proportionnelle qui existe entre le pourcentage de CaCO_3 d'un échantillon de sédiments et la pression partielle de CO_2 dégagé lors de l'attaque acide du CaCO_3 selon la formule suivante :



La libération du CO_2 dans l'enceinte du manocalcimètre lors de l'attaque acide engendre une augmentation de pression partielle mesurée par le manomètre. La calibration du manocalcimètre est faite de telle sorte que pour 100 mg de CaCO_3 pur attaqué (100%), l'augmentation de pression corresponde à 1 bar.

Pour effectuer les mesures, le sédiment, préalablement séché à 50°C pendant une nuit, est broyé à l'aide d'un pilon et d'un mortier en agate (Figure 2.19). Cette étape permet d'augmenter la surface spécifique de l'échantillon pour une plus grande efficacité de l'attaque chimique. L'attaque chimique est effectuée à l'aide d'une solution d'HCl 6N sur 100 mg de sédiment pesé à l'aide d'une balance précise à 0,1 mg.

Dans le détail, une fiole d'acide chlorhydrique est disposée délicatement sur le sédiment disposé au fond du manocalcimètre et ce dernier est refermé hermétiquement. Le dispositif est ensuite agité pour mettre en contact la solution d'acide chlorhydrique avec le sédiment. La pression partielle de CO_2 mesurée par l'appareil peut ensuite être convertie en pourcentage de CaCO_3 dans le sédiment grâce à la calibration préalablement déterminée. Pour vérifier que la calibration est juste et que la mesure n'est pas influencée

par des variations de conditions de température ou de pression dans la salle de manipulation, des mesures avec de la poudre de carbonate de calcium pure sont effectuées tous les 5 échantillons. La limite inférieure de détection de la teneur en CaCO_3 par le manocalcimètre est de 3% et la barre d'erreur de la mesure est de l'ordre de ± 0.02 bar soit une teneur en CaCO_3 estimée à $\pm 2\%$.

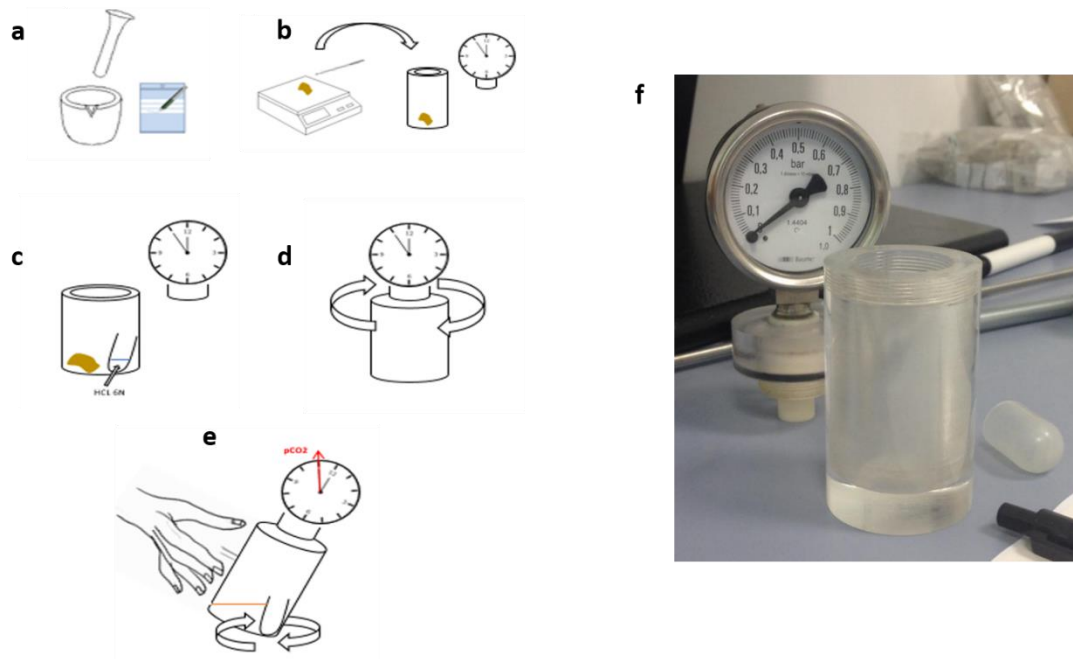


Figure 2.19 Mesure de la fraction carbonatée dans le sédiment. a-e étapes de mesure de la pression partielle de CO_2 associée à la teneur en carbonate dans le sédiment (modifié d'après Leblanc, 2017). f Manocalcimètre

Au total, 106 mesures de CaCO_3 ont été effectuées tout au long de la carotte.

2.3.6.2 Analyses élémentaires et isotopiques du carbone organique

Les pourcentages de Carbone Organique Total (COT), d'azote (N) ainsi que les mesures de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ sur la fraction organique ont été obtenus au LSCE. Avant analyse, le sédiment est préalablement décarbonaté à l'aide d'une attaque à l'acide chlorhydrique 0,6N. Plusieurs rinçages successifs à l'eau milliQ sont ensuite nécessaires pour arriver à un pH de 4-4,5 mais strictement inférieur à 5. Une fois la solution décantée, le surnageant est prélevé à l'aide d'une pipette, et le sédiment est mis à l'étuve à une température inférieure à 60°C pour être séché. Une fois sec, 10 à 15 mg de sédiment sont pesés et mis dans une nacelle en étain. Les concentrations en carbone et en azote sont mesurées grâce à un analyseur élémentaire FlashEA 1112 serie de Thermo Scientific. Les mesures de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ sont effectuées par couplage de l'analyseur élémentaire avec un spectromètre de masse à rapport isotopique (IRMS). L'erreur sur la

mesure pour les pourcentages de carbone organique, d'azote et de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ sont de 0.013%, 0.004% et de 0.24‰ respectivement.

Les pourcentages de carbone organique et d'azote ainsi que les signaux de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ont été respectivement obtenus sur 38 et 17 échantillons, régulièrement répartis le long de la carotte pour pouvoir visualiser les possibles variations de ces teneurs entre les périodes glaciaires et interglaciaires.

L'ensemble des mesures effectuées ainsi que la résolution des différents enregistrements sont détaillés dans le tableau ci-dessous (Tableau 2.3).

Traceur	Nombre de mesures		Expérimentateur
	0 - 840 ka	360 - 440 ka	
Géochimique			
CaCO₃	106	26	Margaux Brandon
Ca_{XRF}	1866	219	Elisabeth Michel
COT	38		Margaux Brandon Christine Hatté (LSCE)
$\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$	251	65	Elisabeth Michel Margaux Brandon
Micropaléontologique			
Coccolithes	256	68	Margaux Brandon
	MIS 2-MIS 1	19	
Foraminifères	MIS 6 – MIS 5	15	Elisabeth Michel Gulay Isguder
	MIS 12 – MIS 10	60	

Tableau 2.3 Récapitulatif des mesures effectuées sur la carotte MD04-2718 et présentées dans ce manuscrit. La résolution des mesures est développée dans le chapitre 5.

3. Une productivité biosphérique exceptionnelle durant la Terminaison V et le début de MIS 11

La productivité biosphérique inclut la productivité terrestre et la productivité marine. Alors que des traceurs indirects permettent de reconstruire les variations passées des productivité marine et terrestre à l'échelle locale, il existe peu d'études sur la productivité à l'échelle de la biosphère globale.

Comme vu dans les chapitres précédents, la composition isotopique triple de l'oxygène ($\Delta^{17}\text{O}$ de O_2) piégé dans les bulles d'air des carottes de glace est un traceur indirect des flux d'oxygène d'origine biosphérique. Deux études de Blunier et al., 2002 et 2012 ont reconstruit les variations de productivité biosphérique des derniers 400 ka à l'aide de ce traceur, montrant une forte productivité biosphérique au cours des périodes interglaciaires comparées aux périodes glaciaires.

Dans ce chapitre, nous détaillons dans un premier temps les nouvelles mesures effectuées pour appliquer des corrections sur les mesures de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 . La seconde partie de ce chapitre est présentée sous la forme d'un article publié dans Nature Communications (Brandon et al., 2020). Cet article présente les nouvelles mesures de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 effectuées à haute résolution sur la carotte Epica Dome C entre 445 et 405 ka, soit durant la Terminaison V et MIS 11. Le flux d'oxygène biosphérique calculé au cours des derniers 445 ka à partir des données présentées et des données publiées (Blunier et al., 2002 ; 2012) est comparé au $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ et à des traceurs locaux de productivité terrestre et marine pour discuter l'origine des variations observées.

3.1 Vers une meilleure correction des données de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2

Comme vu dans le chapitre 3, l'oxygène de l'air piégé dans la glace subit divers fractionnements isotopiques, que ce soit dans le névé ou lors du stockage.

Les précédentes études basées sur la mesure du $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 prennent en compte l'effet du fractionnement gravitationnel sur les isotopes de l'oxygène de l'air dans le névé (Luz et al., 1999 ; Blunier et al., 2002 ; 2012). Mais avant cette thèse, aucune étude n'a été faite sur les effets du fractionnement thermique et du fractionnement par perte de gaz sur le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 .

3.1.1 Corrections du fractionnement thermique sur le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2

Alors que l'effet du fractionnement thermique sur le $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ dans le névé est connu pour les carottes de glace du Groenland et d'Antarctique, aucune étude n'a été faite sur l'impact du fractionnement thermique sur le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 .

Pour connaître l'influence de ce processus sur le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 , nous avons mesuré le $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ et le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 dans 4 échantillons prélevés sur les 17 premiers mètres du névé du site EastGRIP. Contrairement au site EDC, le site EastGRIP enregistre de forts gradients thermiques saisonniers. L'effet du fractionnement thermique serait donc plus visible que pour des échantillons d'EDC.

L'effet du fractionnement thermique sur le $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ et le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 a été calibré à partir du signal de température saisonnier du site EastGRIP.

Dans le cas du $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$, on observe un effet thermique maximal à 6 mètres de profondeur. A contrario, Le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 varie de l'ordre de 10 per meg. L'incertitude sur la mesure de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 étant de 6 per meg, on peut conclure que le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 ne montre pas de variation significative (Tableau 3.1).

Profondeur	$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	$\Delta^{17}\text{O}$ de O_2
EGRIP 0 m	0.0	10
EGRIP 6 m	0.19	0
EGRIP 11 m	0.16	4
EGRIP 17 m	0.08	6

Tableau 3.1 Effet du fractionnement thermique sur le $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ et le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 dans le névé de la carotte EastGRIP, Groenland.

Le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 ne semble pas être affecté par le fractionnement thermique dans le névé au site EastGRIP. Le gradient thermique étant plus faible en Antarctique, le fractionnement isotopique est minimal. Il n'est donc pas nécessaire de corriger les données de $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ et de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 de cet effet pour cette étude.

3.1.2 Effet de la fermeture des pores sur le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2

A la base du névé, dans la zone non-diffusive, les molécules sont affectées par un effet de piégeage lors de la fermeture des pores. Du fait de la différence de pression entre les pores libres et les bulles dans cette zone, les molécules les plus petites s'échappent de la bulle encore ouverte. L' O_2 et l'Argon étant plus petit que le N_2 , on observe une diminution des rapports O_2/N_2 et Ar/N_2 dans l'air piégé dans les bulles par rapport à l'air dans la zone diffusive (Battle et al., 1996 ; Severinghaus and Battle, 2006).

L'effet du piégeage lors de la fermeture des pores est inconnu pour le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 . Nous avons effectué des mesures de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 dans la glace bulleuse de la carotte NEEM pour vérifier le potentiel impact de cet effet sur ce traceur.

Après correction du fractionnement gravitationnel, nous trouvons un enrichissement systématique du $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 de 13 ppm dans les bulles d'air près de la surface non affectée par la perte de gaz lors du stockage et après correction du signal gravitationnel par rapport au $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 de l'air atmosphérique. Les données sont corrigées de cet effet nouvellement mesuré.

Les nouveaux facteurs de corrections de fractionnement thermique, de perte de gaz et de fermeture des pores mesurés au cours de cette thèse et décrits dans cette section ont été appliqués sur toutes les données de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 mesurées.

3.1.3 Effet de la perte de gaz sur le fractionnement isotopique lors du stockage

Comme vu dans le chapitre 2, un fractionnement isotopique peut s'opérer par perte de gaz dans la glace lors du stockage à une température supérieure à -50°C . Cet effet est visible sur les rapports O_2/N_2 , N_2/Ar et sur le $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$. On pourrait donc s'attendre à un effet sur le $\delta^{17}\text{O}_{\text{atm}}$ et donc sur le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 .

Pour vérifier l'impact du fractionnement isotopique par perte de gaz, nous avons mesuré le $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$, le $\delta^{17}\text{O}_{\text{atm}}$ et le rapport élémentaire O_2/Ar sur l'intérieur et l'extérieur d'échantillons de glace de la carotte GRIP, stockée depuis plus de 20 ans à -20°C . Les échantillons de glace extérieure correspondent aux deux premiers centimètres de l'échantillon. Le rapport O_2/N_2 ne pouvant pas être mesuré quand on mesure le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 car la présence d'azote dégrade la précision du $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 , nous avons mesuré le rapport $\delta\text{O}_2/\text{Ar}$ pour estimer la perte d'oxygène. L'argon, tout comme l'azote, est affecté par la perte de gaz (Bender et al., 1995 ; Severinghaus et al., 2009) mais dans une moindre mesure que l'azote (Kobashi et al., 2015). Le $\delta\text{O}_2/\text{Ar}$ est donc un bon indicateur des pertes importantes de gaz dans l'échantillon.

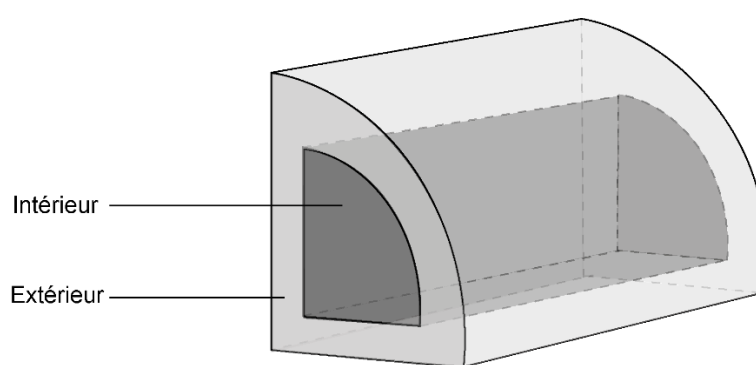


Figure 3.1 Schéma de la découpe d'un échantillon de glace pour l'analyse du fractionnement isotopique par perte de gaz.

Les résultats montrent une diminution du $\delta\text{O}_2/\text{Ar}$ et du $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 entre l'intérieur et l'extérieur de l'échantillon. Cela confirme que le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 est affecté par un fractionnement isotopique lié à la perte de gaz (Tableau 3.2).

Echantillon	Intérieur		Extérieur	
	$\delta\text{O}_2/\text{Ar}$ (‰)	$\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 (ppm)	$\delta\text{O}_2/\text{Ar}$ (‰)	$\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 (ppm)
GRIP échantillon 1	-74	29	-146	13
GRIP échantillon 2	-82	50	-134	13
GRIP échantillon 3	-94	50	-156	26

Tableau 3.2 Comparaison des valeurs de $\delta\text{O}_2/\text{Ar}$ et de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 entre les parties intérieures et extérieures des échantillons de glace de la carotte GRIP.

Une correction de la perte de gaz a donc été effectuée sur tous les échantillons de cette étude en appliquant la formule suivante :

$$\Delta^{17}O_{gas\ loss\ corr} = \Delta^{17}O_{sample} - 0.3945 * [(\delta O_2/Ar)_{sample} - (\delta O_2/Ar)_{std}]$$

Les différentes mesures effectuées sur la glace pour estimer les fractionnements isotopiques associés à la température dans le névé, à la fermeture des pores et à la perte de gaz lors du stockage ont permis de déterminer de nouvelles corrections à appliquer aux données de $\delta^{18}O_{atm}$, $\delta^{17}O_{atm}$ et de $\Delta^{17}O$ de O_2 . Ces nouvelles corrections seront appliquées sur les mesures de $\Delta^{17}O$ de O_2 montrées dans ce chapitre et le chapitre 5.

3.2 Une productivité biosphérique exceptionnellement élevée durant MIS 11

Au cours des derniers 800 ka, la Terminaison V correspond à la première transition glaciaire-interglaciaire enregistrant une augmentation des variations de CO_2 atmosphérique, avec une amplitude jusqu'à 100 ppm entre période glaciaire et interglaciaire. Cette transition, correspondant à la Transition Brunhes Moyen (MBT), est suivie par l'interglaciaire MIS 11, le plus long des 9 derniers interglaciaires, avec une durée de 30 ka contre 10 ka en moyenne. C'est le premier interglaciaire clairement associé aux cycles de 100 ka. Coïncidant avec un minimum d'excentricité et une faible amplitude de précession, il est décrit comme un potentiel analogue pour l'interglaciaire actuel.

Des études basées sur la composition isotopique triple de l'oxygène ($\Delta^{17}O$ de O_2) des carottes de glace de Siple Dome, GISP2 et Vostok ont permis de reconstruire les variations des flux d'oxygène biosphérique au cours des derniers 410 ka (Blunier et al., 2002 ; 2012). Les résultats montrent une augmentation de la productivité de la biosphère pendant les déglaciations, avec des valeurs proches de l'actuel pendant les interglaciaires, tandis que les périodes glaciaires enregistrent une baisse du flux d'oxygène associé à la biosphère de 10 à 30%. La productivité biosphérique au cours de la période atypique incluant la Terminaison V et MIS 11 est cependant encore inconnue.

Cette section présente de nouvelles mesures de la composition isotopique triple de l'oxygène de l'air ($\Delta^{17}O$ de O_2) piégé dans la glace de la carotte Epica Dome C entre 445 et 405 ka ainsi que la reconstruction des variations des flux d'oxygène associés à la productivité biosphérique sur la période

de 0 à 445 ka. Ces données sont comparées aux données indirectes de productivité terrestre et marines locales pour essayer de comprendre l'origine des signaux globaux de productivité.

Les résultats de cette étude ainsi que la discussion sont publiés dans un article présenté ci-dessous.

3.2.1 Article : Exceptionally high biosphere productivity at the beginning of Marine Isotopic Stage 11

ARTICLE



<https://doi.org/10.1038/s41467-020-15739-2>

OPEN

Exceptionally high biosphere productivity at the beginning of Marine Isotopic Stage 11

Margaux Brandon ^{1,2}✉, Amaelle Landais¹, Stéphanie Duchamp-Alphonse², Violaine Favre¹, Léa Schmitz¹, Héroïse Abrial¹, Frédéric Prié¹, Thomas Extier ¹ & Thomas Blunier ³

Significant changes in atmospheric CO₂ over glacial-interglacial cycles have mainly been attributed to the Southern Ocean through physical and biological processes. However, little is known about the contribution of global biosphere productivity, associated with important CO₂ fluxes. Here we present the first high resolution record of $\Delta^{17}\text{O}$ of O₂ in the Antarctic EPICA Dome C ice core over Termination V and Marine Isotopic Stage (MIS) 11 and reconstruct the global oxygen biosphere productivity over the last 445 ka. Our data show that compared to the younger terminations, biosphere productivity at the end of Termination V is 10 to 30 % higher. Comparisons with local palaeo observations suggest that strong terrestrial productivity in a context of low eccentricity might explain this pattern. We propose that higher biosphere productivity could have maintained low atmospheric CO₂ at the beginning of MIS 11, thus highlighting its control on the global climate during Termination V.

¹Université Paris-Saclay, CNRS, CEA, UVSQ, Laboratoire des sciences du climat et de l'environnement, 91191 Gif-sur-Yvette, France. ²Université Paris-Saclay, CNRS, GEOPS, 91405 Orsay, France. ³Centre for Ice and Climate, Niels Bohr Institute, University of Copenhagen, Copenhagen, Denmark. ✉email: margaux.brandon@universite-paris-saclay.fr

The largest pre-anthropogenic changes in atmospheric CO₂ concentration of the last 800,000 years are observed during deglaciations, with increases of up to 100 ppm in a few thousand years¹. Oceanic carbon reservoir is broadly suspected to play a central role in these atmospheric CO₂ increases. Leading hypotheses invoke CO₂ degassing from the ocean induced by more vigorous convection² and concomitant decrease of the net organic matter export in the Southern Ocean³, enhanced exchanges between ocean surface and atmosphere due to sea-ice melting⁴, and increased sea-surface temperature⁵. Modelling studies simulating changes in oceanic processes are quite controversial^{6,7} but in all cases, they are not able to explain the full increase of atmospheric CO₂ rises during deglaciations. In parallel, terrestrial primary productivity and carbon stocks increase during deglaciations, thus acting as a significant CO₂ land sink^{8,9} so that an important additional source of CO₂ is required to explain the entire deglacial CO₂ pattern.

Quantifying changes in the carbon cycle over deglaciations relies on data compilation and modelling studies to estimate both carbon stocks and carbon fluxes⁸. Some information on carbon stocks can be obtained from $\delta^{13}\text{C}$ of carbonates using a wealth of data obtained from marine sediments¹⁰ and $\delta^{13}\text{C}$ of atmospheric CO₂^{11,12}. In parallel, information on the evolution of past global productivity, a major component of carbon flux, is very sparse and often limited to the last deglaciation^{8,9}.

In the ocean, past changes in biological carbon pump are best represented by changes in buried organic biomarkers combined with marine Total Organic Carbon/Particulate Inorganic Carbon ratio (TOC/CaCO₃), suggested to reflect the C-rain ratio¹³. However, despite their accuracy to provide biological export production, only one site combine such records in the Southern Ocean, for the last 800 ka, so far¹⁴.

On continents, pollen counting and sedimentary TOC are useful for biosphere productivity reconstruction^{15,16} but they are unfortunately indirect and rely on the use of biosphere models⁹. Moreover, similarly to oceanic records, these observations provide regional records that are not easy to use for documenting the past global carbon cycle. Ciais et al.⁸ proposed to use the isotopic composition of oxygen of atmosphere ($\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$) as a tracer for terrestrial biosphere productivity. However, this proxy is a complex tracer being influenced by hydrological cycle at first order^{17,18} and its use as a quantitative tool for productivity reconstruction depends on the exact determination of associated fractionation factors in the water and biosphere cycles¹⁹.

A total estimate of the global biospheric fluxes and their temporal variations can be obtained more directly from measurements of $\Delta^{17}\text{O}$ of O₂ ($\ln(\delta^{17}\text{O} + 1) - 0.516 \cdot \ln(\delta^{18}\text{O} + 1)$) in ice cores^{20–22}. This method provides O₂ fluxes and the conversion from O₂ to CO₂ fluxes can be done from the stoichiometry of the biological processes of photosynthesis and respiration²³. $\Delta^{17}\text{O}$ of O₂ measures the variation of the triple isotopic composition of atmospheric O₂ with respect to modern oxygen so that by definition, $\Delta^{17}\text{O}$ of O₂ is nil today. Previous experimental studies showed that $\Delta^{17}\text{O}$ of O₂ increases in a closed biospheric system when the exchanges with the stratosphere are prevented: the biological productivity leads to $\Delta^{17}\text{O}$ of O₂ increase while photochemical reactions occurring in the stratosphere have the effect of decreasing $\Delta^{17}\text{O}$ of O₂²⁰. For paleoproductivity reconstructions, measurements of the evolution of $\Delta^{17}\text{O}$ of O₂ in ancient air trapped in the Vostok and GISP2 ice cores already provided information on the evolution of global biosphere productivity, over the last 400 ka^{21,22}. The results show a systematic larger productivity during interglacial than during glacial periods with interglacial levels remaining close to the current biosphere productivity.

Over the last nine deglaciations, Termination V (433–426 ka on ice core records on the latest AICC2012 chronology²⁴) is probably the most intriguing. This Termination is framed by the particularly long and strong glacial Marine Isotopic Stage 12 (MIS 12), followed by the long and warm interglacial MIS 11 (426–398 ka on AICC2012). This is the first Termination after the Mid-Brunhes event marking a fundamental change in the climate system from mild to warm periods with associated lower to higher CO₂ concentrations. Termination V is also occurring in a particular orbital context of low eccentricity, which is known to have an influence on the carbon cycle as observed in $\delta^{13}\text{C}$ oceanic records²⁵. On the continents, pollen data^{16,26} suggest a strong and long increase in terrestrial productivity during MIS 11. In the Ocean, MIS 11 displays an unusual increase in carbonate storage in low²⁷ and high-latitude environments²⁸. Yet, while it is clearly associated with a major phase in coral reef expansion²⁹ and a climax in calcareous phytoplankton productivity respectively³⁰, the impact of this large carbonate production on atmospheric pCO₂ is not understood. Therefore, the biosphere productivity fluxes during Termination V and MIS 11 need to be investigated.

Here we present the first measurements of the triple isotopic composition of atmospheric oxygen ($\Delta^{17}\text{O}$ of O₂) in the Antarctic EPICA Dome C ice core over Termination V. Using these measurements and new correction factors compared to the previous record of Blunier et al.²², we reconstruct the oxygen fluxes associated with biosphere productivity over this particularly strong Termination. The biosphere productivity over Termination V and the beginning of MIS 11 is found to be 10–30% higher than productivity over the pre-industrial period, an exceptional value never encountered over the last four interglacial periods. The ice core $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ (or $\delta^{18}\text{O}$ of O₂) record, and terrestrial and oceanic records related to biosphere productivity are used to discuss the relative contribution of changes in oceanic vs terrestrial biosphere fluxes to the atmospheric CO₂ rise during Termination V. We show that this productivity peak is most probably due to an increase of the terrestrial productivity during this period favoured by a particular context of low eccentricity. We propose that such strong productivity occurring concomitantly with an exceptional productivity carbonate peak in the marine realm, plays a role in maintaining the CO₂ level at a relatively low level at the beginning of MIS 11.

Results

Record of $\Delta^{17}\text{O}$ of O₂ during Termination V. The Antarctic EPICA Dome C (EDC) ice core (75°06'S; 123°21'E, 3233 m above sea level) covers the last 800 ka. We measured $\Delta^{17}\text{O}$ of O₂ over the depth range 2735–2797 m, corresponding to an age between 405.7 and 444.1 ka with an average resolution of 780 years (50 samples) (Fig. 1). The raw data were corrected for several effects (Methods): values of the atmospheric air $\Delta^{17}\text{O}$ of O₂ were obtained by corrections for gravitational fractionation, air bubble trapping fractionation and gas loss fractionation. Compared to the previous records^{20–22}, several corrections were addressed for the first time here (gas loss and air bubble trapping effects, see Supplementary Table 1). To check the coherency between the previous records that did not take into account these corrections, and the new one obtained on EDC, we measured $\Delta^{17}\text{O}$ of O₂ over Termination II on the EDC ice core and compared our corrected $\Delta^{17}\text{O}$ of O₂ curve with the previous record obtained by Blunier et al.²² on the Vostok ice core (Fig. 1). The two records are in agreement, displaying the same 51 ppm decrease over Termination II without any shift in the mean $\Delta^{17}\text{O}$ of O₂ value because of compensating effects in the different corrections (see Methods). We thus conclude that our new record over Termination V can directly be used to complete the previous $\Delta^{17}\text{O}$ of O₂ record from

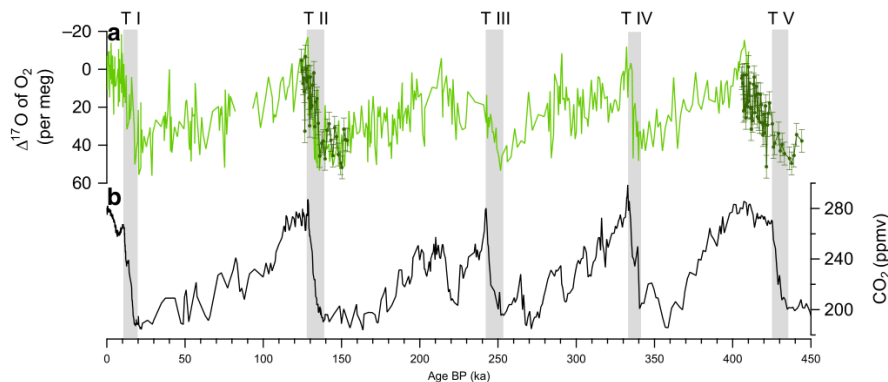


Fig. 1 Record of $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 over the last 450 ka compared to evolution of CO_2 . **a** $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 (light green: record presented in Blunier et al.^{21,22} covering the last 400 ka; dark green: new record with error bars showing the standard deviation of ± 6 per meg). **b** atmospheric CO_2 variations over the last 450 ka⁶⁹. The ice core records are presented on the AICC2012 timescale^{24,70}. The grey shadow bars represent the period of rapid increase in atmospheric CO_2 .

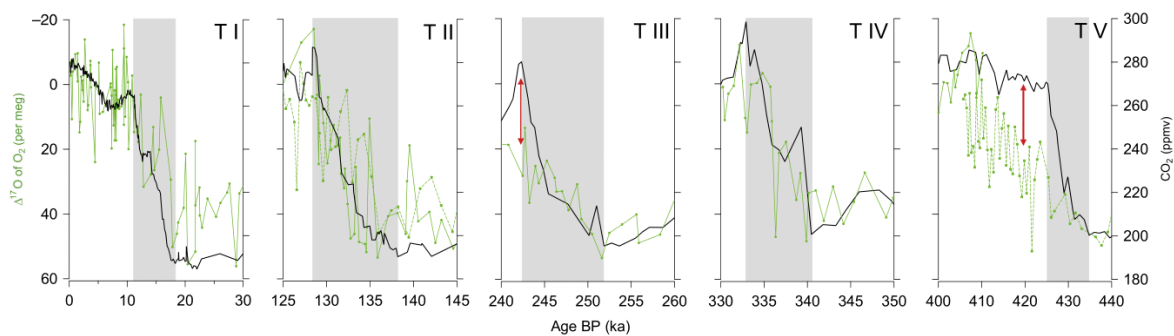


Fig. 2 Comparison of CO_2 and $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 evolutions over the last five terminations. CO_2 ⁶⁹ (black); $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 combining new data (Termination II and Termination V, dotted green line) and data from Blunier et al.^{21,22} (solid green line). The red arrows indicate the strongest differences between the CO_2 and $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 evolutions during interglacial periods. The grey shadow bars correspond to the main increase in atmospheric CO_2 over terminations.

Blunier et al.²² and provide a full record of $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 over the last five deglaciations.

Termination V displays a decrease in $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 (56 ppm) of similar amplitude than the younger deglaciations (53, 35, 51 and 55 ppm for Terminations IV, III, II and I, respectively). The main difference with previous terminations is on the duration and timing of the $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 decreases. For the four youngest terminations, the $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 decreases are in parallel to the CO_2 increases^{21,22}. Over Termination V, the main decrease of $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 is more than twice as long as the CO_2 increase (from 434.8 to 410.2 ka and from 434.8 to 424.8 ka, i.e. 24.6 ka and 10 ka respectively, Fig. 2). This result contrasts with previous studies covering the last four deglaciations^{21,22} where decrease of $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 and increase of atmospheric CO_2 concentration are synchronous (Supplementary Fig. 1).

Focusing on the last five deglaciations, only two cases can be identified with a significant deviation between the CO_2 and the $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 evolutions during the deglaciations (red arrows on Fig. 2): the first case at the very end of Termination III, between 240 and 245 ka, when the short peak in atmospheric CO_2 concentration does not correspond to a sharp decrease in $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 and the second case over Termination V, between 430 and 415 ka, when the maximum in CO_2 concentration is reached at 425 ka, more than 10 ka before the minimum in $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 recorded at 415 ka. Contrary to the case of Termination III where the deviation of the $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 signal from the CO_2 optimum is

only based on three points, the mismatch between CO_2 and $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 evolutions over Termination V relies on 40 data points of $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 . When looking at the anticorrelation between $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 and CO_2 evolutions over the last five deglaciations, Termination V stands out with a significantly much lower slope for the relationship between $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 and CO_2 than the last four Terminations (Supplementary Fig. 1). In addition, to highlight the specificity of Termination V, our new data hence show that the systematic use of $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 to infer CO_2 values when CO_2 measurements are not available³¹ is not always a valid approach (Supplementary Fig. 1).

The general anti-correlations between CO_2 and $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 over terminations are explained at first order by stratospheric reactions. These reactions are leading to formation of ozone from the dioxygen reservoir and are associated with mass independent isotopic fractionations. These fractionations lead to an isotopic anomaly of ozone that can be transmitted to CO_2 . There is eventually a correspondence between the $\Delta^{17}\text{O}$ of CO_2 and the $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 , and it has been assumed that this anomaly transmission is rate-limited by the abundance of CO_2 ²⁰. As a consequence, an increase in CO_2 in the absence of changes in $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 . The increase of biosphere productivity should be associated with a decrease in $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 . The increase of biosphere productivity comes as an opposite effect: it produces oxygen with mass dependent isotopic fractionation which has the effect of increasing $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 . The similar CO_2 and $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 anticorrelation observed over the

latest terminations is hence an indication that biosphere productivity variations are parallel to the variations of atmospheric concentration in CO₂ and that a constant relationship exists between the amplitudes of biosphere productivity variations and the amplitudes of atmospheric CO₂ variations. As a consequence, the deviation of the classical CO₂ vs Δ¹⁷O of O₂ anticorrelation toward unexpectedly high Δ¹⁷O of O₂ values should be interpreted as an anomalous increase in biosphere productivity compared to the situation for other terminations. We thus propose that the anomalously strong difference in the CO₂ and Δ¹⁷O of O₂ evolutions over the first part of MIS 11 at the end of Termination V is associated with a stronger biosphere productivity compared to the onset of the 4 last interglacial periods. We are aware that alternative possibilities can be suggested such as a decrease in the stratospheric ozone in agreement with relatively high N₂O atmospheric concentration (sink of ozone) during MIS 11³². However, similarly high N₂O atmospheric concentration is observed over the first part of MIS 9 without associated decoupling between atmospheric CO₂ increase and Δ¹⁷O of O₂ decrease. In the following, we thus favour the interpretation in terms of an anomalous change of paleoproductivity during Termination V compared to younger terminations.

Reconstruction of the global oxygen biosphere productivity.

For a more quantitative reconstruction of paleoproductivity based on the classical use of Δ¹⁷O of O₂, we followed the approach detailed in Landais et al.³³ which relies on estimates of the Δ¹⁷O of O₂ values produced by the terrestrial and oceanic biospheres. Such values are based on previously determined values of oxygen fractionation coefficients for the different biologic processes of oxygen uptake and production³⁴. Because of different proportions of C3 vs C4 plants or terrestrial vs oceanic biosphere productivity ratios, the global Δ¹⁷O of O₂ value produced by the biosphere can display strong variations between glacial and interglacial periods.

The reconstructed biosphere productivity using the Landais et al.³³ formulation and uncertainties is detailed in Supplementary Table 2 for different time periods of interest within this study, i.e. the pre-industrial, the LGM and the MIS 11. On average, we obtain a biosphere productivity at the beginning of MIS 11 which is 17 % higher than during MIS 1 and a biosphere productivity during the LGM which is 31% lower than during MIS 1, a result in agreement with output of the IPSL coupled model equipped with vegetation and ocean productivity modules (Supplementary Fig. 4).

As in Landais et al.³³, it is shown in Supplementary Table 2 that the uncertainty in fractionation coefficients as well as on the ratio of oceanic to terrestrial productivity is leading to uncertainties in the reconstructed past global productivity. The fractionation coefficients are based on physical properties and are hence not expected to vary with time so that the possible bias on these coefficients should apply to the different periods. On opposite, the ratio of oceanic to terrestrial productivity is expected to vary with time and is a large source of uncertainty. We thus present in Supplementary Table 2 calculations performed with the largest range of possible ratios of oceanic to terrestrial productivity estimated in Landais et al.³³.

Since the publication of Landais et al.³³, new estimates of fractionation coefficients within the oxygen cycle are available^{19,35,36} and influence of the water cycle organisation has also been suggested²². As a consequence, we performed three additional types of sensitivity tests to better estimate the uncertainties related to fractionation processes within the photosynthesis³⁷, respiration³⁶ and water cycle²² (see SOM for details).

First, we address the uncertainty in photosynthesis fractionation. Some marine species show fractionation during marine

photosynthesis³⁷ while it was assumed in Landais et al.³³ that photosynthesis does not fractionate³⁸. We performed sensitivity tests with the largest fractionation effects during marine photosynthesis observed in Eisenstadt et al.³⁷ and obtained a MIS 11 productivity level decreased by 3% with such fractionation effect.

The second uncertainty we tested is the uncertainty in respiration fractionation. Recent studies have highlighted large variations in the relationship between δ¹⁷O and δ¹⁸O during respiration linked to temperature variations³⁶. When taking into account the maximum effect, i.e. a decrease of 0.005 for the slope of the relationship between ln(δ¹⁷O + 1) and ln(δ¹⁸O + 1) during respiration, we end up with a resulting biosphere productivity reconstruction 16% higher during MIS 11 than the average situation.

Then, we estimated the uncertainty in the fractionation within water cycle. The general assumption in Landais et al.³³ was that the relationship between δ¹⁷O and δ¹⁸O of water (meteoric water line) remains the same over glacial-interglacial cycles. However, measurements in the Vostok ice core have shown that the ¹⁷O-excess, defined as $^{17}\text{O-excess} = \ln(1 + \delta^{17}\text{O}) - 0.528 \cdot \ln(1 + \delta^{18}\text{O})$, is lower by up to 20 ppm during the last glacial maximum³⁹. While it has been shown that this is a local effect⁴⁰, we still performed a sensitivity test with decreasing ¹⁷O-excess of all continental meteoric waters by 20 ppm during glacial periods and increasing ¹⁷O-excess by 10 ppm during MIS 11 with respect to our current interglacial period. Taking into account such variations, the reconstructed biosphere productivity does not differ by more than 6% from the case without change in meteoric water ¹⁷O-excess (Supplementary Table 2).

Finally, we also took into account the uncertainty in the model used by Landais et al.³³ by combining the above reconstruction with an alternative reconstruction of global oxygen productivity using an alternative model, the one of Blunier et al.²², forced by our Δ¹⁷O of O₂ data (Supplementary Fig. 2).

Combining our different sensitivity studies for a global reconstruction of biosphere productivity (Fig. 3), we find that the global productivity is reduced by 10–40% during glacial periods compared to interglacials. At the beginning of most interglacial periods, the global productivity remains close to the pre-industrial level. The only exception to this general behaviour is the strong oxygen biosphere productivity at the end of Termination V reaching values 10–30% higher than during the pre-industrial period.

Discussion

Complementary information on the origin and specificity of the Δ¹⁷O of O₂ signal over Termination V can be obtained from the ice core δ¹⁸O_{atm} record over the last 800 ka¹⁸ (Fig. 3). δ¹⁸O_{atm} is a complex parameter resulting from both biosphere productivity and low-latitude water cycle⁴¹. In particular, it has been shown that Weak Monsoon Intervals observed during Heinrich events lead to increases in δ¹⁸O_{atm} via changes in the low-latitude water cycle⁴². Another way to increase the δ¹⁸O_{atm} is to increase the ratio between terrestrial and oceanic biosphere productivity^{8,41}.

As for Δ¹⁷O of O₂, δ¹⁸O_{atm} shows a particular behaviour over Termination V. First, while δ¹⁸O_{atm} variations during other terminations of the last 800 ka do not exhibit variations larger than 1.5 ‰¹⁸, the δ¹⁸O_{atm} decrease over Termination V is of 1.8 ‰. The highest level of δ¹⁸O_{atm} (1.43 ‰) is reached during Termination V at the beginning of the main increase of productivity inferred from Δ¹⁷O of O₂. In contrast with the other interglacial periods where the maximum in biosphere productivity corresponds to a minimum of δ¹⁸O_{atm}, there is no minimum of δ¹⁸O_{atm} observed at the beginning of MIS 11 (~420 ka) (Fig. 3).

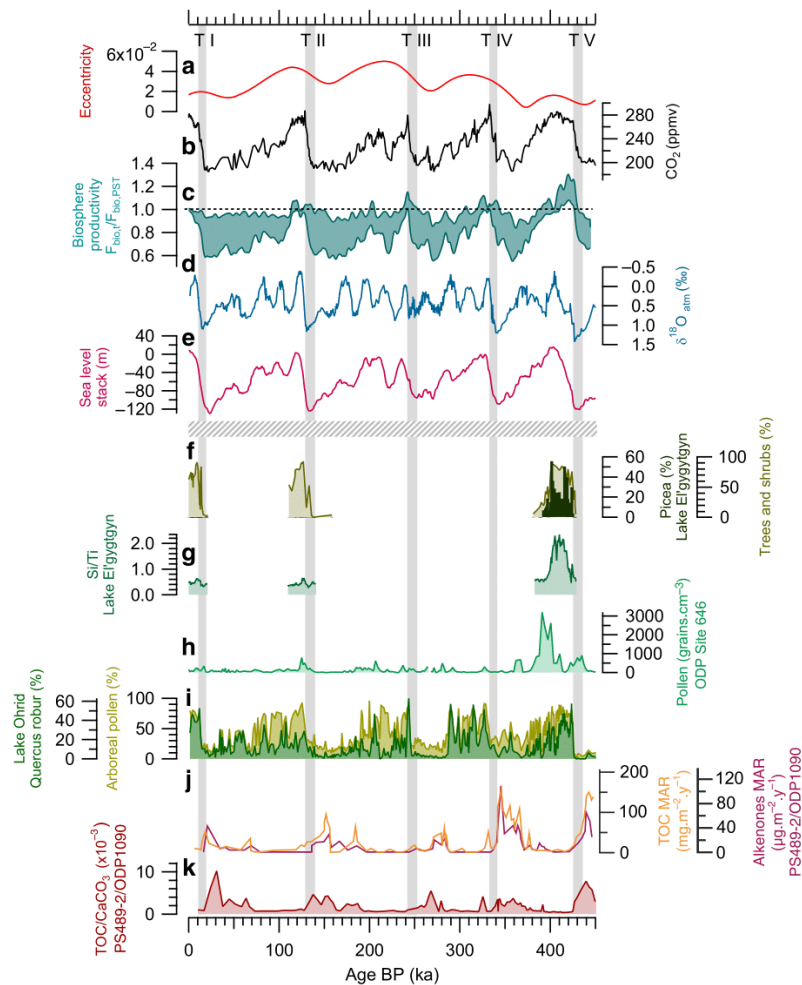


Fig. 3 Global and regional productivity records since 450 ka. **a** Eccentricity⁷¹. **b** CO₂ record (ppmv)⁶⁹. **c** Reconstructed envelop for the ratio between global biosphere productivity and pre-industrial biosphere productivity as inferred from $\Delta^{17}\text{O}$ of O₂ at age *t* (interpolation to 200 years and 101 binomial smoothing with Igor software). **d** $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ record from the EDC ice core^{18,72–76}. **e** LR04 Sea level stack (m compared to present) on AICC2012 timescale⁷⁷. **f** Trees, shrubs and Picea pollen (%)¹⁶. **g** Si/Ti ratio¹⁶; a proxy of biogenic silica normalised to detrital, reflecting the changes in diatom productivity in the lake. **h** Pollen abundance (grains.cm⁻³) of ODP Site 646²⁶. **i** Arboreal and Quercus robur pollen records (%) from Lake Ohrid, Balkan Peninsula^{46,47}. **j** Alkenone mass accumulation rate (MAR) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{year}^{-1}$) and TOC MAR ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{year}^{-1}$) records at Site PS2489-2/ODP1090³. **k** TOC/CaCO₃ ratio at Site PS2489-2/ODP1090, Atlantic Southern Ocean¹⁴. The horizontal dotted line separates the ice core records presented on the AICC2012 timescale^{24,70} (above the line) and the terrestrial and oceanic records presented on the age model of each core (under the line). The grey shadow bars represent the period of rapid increase in atmospheric CO₂.

The minimum in $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ actually occurs toward the end of MIS 11, i.e. around 405 ka. The anomalously high $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ at the time of peak biosphere productivity inferred from $\Delta^{17}\text{O}$ of O₂ cannot be explained by a weak monsoon period in opposite to an explanation given for high $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ levels observed over the last 800 ka⁴³. Indeed, data from other archives rather show a relatively strong East Asia monsoon activity during MIS 11 similarly to what is observed over the last 4 interglacial periods^{44,45}. Instead, this high $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ values should be interpreted as an increase of the terrestrial vs oceanic productivity ratio expressed in flux of oxygen.

In most cases, terrestrial records are too short and not well dated enough to study the dynamic of vegetation and TOC over this termination. Moreover, hiatus of pollen data from oceanic records often prevent to study Termination V with high resolution. The best regional information on the terrestrial productivity

covering the last 445 ka can be recovered from palynological studies of sediments from El'gygytyn¹⁶, Ohrid^{46,47}, and Tenaghi Philippon¹⁵ lakes, and from the oceanic ODP Site 646²⁶. Pollen records can be used as indirect information on terrestrial biosphere productivity knowing the primary productivity associated with each ecosystem⁴⁸. From this, the aforementioned records from the Northern Hemisphere highlight a major increase in terrestrial productivity during Termination V until mid-MIS 11 through the growth of plants associated with high productivity (Picea, Tree, Shrubs, Arboreal pollen, Quercus robur) in place of steppic species, tundra or frozen soils. This increase is the highest of the last 445 ka when focusing on high latitudes records (ODP site 646 at 58°N²⁶, Lake El'gygytyn at 67°N)¹⁶. At lakes Ohrid^{46,47} and Tenaghi Philippon¹⁵, that are located around 40°N, while the increase in pollen abundance during Termination V is comparable to those observed during younger ones, the

pollen peak lasts longer (Supplementary Fig. 3). In parallel, the very high and long-lasting Si/Ti ratio and TOC percentage recorded in lake sediments^{16,49} are the consequences of a strong and longer deglacial productivity^{15,16,46,47} (Fig. 3). These regional indications of terrestrial productivity are in agreement with the increase in global productivity inferred from $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 and increase in the terrestrial vs oceanic productivity ratio inferred from $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$.

Several factors could explain the higher terrestrial productivity recorded during Termination V and MIS 11 compared to other younger terminations. First, the relatively slow sea level rise over Termination V⁵⁰ leaves some emerged vegetated terrestrial platforms (e.g. Sunda plate). Then, terrestrial biosphere productivity could be favoured in the context of low eccentricity leading to less pronounced seasonality and a longer duration of summer growing season¹⁶. Finally, MIS 11 biosphere productivity can be enhanced at high latitude of the northern Hemisphere because of the strong warming and melting of ice sheet volumes in Northern Hemisphere at mid-MIS 11 leading to more available lands^{16,49}, favouring plant development/productivity. Some also suggest a more humid and warm climate, with higher precipitation compared to MIS 1^{16,49}.

In the Ocean, little is known about deglacial oceanic productivity over the last 800 ka. Increased contents of organic matter (Total Organic Carbon (TOC) and biomarkers)^{3,14} in sediments from the Subantarctic Zone of the Southern Ocean have been used to reflect increased downward flux of carbon associated with the photosynthetic biomass and thus, increased soft-tissue pump efficiency. However, they remain sparse and cannot directly be used to infer oceanic primary productivity. Besides, they do not consider the relative contribution of the downward flux of Particulate Inorganic Carbon (mainly CaCO_3) produced by calcifying plankton in the sunlit ocean (mainly coccolithophores and planktonic foraminifera), that creates a surface-to-deep alkalinity gradient, causing CO_2 to be released back to the atmosphere⁵¹ and that represents the carbonate counter pump. While the biological carbon pump, including both the soft-tissue pump and the carbonate counter pump, is expected to impact the atmospheric $p\text{CO}_2$, the soft-tissue pump is the only one to affect O_2 fluxes and thus, the $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 .

To the best of our knowledge, the best regional information on Southern Ocean productivity spanning the last 445 ka is obtained from site PS2489-2/ODP1090^{3,14} located within the Atlantic sector of the Subantarctic Zone. This site provides TOC and alkenone mass accumulation rates (MARs) as well as marine TOC/ CaCO_3 ratio that are helpful to discuss both soft-tissue pump and biological carbon pump efficiencies. Records show decreases in TOC and alkenone MARs, correlated with decreased TOC/ CaCO_3 during Terminations V to I (Fig. 3). TOC and alkenone records during Termination V display no different trend compared to younger terminations, i.e. they show a less efficient soft-tissue pump probably associated with a decreased biological productivity in the Subantarctic Zone of the Southern Ocean, hence in agreement with the increase of terrestrial vs oceanic productivity over Termination V inferred from $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$.

The most striking pattern comes from the TOC/ CaCO_3 ratio directly linked to biological pump efficiency and exhibiting a peak of very large amplitude over Termination V. This productivity signal goes along the exceptional production and accumulation of the coccolith *Gephyrocapsa caribbeanica* observed worldwide^{28,52}, and particularly within the Subantarctic Zone of the Southern Ocean^{30,53} at the beginning of, and during Termination V. Such exceptional coccolithophore acme could be enhanced by the minimum of eccentricity during this period, causing a longer duration of summer growing season⁵². In parallel, in the low-latitude ocean, this period is marked by a strong increase in reef

carbonate accumulation, probably associated with the sea level rise documented at that time^{29,54}. The singular carbonate production by coccolithophore and coral ecosystem is more difficult to interpret straightforwardly in term of increase in biological productivity but supports the exceptional biological context over Termination V. Indeed this worldwide increase in carbonate production and preservation is expected to considerably decrease ocean $[\text{CO}_3^{2-}]$ ^{28,55}, and thus, significantly increase the atmospheric CO_2 concentration^{30,54} over Termination V. However, and opposite to the evolution of atmospheric CO_2 concentration during the other interglacial periods, the onset of MIS 11 is not associated with the highest CO_2 level of the whole interglacial period which means that a competing effect is at play. Some processes can play a role in the moderation of the $p\text{CO}_2$ such as physical pumping of CO_2 in the Southern Ocean through solubility effect or ventilation. A recent study provided indication on the change in the surface temperature of the Southern Ocean on the same timescale than atmospheric CO_2 variations over the last 720 ka with a link to ocean ventilation⁵⁶. The changes in Southern Ocean temperature and ventilation are not different during Termination V than over the four youngest terminations, therefore showing no evidence of an enhanced physical pumping over this time period. We rather postulate that the competing effect for a moderate CO_2 level over the first part of MIS 11 is the exceptional productivity during Termination V leading to a fixation of excess atmospheric CO_2 in the biosphere. Moreover, the maximum in atmospheric CO_2 concentration is actually observed more than 10 ka after the onset of MIS 11, i.e. at the exact time when global biosphere productivity, as inferred from $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 , is decreasing. We thus propose that the strong peak of terrestrial productivity over Termination V, mainly driven by terrestrial biosphere, might slow down the increase of atmospheric CO_2 concentration induced by the carbonate production.

Our new record of $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 over Termination V reveals a very different picture from the evolution observed over the last 4 terminations: $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 is not strongly anti-correlated with CO_2 which should be interpreted as an anomalous evolution of the biosphere productivity during Termination V and beginning of MIS 11. The global oxygen biosphere productivity is larger by about 10 to 30% at the beginning of MIS 11 compared to the productivity observed at the onset of the younger interglacial periods. Comparison with the $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ record over the last 800 ka and the few available data on continent and ocean shows that this exceptional productivity increase is mainly due to an increase in terrestrial productivity. In parallel, the exceptional change in the carbonate cycle in oceanic environment also suggests that this peak in biosphere productivity may have contributed to maintain the atmospheric CO_2 concentration at relatively low level at the beginning of MIS 11 while strong carbonate production and export, would have the opposite tendency of increasing it. The exceptional strong biosphere productivity during this period can be linked to low eccentricity around 400 ka, probably influencing productivity in both the terrestrial and oceanic ecosystems, due to longer summer insolation duration. The slow sea level rise during Termination V followed by an exceptional warming at high latitude of the Northern hemisphere over mid-MIS 11 may also have favoured increasing terrestrial biosphere productivity through vegetation in emerged low-latitude platform during Termination V and vegetation on high latitude terrestrial regions usually characterised by frozen soils during MIS 11.

Finally, this important result on the global productivity calls for future studies, especially at the regional scale through measurements of productivity signals in oceanic and terrestrial reservoirs over Termination V. This study should also be extended to refine recent terminations (e.g. Termination III where $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 resolution is very low) and bring attention to older ones. The

comparisons of high-resolution records of CO₂ and Δ¹⁷O of O₂ should permits to study the coupled dynamic of biosphere productivity and carbon cycle associated with large climate changes, under different orbital configurations.

Method

Material. The ice samples used for this study come from bag samples allocated to gas consortium (A cut) of the EPICA Dome C 2 ice core. They were stored after drilling (2002–2003) in France (Le Fontanil) at –20 °C before being transported to LSCE, Gif sur Yvette in December 2017 for analysis in first semester of 2018. In total, 53 ice samples were analysed but 3 samples were lost due to an excess of pressure in the line.

Extraction of air trapped in bubble from ice. Extraction of air trapped in bubbles of ice was performed using a semi-automatic extraction and separation line. A 5-mm-thick section of ice was removed from each sample prior to measurement to prevent any contamination from ambient air or drilling fluid. The sample is then introduced in a frozen flask (–20 °C) attached to the extraction line together with 5cc flasks of outside air (standard for isotopic composition of oxygen). For each daily sequence, two flasks of exterior air and three duplicated ice samples (i.e. 6 ice samples) were analysed. After pumping the line 40 min with samples kept at –20 °C, the ice samples are melted to extract the air trapped in the bubble from the melted ice. The air then goes through H₂O and CO₂ traps immersed in ethanol cooled at –90 °C and in liquid nitrogen (–196 °C) respectively. The gas sample is transferred in a molecular sieve at –196 °C, then in a chromatographic column (1 m*2 mm) to separate O₂ and Ar from N₂ and finally goes through another molecular sieve to purify O₂ and Ar from remaining He. The extracted air is then trapped in stainless-steel tubes in an 8 port collection manifold immersed in liquid helium (4.13 K). The method follow description from Barkan and Luz⁵⁷ except that the chromatographic column is longer (1 m instead of 20 cm) and kept at higher temperature (0 °C instead of –90 °C).

Mass spectrometer measurements. Measurements of ¹⁸O/¹⁶O, ¹⁷O/¹⁶O and ³²O₂/⁴⁰Ar (δO₂/Ar) were performed using a multi-collector mass spectrometer Thermo Scientific MAT253 run in dual inlet mode. For each extracted air sample, 3 runs of 24 dual inlet measurements were performed against a laboratory standard gas obtained by mixing commercial O₂ and commercial Ar in atmospheric concentration. The mean of the three runs were calculated for each sample and the standard mean deviation is calculated as the pooled standard deviation over all duplicate samples hence integrating the variability associated with extraction, separation and mass spectrometry analysis.

The resulting pooled standard deviations before the corrections are 0.05‰, 0.02‰, 6.4‰ and 6 per meg for δ¹⁸O_{atm}, δ¹⁷O_{atm}, δO₂/Ar measurements and Δ¹⁷O of O₂ calculation, respectively.

Atmospheric air calibration. Every day, δ¹⁸O, δ¹⁷O and δO₂/Ar of atmospheric air are measured and are then used to calibrate our measurements following:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{ext air corr}} = \left[\frac{\left(\frac{\delta^{18}\text{O}_{\text{sample}}/1000}{\delta^{18}\text{O}_{\text{ext air}}/1000} + 1 \right)}{\left(\frac{\delta^{18}\text{O}_{\text{ext air}}/1000}{\delta^{18}\text{O}_{\text{ext air}}/1000} + 1 \right)} - 1 \right] * 1000, \quad (1)$$

$$\delta^{17}\text{O}_{\text{ext air corr}} = \left[\frac{\left(\frac{\delta^{17}\text{O}_{\text{sample}}/1000}{\delta^{17}\text{O}_{\text{ext air}}/1000} + 1 \right)}{\left(\frac{\delta^{17}\text{O}_{\text{ext air}}/1000}{\delta^{17}\text{O}_{\text{ext air}}/1000} + 1 \right)} - 1 \right] * 1000. \quad (2)$$

The δ¹⁸O_{ext air} and δ¹⁷O_{ext air} were constant during the two measurement periods so that we used the average values over the two corresponding periods to correct the raw data. The daily correction was the same every day during each period.

Correction due to fractionation in the firn column. Several corrections were applied on the measured data due to fractionation in the firn. We describe here corrections due to gravitational and thermal fractionation as well as pore close-off effect.

Gravitational fractionation operates in firn due to Earth gravity field. δ¹⁸O and δ¹⁷O were obtained by corrections for this diffusive process using δ¹⁵N in neighbouring samples⁵⁸. The correction applied depends on the difference of mass between the two isotopes considered so that:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{gravitational corr}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{measured}} - 2 * \delta^{15}\text{N}, \quad (3)$$

$$\delta^{17}\text{O}_{\text{gravitational corr}} = \delta^{17}\text{O}_{\text{measured}} - 1 * \delta^{15}\text{N}. \quad (4)$$

Diffusive processes operating in the firn column due to changes in temperature or because of the Earth gravity must also be taken into account. These processes lead to isotopic fractionation of O₂ that was taken into account for δ¹⁸O_{atm} reconstruction in the NGRIP ice core over abrupt temperature changes of the last glacial period⁵⁹. To check the effect of thermal fractionation on Δ¹⁷O of O₂, we performed measurements of Δ¹⁷O of O₂ over the top 17 m of the EastGRIP firn

were a strong seasonal gradient is present. However, the resulting Δ¹⁷O of O₂ was not showing any significant deviation from the atmospheric value hence suggesting that thermal fractionation does not modify the Δ¹⁷O of O₂ of the atmosphere in the firn column (Supplementary Table 3). Moreover, in Antarctica, surface temperature variations are much lower than in Greenland during deglaciations or climatic variability of the last glacial period so that thermal fractionation is not expected to have a significant effect on the isotopic composition of trapped oxygen.

Pore close-off at the bottom of the firn has been shown to affect δO₂/N₂, δAr/N₂ with potential effects on δ¹⁵N and δ⁴⁰Ar in certain cases⁶⁰. We checked this possible effect on Δ¹⁷O of O₂ by comparing Δ¹⁷O of O₂ in bubbly ice at the top of the NEM ice core. After correction of gravitational effect, we found a systematic enrichment of 13 per meg which could potentially bias the reconstruction of atmospheric Δ¹⁷O of O₂ from Δ¹⁷O of O₂ in trapped air.

Gas loss correction. During storage, O₂ in ice samples is subject to gas loss fractionation due to diffusion processes⁶¹ and O₂/N₂ ratio is always lower by several % in ice samples stored several years at –20 °C than ice samples stored at –50 °C⁶². Such gas loss effect is also associated with isotopic fractionation of oxygen, δ¹⁸O_{atm} trapped in the ice being higher when δO₂/N₂ decreases with a slope for the relationship of –0.01 (δ¹⁸O_{atm} vs δO₂/N₂)^{17,18,63,64}. We thus expect that δ¹⁷O can also be affected by this gas loss process and that it may create an anomaly of Δ¹⁷O of O₂. To check this effect, measurements of δ¹⁷O, δ¹⁸O_{atm}, Δ¹⁷O of O₂ and δO₂/Ar have been performed on three samples of GRIP ice core (clathrate ice stored during more than 20 years at –20 °C). Each of the three ice samples have been cut in order to analyse the interior and the exterior of the sample separately. δO₂/N₂ measurements could not be performed on exactly the same samples so that we used the δO₂/Ar measurements to estimate the amount of oxygen loss. Argon is also known to be affected by gas loss^{17,61} but in a smaller extend than oxygen⁶⁵ so that the decrease of δO₂/Ar is still a good indication of larger gas loss.

Data show a systematic lower Δ¹⁷O of O₂ value in the exterior sample compared to the interior sample, paralleling the lower δO₂/Ar value in the exterior sample compared to the interior sample as expected by gas loss (Supplementary Table 1). This systematic relationship and the Δ¹⁷O of O₂ and δO₂/Ar values can be used to propose a correction for the Δ¹⁷O of O₂ that takes into account the gas loss effect:

$$\Delta^{17}\text{O}_{\text{gas loss corr}} = \Delta^{17}\text{O}_{\text{sample}} - 0.3945 * \left[(\delta\text{O}_2/\text{Ar})_{\text{sample}} - (\delta\text{O}_2/\text{Ar})_{\text{std}} \right]. \quad (5)$$

Comparison of EDC Δ¹⁷O of O₂ with previous Δ¹⁷O of O₂ record. Previous Δ¹⁷O of O₂ measurements only took into account correction linked with gravitational fractionation. As a consequence, we checked the consistency of previous records performed on the GISP2 and Vostok ice core with our new EDC data by measuring again Δ¹⁷O of O₂ over Termination II using EDC samples and integrating the aforementioned correction (Fig. 1).

Flux of oxygen associated with biosphere productivity. We follow here the calculation of the flux of oxygen associated with biosphere productivity described in Landais et al.³³.

Since the atmospheric Δ¹⁷O of O₂ (Δ¹⁷O_{atm}) is influenced by the exchanges with biosphere and stratosphere, it is possible to write the following equation in a 3-box system at equilibrium (biosphere—bio-, atmosphere—atm-, stratosphere—strat-):

$$F_{\text{bio}} * (\Delta^{17}\text{O}_{\text{bio}} - \Delta^{17}\text{O}_{\text{atm}}) = F_{\text{strat}} * (\Delta^{17}\text{O}_{\text{strat}} - \Delta^{17}\text{O}_{\text{atm}}), \quad (6)$$

where F_{bio} is the flux of oxygen exchanged by photosynthesis and respiration (both fluxes being considered at equilibrium) and F_{strat} is the flux of oxygen exchanged between the lower atmosphere (or troposphere) and the stratosphere (fluxes in and out of the stratosphere are assumed equal).

To reconstruct past biospheric fluxes between terrestrial/oceanic biosphere and atmosphere based on Δ¹⁷O of O₂, it is necessary to know the evolution of the stratospheric flux as well as of the Δ¹⁷O_{strat}. Luz et al.²⁰ and Blunier et al.²² showed that a good assumption is to consider that the production rate of depleted O₂ in the stratosphere can be related to the atmospheric CO₂ concentration. It is then possible to express the evolution of biosphere oxygen flux in the past compared to pre-industrial from the following equation:

$$\frac{F_{\text{bio},t}}{F_{\text{bio,pre-industrial}}} = \frac{(\text{CO}_2)_t}{(\text{CO}_2)_{\text{pre-industrial}}} * \frac{\Delta^{17}\text{O}_{\text{bio,pre-industrial}}}{\Delta^{17}\text{O}_{\text{bio},t} - \Delta^{17}\text{O}_{\text{atm},t}}, \quad (7)$$

where F_{bio,t} is the biosphere oxygen flux at a given time, F_{bio,pre-industrial} is the present time biosphere oxygen flux, (CO₂)_t and (CO₂)_{pre-industrial} correspond to the atmospheric CO₂ concentration at a given time and at the pre-industrial period respectively, Δ¹⁷O_{bio,pre-industrial} and Δ¹⁷O_{bio,t} are the values of Δ¹⁷O of O₂ in an atmosphere that would only be influenced by exchanges with the biosphere at the present time and at a given time respectively. Δ¹⁷O_{atm,t} is the Δ¹⁷O of O₂ of the atmosphere at a given time measured in the air trapped in ice core. We refer to pre-industrial period because of the long residence time of oxygen in the atmosphere

(>1000 years), $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 is not exhibiting any significant variation over the last centuries.

$\Delta^{17}\text{O}_{\text{bio}}$ can be calculated from the fractionation coefficients associated with the different processes leading to oxygen fluxes in the biosphere (mainly photosynthesis, dark respiration and photorespiration). Detailed calculations of $\Delta^{17}\text{O}_{\text{bio}}$ at the LGM and pre-industrial periods were obtained in Landais et al.³³ taking into account uncertainties in the determination of the fractionation coefficients³⁴ as well as on the relative fluxes of oxygen (Supplementary Table 2).

From the calculation of $\Delta^{17}\text{O}_{\text{bio, pre-industrial}}$ and $\Delta^{17}\text{O}_{\text{bio, LGM}}$ (Supplementary Table 2), $\Delta^{17}\text{O}_{\text{bio,t}}$ is calculated through a scaling on the variations of CO_2 concentration between pre-industrial period (280 ppmv) and the LGM (190 ppmv)⁶⁶ such as

$$\Delta^{17}\text{O}_{\text{bio,t}} = \Delta^{17}\text{O}_{\text{bio, pre-industrial}} + \left(\Delta^{17}\text{O}_{\text{bio, LGM}} - \Delta^{17}\text{O}_{\text{bio, pre-industrial}} \right) * \left(\frac{280 - (\text{CO}_2)_t}{90} \right). \quad (8)$$

Details on uncertainty in photosynthesis fractionation. We performed sensitivity tests to compare biosphere productivity reconstructions without any fractionation and reconstruction with the different fractionation effects during marine photosynthesis as observed in Eisenstadt et al.³⁷. The largest change on the reconstructed biosphere productivity is obtained using the observed photosynthesis fractionation effect associated with *Emiliana huxleyi* ($\delta^{18}\text{O} = 5.81\text{‰}$ and slope between $\ln(\delta^{17}\text{O} + 1)$ and $\ln(\delta^{18}\text{O} + 1)$ of 0.5253). The reconstructed global biosphere productivity is lower with such fractionation effect: the MIS 11 productivity level is decreased by 3% with such fractionation effect compared to the reconstruction with no fractionation at photosynthesis (i.e. the average situation, see Supplementary Table 2).

Details on uncertainty in respiration fractionation. When taking into account the maximum effect, i.e. a decrease of 0.005 for the slope of the relationship between $\ln(\delta^{17}\text{O} + 1)$ and $\ln(\delta^{18}\text{O} + 1)$ during respiration, we end up with a decrease of $\Delta^{17}\text{O}_{\text{bio}}$ by 65 ppm. The resulting biosphere productivity reconstruction is about 16% higher during MIS 11 than the average situation (Supplementary Table 2) leading to an anomalously high O_2 flux associated with gross primary productivity during Termination V.

Validation of the biosphere productivity reconstruction. The three sensitivity tests displayed (uncertainty on photosynthesis fractionation, on respiration fractionation and on fractionation within the water cycle) suggest that the biosphere productivity during MIS 11 is significantly higher than for our current interglacial, leading to the envelop displayed on Supplementary Fig. 2. Actually, explaining the $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 anomaly without invoking a significant increase of the global productivity at the beginning of MIS 11 requires huge change of the $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 produced by terrestrial biosphere (through changes in fractionation factor or changes in water cycle, hypothesis 1) or of the ratio of oceanic to terrestrial biosphere productivity (hypothesis 2). These two possibilities are rather unrealistic as detailed below.

In hypothesis 1, an increase of 30 ppm for $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 produced by terrestrial biosphere is needed. This can be obtained either by a huge change in the fractionation factors between our current interglacial and MIS 11 (which is not realistic since these are based on physical processes which do not vary with time) or by a change of water cycle during MIS 11 with respect to present-day value. To reach this 30 ppm increase through modification of the water cycle, one option is to increase the ^{17}O -excess of meteoric water by 30 ppm during MIS 11 compared to our current interglacial. We do not have ^{17}O -excess values for MIS 11 yet, but ice core ^{17}O -excess values obtained for the last interglacial are very similar to values obtained for the present interglacial³⁹. Moreover, increasing ^{17}O -excess by 30 ppm would require unrealistic decrease of relative humidity at evaporation (by 30%, Barkan and Luz⁹⁷) during MIS 11 compared to our present interglacial. Finally, an increase of the mean $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{17}\text{O}$ of meteoric water used by the plant along the meteoric water line (i.e. without global change in the global ^{17}O -excess) would as well be a solution (see Fig. 4 of Landais et al.³³) but to reach the expected increase of 30 ppm in $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 produced by the terrestrial biosphere, it would require an increase of global mean $\delta^{18}\text{O}$ of meteoric water by $\sim 3\text{‰}$ with respect to present-day that will be transmitted to the global $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$. The $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ during MIS 11 is between 0 and 0.5 ‰ higher than during MIS 1 so that it does not support this hypothesis.

Hypothesis 2 requires an increase of the oceanic vs terrestrial productivity by a factor of 2 during MIS 11 compared to present-day value. This does not go along available observations suggesting an increase in the ratio of terrestrial to oceanic productivity during MIS 11 (see main text) and is still well above the uncertainty for the variation of the ratio of oceanic to terrestrial productivity during our interglacial period (14%, Supplementary Table 2).

An additional validation of our reconstruction of exceptional productivity during the beginning of MIS 11 comes from the comparison of our reconstruction with the oxygen biosphere productivity variations obtained by Blunier et al.²² over the last four terminations using a different vegetation model and different formulation of the link between atmospheric CO_2 and flux of $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 anomaly

from the stratosphere. Indeed, in our approach, we directly dealt with $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 anomaly in the box model while it may be more appropriate to deal with the $\delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of O_2 values as done in Blunier et al.²² and suggested by Prokopenko et al.⁶⁸. We thus compared our reconstruction with the one performed with the model of Blunier et al.²² (Supplementary Fig. 2). The smaller difference in the oxygen flux associated with oxygen productivity between glacial and interglacial periods in Blunier et al.²² mainly comes from the different formulations of the dependency of the stratospheric anomaly $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 to CO_2 atmospheric concentration. Another difference comes from the variations in the triple isotopic composition of oxygen in water between glacial and interglacial periods not taken into account in Landais et al.³³. We took this possible variation into account in our approach through the third sensitivity test explained above. We ran here the model of Blunier et al.²² over the new Termination V data. The comparison between the two methods of reconstruction (Landais et al.³³ vs Blunier et al.²²) is significant. The biosphere productivity increase at the end of Termination V is less important using the Blunier et al.²² approach than using the Landais et al.³³: 10% larger than for other interglacial periods following Blunier et al.²² instead of 20% on average following Landais et al.³³. Still, both approaches show that the biosphere productivity increase over Termination V is exceptional compared to the younger terminations.

Data availability

The corrected data of $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 are available in Pangaea database <https://doi.pangaea.de/10.1594/PANGAEA.914609>. The data are also available from the authors.

Received: 28 August 2019; Accepted: 20 March 2020;

Published online: 30 April 2020

References

- Lüthi, D. et al. High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present. *Nature* **453**, 379–382 (2008).
- Menviel, L. et al. Southern Hemisphere westerlies as a driver of the early deglacial atmospheric CO_2 rise. *Nat. Commun.* **9**, 2503 (2018).
- Martínez-García, A. et al. Links between iron supply, marine productivity, sea surface temperature, and CO_2 over the last 1.1 Ma. *Paleoceanography* **24**, PA1207 (2009).
- Stephens, B. B. & Keeling, R. F. The influence of Antarctic sea ice on glacial-interglacial CO_2 variations. *Nature* **404**, 171–175 (2000).
- Volk, T. & Hoffert, M. I. in *Geophysical Monograph Series* (eds. Sundquist, E. T. & Broecker, W. S.) 99–110 (American Geophysical Union, 1985).
- Tagliabue, A. et al. Quantifying the roles of ocean circulation and biogeochemistry in governing ocean carbon-13 and atmospheric carbon dioxide at the last glacial maximum. *Clim. Past* **5**, 695–706 (2009).
- Toggweiler, J. R. Variation of atmospheric CO_2 by ventilation of the ocean's deepest water. *Paleoceanography* **14**, 571–588 (1999).
- Ciais, P. et al. Large inert carbon pool in the terrestrial biosphere during the Last Glacial Maximum. *Nature Geoscience* **5**, 74–79 (2012).
- Prentice, I. C., Harrison, S. P. & Bartlein, P. J. Global vegetation and terrestrial carbon cycle changes after the last ice age. *New Phytologist* **189**, 988–998 (2011).
- Peterson, C. D., Lisiecki, L. E. & Stern, J. V. Deglacial whole-ocean $\delta^{13}\text{C}$ change estimated from 480 benthic foraminiferal records. *Paleoceanography* **29**, 549–563 (2014).
- Eggleston, S., Schmitt, J., Bereiter, B., Schneider, R. & Fischer, H. Evolution of the stable carbon isotope composition of atmospheric CO_2 over the last glacial cycle. *Paleoceanography* **31**, 434–452 (2016).
- Schmitt, J. et al. Carbon Isotope Constraints on the Deglacial CO_2 Rise from Ice Cores. *Science* **336**, 711–714 (2012).
- Duchamp-Alphonse, S. et al. Enhanced ocean-atmosphere carbon partitioning via the carbonate counter pump during the last deglacial. *Nat. Commun.* **9**, 2396 (2018).
- Diekmann, B. & Kuhn, G. Sedimentary record of the mid-Pleistocene climate transition in the southeastern South Atlantic (ODP Site 1090). *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **182**, 241–258 (2002).
- Tzedakis, P. C., Hooghiemstra, H. & Pälke, H. The last 1.35 million years at Tenaghi Philippon: revised chronostratigraphy and long-term vegetation trends. *Quaternary Sci. Rev.* **25**, 3416–3430 (2006).
- Melles, M. et al. 2.8 Million Years of Arctic Climate Change from Lake Elgygytgyn, NE Russia. *Science* **337**, 315–320 (2012).
- Severinghaus, J. P., Beaudette, R., Headly, M. A., Taylor, K. & Brook, E. J. Oxygen-18 of O_2 records the impact of abrupt climate change on the terrestrial biosphere. *Science* **324**, 1431–1434 (2009).
- Extier, T. et al. On the use of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ for ice core dating. *Quaternary Sci. Rev.* **185**, 244–257 (2018).

19. Luz, B. & Barkan, E. The isotopic composition of atmospheric oxygen. *Global Biogeochem. Cycles* **25**, GB3001 (2011).
20. Luz, B., Barkan, E., Bender, M. L., Thieme, M. H. & Boering, K. A. Triple-isotope composition of atmospheric oxygen as a tracer of biosphere productivity. *Nature* **400**, 547–550 (1999).
21. Blunier, T., Barnett, B., Bender, M. L. & Hendricks, M. B. Biological oxygen productivity during the last 60,000 years from triple oxygen isotope measurements. *Global Biogeochem. Cycles* **16**, <https://doi.org/10.1029/2001GB001460> (2002).
22. Blunier, T., Bender, M. L., Barnett, B. & von Fischer, J. C. Planetary fertility during the past 400 ka based on the triple isotope composition of O₂ in trapped gases from the Vostok ice core. *Clim. Past* **8**, 1509–1526 (2012).
23. Hoffmann, G. et al. A model of the Earth's Dole effect. *Global Biogeochem. Cycles* **18**, GB1008 (2004).
24. Bazin, L. et al. An optimized multi-proxy, multi-site Antarctic ice and gas orbital chronology (AICC2012): 120–800 ka. *Clim. Past* **9**, 1715–1731 (2013).
25. Paillard, D. The Plio-Pleistocene climatic evolution as a consequence of orbital forcing on the carbon cycle. *Clim. Past* **13**, 1259–1267 (2017).
26. de Vernal, A. & Hillaire-Marcel, C. Natural variability of Greenland climate, vegetation, and ice volume during the past million years. *Science* **320**, 1622–1625 (2008).
27. Cabioch, G. et al. The chronology and structure of the western New Caledonian barrier reef tracts. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **268**, 91–105 (2008).
28. Barker, S. et al. Globally increased pelagic carbonate production during the Mid-Brunhes dissolution interval and the CO₂ paradox of MIS 11. *Quaternary Sci. Rev.* **25**, 3278–3293 (2006).
29. Husson, L. et al. Reef carbonate productivity during quaternary sea level oscillations. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **19**, 1148–1164 (2018).
30. Saavedra-Pellitero, M., Baumann, K.-H., Ullermann, J. & Lamy, F. Marine Isotope Stage 11 in the Pacific sector of the Southern Ocean; a coccolithophore perspective. *Quaternary Sci. Rev.* **158**, 1–14 (2017).
31. Yau, A. M., Bender, M. L., Marchant, D. R. & Mackay, S. L. Geochemical analyses of air from an ancient debris-covered glacier, Antarctica. *Quaternary Geochronol.* **28**, 29–39 (2015).
32. Schilt, A. et al. Glacial–interglacial and millennial-scale variations in the atmospheric nitrous oxide concentration during the last 800,000 years. *Quaternary Sci. Rev.* **29**, 182–192 (2010).
33. Landais, A., Lathiere, J., Barkan, E. & Luz, B. Reconsidering the change in global biosphere productivity between the Last Glacial Maximum and present day from the triple oxygen isotopic composition of air trapped in ice cores. *Global Biogeochem. Cycles* **21**, GB1025 (2007).
34. Helman, Y., Barkan, E., Eisenstadt, D., Luz, B. & Kaplan, A. Fractionation of the three stable oxygen isotopes by oxygen-producing and oxygen-consuming reactions in photosynthetic organisms. *Plant Physiol.* **138**, 2292 (2005).
35. Angert, A. et al. The contribution of respiration in tree stems to the Dole Effect. *Biogeosciences* **9**, 4037–4044 (2012).
36. Stolper, D. A., Fischer, W. W. & Bender, M. L. Effects of temperature and carbon source on the isotopic fractionations associated with O₂ respiration for ¹⁷O/¹⁶O and ¹⁸O/¹⁶O ratios in *E. coli*. *Geochim. Cosmochim. Acta* **240**, 152–172 (2018).
37. Eisenstadt, D., Barkan, E., Luz, B. & Kaplan, A. Enrichment of oxygen heavy isotopes during photosynthesis in phytoplankton. *Photosynthesis Res.* **103**, 97–103 (2010).
38. Guy, R. D., Fogel, M. L. & Berry, J. A. Photosynthetic fractionation of the stable isotopes of oxygen and carbon. *Plant Physiol.* **101**, 37–47 (1993).
39. Landais, A., Barkan, E. & Luz, B. Record of δ¹⁸O and ¹⁷O-excess in ice from Vostok Antarctica during the last 150,000 years. *Geophys. Res. Lett.* **35**, <https://doi.org/10.1029/2007GL032096> (2008).
40. Winkler, R. et al. Deglaciation records of ¹⁷O-excess in East Antarctica: reliable reconstruction of oceanic normalized relative humidity from coastal sites. *Clim. Past* **8**, 1–16 (2012).
41. Bender, M., Sowers, T. & Labeyrie, L. The Dole Effect and its variations during the last 130,000 years as measured in the Vostok Ice Core. *Global Biogeochem. Cycles* **8**, 363–376 (1994).
42. Reutenauer, C. et al. Quantifying molecular oxygen isotope variations during a Heinrich stadial. *Clim. Past* **11**, 1527–1551 (2015).
43. Landais, A. et al. What drives the millennial and orbital variations of δ¹⁸O_{atm}? *Quaternary Sci. Rev.* **29**, 235–246 (2010).
44. Cheng, H. et al. The Asian monsoon over the past 640,000 years and ice age terminations. *Nature* **534**, 640–646 (2016).
45. Gallagher, S. J. et al. East Asian Monsoon History and Paleoclimatology of the Japan Sea Over the Last 460,000 Years. *Paleoceanogr. Paleoclimatol.* <https://doi.org/10.1029/2018PA003331> (2018).
46. Sadori, L. et al. Pollen-based paleoenvironmental and paleoclimatic change at Lake Ohrid (south-eastern Europe) during the past 500 ka. *Biogeosciences* **13**, 1423–1437 (2016).
47. Kousis, I. et al. Centennial-scale vegetation dynamics and climate variability in SE Europe during Marine Isotope Stage 11 based on a pollen record from Lake Ohrid. *Quaternary Sci. Rev.* **190**, 20–38 (2018).
48. Whittaker, R. *Communities and Ecosystems* 2nd edn (Macmillan, New York, 1975).
49. Prokopenko, A. A., Bezrukova, E. V., Khursevich, G. K., Solotchina, E. P. & Kuzmin, M. I. Climate in continental interior Asia during the longest interglacial of the past 500 000 years: the new MIS 11 records from Lake Baikal, SE Siberia. *Clim. Past Discussions* **5**, 1951–1988 (2009).
50. Spratt, R. M. & Lisiecki, L. E. A Late Pleistocene sea level stack. *Clim. Past* **12**, 1079–1092 (2016).
51. Salter, I. et al. Carbonate counter pump stimulated by natural iron fertilization in the Polar Frontal Zone. *Nat. Geosci.* **7**, 885–889 (2014).
52. Rickaby, R. E. M. et al. Coccolith chemistry reveals secular variations in the global ocean carbon cycle? *Earth Planet. Sci. Lett.* **253**, 83–95 (2007).
53. Flores, J.-A., Filippelli, G. M., Sierro, F. J. & Lattimer, J. The “White Ocean” Hypothesis: A Late Pleistocene Southern Ocean governed by Coccolithophores and driven by Phosphorus. *Front. Microbiol.* **3**, <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00233> (2012).
54. Droxler, A. W., Alley, R. B., Howard, W. R., Poore, R. Z. & Burckle, L. H. Unique and exceptionally long interglacial marine isotope stage 11: Window into Earth warm future climate. *Geophys. Monogr. Ser.* **137**, 1–14 (2003).
55. Qin, B., Li, T., Xiong, Z., Algeo, T. J. & Jia, Q. Deep-water carbonate ion concentrations in the Western Tropical Pacific since the Mid-Pleistocene: a major perturbation during the Mid-Brunhes. *J. Geophys. Res.: Oceans* **123**, 6876–6892 (2018).
56. Uemura, R. et al. Asynchrony between Antarctic temperature and CO₂ associated with obliquity over the past 720,000 years. *Nat. Commun.* **9**, 961 (2018).
57. Barkan, E. & Luz, B. High-precision measurements of ¹⁷O/¹⁶O and ¹⁸O/¹⁶O of O₂ and O₂/Ar ratio in air. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **17**, 2809–2814 (2003).
58. Dreyfus, G. B. et al. Firm processes and δ¹⁵N: potential for a gas-phase climate proxy. *Quaternary Sci. Rev.* **29**, 28–42 (2010).
59. Landais, A. et al. The glacial inception as recorded in the NorthGRIP Greenland ice core: timing, structure and associated abrupt temperature changes. *Clim. Dyn.* **26**, 273–284 (2005).
60. Severinghaus, J. & Battie, M. Fractionation of gases in polar ice during bubble close-off: New constraints from firm air Ne, Kr and Xe observations. *Earth Planet. Sci. Lett.* **244**, 474–500 (2006).
61. Bender, M., Sowers, T. & Lipenkov, V. On the concentrations of O₂, N₂, and Ar in trapped gases from ice cores. *J. Geophys. Res.* **100**, 18651 (1995).
62. Ikeda-Fukazawa, T. et al. Effects of molecular diffusion on trapped gas composition in polar ice cores. *Earth Planet. Sci. Lett.* **229**, 183–192 (2005).
63. Landais, A. A tentative reconstruction of the last interglacial and glacial inception in Greenland based on new gas measurements in the Greenland Ice Core Project (GRIP) ice core. *J. Geophys. Res.* **108**, 4563 (2003).
64. Capron, E. L'air piégé dans les glaces polaires: Contraintes chronologiques et caractérisation de la variabilité climatique rapide. Université de Versailles-St Quentin en Yvelines (2010).
65. Kobashi, T. et al. Post-bubble close-off fractionation of gases in polar firm and ice cores: effects of accumulation rate on permeation through overloading pressure. *Atmos. Chem. Phys.* **15**, 13895–13914 (2015).
66. Barnola, J.-M., Raynaud, D., Korotkevich, Y. S. & Lorius, C. Vostok ice core provides 160,000-year record of atmospheric CO₂. *Nature* **329**, 408 (1987).
67. Barkan, E. & Luz, B. Diffusivity fractionations of H₂¹⁶O/H₂¹⁷O and H₂¹⁶O/H₂¹⁸O in air and their implications for isotope hydrology. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **21**, 2999–3005 (2007).
68. Prokopenko, M. G., Pauluis, O. M., Granger, J. & Yeung, L. Y. Exact evaluation of gross photosynthetic production from the oxygen triple-isotope composition of O₂: implications for the net-to-gross primary production ratios. *Geophys. Res. Lett.* **38**, L14603 (2011).
69. Siegenthaler, U. Stable carbon cycle-climate relationship during the Late Pleistocene. *Science* **310**, 1313–1317 (2005).
70. Veres, D. et al. The Antarctic ice core chronology (AICC2012): an optimized multi-parameter and multi-site dating approach for the last 120 thousand years. *Clim. Past* **9**, 1733–1748 (2013).
71. Laskar, J. et al. A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth. *Astron. Astrophys.* **428**, 261–285 (2004).
72. Petit, J. R. et al. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core. *Antarctica* **399**, 8 (1999).
73. Dreyfus, G. B. et al. Anomalous flow below 2700 m in the EPICA Dome C ice core detected using δ¹⁸O of atmospheric oxygen measurements. *Clim. Past* **3**, 341–353 (2007).
74. Dreyfus, G. B. et al. An ice core perspective on the age of the Matuyama–Brunhes boundary. *Earth Planet. Sci. Lett.* **274**, 151–156 (2008).
75. Landais, A. et al. Two-phase change in CO₂, Antarctic temperature and global climate during Termination II. *Nat. Geosci.* **6**, 1062–1065 (2013).

76. Bazin, L. et al. Phase relationships between orbital forcing and the composition of air trapped in Antarctic ice cores. *Clim. Past* **12**, 729–748 (2016).
77. Lisiecki, L. E. & Raymo, M. E. A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $\delta^{18}\text{O}$ records. *Paleoceanography* **20**, PA1003 (2005).

Acknowledgements

The authors first acknowledge the three anonymous reviewers and the editor for their useful help in improving the manuscript. It is a pleasure to thank Jean Jouzel, Jochen Schmitt, Ji-Woong Yang and Michael Bender for useful discussions as well as Laurent Bopp, Masa Kageyama, Chiara Guarneri and Jean-Yves Peterschmitt for their contribution on model reconstructions. We also thank Gregory Teste involved in cutting EDC samples. This work benefited from funding from the ANR program HUM117 as well as the INSU-LEFE-IMAGO program BIOCOD. M.B. receives an IDEX-IDI PhD grant from Paris-Saclay. It is a contribution to the European Project for Ice Coring in Antarctica (EPICA). This work was supported by the French state aid managed by the ANR under the “Investissements d’avenir” programme with the reference ANR-11-IDEX-0004-17-EURE-0006.

Author contributions

A.L., S.D.A. and M.B. designed this study. M.B., F.P., V.F., H.A. and L.S. performed the $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 measurements. M.B. and A.L. corrected the data and calculated the flux of oxygen biosphere productivity with the help of T.B. M.B., A.L. and S.D.A. wrote the manuscript with the contribution of T.B. and T.E.

Competing interests

The authors declare no competing interests.

Additional information

Supplementary information is available for this paper at <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15739-2>.

Correspondence and requests for materials should be addressed to M.B.

Peer review information *Nature Communications* thanks the anonymous reviewer(s) for their contribution to the peer review of this work. Peer reviewer reports are available.

Reprints and permission information is available at <http://www.nature.com/reprints>

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



Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article’s Creative Commons license, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article’s Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

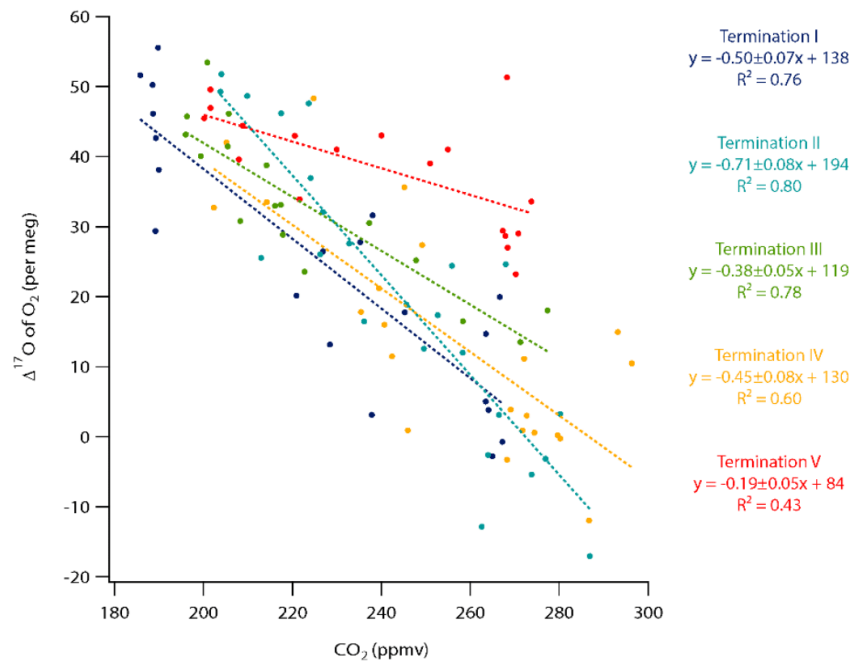
© The Author(s) 2020

Exceptionally high biosphere productivity
at the beginning of Marine Isotopic Stage 11

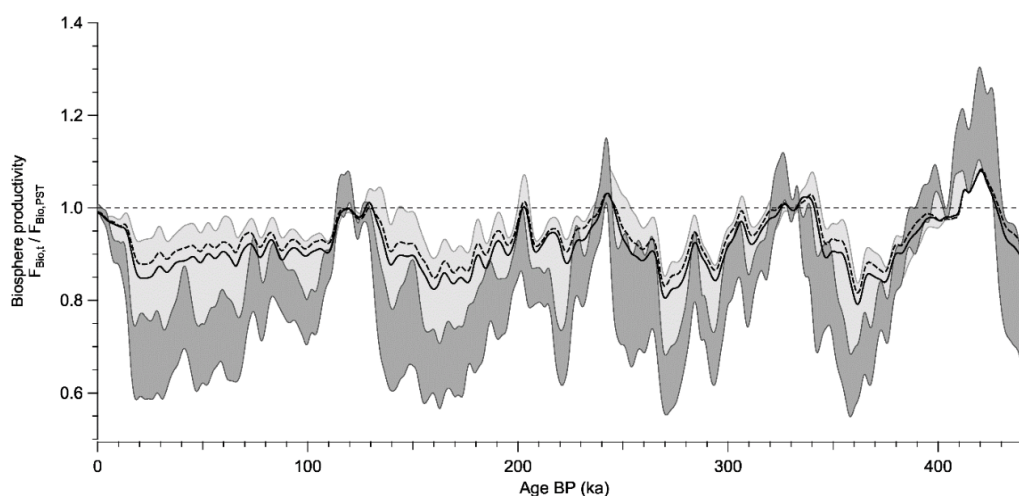
Brandon* et al.

*Corresponding author: margaux.brandon@universite-paris-saclay.fr

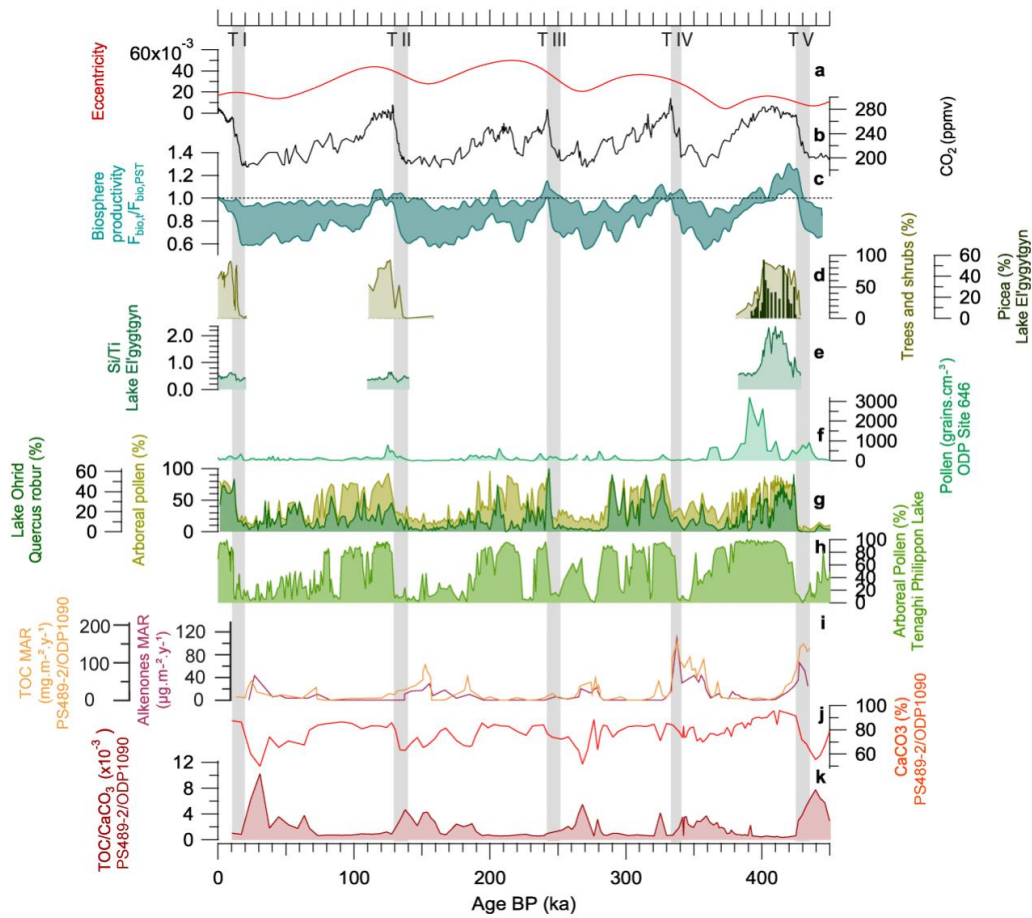
Supplementary Information



Supplementary Figure 1. Relationship between CO₂ and Δ¹⁷O of O₂ for Termination I to V. The slope of the Δ¹⁷O of O₂¹ and this study vs CO₂² anti-correlation is detailed for each Termination. The slope over Termination V is much lower than for Terminations I-IV. The correlation coefficient is also lower for Termination V than for younger Terminations. Contrary to the younger terminations, Termination V is the only Termination when the decrease in Δ¹⁷O of O₂ is not synchronous with the increase of CO₂.

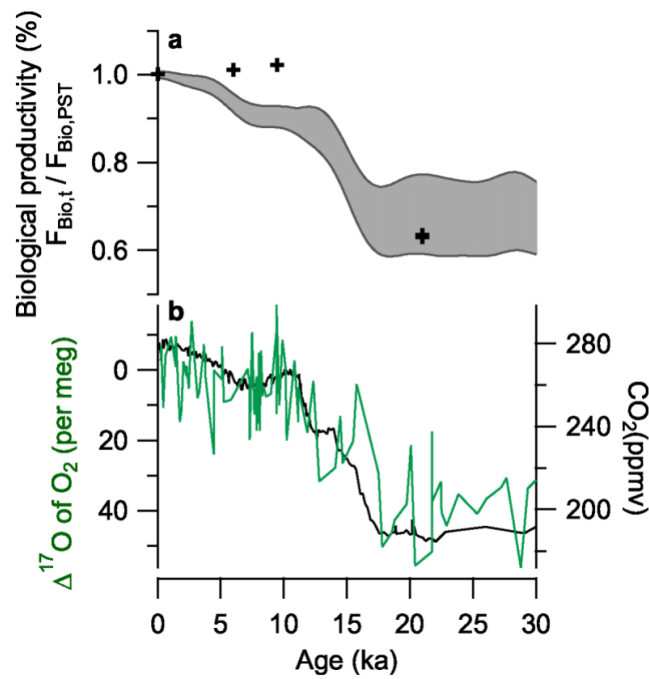


Supplementary Figure 2. Biosphere productivity reconstructions over the last 450 ka. All the lines represent the ratio of global biospheric productivity between the considered time and pre-industrial. The dark grey area represents the ratio between biosphere productivity at the considered time and pre-industrial biosphere productivity as calculated from the Landais et al. (2007) model with the uncertainty bars deduced from uncertainties in the value of $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 produced by the earth biosphere calculated from uncertainties in the values of the fractionation coefficients, uncertainties in the ratio of oceanic to terrestrial biosphere as well as uncertainties on isotopic composition of meteoric water linked to temporal changes in the hydrological cycle (see Method and Supplementary Table 2). The solid and dotted black lines display the ratio between biosphere productivity at the considered time and pre-industrial biosphere productivity as calculated with the model of Blunier et al., 2012¹ with two different assumptions for the isotopic composition of meteoric water: solid line is associated with a constant H_2O anomaly with time while the dotted black line was obtained with a 20 ppm lower anomaly during the glacial periods. The light grey area represents the maximum uncertainty range of the biosphere productivity reconstruction, taking into account all uncertainties listed on Supplementary Table 2 as well as uncertainty in the model used for reconstruction and the biosphere productivity reconstruction of Blunier et al., 2012¹.



Supplementary Figure 3. Variation of the oxygen biosphere productivity compared with pollen and oceanic records. a Eccentricity⁶; **b** atmospheric CO₂²; **c** global oxygen biosphere productivity (this study) after interpolation to 200 years and 101 binomial smoothing with Igor software; **d** Trees, shrubs and Picea pollen record (%) from El'Gygytyn Lake⁷; **e** Si/Ti ratio from El'Gygytyn Lake⁷, a proxy of biogenic silica normalized to detrital, reflecting the changes in diatom productivity in the lake; **f** Pollen record (grains.cm⁻³) from oceanic core ODP 646⁸; **g** Arboreal and Quercus robur pollen records (%) from Lake Ohrid, Balkan Peninsula^{9,10}; **h** Arboreal pollen record (%) from Tenaghi Philippon Lake¹¹; **i** alkenone mass accumulation rate (MAR) (μg.m⁻².y⁻¹) and TOC MAR (mg.m⁻².y⁻¹) records at Site PS2489-2/ODP1090¹²; **j** CaCO₃ (%) record from Site PS2489-2/ODP1090, Atlantic sector of the Southern Ocean¹³; **k** TOC/CaCO₃ ratio at Site PS2489-2/ODP1090, Atlantic Southern Ocean¹³. The grey shadow bars represent the period of rapid increase in CO₂ during deglaciations. Supplementary Figure

3 combines well-dated palynological and geochemical data covering the last five deglaciations and related to terrestrial and oceanic biological productivities, respectively. El'Gygytgyn core age model is based, in first order, on magnetostratigraphy and in second and third orders on the correlation between sedimentary proxy data to the LR04 stack¹⁴ and insolation patterns⁶. The chronology of marine core ODP 646 is based on the $\delta^{18}\text{O}$ in *N. pachyderma* and on the correlation with the stack LR04 of Lisiecki and Raymo¹⁴. The age-model of Lake Ohrid record^{9,10} is based on tephrochronology on 11 tephra layers¹⁵ and on a second order on the tuning of biogeochemical proxy data to orbital parameters¹⁶. The Tenaghi Philippon core age-model is based on the correlation between vegetation changes and March and June perihelion configuration. The age-models of PS2489-2 and ODP Site 1090 were calculated using the correlation between the alkenone-based SST with the EDC ice core temperature record using EDC3 chronology^{12,17,18}. Decreases in TOC and alkenone MARs from PS2489-2/ODP 1090 are correlated, indicating that TOC decrease is not a consequence of the increase in CaCO_3 in the sediment.



Supplementary Figure 4. Agreement between reconstructions of biospheric productivity fluxes of oxygen over the last deglaciation from $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 and output of coupled model equipped with vegetation and marine productivity model. a ratio between global biosphere productivity at time “t” and global biosphere productivity for pre-industrial period (expressed in O_2 flux) obtained by the coupled IPSL model equipped with the PISCES¹⁹ and ORCHIDEE²⁰ models (crosses, Bopp and Kageyama, personal communication) and by interpretation of $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 data using the model of Landais et al. (2007)³ and uncertainty of Supplementary Table 2 (grey envelope); **b** evolutions of CO_2 (black)² and $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 (green)¹ as in the main manuscript.

Sample	Interior sample		Exterior sample	
	$\delta\text{O}_2/\text{Ar}$	$\Delta^{17}\text{O}$ of O_2	$\delta\text{O}_2/\text{Ar}$	$\Delta^{17}\text{O}$ of O_2
GRIP Sample 1	-74	29	-146	13
GRIP Sample 2	-82	50	-134	13
GRIP Sample 3	-94	50	-156	26

Supplementary Table 1. Comparison of $\delta\text{O}_2/\text{Ar}$ and $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 values between the interior and the exterior part of the ice core

Sensitivity test	$F_{\text{occ,PST}}/F_{\text{terr,PST}}$	$F_{\text{occ,LGM}}/F_{\text{terr,LGM}}$	$F_{\text{occ,MIS 11}}/F_{\text{terr,MIS 11}}$	$\Delta^{17}\text{O}_{\text{bio,PST}}$	$\Delta^{17}\text{O}_{\text{bio,LGM}}$	$\Delta^{17}\text{O}_{\text{bio,MIS 11}}$	$F_{\text{bio,LGM}}/F_{\text{bio,PST}}$	$F_{\text{bio,MIS 11}}/F_{\text{bio,PST}}$
Average situation	0.52	0.82	0.52	158	195	158	0.69	1.17
High $F_{\text{occ,PST}}/F_{\text{terr,PST}}$	0.59	0.82	0.52	162	195	162	0.71	1.17
Low $F_{\text{occ,PST}}/F_{\text{terr,PST}}$	0.45	0.82	0.52	153	195	153	0.67	1.18
High $F_{\text{occ,LGM}}/F_{\text{terr,LGM}}$	0.52	1.08	0.52	158	203	158	0.66	1.17
Low $F_{\text{occ,LGM}}/F_{\text{terr,LGM}}$	0.52	0.56	0.52	158	183	158	0.75	1.17
High $F_{\text{occ,MIS 11}}/F_{\text{terr,MIS 11}}$	0.52	0.82	0.59	158	195	162	0.69	1.14
Low $F_{\text{occ,MIS 11}}/F_{\text{terr,MIS 11}}$	0.52	0.82	0.45	158	195	153	0.69	1.22
Lowest estimate of the slopes associated with fractionation factor in the water cycle and biosphere (cumulative errors)	0.52	0.82	0.52	129	166	129	0.69	1.22
Highest estimate of the slopes associated with fractionation factor in the water cycle and biosphere (cumulative errors)	0.52	0.82	0.52	187	224	187	0.69	1.14
Maximum uncertainty on photosynthesis fractionation (Eisenstadt et al., 2010) ²¹	0.52	0.82	0.52	193	230	193	0.69	1.14
Maximum uncertainty on the slope of respiration (Stolper et al., 2018) ²²	0.52	0.82	0.52	93	130	93	0.7	1.33
Change of hydrological cycle ($\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 from terrestrial biosphere lower by 20 ppm during LGM and 10 ppm higher during MIS 11)	0.52	0.82	0.52	158	183	164	0.75	1.12

Supplementary Table 2. Estimates of $\Delta^{17}\text{O}_{\text{bio}}$ and associated reconstruction of the productivity for pre-industrial, Last Glacial Maximum (LGM) and MIS 11, using equations 7 and 8 with various sensitivity tests. The first 9 lines were directly taken from sensitivity tests of Landais et al. (2007) taking into account uncertainties in the ratio between oceanic and terrestrial biosphere productivity or in the estimates of the fractionation factors used for calculations of $\Delta^{17}\text{O}_{\text{terr}}$ and $\Delta^{17}\text{O}_{\text{occ}}$. Note that these fractionation factors are based on physical processes which do not vary with time so that the associated uncertainties are not independent for pre-industrial, LGM and MIS 11.

The last 3 lines correspond to 3 new sensitivity tests for the influence of fractionation during photosynthesis, possible low slope of $\delta^{17}\text{O}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ during respiration, and possible changes in the water cycle leading to modification of the triple isotopic composition of oxygen in water (^{17}O -excess, see text)

directly transmitted to the $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 produced by terrestrial productivity. For all sensitivity tests, we considered extreme values so that the reconstructed global productivities are also showing extreme values.

depth	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 (per meg)
EGRIP 0 m	0.0	10
EGRIP 6 m	0.19	0
EGRIP 11 m	0.16	4
EGRIP 17 m	0.08	6

Supplementary Table 3. Effect of thermal fractionation on $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 in the EastGRIP firn. $\delta^{18}\text{O}$ and $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 have been measured in four different depths in the firn of EastGRIP to evaluate the effect of thermal fractionation on $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 . While this site registers a strong seasonal gradient, the $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 does not show any significant deviation from the top to 17m deep in the firn column. We can therefore conclude that there is no effect of thermal fractionation on $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 .

Supplementary references

1. Blunier, T., Bender, M. L., Barnett, B. & von Fischer, J. C. Planetary fertility during the past 400 ka based on the triple isotope composition of O_2 in trapped gases from the Vostok ice core. *Climate of the Past* 8, 1509–1526 (2012).
2. Siegenthaler, U. Stable Carbon Cycle-Climate Relationship During the Late Pleistocene. *Science* 310, 1313–1317 (2005).
3. Landais, A., Lathiere, J., Barkan, E. & Luz, B. Reconsidering the change in global biosphere productivity between the Last Glacial Maximum and present day from the triple oxygen isotopic composition of air trapped in ice cores. *Global Biogeochemical Cycles* 21, GB1025 (2007).
4. Eisenstadt, D., Barkan, E., Luz, B. & Kaplan, A. Enrichment of oxygen heavy isotopes during photosynthesis in phytoplankton. *Photosynthesis Research* 103, 97–103 (2010).
5. Stolper, D. A., Fischer, W. W. & Bender, M. L. Effects of temperature and carbon source on the isotopic fractionations associated with O_2 respiration for $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in *E. coli*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 240, 152–172 (2018).
6. Laskar, J. et al. A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth. *Astronomy & Astrophysics* 428, 261–285 (2004).
7. Melles, M. et al. 2.8 Million Years of Arctic Climate Change from Lake El'gygytgyn, NE Russia. *Science* 337, 315–320 (2012).
8. de Vernal, A. & Hillaire-Marcel, C. Natural Variability of Greenland Climate, Vegetation, and Ice Volume During the Past Million Years. *Science* 320, 1622–1625 (2008).

9. Sadori, L. et al. Pollen-based paleoenvironmental and paleoclimatic change at Lake Ohrid (south-eastern Europe) during the past 500 ka. *Biogeosciences* **13**, 1423–1437 (2016).
10. Kousis, I. et al. Centennial-scale vegetation dynamics and climate variability in SE Europe during Marine Isotope Stage 11 based on a pollen record from Lake Ohrid. *Quaternary Science Reviews* **190**, 20–38 (2018).
11. Tzedakis, P. C., Hooghiemstra, H. & Pälike, H. The last 1.35 million years at Tenaghi Philippon: revised chronostratigraphy and long-term vegetation trends. *Quaternary Science Reviews* **25**, 3416–3430 (2006).
12. Martínez-García, A. et al. Links between iron supply, marine productivity, sea surface temperature, and CO₂ over the last 1.1 Ma. *Paleoceanography* **24**, PA1207 (2009).
13. Diekmann, B. & Kuhn, G. Sedimentary record of the mid-Pleistocene climate transition in the southeastern South Atlantic (ODP Site 1090). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **182**, 241–258 (2002).
14. Lisiecki, L. E. & Raymo, M. E. A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $\delta^{18}\text{O}$ records. *Paleoceanography* **20**, PA1003 (2005).
15. Leicher, N. et al. First tephrostratigraphic results of the DEEP site record from Lake Ohrid (Macedonia and Albania). *Biogeosciences* **13**, 2151–2178 (2016).
16. Francke, A. et al. Sedimentological processes and environmental variability at Lake Ohrid (Macedonia, Albania) between 637 ka and the present. *Biogeosciences* **13**, 1179–1196 (2016).
17. Jouzel, J. et al. Orbital and Millennial Antarctic Climate Variability over the Past 800,000 Years. *Science* **317**, 793–796 (2007).
18. Parrenin, F. et al. The EDC3 chronology for the EPICA Dome C ice core. *Clim. Past* **13** (2007).
19. Aumont, O., Ethé, C., Tagliabue, A., Bopp, L. & Gehlen, M. PISCES-v2: an ocean biogeochemical model for carbon and ecosystem studies. *Geoscientific Model Development* **8**, 2465–2513 (2015).
20. Krinner, G. et al. A dynamic global vegetation model for studies of the coupled atmosphere-biosphere system. *Global Biogeochemical Cycles* **19**, (2005).
21. Eisenstadt, D., Barkan, E., Luz, B. & Kaplan, A. Enrichment of oxygen heavy isotopes during photosynthesis in phytoplankton. *Photosynthesis Research* **103**, 97–103 (2010).
22. Stolper, D. A., Fischer, W. W. & Bender, M. L. Effects of temperature and carbon source on the isotopic fractionations associated with O₂ respiration for ¹⁷O/¹⁶O and ¹⁸O/¹⁶O ratios in *E. coli*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **240**, 152–172 (2018).

3.3 Conclusion

Le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 mesuré dans les bulles d'air piégées dans la glace est un traceur unique des flux d'oxygène liés à la productivité de la biosphère. Mais du fait de la complexité de le mesurer, peu d'études l'utilisent aujourd'hui.

Dans ce chapitre, de nouvelles mesures du $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 sur la carotte Epica Dome C au cours de la Terminaison V et de l'interglaciaire MIS 11 sont présentées, permettant de compléter l'enregistrement disponible jusqu'à 445 ka. La mesure des effets de fractionnement thermique, de fermeture des pores et de perte de gaz a permis d'établir de nouvelles corrections sur le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 afin de mieux estimer l'impact de ces processus sur le signal de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 . La reconstruction des flux d'oxygène biosphérique à partir des données de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 au cours des derniers 445 ka révèle une importante productivité biosphérique pendant la Terminaison V et le début de MIS 11, de l'ordre de 10 à 30% supérieure au dernier interglaciaire. La comparaison des variations de productivité biosphérique globale avec le $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$, le niveau marin global et des enregistrements indirects locaux de productivité terrestre et marine semblent montrer une forte influence de la productivité terrestre pour expliquer l'important flux d'oxygène biosphérique au cours de la Terminaison V et du début de MIS 11. L'augmentation préférentielle de la productivité terrestre au cours de cette période pourrait être due au contexte orbital de faible excentricité ou encore la combinaison d'une lente remontée du niveau marin et une fonte plus importante des calottes glaciaires des hautes latitudes de l'hémisphère Nord. Alors que, dans le même temps, les océans enregistrent une productivité carbonatée conséquente favorisant une source de CO_2 pour l'atmosphère durant l'interglaciaire MIS 11, l'exceptionnelle productivité biosphérique aurait permis de contrebalancer l'impact de cette augmentation de production carbonatée sur le CO_2 en stockant plus de carbone en retour.

L'apport de ces nouveaux résultats confortent l'importance de l'étude de la productivité biosphérique à l'échelle globale pour apporter de nouveaux éléments de réponses aux variations de la concentration atmosphérique en CO_2 au cours des cycles glaciaires-interglaciaires. Cependant, l'interprétation de ces résultats est limitée par le manque de données de productivité locale. Enfin, alors que les interglaciaires des derniers 430 ka sont associés à d'importantes amplitudes des variations glaciaires-interglaciaires, l'amplitude des cycles climatiques précédant MIS 11 est plus faible. L'apport de nouvelles mesures de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 entre 450 et 800 ka permettraient de reconstruire la variation des flux d'oxygène au cours des 9 derniers interglaciaires et ainsi de comparer l'amplitude des variations de productivité entre ces deux périodes.

4. Reconstitution de l'efficacité de la Contre-Pompe des Carbonates et de la dynamique des upwellings dans le secteur Indien de l'Océan Austral pendant l'interglaciaire MIS 11 : impact sur le cycle du carbone

4.1 Introduction

Les mécanismes derrière l'augmentation de 80 ppm de la concentration atmosphérique en CO₂ durant les déglaciations des derniers 800 ka sont encore discutés aujourd'hui du fait des nombreux paramètres impliqués. La productivité biologique marine, et en particulier dans l'Océan Austral, aurait joué un rôle important dans les variations du CO₂ à l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaires à travers les changements d'efficacité de la Pompe Biologique (Kohfeld et al., 2005). Cependant, le manque de données géochimiques et micropaléontologiques permettant de remonter aux variations de l'efficacité de la Pompe des Tissus Mous et de la Contre-Pompe des Carbonates dans cette région restreignent la compréhension de la contribution de la Pompe Biologique sur les échanges de carbone entre océan et atmosphère.

L'interglaciaire MIS 11 est associé à une forte productivité carbonatée dans les océans des hautes et basses latitudes. L'étude des variations d'efficacité de la Contre-Pompe des Carbonates durant cette période pourrait permettre de mieux comprendre son impact sur le cycle du carbone et plus spécifiquement sur la concentration atmosphérique en CO₂.

Pour répondre à cette question, ce chapitre, présenté sous la forme d'un article en préparation, introduit les données géochimiques (CaCO₃, Ca_{XRF}, δ¹³C_{N. pachyderma s.}) et micropaléontologiques (coccolithes, foraminifères) mesurées sur la carotte MD04-2718, située dans le secteur Indien de l'Océan Austral (48°53 S; 65°57 E) durant la période MIS 12 – MIS 10 (440-360 ka), dans le but de remonter à l'efficacité de la Contre-Pompe des Carbonates pendant cette période de forte production carbonatée marine et de comprendre l'origine de ses variations. Les résultats obtenus sont comparés à des données de production carbonatée exportée et à des traceurs de la ventilation des eaux dans les différents secteurs de l'Océan Austral ainsi qu'aux données de flux d'oxygène biosphérique global pour mieux comprendre

les relations entre les mécanismes biologique et physique dans l'Océan Austral et la productivité biosphérique et mieux estimer leur contribution sur la concentration atmosphérique en CO₂.

4.2 Article : Impact of the Carbonate Counter Pump on the Carbon Cycle over MIS 11 in the Indian sector of the Southern Ocean

1 **Impact of the Carbonate Counter Pump on the Carbon Cycle over** 2 **MIS 11 in the Indian sector of the Southern Ocean**

3
4 **Brandon Margaux^{1,2}, Duchamp-Alphonse Stéphanie¹, Michel Elisabeth², Landais Amaëlle², Isguder**
5 **Gulay², Pige Nicolas³, Bassinot Franck², Pont Sylvain⁴, Bartolini Annachiara⁵**

6 ¹ Université Paris-Saclay, CNRS, GEOPS, 91405 Orsay, France

7 ² Université Paris-Saclay, CNRS, CEA, UVSQ, Laboratoire des sciences du climat et de l'environnement,
8 91191 Gif-sur-Yvette, France

9 ³ Univ. Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, ENS de Lyon, CNRS, UMR 5276 LGL-TPE, F-69622,
10 Villeurbanne, France

11 ⁴ IMPMC, Sorbonne Université, MNHN, UPMC Paris 06, UMR CNRS 7590, 75005 Paris, France

12 ⁵ Muséum National d'Histoire Naturelle, Département Origines & Evolution, CR2P MNHN, CNRS,
13 Sorbonne Université, 8 rue Buffon CP38, 75005, Paris, France

14 Corresponding author: Margaux Brandon (margaux.brandon@universite-paris-saclay.fr)

16 **Abstract**

17 The role of the Carbonate Counter Pump (CCP) on the Carbon Cycle has often been neglected in past
18 studies, despite its capacity to reduce the Biological Pump efficiency to reduce atmospheric pCO₂.
19 Interglacial Marine Isotope Stage (MIS) 11 is characterized by a strong carbonate production in the whole
20 ocean, therefore, studying the variations of the CCP during this specific period of time is important to
21 better understand its relationship with biospheric productivity changes and better constraint their
22 impacts on atmospheric pCO₂. Here we present geochemical (CaCO₃, Ca_{XRF}, δ¹³C_{N. pachyderma s}) and
23 micropaleontological (coccolith, foraminifera) records from the Indian sector of the Southern Ocean
24 from MIS 12 to MIS 10 (440 – 360 ka) to reconstruct the past changes in CCP efficiency and estimate its
25 impact on atmospheric pCO₂. Our data suggest the CCP efficiency over MIS 11 is probably linked to
26 changes in SST and nutrient availability in the upper water column, thanks to the southward migration
27 of SO fronts and reinvigoration of austral upwelling during that period. This CCP strengthening might
28 have contributed to increase the flux of CO₂ from the ocean to the atmosphere during MIS 11, but the
29 strong biological productivity registered during this period might have permitted to maintain the
30 relatively low CO₂ level that characterize this time interval.

31 **1. Introduction**

32

33 The Southern Ocean (SO) is a key region for understanding past changes in atmospheric pCO₂ since it
34 significantly impacts ocean-atmosphere CO₂ exchanges due to changes in ventilation, sea-ice extent and
35 biological productivity (Sigman and Boyle, 2000; Stephen and Keeling, 2000; Kohfeld et al., 2005,
36 Martinez-Garcia et al., 2009; Ferrari et al., 2014; Abelmann et al., 2015; Menviel et al., 2018). The impact
37 of marine biological productivity on atmospheric CO₂ can be studied through the biological pump, which
38 role is to sequester the carbon in the deep ocean at the expense of the surface ocean and the
39 atmosphere. The dynamic of the biological pump is complex and thus, difficult to decipher because of
40 the opposite impacts of the Soft Tissue Pump (STP) and the Carbonate Counter Pump (CCP) on
41 atmospheric CO₂. While the STP, through the production and export of Particulate Organic Carbon (POC)
42 to the deep ocean is a sink of CO₂, the CCP, through the production and export of Particulate Inorganic
43 Carbon (PIC) that decrease the alkalinity of the surface ocean, is a source of CO₂ (Broecker and Peng,
44 1982; Volk and Hoffert, 1985; Hain et al., 2014). Most of the studies on the biological pump efficiency
45 are based on changes in STP (Martin et al., 1990; Martinez-Garcia et al., 2009), the impact of the CCP
46 being often neglected.

47 As the main calcifying pelagic organisms, coccolithophores and planktonic foraminifera play a
48 major role in the PIC downward export and in the CCP efficiency (Baumann et al., 2004; Broecker and
49 Clark, 2009; Salter et al., 2014; Rembauville et al., 2016). Coccolithophores are single-celled
50 phytoplankton living in the photic zone of the oceans. They use Dissolved Inorganic Carbon (DIC) to
51 produce POC through photosynthesis, playing an important role in the STP. However, they also use DIC
52 from the surface ocean to secrete calcium carbonate plates called coccoliths, that are subsequently
53 exported to the deep ocean. Planktonic foraminifera are single-celled zooplankton. Like
54 coccolithophores, they are major marine PIC export contributors since the calcium carbonate skeleton
55 they produce in surface layers also sinks to the deep ocean. In the Southern Ocean, studies based on
56 the Subantarctic Zone (SAZ) close to the Kerguelen Plateau and South Australia, show that coccolith can
57 represent up to 85% and 60% of the annual PIC export, respectively, with a peak export during austral
58 spring and summer (Rembauville et al., 2016; Rigual-Hernandez et al., 2020). In all cases, both, coccolith
59 and planktonic foraminifera are the major components of surface sediment CaCO₃ (Schiebel, 2002;
60 Baumann et al., 2004; Kučera, 2007; Broecker and Clark, 2009).

61 While studies often use coccolithophore or planktonic foraminifera to unravel past changes in
62 sea surface conditions (Baumann, 1999; Flores et al., 2003; Vasquez-Riveiros et al., 2010), only a few use
63 both organisms to investigate their impact on CCP (Duncan et al., 2016; Duchamp-Alphonse et al., 2018).

64 Measurements of calcite mass produced and exported by both, coccolithophores and planktonic
65 foraminifera, are essential to estimate the CCP efficiency and its influence on atmospheric CO₂. While
66 the weighing of individual foraminifera is feasible (Meilland et al., 2018; Duchamp-Alphonse et al., 2018),
67 the weight of a single coccolith cannot be determined directly as their size are < 20 μm, and their weight
68 never exceed a few thousand of pg. SYRACO (SYstème de Reconnaissance Automatique des Coccolithes)
69 is an automated software allowing to estimate the calcite weight of individual coccolith based on their
70 birefringence under cross-polarized light (Beaufort et al., 2005; 2014). This powerful tool allows to
71 estimate the calcite mass produced by coccolithophores over a large number of samples (Meyer et al.,
72 2014; McClelland et al., 2016; Duchamp-Alphonse et al., 2018), enabling to unravel coccolithophore
73 impact on the CCP in the past (Duchamp-Alphonse et al., 2018).

74 Among the interglacials of the past 800 ka, MIS 11 is the longest (~30 ka). Following the cold
75 glacial MIS 12, it begins at the end of Termination V, the first termination of the last 800 ka recording
76 high amplitude increases in the atmospheric CO₂ concentration (up to 90 ppmv) and the Antarctic
77 temperature (up to 12°C), respectively (Bereiter et al., 2015; Jouzel et al., 2007). MIS 11 occurs during a
78 minimum of eccentricity and coincides with a strong global biosphere productivity (Brandon et al., 2020),
79 a major phase in coral reef expansion (Husson et al., 2018), and a climax in coccolithophore production
80 (Barker et al., 2006). A few works describe the increase in coccolith abundances in the Southern Ocean
81 over this period in the Pacific and Atlantic sectors (Flores et al., 2003; Saavedra-Pellitero et al., 2017a;
82 2017b). However, no studies exist in the Indian sector, and no one focus on the CCP and its impact on
83 atmospheric pCO₂ based on both, coccolith and planktonic foraminifera carbonate export estimates.

84 Here we present coccolith and planktonic foraminifera abundances and masses as well as
85 sedimentary carbonate signals measured over MIS 12 – MIS 10 (440-360 ka) on core MD04-2718, located
86 in the Indian sector of the Southern Ocean, in order to reconstruct past changes of Carbonate Counter
87 Pump efficiency in this area and therefore, complete the overview of carbonate export variations that
88 exist in the Southern Ocean, so far. Coupled with new reconstructed SST as well as past records of
89 planktonic carbonate export and oceanic circulation, it allows a better understanding of its influence on
90 carbon cycle and more particularly on atmospheric pCO₂ across this key period of the glacial-interglacial
91 cycles.

92

93

94 **2. Regional setting**

95

96 The SO is known as a major component of the carbon cycle as it witnesses significant changes in oceanic
97 circulation and biological productivity that impact CO₂ fluxes with atmosphere. It is bounded, to the

98 South, by the coasts of the Antarctic continent and to the North, by the Subtropical front (STF). In surface,
99 the Antarctic Circumpolar Current (ACC) flows eastward and connects the Atlantic, Pacific and Indian
100 sectors of the SO. Driven by the Westerly Winds, this surface current has the largest mass transport of
101 all ocean currents, showing mean speeds of 130 - 140 Sv ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Its Northern and Southern Boundaries
102 (NB and SB) are usually delimited around 40°S and 60°S respectively, but their exact location is
103 dependent on bottom topography (Sokolov and Rintoul, 2009; Park et al., 2019) and varies latitudinally
104 (Freeman et al., 2016). Three major fronts are defined in the ACC: The Subantarctic Front (SAF), the Polar
105 Front (PF) and the Southern Antarctic Circumpolar Front (SACCF). They help defining the Subantarctic
106 Zone (SAZ) between the STF and the SAF, the Polar Front Zone (PFZ) between the SAF and the PF, and
107 the Antarctic Zone (AAZ) delimited by the PF to the North, and the SB to the South (Orsi et al., 1995;
108 Park et al., 2019).

109 Within the Indian sector of the SO, the Kerguelen Plateau is the second largest submarine
110 plateau in the world. Due to its great meridional extent and relatively shallow depths, it constitutes a
111 major barrier to the ACC and has significant impact on both, ACC transport and front patterns. While
112 most of the ACC current is deflected north of the Kerguelen Plateau, the remainder pass south of the
113 islands, through the Fawn Trough (56°S, 77°E, 2650 m) and the Princess Elisabeth Trough (64°S, 82°E,
114 3650m) (Park et al., 2009). The SAF follows the northern shelf of the Kerguelen Plateau, passing close to
115 the STF and leading to a limited latitudinal expansion of the SAZ. The PF flows alongside the south coast
116 of the Kerguelen island from the West and marks a northward deflection along the East coast of the
117 island (Park et al., 2014). The presence of Kerguelen Plateau renders the seasonal displacement of ACC
118 and frontal system with Westerly Winds difficult. The most striking pattern is observed for the PF that
119 shifts from 52 °S to 47 °S between autumn and spring (Pauthenet et al., 2018).

120 The circulation in the Southern Ocean is also regulated by the upwelling of deep CO₂ and
121 nutrient-rich Circumpolar Deep Waters (CDW) that resurface in the AAZ. While part of these waters
122 descends back to the deep ocean along the continental margin of Antarctica to create Antarctic Bottom
123 Waters (AABW), the other part sink into the intermediate ocean North of the PF and the SAF to create
124 Antarctic Intermediate Waters (AAIW) and Subantarctic Mode Waters (SAMW) respectively, that supply
125 mid- and low-latitudes surface waters with nutrients (Toggweiler et al., 1991). The reinvigoration of SO
126 upwelling during deglaciations was responsible for the CO₂ rise in the atmosphere (Anderson et al., 2009;
127 Skinner et al., 2010, Siani et al., 2013). In today's SO, the change in the strength of upwelling impacts the
128 balance between source and sink of CO₂ to the atmosphere at the decadal scale (Lovenduski et al., 2008;
129 Landschützer et al., 2015).

130 In the SO, primary productivity is primarily driven by bottom up processes (physical and chemical
131 conditions) which are spatially and temporally heterogeneous. The presence/absence of sea ice together

132 with the progressive temperature decrease poleward divide the SO into distinct provinces associated
133 with specific functional assemblages (Boyd, 2002; Constable et al., 2014). And within the SO that remains
134 ice-free throughout the year (i.e. the Permanently Open Ocean Zone (POOZ)), primary productivity is
135 commonly co-limited by light and micronutrient availability (Boyd et al., 2002). Indeed, while
136 macronutrient concentrations in the SO are among the highest in any surface waters in the world (Pollard
137 et al., 2006), due largely to the massive-scale upwelling of the CDW at the Antarctic Divergence, primary
138 productivity is relatively low, owing to the iron (Fe) limitation on phytoplankton growth (Martin et al.,
139 1990; Pollard et al., 2009). In all cases, phytoplankton that flourishes south of the PF is dominated by
140 diatoms, with blooms occurring during austral summer (Rigual-Hernandez et al., 2015). Phytoplankton
141 that thrives north of the PF is more heterogeneous and represented by nano- and picoplankton of
142 different origins. One of the most striking pattern associated with phytoplankton in this area, is the
143 significant coccolithophore blooms that occur during spring and summer between ~40 and ~60°S of
144 latitude, and that form the so-called Great Calcite Belt that enriches surface waters in PIC (Balch et al.,
145 2011; 2016; Rembauville et al., 2016). Within the Indian sector of the SO, near the Kerguelen plateau, this
146 Great Calcite Belt is found in the PFZ (Smith et al., 2017) as well as in the north of the AAZ, between
147 Kerguelen and Heard islands (Blain et al., 2007; Rembauville et al., 2016), with coccolithophore blooms
148 occurring during late spring and summer, in silicic acid depleted waters (Rembauville et al., 2016; Smith
149 et al., 2017)

150 Relatively high primary productivity may also be highlighted locally, near the PF and the Crozet
151 and Kerguelen plateaus, where oceanic current and/or bottom topography enriches surface waters with
152 iron (Blain et al., 2007; Sokolov and Rintoul, 2007; Pollard, 2009; Quéguiner et al., 2013).

153

154 **3. Material and methods**

155

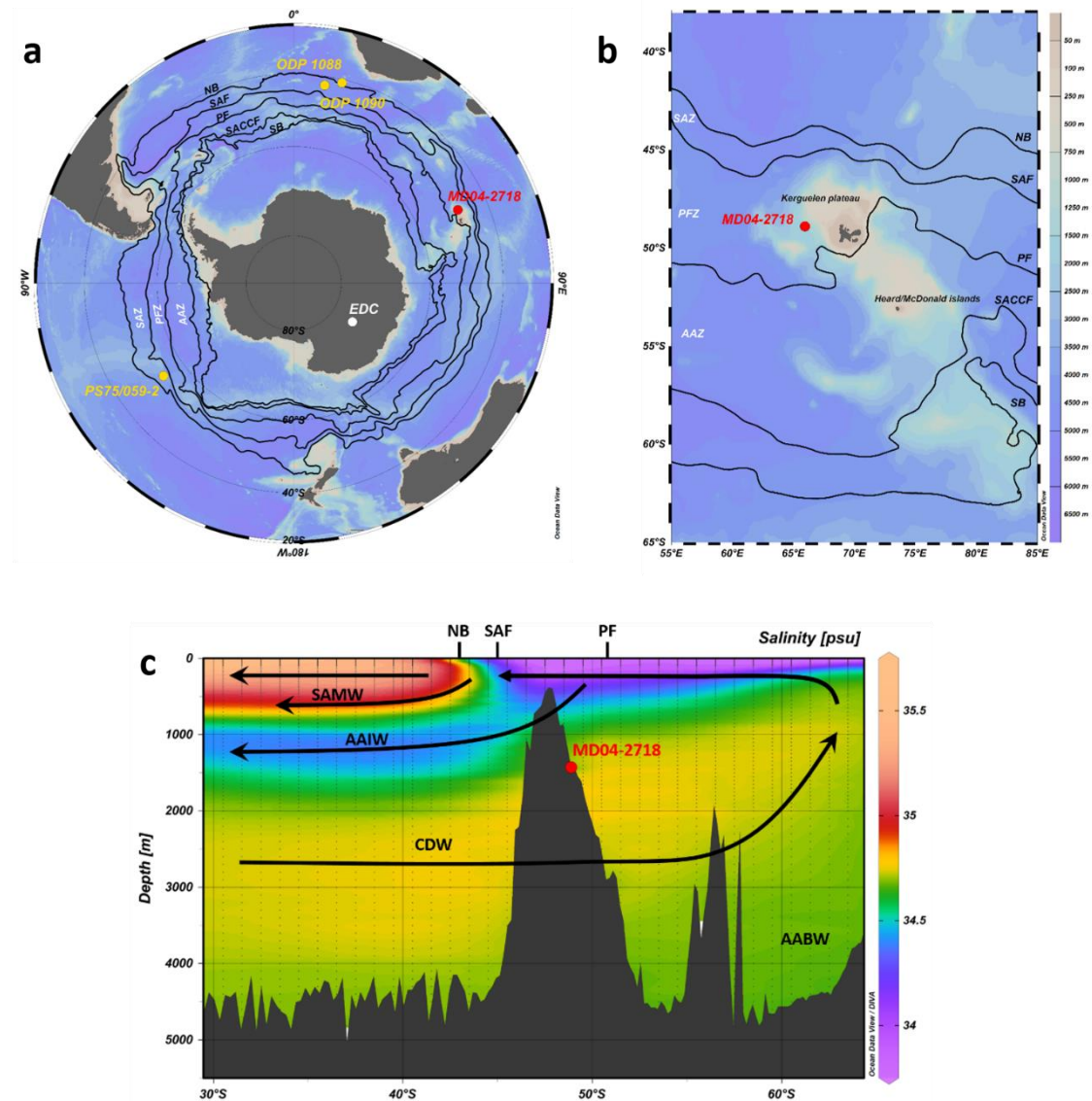
156 **3.1 Material**

157

158 Marine core MD04-2718 (48°53,31S;65°57,42E) was retrieved in the North-West flank of the Kerguelen
159 Plateau in 2004, by the R.V. Marion, during MD136/VIGO expedition (Figure 1). The core was collected
160 within the modern PFZ, at a water depth of 1428 m, i.e. well above the lysocline documented at ~ 4300
161 m water depth in the area (Kolla et al., 1976; Howard and Prell, 1994). It consists of alternations of
162 siliceous (rich in diatoms) and calcareous (rich in coccolith and foraminifera) oozes.

163

164



165
 166 Figure 1. Core location and study area. **a**, **b** Location of the studied core (MD04-2718, in red) as well as cores from
 167 previous studies (ODP sites 1088, and 1090 (Hodell et al., 2003) and PS75/059-2 (Saavedra-Pellitero et al., 2017) (in
 168 yellow). Oceanic fronts are from Park et al., (2019). NB: Northern Boundary of the ACC, SAZ: Subantarctic Zone,
 169 SAF: Subantarctic Front, PFZ: Polar Front Zone, PF: Polar Front, AAZ: Antarctic Zone, SACCF: Southern Antarctic
 170 Circumpolar Front, SB: Southern Boundary of the ACC, **c** Salinity (psu) section at 66°S using WOA18 on ODV
 171 software. SAMW: Subantarctic Mode Waters, AAIW: Antarctic Intermediate Water, CDW: Circumpolar Deep Water,
 172 AABW: Antarctic Bottom Water.

173
 174 **3.2. Stable isotopes**

175
 176 Isotopic analyses of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ (expressed in ‰) were measured on planktonic foraminifera
 177 *Neogloboquadrina pachyderma* senestral every 3-4 cm, between 11.03 and 13.3 m (except for 1307,

178 1310 and 1313 cm where not enough *N. pachyderma* s. were found). For each sample, 30 *N. pachyderma*
179 s. were picked, weighted and analysed at LSCE, on an IRMS GV ISOPRIME mass spectrometer coupled
180 with an extraction line The measurements are reported versus the Vienna Pee Dee Belemnite standard
181 (VPDB) with respect to NSB19 standard, with a mean external reproducibility (1σ) of carbonate standards
182 of $\pm 0.04\text{‰}$ and 0.06‰ for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ respectively. Measured NBS-18 $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ are $-23.27 \pm$
183 0.10‰ and $-5.01 \pm 0.3\text{‰}$ VPDB respectively. The reproducibility for *N. pachyderma* s. measured $\delta^{18}\text{O}$
184 and $\delta^{13}\text{C}$ on this core are of 0.1 and 0.06 ‰ respectively.

185

186 3.3. Carbonate fraction

187

188 CaCO_3 percentage was measured on 26 samples at GEOPS Laboratory, using a vacuum-gasometric
189 technique with a $\pm 2\%$ precision (Duchamp-Alphonse et al., 2018). 100 ± 2 mg of dried sediment were
190 crushed and CaCO_3 were dissolved in a manometer MANO MEX2-420 chamber using HCl 6N. The
191 increase in pressure caused by the degassing of CO_2 during the reaction of CaCO_3 with HCl was
192 converted into CaCO_3 percentages based on the linear relationship that exists between pure CaCO_3
193 weight and the pressure measured in the chamber.

194

195 3.4. XRF measurements

196

197 The high-resolution Ca elementary analysis was measured every 1 cm using an X-ray fluorescence (XRF)
198 core scanner (AVAATECH) at ETH Zurich, Switzerland with a 10s integration at 10kV and 500 μA .

199

200 3.5. Coccolith abundance and morphometric measurements

201

202 Coccolith abundance and morphometric measurements were determined at GEOPS Laboratory. Smear
203 slides were prepared for 68 samples, using the protocol detailed in Duchamp-Alphonse et al (2018) after
204 Beaufort et al., (2014). Between 1.5 and 70 mg of dry sediment were diluted in 28 mL of low pH and
205 bicarbonate concentration water, ultra-sonicated and filtered through a 20 μm sieve. The suspension
206 was poured in a 75 mm diameter flat beaker for decantation on a 12 x 12 mm coverslip during 4h30.
207 Once the left suspension was drained, the coverslips were dried in an oven at 70°C for a minimum of 30
208 minutes and mounted on a smear slide with NOA74 glue. Two coverslips were made per sample in order
209 to reduce the error of the coccolith abundance and mass estimates.

210 Coccolith data were obtained using SYRACO (Système de Reconnaissance Automatique de Coccolithes,
211 Dollfus and Beaufort, 1999; Beaufort et al., 2014) a software combined with an automated LEICA DM600B
212 microscope that provides coccolith abundances as well as morphometric parameters and mass of
213 individual coccoliths. Only the abundance of *C. pelagicus* is based on human counts, the presence of
214 detrital particles in the sediment causing an overestimation of this species by SYRACO. Coccolith mass
215 was calculated based on the quasi-linear relationship that exists between grey-level and calcite thickness
216 under crossed-polarized light (Beaufort et al., 2014). Because this method applies on coccoliths thinner
217 than 1.56 μ m that exhibit grey scale colours, we interpreted only thickness and mass measurements for
218 Noelaerhabdaceae coccoliths. 165 view fields were taken for each smear slide. An average of 6 172
219 coccoliths (176 to 13 233 specimens) were identified per sample.

220

221 The number of coccolith per gram of sediment (absolute coccolith abundance – ACA) was calculated
222 using the formula of Grelaud et al., (2009) as follow:

223

$$224 \quad ACA = \frac{N_c * S_f}{N_o * S_o * W_s}$$

225

226 with N_c is the total coccolith number per sample, S_f is the flat beaker area (3117 mm²), N_o is the number
227 of view fields (165), S_o is the view field area (0.01 mm²) and W_s is the dry sediment weight. The coccolith
228 calcite mass per gram of sediment is calculated using the same formula, with N_c being replaced by M_c ,
229 that represents the coccolith calcite mass per view fields.

230

231 3.6. Planktonic foraminifera abundance and mass

232

233 Planktonic foraminifera assemblages and abundances were obtained at the LSCE, on the > 150 μ m
234 fraction of 67 samples from the 11.03 - 13.3 m interval. For each sample, an average of 452 foraminifera
235 were counted (between 360 and 717). The absolute foraminifera abundance (AFA) per gram of sediment
236 was calculated as follow:

237

$$238 \quad AFA = \frac{N_f * 2^{split}}{W_{dry}}$$

239

240 With N_f the number of foraminifera per sample (> 300), split the number of splits done on the sediment
241 before counting, and W_{dry} the dry sediment weight.

242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274

Planktonic foraminifera calcite mass estimations were calculated at LSCE using estimated mean weight of the major foraminifera species represented in the assemblage. *Neogloboquadrina pachyderma* (sinistral and dextral), *Gobigerinita glutinata* and *Turborotalia quinqueloba* were estimated with a mean weight of 4.7 µg, *Globigerina bulloides*, *G. falcolensis* and *G. calida* were estimated to have a mean weight of 10.7 µg and a mean weight of 26.5 µg for *Globorotalia* family. The calcite mass produced by planktonic foraminifera, $CaCO_{3plank.foram}$, was calculated for each sample using the following formula:

$$CaCO_{3plank.foram} = \frac{(\sum_i(m_i * X_i)) * AFA}{100}$$

Where m_i is the mean weigh of the specie i , X the percentage of the specie i in the sample and AFA the absolute foraminifera abundance.

The fraction taken for the foraminifera assemblage (>150 µm) doesn't take into account the foraminifera < 150 µm such as *G. uvula*, part of the *T. quinqueloba* adult populations and juveniles foraminifera, that can represent a significant part of the calcite mass produced by foraminifera.

3.7. SST reconstruction

SST reconstructions for the period MIS 12 – MIS 10 are based on planktonic foraminifera assemblages using two techniques: the Modern Analog Technique and the percentage of *Neogloboquadrina pachyderma* s. SSTs were determined on the same 68 samples as those used for foraminifera assemblages. The Modern Analog Technique relies on the use of a database of modern foraminifera assemblage and the PaleoAnalogs software to find the closest modern analogues for the fossil assemblage (Prell, 1985; Haddam et al., 2016). The second technique is based on the linear relation between SST and the percentage of *Neogloboquadrina pachyderma* s. in the total planktonic foraminifera assemblage. The formula used for the SST reconstruction is based on Govin et al. (2009): $[T^{\circ}C(\%pachy\ s.) = -0.087(\%pachy\ s.) + 11.339]$. No SST could be estimated between 1313 and 1307 cm, the number of planktonic foraminifera being insufficient (<300).

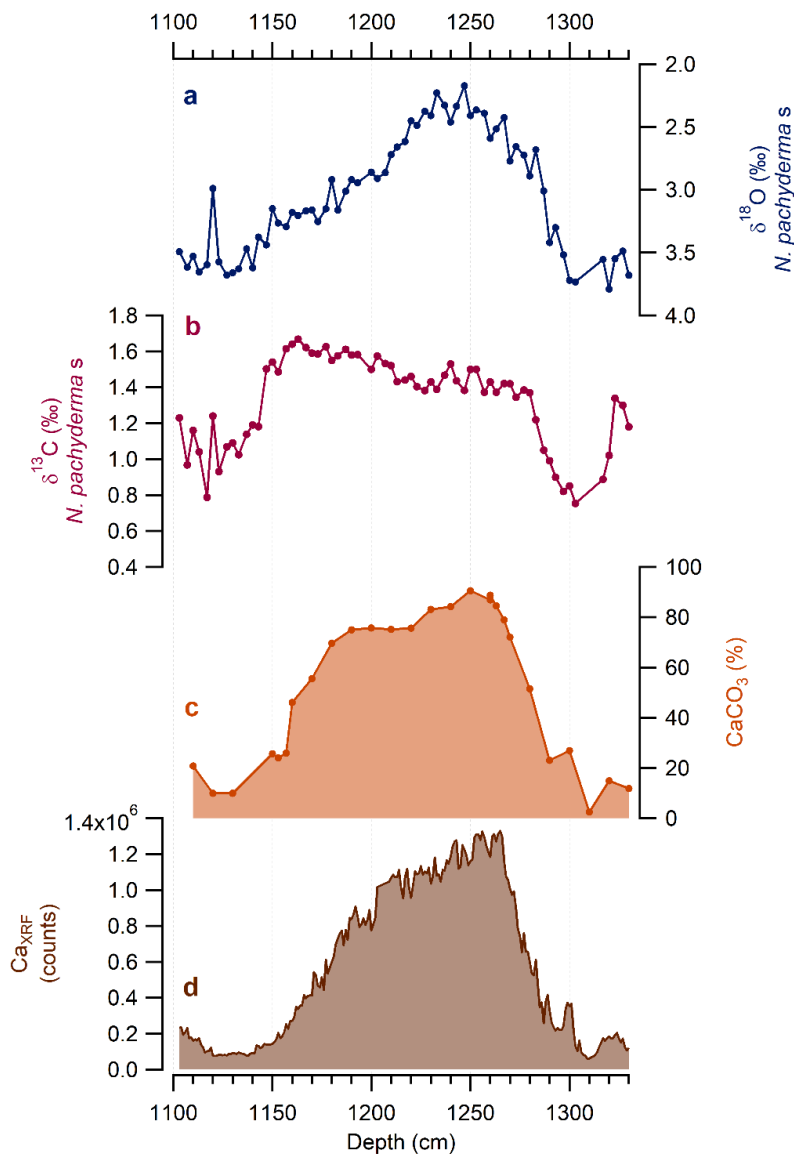
275 **4. Results**

276

277 **4.1. Stable isotopes**

278

279 The $\delta^{18}\text{O}$ signal obtained on *N. pachyderma* s. ranges between 2.2 ‰ and 3.8‰ (Figure 2a). After a rapid
280 decrease from 3.72 to 2.23 ‰ between 1300 and 1233 cm, $\delta^{18}\text{O}$ values gradually increase to reach
281 highest values of 3.63 ‰ at 1133 cm. The $\delta^{13}\text{C}$ record ranges from 0.75 ‰ to 1.67 ‰ (Figure 2b). It is
282 characterized by a plateau around 1.4 ‰ between 1280 to 1223 cm and two sharp decreases up to 0.5
283 and 0.6 ‰ between 1323 to 1303 cm and 1157 to 1133 cm, respectively.



284

285 Figure 2. Bulk carbonate signals and stable isotope records of planktonic foraminifera *N. pachyderma* s. from
286 sediment core MD04-2718. **a** $\delta^{18}\text{O}_{\text{N. pachy s}}$ (‰), **b** $\delta^{13}\text{C}_{\text{N. pachy s}}$ (‰), **c** CaCO_3 (%), **d** XRF Calcium (counts).

287 4.2. Carbonate fraction and Ca_{XRF}

288

289 Carbonate (CaCO₃) percentages range between 2% and 90% (Figure 2c). They never exceed 21%
290 between 1330 to 1310 cm and 1130 to 1103 cm, while they average ~80% between 1267 and 1190 cm.
291 The most striking trends are observed between 1310 and 1250 and between 1190 and 1130, when
292 carbonate percentages drastically increase to reach a maximum of 90% at 1250 cm and when they
293 undergo a two-fold decrease to reach minimum values of 10% at 1130 cm.

294 The Ca_{XRF} record varies between 60 000 and more than 1.3 million (M) counts (Figure 2d). It
295 mimics CaCO₃ trends, the lowest values being obtained at 1310 and 1121 cm, and the highest ones
296 being recorded at 1265 cm. In detail, after a sharp increase from 60 000 to 1.3M counts between 1310
297 and 1266 cm, Ca_{XRF} is marked by a two-fold decrease: a gradual one from 1.2 M to 1 M counts between
298 1240 and 1203 cm, followed by a drastic from 1 M to 90 000 counts between 1203 and 1141 cm.

299

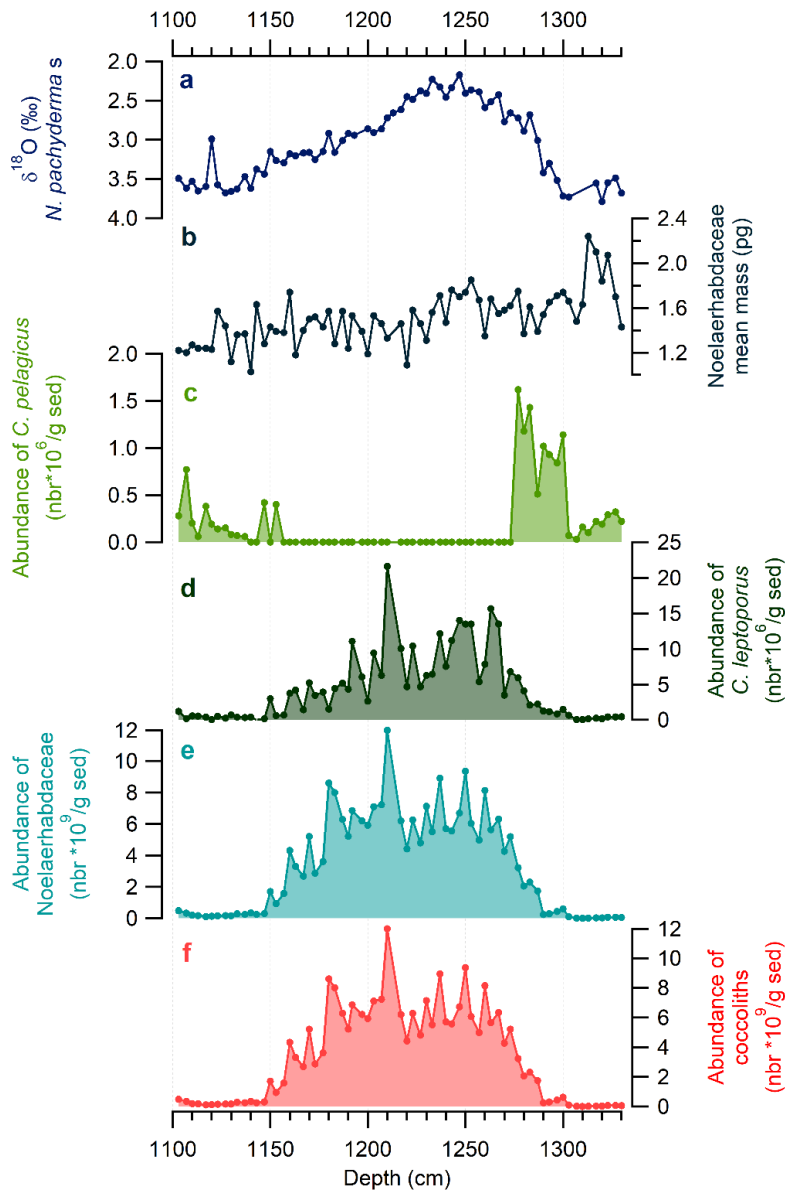
300 4.3. Coccolith abundance and morphometrics

301

302 Coccolith assemblages are mainly composed of coccoliths from the Noelaerhabdaceae family, i.e.
303 *Gephyrocapsa sp.* Indeed, this family ranges between 99.2 to 99.9 % of the assemblage along the record
304 (Figure 3). *Coccolithus pelagicus* and *Calcidiscus leptoporus* are present as well, but in lower proportions.
305 They are mainly represented by the subspecies *C. pelagicus ssp. braarudii* (10-14 μm) and *C. leptoporus*
306 of intermediate size (5-8 μm). They range between 0 and 3 % and between 0 and 1.8% of the
307 assemblages, respectively. *Gephyrocapsa sp.* almost represents the entire coccolith assemblage (99,8%)
308 between 1287 and 1150 cm (Supplementary Figure 1).

309 The total coccolith abundance recorded in core MD04-2718 ranges from 0.0053*10⁹ to 12*10⁹
310 coccoliths per gram of sediments (per g. sed.), with lowest and highest values being reached at 1310
311 and 1210 cm, respectively (Fig. 3f). In detail, after an increasing trend between 1290 and 1267 cm, the
312 number of coccolith plateaus around 6.5*10⁹ coccoliths per g. sed. between 1267 and 1180 cm, and
313 decreases to reach values as low as 0.11*10⁹ coccoliths per g. sed. at 1117cm. The abundance of
314 Noelaerhabdaceae varies between 0.005*10⁹ and 11.9*10⁹ coccoliths per g. sed. It clearly shows the exact
315 same trends as those described for total coccolith ones (Fig. 3e). *C. leptoporus* abundance fluctuates
316 between 0.06*10⁶ and 21.6*10⁶ coccoliths per g. sed. Its general distribution resembles the one of
317 Noelaerhabdaceae (and thus of total coccoliths), with an increasing trend between 1307 and 1267 cm, a
318 long-term decreasing trend from 1237 to 1147 cm, with a peak at 1210 cm. That is only at 1213 cm that *C.*
319 *leptoporus* singularly shows an abundance peak of 21.6 *10⁶ coccoliths per g. sed (Fig. 3d). *C. pelagicus*

320 abundance varies between 0 and $1.6 \cdot 10^6$ coccoliths per g. sed (Fig. 3c). It is absent of the assemblage
 321 between 1273 and 1154 cm. They only are present in the sediment between 1330 and 1277 cm and
 322 between 1153 and 1103 cm, where they reach values as high as 1.6 and $0.77 \cdot 10^6$ coccoliths per g. sed
 323 respectively. The mean mass of individual Noelaerhabdaceae (Fig. 3b) ranges between 1.03 pg and 2.24
 324 pg. After maximum values of 2.07 and 2.24 between 1323 and 1313 cm, it is characterized by a slight
 325 long-term decreasing trend along the studied period, to reach relatively low values of 1.03 at 1140 cm.
 326



327
 328 Figure 3. Coccolith assemblages between 1103 and 1330 cm of the sediment core MD04-2718. **a** $\delta^{18}\text{O}_{\text{N. pachys}}$ (‰),
 329 **b** Noelaerhabdaceae mean mass (pg), Abundances of **c** *C. pelagicus* (number* 10^6 /g of sediment), **d** *C. leptoporus*
 330 (number* 10^6 /g of sediment), **e** Noelaerhabdaceae (number* 10^9 /g of sediment) **f** coccoliths (number of
 331 coccoliths* 10^9 /g of sediment).
 332
 333

334 4.4. Foraminifera abundance and mass

335

336 The foraminifera assemblage is mainly composed of *Neogloboquadrina pachyderma* sinistral (from 0 %
337 to 99.8 %) and *Globigerina bulloides* (from 0 to 75.1 %). The other species, represented by *Globigerinita*
338 *glutinata*, *Globorotalia inflata*, *Globorotalia crassaformis*, *Neogloboquadrina pachyderma* dextral and
339 *Turborotalia quinqueloba* never exceed 6,8 %. (Supplementary Figure 2)

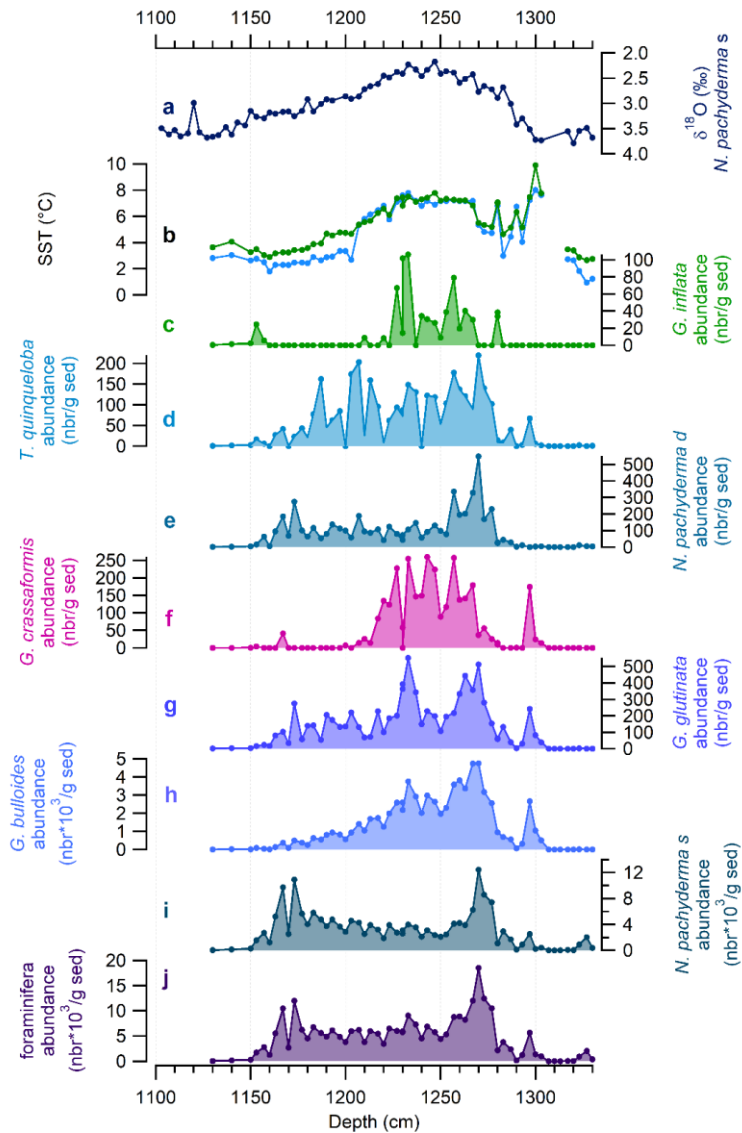
340

341 The total foraminifera abundance varies between 0 and $18.5 \cdot 10^3$ specimens per gram of sediment.
342 Foraminifera abundance is low between 1330 and 1317 cm and between 1150 and 1130 cm. No
343 foraminifera are found between 1313 and 1307 cm. Foraminifera abundance is generally characterized
344 by values around $5 \cdot 10^3$ specimens per g. sed between these periods. That is only at 1297 cm, 1270 cm,
345 and between 1173 and 1167 cm that it reaches values as high as $5.66 \cdot 10^3$, $18.5 \cdot 10^3$ and $\sim 11 \cdot 10^3$
346 specimens per g. sed, respectively (Fig. 4j).

347 *N. pachyderma* s. fluctuates between 0 and $12.4 \cdot 10^3$ specimens per g.sed (Fig. 4i). and show the
348 same trend as total foraminifera abundance. The abundance of *G. bulloides* and *G. glutinata* range from
349 0 to $4.7 \cdot 10^3$ specimens per g.sed and from 0 to 551.4 specimens per g. sed respectively (Fig. 4h and 4g).
350 They both show similar trends despite the different values. Low abundances are found at the same time
351 as the total foraminifera abundance. Briefly, *G. bulloides* and *G. glutinata* abundances register a first peak
352 at 1297 followed by a strong increase between 1290 and 1270 to reach high values of $4.75 \cdot 10^3$ and 512
353 specimens per g. sed respectively. The abundances then register a slow decrease up to 1160, only
354 interrupted by high values at 1233 cm, with the highest abundance of *G. glutinata* registered. *G.*
355 *crassaformis* abundances are between 0 and 259.5 specimens per g. sed, with low values at 1330-1307
356 cm, 1293-1283 cm and 1203 to 1130 cm (Fig. 4f). High values between 120 and 259 are counted at 1297
357 cm and between 1267 and 1220 cm. Abundances in *N. pachyderma* d. range between 0 and 548.6
358 specimens per g. sed. and follow the general same trend as total foraminifera and *N. pachyderma* s.
359 abundances (Fig. 4e). *T. quinqueloba* abundance extents from 0 to 219.4 specimens per g. sed, with
360 values lower than 50 specimens per g. sed before 1300 cm, between 1293 and 1280 cm and after 1180
361 cm in general (Fig. 4d). The rest of the period is characterized by abundances between 50 and 219
362 specimens per g. sed. Finally, *G. inflata* abundance range between 0 and 106 specimens per g. sed, with
363 high values up to 20 specimens per g. sed at 1280, between 1267 and 1227 and at 1153 (Fig. 4c). The
364 rest of the record show no or low *G. inflata* abundance.

365

366



367

368 Figure 4. Foraminifera assemblages between 1130 and 1330 cm of the sediment core MD04-2718. Abundances
 369 (number / g of sediment) of: **a** $\delta^{18}\text{O}_{N. pachy s}$ (‰), foraminifera ($\times 10^3$), **b** SST ($^{\circ}\text{C}$) Blue curve is the reconstructed SST
 370 using *N. pachyderma s.* percentages, green curve is the reconstructed SST based on Modern Analog Technique
 371 method, **c** *G. inflata*, **d** *T. quinqueloba*, **e** *N. pachyderma d.*, **f** *G. crassaformis*, **g** *G. glutinata*, **h** *N. pachyderma s.*
 372 (10^3), **i** *G. bulloides* (10^3), **j** foraminifera (10^3).

373

374 4.5. SST reconstruction

375

376 The reconstructed SST fluctuates between 1.80 and 8.9 $^{\circ}\text{C}$, with lower values recorded at 1327 cm, and
 377 higher values obtained at 1300 cm (Fig. 4b). Indeed, they sharply increase from 1327 to 1300 cm to reach
 378 a maximum value of 9 $^{\circ}\text{C}$. After a decrease to values around 5 $^{\circ}\text{C}$ from 1293 to 1270 cm, the SST register
 379 a second period of high values around 7 $^{\circ}\text{C}$ during a plateau between 1267 and 1227 cm. Then, from
 380 1227, they gradually decrease to fall around 3 $^{\circ}\text{C}$ from 1203 to the end of the record.

381

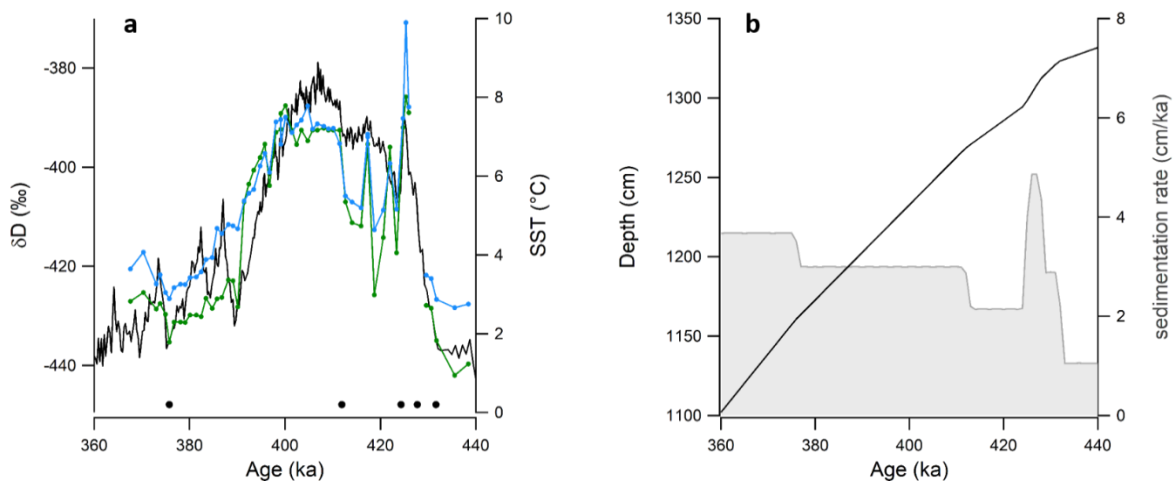
382 5. Age model

383

384 A preliminary age model of core MD04-2718 was made based on the $\delta^{18}\text{O}$ of *N. pachyderma* s. and the
385 Ca_{XRF} signals obtained on the top first 30 m of sediments. It helped identifying Glacial-Interglacial cycles
386 and determine that the first 2000 cm of the core correspond to the last 800 ka. It also allowed to define
387 the MIS 12 – MIS 10 period between 1300 and 1100 cm depths (Supplementary Figure 3).

388 Numerous studies showed that the good correlation existing between SST obtained in the Southern
389 Ocean and air temperature reconstructed from Antarctica, can help synchronizing SO sediment core SST
390 with Antarctic δD , and thus better constraint sediment core age model (Pichon et al., 1992; Pahnke et
391 al., 2003; Lamy et al., 2004; Calvo et al., 2007; Vazquez-Riveiros et al., 2010). Therefore, for the interval
392 MIS 12 – MIS 10, the age model of core MD04-2718 were based on the graphical alignment of our
393 reconstructed SST with the Epica Dome C ice core Temperature record (δD), using the AICC2012
394 chronology (Jouzel et al., 2007; Bazin et al., 2013; Veres et al., 2013). A total of 5 tie points were identified
395 based on the synchronous changes that SST and δD signals document (Figure 5).

396



397

398 Figure 5. **a** Age model of MD04-2718 based on the correlation between MD04-2718 SST reconstructions and EDC
399 δD signal on AICC2012. Blue curve is the reconstructed SST using *N. pachyderma* s. percentages. Green curve is
400 the reconstructed SST based on Modern Analog Technique method. Black curve is the δD measured in EDC ice
401 core (Jouzel et al., 2007) using AICC2012 chronology (Bazin et al., 2013, Veres et al., 2013). Black dots are the tie
402 points between SST and δD **b** Estimated sedimentation rate of MD04-2718 core. Black curve represents the depth
403 versus the calibrated age (ka BP on AICC2012) and the grey shaded area represent the variation of sedimentation
404 rate with time.

405

406 The 11.03- 13.3 m core section represents the period between 438.4 and 360.2 ka, i.e. from the end of
407 MIS 12 to the beginning of MIS 10. The sedimentation rate averages 3.1 cm.ka^{-1} , with lowest values (1
408 cm.ka^{-1}) being recorded during MIS 12, and highest ones (4.9 cm.ka^{-1}) being obtained at the beginning
409 of MIS 11. The sampling time-resolution for coccolith and foraminifera analyses as well as for oxygen
410 and carbon isotope data range from 0.6 to 3.8 ka, with an average of 1.2 ka. The sampling interval for
411 CaCO_3 fraction provides a resolution from 0.8 to 7.8 ka, with an average resolution of 3 ka. The 1 cm-
412 resolution of Ca_{XRF} data allows to reach time resolution between 0.2 to and 2 ka, with an average of 0,4
413 ka.

414
415

416 **6. Discussion**

417

418 6.1. Ca_{XRF} as a record of CCP efficiency

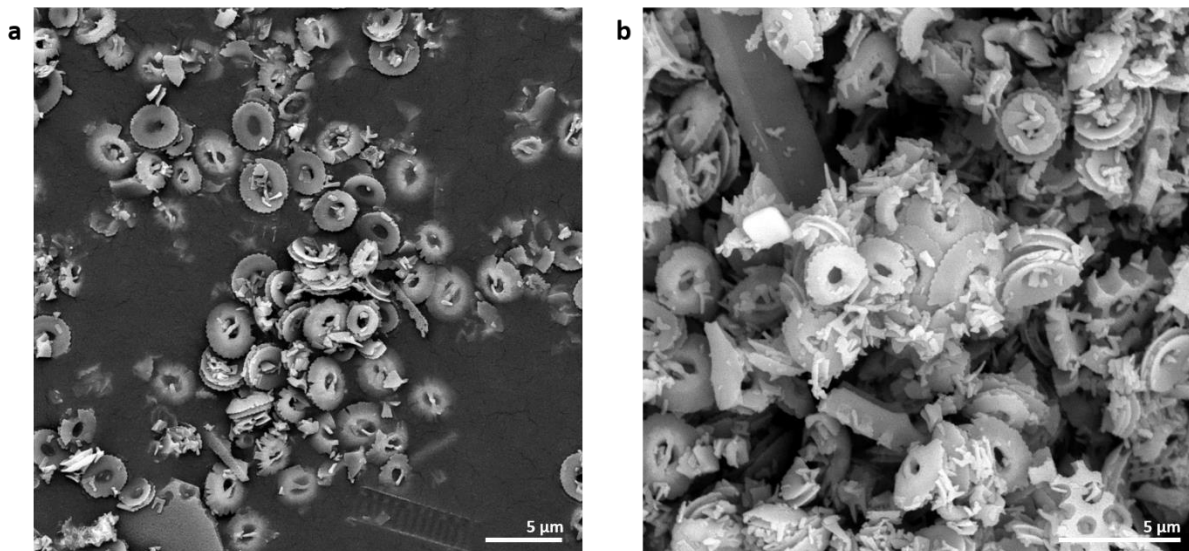
419

420 In SO pelagic environments, sedimentary carbonate has been suggested to reflect CCP based
421 on the paradigm stating that in mesotrophic and oligotrophic environments, coccolithophores (and to
422 a lesser proportion, planktonic foraminifera) are the dominant mineralized organisms (Flores et al., 2003).
423 However, the carbonate fraction may also be from detrital or diagenetic origin, and within the biogenic
424 fraction, the contribution of foraminifera may be not negligible. Therefore, a special care must be
425 devoted to the significance of sedimentary carbonate signals before any interpretation is feasible in
426 terms of planktonic carbonate productivity, and eventually of CCP. It requires to carefully select the
427 sedimentary core that might preferentially reflect biogenic carbonate (i); investigate the possible effects
428 of diagenesis mainly represented by dissolution processes on foraminifera and coccolith assemblages
429 (ii); and estimate the relative contribution of coccolith and foraminifera to the sedimentary carbonate
430 signal (iii).

431 (i) Core MD07-2418 was retrieved at 1428 m water depth, i.e. above the modern lysocline located at ~
432 4300 m in the area (Kolla et al., 1976; Howard and Prell, 1994) while the sediment receives carbonate-
433 free terrigenous material sourced from volcanic rocks of the Kerguelen plateau (Nougier, 1970).
434 Therefore, it meets all the preliminary criteria that promote a carbonate fraction of biological origin, i.e.
435 free of significant diagenetic overprint and free of detrital carbonate.

436

437 (ii) To evaluate the degree of foraminifera susceptibility to dissolution, the relative proportions of
438 broken tests have been estimated to provide the shell fragmentation index of each studied sample
439 and describe the percentage of foraminiferal fragment through the MIS 12-MIS 10 period (Vazquez-
440 Riveiros et al., 2010; Flores et al., 2003). During that time interval, shell fragmentation percentage
441 shows low mean value of $\sim 2\%$ for most of the dataset, which indicates that foraminiferal
442 preservation is good (Le and Shackleton, 1992) (Supplementary Figure 4). That is only between 426
443 and 418 ka that the assemblage is characterized by increased breakage of foraminiferal tests (up to
444 15%) that might reflect a slight increase in foraminiferal dissolution. Dissolution processes might
445 trigger a strong differential preservation within coccolith assemblages as well, keeping resistant
446 specimens and losing delicate ones. However, the most delicate morphotypes of core MD07-2418
447 belong to the Noelaerhabdaceae family that represents the main coccoliths of the assemblages
448 (average of 98%). Moreover, the small Noelaerhabdaceae ($<3\ \mu\text{m}$, i.e., mainly small *Gephyrocapsa*
449 *sp.*) depict the same exact pattern as the larger ones, suggesting that dissolution processes do not
450 significantly impact coccolith assemblages (Supplementary Figure 5). Such assumption is confirmed
451 by the qualitative estimation of coccolith preservation performed on specimens from MIS 11 (at
452 405.8 ka BP and 389.1 ka BP), based on SEM observations (Figure 6). Indeed, observations highlights
453 very well preserved coccoliths and intact coccospheres. In such a context, it seems reasonable to
454 interpret the changes in abundances and masses of coccoliths and planktonic foraminifera as
455 primary signals of productivity and thus use them to reconstruct past changes in CCP efficiency.



456
457 Figure 6. Visual estimation of coccolith preservation of sediment core MD04-2718 based on SEM observation. **a** at
458 389.1 ka, good preservation, **b** at 405.8 ka, good preservation.

459

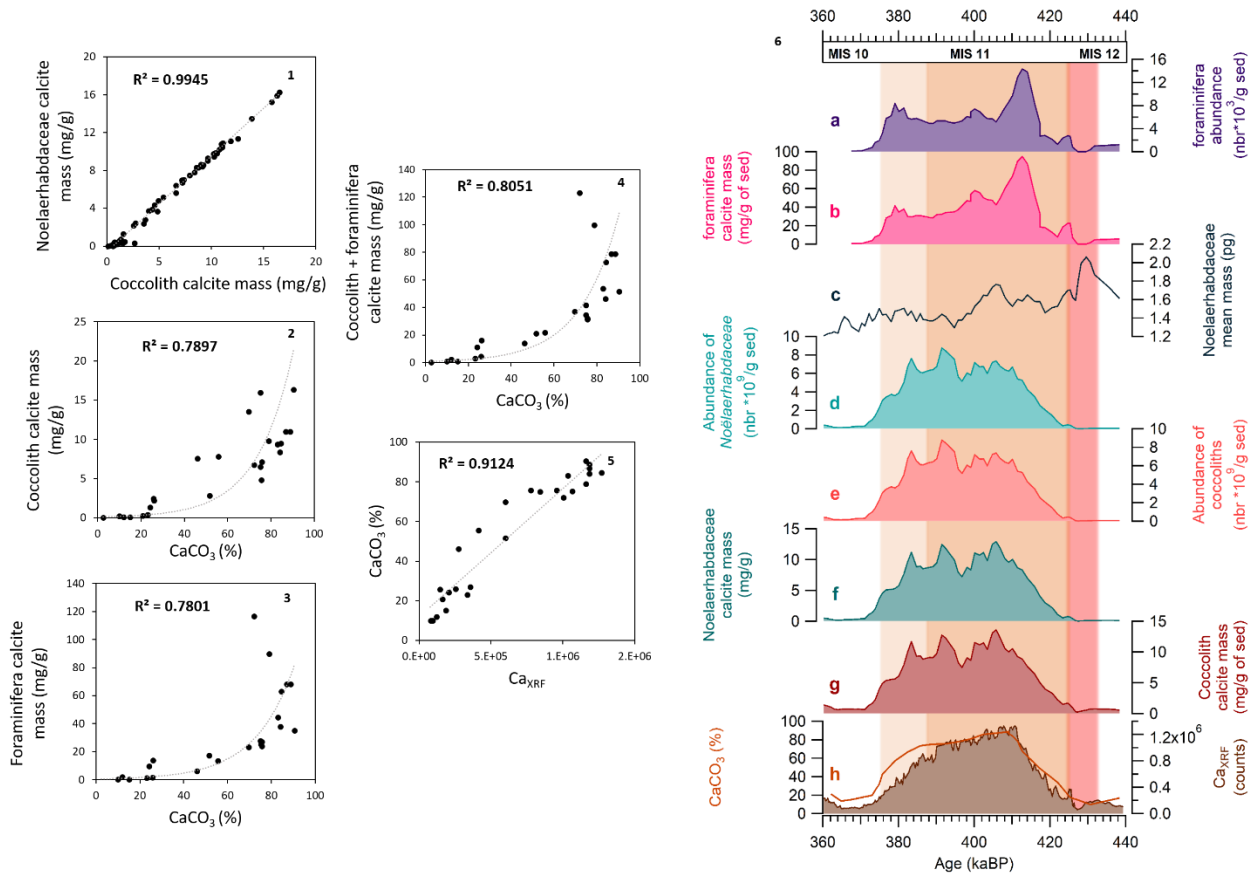
460 (iii) At site MD04-2718, coccolith and foraminifera calcite mass were calculated using the abundance and
461 the mean mass of each morphotype. The coccolith calcite mass varies between 0.07 mg/g and 16.47
462 mg/g, the lowest values being recorded during MIS 12 (0.07 mg/g) and MIS 10 (0.53 mg/g) respectively,
463 and the highest ones being documented during MIS 11. Briefly, it increases from 0.07 to 10.29 mg/g at
464 the beginning of MIS 11, fluctuates between 4.90 and 16.47 mg/g (average of 10.52 mg/g) during MIS
465 11, and decreases gradually from 382 ka to 372 ka, to reach low values during glacial MIS 10. The
466 Noelaerhabdaceae calcite mass varies between 0.01 mg/g and 16.28 mg/g and follows the exact same
467 trends as those of total coccolith calcite mass. The foraminifera calcite mass varies between 0 and 116.3
468 mg/g. Briefly, it is characterized by nul or low values during MIS 12 (down to 0 mg/g) and MIS 10 (down
469 to 0.2 mg/g) and high values during MIS 11 (up to 116.3 mg/g) and the beginning of MIS 10 (up to 59.3
470 mg/g). Interestingly, foraminifera calcite mass peaks a first time at 424.7 ka during Termination V with
471 values of 46.3 mg/g, before reaching its highest value of 116.3 mg/g at 412.7 ka during MIS 11.

472 Coccolith and planktonic foraminifera calcite masses contribute both to the carbonate signal of
473 the studied core, as testified by coccolith ($r^2=0,79$) and planktonic foraminifera ($r^2=0,78$) exponential
474 correlations with CaCO_3 , as well as by the overall excellent exponential correlation the coccolith +
475 planktonic foraminifera calcite mass shows with CaCO_3 ($r^2=0.80$). Therefore, it seems reasonable to
476 assume that sedimentary carbonate fraction of core MD04-2718 is of biogenic and mainly planktonic
477 origin and that fluctuations of CaCO_3 during MIS 12-MIS 10 may be interpreted in terms of variations in
478 biogenic carbonate export production. More precisely, the long-term structure of the CaCO_3 record
479 resembles the most to the coccolith calcite mass pattern and more particularly to the Noelaerhabdaceae
480 one, highlighting that this family contributes significantly to the CaCO_3 export signal in the past, thus
481 echoing well the major control it exerts on PIC export today (Rembauville et al., 2016; Patil et al., 2020).
482 Planktonic foraminifera play an important role as well. It is particularly obvious at the beginning of MIS
483 11 and more particularly around 416 and 408 ka BP, when planktonic foraminifera peaks perfectly match
484 CaCO_3 maxima. It is worth mentioning that the excellent correlation that exists between the coccolith
485 and Noelaerhabdaceae calcite masses ($r^2= 0,99$), is clearly linked to the massive production of
486 *Gephyrocapsa sp.* during MIS 11, since it contributes to 99,8% of the coccolith assemblages, with no
487 specific changes in specimen mean mass during that time interval (Fig. 7 and Supplementary Fig. 6).

488 Numerous studies showed that sedimentary calcium (Ca) could reflect carbonate in marine
489 sediment records and that Ca_{XRF} signal could be used as a powerful tool for biogenic sedimentary CaCO_3 ,
490 once diagenetic and detrital influences on CaCO_3 have been excluded (Gebhardt et al., 2008; Jaccard et
491 al., 2009, 2013; Duchamp-Alphonse et al., 2018; Gottschalk et al., 2018). Such assumption applies to our
492 study. Indeed, Ca_{XRF} shows a very good correlation with sedimentary CaCO_3 ($r^2=0.91$) and because
493 sedimentary CaCO_3 is clearly associated to planktonic calcifiers, it appears that changes in Ca_{XRF} signal

494 may reflect changes in biogenic carbonate export, and thus probably document past changes in CCP
 495 efficiency. From then, the Ca_{XRF} signal will therefore be used to document the CCP efficiency, and refer
 496 to carbonate export production from coccolithophores and planktonic foraminifera, bearing in mind that
 497 *Gephyrocapsa sp.* contributes the most to the signal during MIS 11.

498



499 Figure 7. Origin of the carbonate fraction. **1** Correlation between coccolith calcite mass and Noelaerhabdaceae
 500 calcite mass, **2-5** correlation between $CaCO_3$ and coccolith calcite mass (**2**), foraminifera calcite mass (**3**), coccolith
 501 + foraminifera calcite mass (**4**), Ca_{XRF} (**5**). **6 a** Foraminifera abundance (10^3 foraminifera/g sed), **b** Foraminifera
 502 calcite mass (mg/g), **c** Noelaerhabdaceae mean mass (pg), **d** Noelaerhabdaceae abundance (10^9 coccoliths/g sed),
 503 **e** Coccolith absolute abundance (10^9 coccoliths/g sed), **f** Noelaerhabdaceae calcite mass (mg/g), **g** Coccolith
 504 calcite mass (mg/g), **h** $CaCO_3$ (%) and Ca_{XRF} (counts). Smoothed curves (except Ca_{XRF}) use a three-point average
 505 using IGOR software. The deglacial period corresponding to the increase in SST during Termination V in the core
 506 is indicated with the red shading. MIS 11 is indicated with the orange shading, the darker shading representing
 507 the period of high SST.
 508

509

510

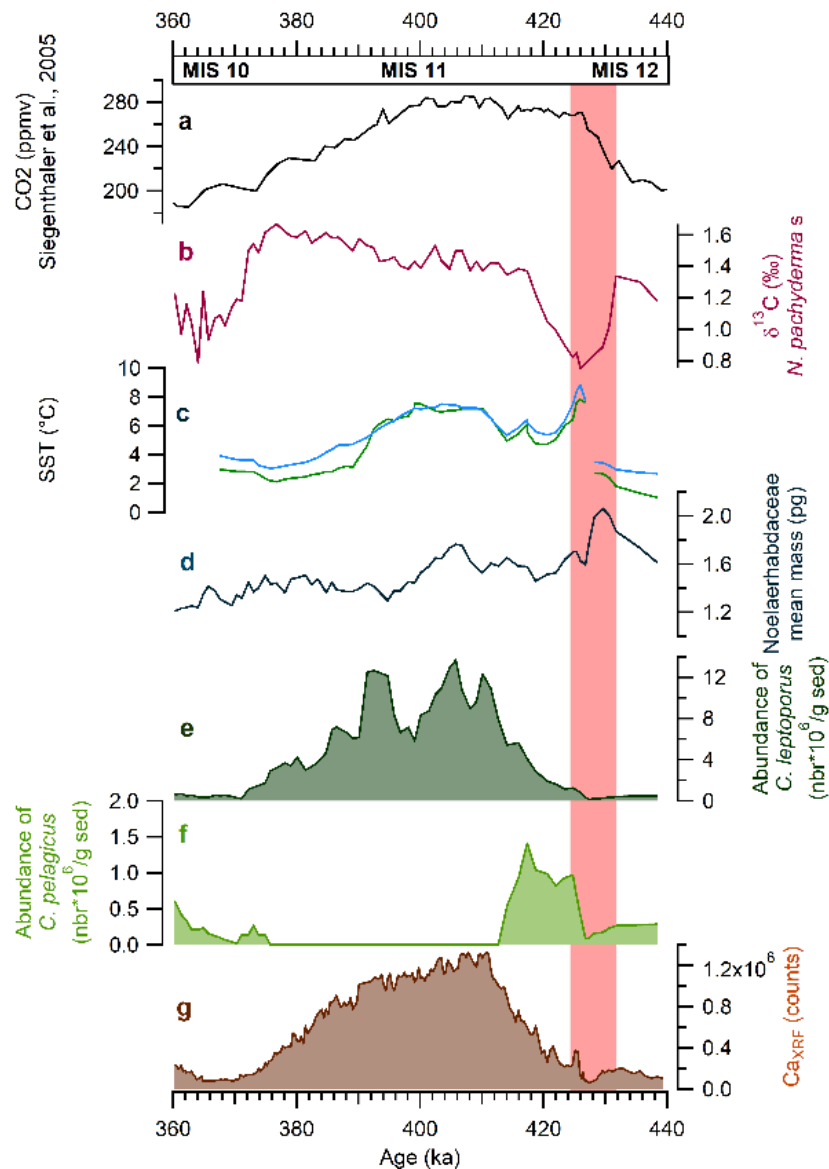
511 6.2. Increased CCP efficiency during TV and MIS 11 as a response to the southward
512 migration of westerly winds and ACC front positions

513

514 Based on the assumption that the Ca_{XRF} signal obtained at site MD04-2718 reflects coccolithophores
515 and planktonic foraminifera carbonate export production and may eventually be used to trace CCP
516 efficiency during MIS 12-MIS 10, it appears that this pump is relatively low during glacials MIS 12 and
517 MIS 10, and relatively high during interglacial MIS 11 (Fig. 7). Because changes in Ca_{XRF} and thus, in CCP
518 efficiency, are driven by changes in coccolithophores and foraminifera assemblages, the forcing factors
519 behind the recorded trends must be sought within changes in surface geochemical conditions that
520 impact both organisms, and by analogy with modern SO settings, it is most probably related to
521 significant changes in SST and nutrient conditions (Baumann et al., 1999; Zondervan et al., 2007).

522 Reconstructed SST at site MD04-2718 range between $\sim 2-3^{\circ}C$ during glacial MIS 12 and MIS 10, and
523 $\sim 7^{\circ}C$ during interglacial MIS 11. Since increases or relatively high temperatures are generally observed
524 during increases or relatively high CCP efficiency (and vice versa), there is no doubt that a part of the
525 CCP efficiency changes is driven by SST changes. As documented above, this is particularly obvious at
526 the glacial/interglacial scale when CCP is more efficient during the relatively warm interglacial MIS 11
527 compared to the relatively cold glacial MIS12 and MIS10. It is also clear during TV and MIS 11, when SST
528 maxima and minima are coincident with CCP efficiency peaks and lows. The most striking evidence is
529 observed at ~ 425 ka, when the pulse in CCP efficiency perfectly match SST maximum ($\sim 9^{\circ}C$). CCP
530 efficiency trends show however, some mismatches with SST changes. The most striking evidences occur
531 at the transition between MIS 12 and MIS 11, when CCP efficiency (despite an increasing trend), remains
532 relatively low, while SST already shows high values; or at the end of MIS 11 (between 395 and 375 ka),
533 when CCP remains relatively efficient, while SST drastically decrease. The answer behind these patterns
534 are probably to be found on the nutrient side.

535



536
537
538
539
540
541

Figure 8. Coccolithophore productivity in the Indian sector of the Southern Ocean. **a** atmospheric CO₂ (Siegenthaler et al., 2005), **b** δ¹³C of *N. pachyderma s.*, **c** SST reconstructed using *N. pachyderma s* percentages (blue curve) and using Modern Analog Technique method (green curve), **d** Noelaerhabdaceae mean mass (pg), **e** *C. leptoporus* abundance (*10⁶/g sed), **f** *C. pelagicus* abundance (*10⁶/g sed), **g** Ca_{XRF} (counts). The red shading represents the period of decreasing δ¹³C linked to the SO upwelling phase.

542

543 The presence of *C. pelagicus* and *C. leptoporus* in the assemblages of core MD07-2418 is key to
544 reconstruct changes in both, nutrient content and SST in the SO. Indeed, they flourish in mixed and
545 nutrient-rich waters and are therefore used in sedimentary cores to characterize coastal upwelling
546 strength from low to mid- latitudes (Giraudeau, 1992; Cachao and Moita, 2000), or frontal zone dynamics
547 from high-latitudes (Flores et al., 1999; Findlay and Giraudeau, 2000; Flores et al., 2003; Baumann et al.,
548 2004; Malinverno et al., 2005; Marino et al., 2008; Saavedra-Pellitero et al., 2017). They seem to have

549 peculiar affinities with the relatively cold waters of high-latitude settings (Andrulleit, 1997; Balestra et al.,
550 2004; Amore et al., 2012), and this is within these environments that the main difference exists between
551 these two species. Indeed, *C. pelagicus* seems to proliferate under colder conditions than *C. leptoporus*
552 (Cobianchi et al., 2012). Such behaviour is well documented at glacial/interglacial scale, and particularly
553 within the SO, where *C. pelagicus* preferentially thrive during glacial periods, while *C. leptoporus* better
554 flourishes during interglacial ones (Flores et al., 1999; Findlay and Flores, 2000; Marino et al., 2009;
555 Saavedra-Pellitero et al., 2017). It is confirmed at our core site, when *C. pelagicus* peaks during glacial
556 MIS 12 and MIS 10 as well as during the decrease in SST at the beginning of MIS 11, while relatively high
557 abundances of *C. leptoporus* are observed during interglacial MIS 11 (Fig. 8). Therefore, it seems
558 reasonable to propose that at site MD04-2718, *C. pelagicus* proliferates under relatively cold nutrient-
559 rich waters, while *C. leptoporus* prefers relatively "warm" nutrient-rich ones. According to this
560 assumption, the significant increase of *C. pelagicus* abundance between 435 and 420 ka, and its gradual
561 replacement by *C. leptoporus* between 420 and 410 ka, most probably highlights higher nutrient
562 contents in surface layers at the transition between MIS 12 and MIS 11, while SST progressively increases.
563 The small decrease of *C. pelagicus* abundances observed at ~426 ka might reflect the sharp increase in
564 SST recorded at the study site, also in the Atlantic sector (Vazquez-Riveiros et al., 2010), thus highlighting
565 the punctual warming observed in Antarctica at that time (Jouzel et al., 2007). Between 385 and 372 ka,
566 nutrient content might progressively decrease to reach minima at the beginning of MIS 10. That is only
567 around 375 Ma that nutrient content in upper layers might rise back despite relatively low SST
568 conditions, as highlighted by the return of *C. pelagicus* at the study site.

569 Interestingly, the Noelaerhabdaceae mean mass increase observed at ~430 ka is concomitant
570 with the sharp decrease in $\delta^{13}\text{C}_{N,pachyderma\ s.}$ In the SO, the decrease in $\delta^{13}\text{C}$ signal obtained on planktonic
571 foraminifera during Terminations (Spero and Lea, 2002; Siani et al., 2013; Manoj and Thamban, 2015)
572 and Noelaerhabdaceae mean mass has systematically been associated with nutrient- and CO_2 rich
573 surface waters and has been used to reflect the dynamic of SO upwelling (Duchamp-Alphonse et al.,
574 2018). Moreover, the rise in *C. pelagicus* abundance observed during and after the decrease in
575 $\delta^{13}\text{C}_{N,pachyderma\ s.}$ may reflect the increase in nutrient supply from upwelled cold nutrient-rich waters during
576 Termination V. Such processes may be relevant at core MD04-2718 site, where surface waters are directly
577 under the influence of Antarctic surface waters (upwelled CDW) that migrate equatorward and supply
578 nutrients to the low-latitude thermocline. Therefore, it is more likely that the geochemical and
579 micropalaeontological signals obtained at the study site during Termination V and MIS 11 reflect an
580 enhanced deep-water ventilation due to the resumption of SO upwelling. This assumption is
581 corroborated by lower $\delta^{13}\text{C}$ values, higher $\Delta\delta^{13}\text{C}$ signal, CaCO_3 contents and/or higher coccolith
582 abundances in the SAZ of the Pacific (Schaefer et al., 2005; Ullermann, 2015; Saavedra-Pellitero et al.,

583 2017a,b) and Atlantic (Diekmann and Kuhn, 2002; Hodell et al., 2003; Martinez-Garcia et al., 2009;
584 Vazquez-Riveiros et al., 2010; Williams et al., 2019) sectors during MIS 11 compared to MIS 12 and MIS
585 10, that have been interpreted as reflecting an increase in carbonate export related to changes in
586 upwelling and sea-surface conditions. The upwelled waters that resurface in the AAZ act under the
587 forcing of prevailing westerlies (Anderson et al., 2009; Lauderdale et al., 2013; Menviel et al., 2018) that
588 most probably migrate southward between MIS12 and MIS11, and are associated with a Southward
589 migration of the frontal system (Flores and Sierro, 2007; Kemp et al., 2010; Saavedra-Pellitero et al.,
590 2017). In that case, the PF shift farther south to site MD04-2718 during MIS 11, that might be closer to
591 the SAF. However, according to the reconstructed SST ($< 8^{\circ}\text{C}$) as well as the relatively low percentages
592 of *C. leptoporus* it is most likely that the studied core remains in the PFZ. At the end of MIS 11, the
593 concomitant decrease in SST and reappearance of *C. Pelagicus* may reflect the northward migration of
594 the PF close to the study site.

595

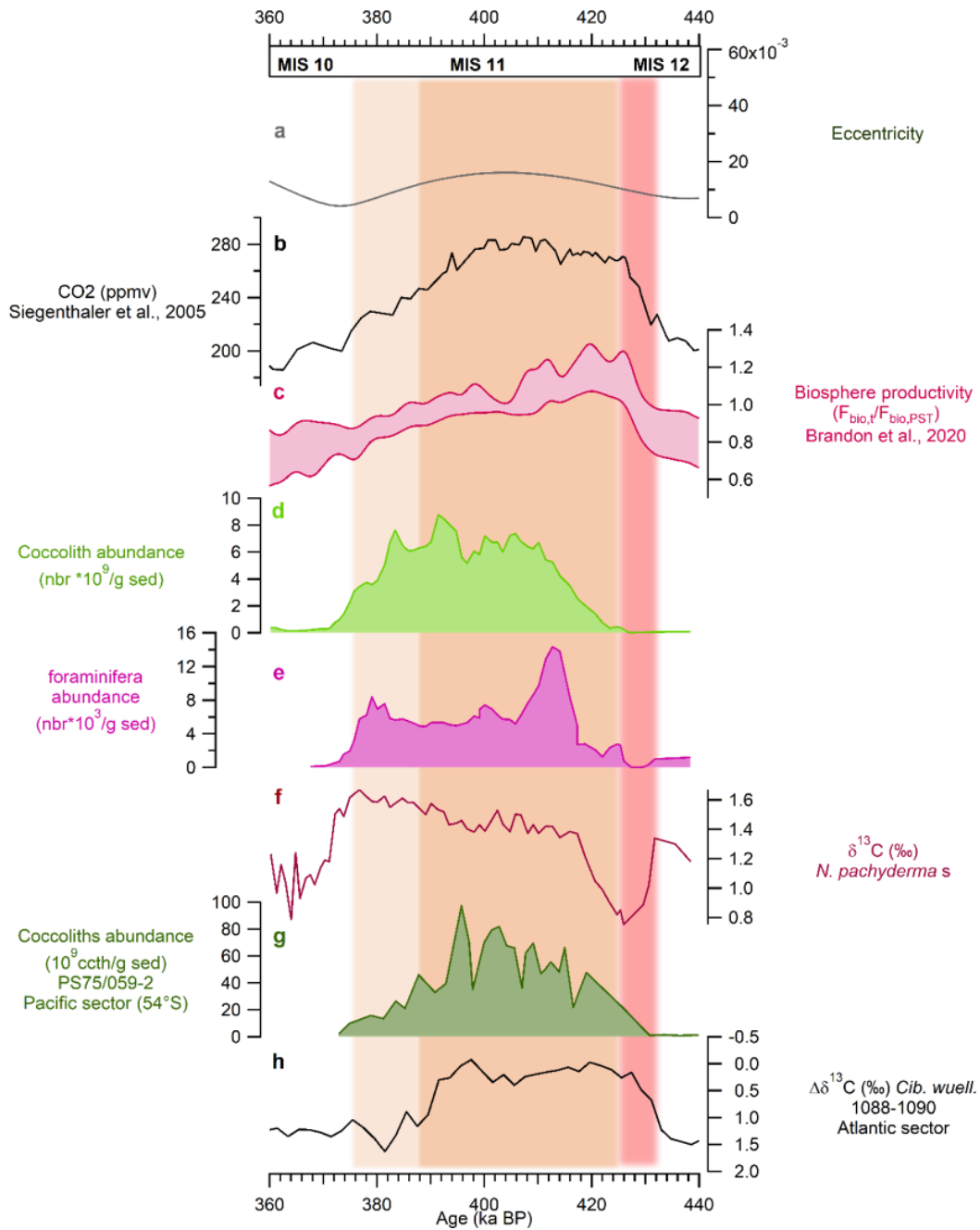
596 6.3. Increased CCP efficiency during TV and MIS 11 and its impact on atmospheric CO_2

597

598 The CCP efficiency recorded at site MD04-2718 starts increasing at 425 Ma, i.e. at the very beginning of
599 SST rise, while it delays by a few thousands of years, the onset of deep-water ventilation and atmospheric
600 pCO_2 increases (Fig. 8 and Fig. 9). These distinct timings suggest that enhanced upwelling occurred early
601 in the deglacial progression and is probably associated with the initial rise in atmospheric pCO_2 . It also
602 highlights that changes in CCP efficiency might be at play later during MIS 11, when SST in the ocean
603 are warmer to promote coccolithophores and planktonic foraminifera productions. Indeed, as
604 mentioned above (chapter 6.1), the rise in CCP efficiency obtained during MIS 11 at site MD04-2718, is
605 mainly driven by the drastic increase on *Gephyrocapsa sp.*, and it most probably reflects the blooms
606 observed for this species, in various ocean regions during MIS 11 (Barker et al., 2006; Rickaby et al., 2007;
607 Alvarez et al., 2010; Amore et al., 2012; Saavedra-Pellitero et al., 2019). In that case, this CCP efficiency
608 increase highlights a global phenomenon that might have significant impact on atmospheric pCO_2 .
609 Remarkably, it perfectly matches a CO_2 level plateaus that stagnates around moderate values (Fig. 9).
610 This result is quite puzzling, because according to the mechanisms put forward so far to explain the
611 impact of the biological carbon pump on atmospheric pCO_2 , increased CCP demands a corresponding
612 increase in pCO_2 . However, it is also concomitant to the significant increase (about 10 to 30%) in global
613 oxygen biosphere productivity observed at that time and related to a significant increase in terrestrial
614 biosphere productivity (Brandon et al., 2020). Therefore, the most plausible explanation is that the
615 exceptionally high CCP efficiency observed in the ocean at the beginning of MIS 11 and expected to be

616 associated with increasing atmospheric pCO₂, may have been counteracted by the peak in terrestrial
617 biosphere productivity that would have the opposite tendency of decreasing it. The exceptional strong
618 biosphere (terrestrial) productivity during this period (de Vernal et Hillaire-Marcel, 2008; Melles et al.,
619 2012) has been linked to exceptionally low eccentricity around 400 ka, that causes longer summer
620 insolation duration (Brandon et al., 2020). Such mechanism is most probably at play behind CCP increase
621 as well. Indeed, low eccentricity decreases the annual mean insolation of the earth and exerts a specific
622 control on marine primary producers and most particularly those of high-latitude settings, significantly
623 increasing day and season lengths. Besides, it appears that the Noelaerhabdaceae family is particularly
624 sensitive to light availability (Rickaby et al., 2007). In particular, the species *Gephyrocapsa caribbeanica*
625 and *Emiliana huxleyi* show major blooms in the oceans during periods of low eccentricity, probably
626 caused by longer growing seasons or changes in nutrients from silica leakage or weathering (Rickaby et
627 al., 2007).

628



629
 630 Figure 9. Increase in the CCP in the SO during MIS 11 and implications on atmospheric CO₂. **a** Eccentricity (Laskar
 631 et al., 2004), **b** atmospheric CO₂ (Siegenthaler et al., 2005), **c** Biosphere productivity ($F_{bio,t}/F_{bio,PST}$, Brandon et al.,
 632 2020), **d** Coccolith abundance (10^9 coccoliths/g sed), this study, **e** foraminifera abundance ($*10^3$ per g. of
 633 sediment), this study, **f** $\delta^{13}C$ of *N. pachyderma s.*, this study, **g** PS75/059-2 Coccoliths abundance (10^9 coccoliths/g
 634 of sediment, Saavedra-Pellitero et al., 2017), **h** $\Delta\delta^{13}C$ ODP Site 1088- ODP Site 1090 (Hodell et al., 2003), **g** is
 635 shown on AICC2012 chronology. **d** and **e** are smoothed using a three-point average with IGOR software. The
 636 deglacial period corresponding to the increase in SST during Termination V in the core is indicated with the red
 637 shading. MIS 11 is indicated with the orange shading, the darker shading representing the period of high SST.

638
 639

640 **7. Conclusion**

641

642 Our study records the past efficiency of the Carbonate Counter Pump in the Southern Ocean and its
643 impact on the carbon cycle over the period between MIS 12 and MIS 10. Using the combination of
644 geochemical and micropaleontological proxies in sediment core MD04-2718, we demonstrate that the
645 Ca_{XRF} can be used as a tracer of the Carbonate Counter Pump efficiency at this site. Variation in the
646 Carbonate Counter Pump efficiency during the period studied is related to changes in nutrient and SST.
647 The strong carbonate production during MIS 11 is linked to an increase in *Gephyrocapsa* sp. Abundance
648 related to an increase in SST. Changes in abundances of *C. leptoporus* and *C. pelagicus* as well as $\delta^{13}\text{C}$
649 of *N. pachyderma* s. allow to recover the SO upwelling dynamics linked to the latitudinal shift of Westerly
650 winds. We demonstrate that increase in SST, likely correlated with the low eccentricity during MIS 11,
651 were responsible for the strong increase in coccolithophore productivity, leading to a strong CCP
652 efficiency. The combined results obtained in this study allow to highlight the sequence of event leading
653 to the deglaciation: while the first atmospheric CO_2 rise is led by the reinvigoration of the SO upwelling
654 due to the Southward migration of the Westerlies and ACC fronts, the long trend of the CO_2 plateau
655 observed during MIS 11 could be explained by the extended CCP efficiency along the interglacial MIS
656 11. The trend observed in the Indian sector is also registered in other parts of the Southern Ocean,
657 highlighting a regional pattern. The high carbonate productivity recorded in the Southern Ocean during
658 MIS 11 would have led to an increased source of CO_2 to the atmosphere, however, the strong global
659 biosphere productivity registered during the Termination V and MIS 11 could have counteract the effect
660 of the higher CCP efficiency.

661

662 Acknowledgments

663 This work benefited from founding from the INSU-LEFE-IMAGO program BIOCOD. M.B. received an
664 IDEX-IDI PhD grant from Paris-Saclay.

665

666 References

667 Abelmann, A., Gersonde, R., Knorr, G., Zhang, X., Chaplignin, B., Maier, E., Esper, O., Friedrichsen, H.,
668 Lohmann, G., Meyer, H., Tiedemann, R., 2015. The seasonal sea-ice zone in the glacial Southern Ocean
669 as a carbon sink. Nature Communications 6. <https://doi.org/10.1038/ncomms9136>

670 Álvarez, M.C., Flores, J.A., Sierro, F.J., Molina-Cruz, A., 2010. Long-term upwelling evolution in tropical
671 and equatorial Pacific during the last 800 kyr as revealed by coccolithophore assemblages. Geobios 43,
672 123–130. <https://doi.org/10.1016/j.geobios.2009.07.001>

673 Amore, F.O., Flores, J.A., Voelker, A.H.L., Lebreiro, S.M., Palumbo, E., Sierro, F.J., 2012. A Middle Pleistocene
674 Northeast Atlantic coccolithophore record: Paleoclimatology and paleoproductivity aspects. *Marine*
675 *Micropaleontology* 90–91, 44–59. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2012.03.006>

676 Anderson, R.F., Ali, S., Bradtmiller, L.I., Nielsen, S.H.H., Fleisher, M.Q., Anderson, B.E., Burckle, L.H., 2009.
677 Wind-Driven Upwelling in the Southern Ocean and the Deglacial Rise in Atmospheric CO₂. *Science* 323,
678 1443–1448. <https://doi.org/10.1126/science.1167441>

679 Andrulleit, H., 1997. Coccolithophore fluxes in the Norwegian-Greenland Sea: Seasonality and
680 assemblage alterations. *Marine Micropaleontology* 31, 45–64. [https://doi.org/10.1016/S0377-8398\(96\)00055-2](https://doi.org/10.1016/S0377-8398(96)00055-2)

682 Balch, W.M., Bates, N.R., Lam, P.J., Twining, B.S., Rosengard, S.Z., Bowler, B.C., Drapeau, D.T., Garley, R.,
683 Lubelczyk, L.C., Mitchell, C., Rauschenberg, S., 2016. Factors regulating the Great Calcite Belt in the
684 Southern Ocean and its biogeochemical significance. *Global Biogeochemical Cycles* 30, 1124–1144.
685 <https://doi.org/10.1002/2016GB005414>

686 Balch, W.M., Drapeau, D.T., Bowler, B.C., Lyczkowski, E., Booth, E.S., Alley, D., 2011. The contribution of
687 coccolithophores to the optical and inorganic carbon budgets during the Southern Ocean Gas Exchange
688 Experiment: New evidence in support of the “Great Calcite Belt” hypothesis. *Journal of Geophysical*
689 *Research* 116. <https://doi.org/10.1029/2011JC006941>

690 Balestra, B., 2004. Coccolithophorids from the Southeast Greenland Margin (Northern North Atlantic):
691 production, ecology and the surface sediment record. *Micropaleontology* 50, 23–34.
692 https://doi.org/10.2113/50.Suppl_1.23

693 Barker, S., Archer, D., Booth, L., Elderfield, H., Henderiks, J., Rickaby, R.E.M., 2006. Globally increased
694 pelagic carbonate production during the Mid-Brunhes dissolution interval and the CO₂ paradox of MIS
695 11. *Quaternary Science Reviews* 25, 3278–3293. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2006.07.018>

696 Baumann, K.-H., Böckel, B., Frenz, M., 2004. Coccolith contribution to South Atlantic carbonate
697 sedimentation, in: Thierstein, H.R., Young, J.R. (Eds.), *Coccolithophores*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin,
698 Heidelberg, pp. 367–402. https://doi.org/10.1007/978-3-662-06278-4_14

699 Baumann, K.-H., Čepek, M., Kinkel, H., 1999. Coccolithophores as Indicators of Ocean Water Masses,
700 Surface-Water Temperature, and Paleoproductivity — Examples from the South Atlantic, in: Fischer, G.,
701 Wefer, G. (Eds.), *Use of Proxies in Paleoceanography*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp.
702 117–144. https://doi.org/10.1007/978-3-642-58646-0_4

703 Bazin, L., Landais, A., Lemieux-Dudon, B., Toyé Mahamadou Kele, H., Veres, D., Parrenin, F., Martinerie, P.,
704 Ritz, C., Capron, E., Lipenkov, V., Loutre, M.-F., Raynaud, D., Vinther, B., Svensson, A., Rasmussen, S.O.,
705 Severi, M., Blunier, T., Leuenberger, M., Fischer, H., Masson-Delmotte, V., Chappellaz, J., Wolff, E., 2013.
706 An optimized multi-proxy, multi-site Antarctic ice and gas orbital chronology (AICC2012): 120–800 ka.
707 *Clim. Past* 9, 1715–1731. <https://doi.org/10.5194/cp-9-1715-2013>

708 Beaufort, L., 2005. Weight estimates of coccoliths using the optical properties (birefringence) of calcite.
709 *Micropaleontology* 51, 289–297. <https://doi.org/10.2113/gsmicropal.51.4.289>

710 Beaufort, L., Barbarin, N., Gally, Y., 2014. Optical measurements to determine the thickness of calcite
711 crystals and the mass of thin carbonate particles such as coccoliths. *Nature Protocols* 9, 633–642.
712 <https://doi.org/10.1038/nprot.2014.028>

713 Bereiter, B., Eggleston, S., Schmitt, J., Nehrbass-Ahles, C., Stocker, T.F., Fischer, H., Kipfstuhl, S., Chappellaz,
714 J., 2015. Revision of the EPICA Dome C CO₂ record from 800 to 600 kyr before present: Analytical bias
715 in the EDC CO₂ record. *Geophysical Research Letters* 42, 542–549.
716 <https://doi.org/10.1002/2014GL061957>

717 Blain, S., Quéguiner, B., Armand, L., Belviso, S., Bombled, B., Bopp, L., Bowie, A., Brunet, C., Brussaard, C.,
718 Carlotti, F., Christaki, U., Corbière, A., Durand, I., Ebersbach, F., Fuda, J.-L., Garcia, N., Gerringa, L., Griffiths,
719 B., Guigue, C., Guillerm, C., Jacquet, S., Jeandel, C., Laan, P., Lefèvre, D., Lo Monaco, C., Malits, A., Mosseri,
720 J., Obernosterer, I., Park, Y.-H., Picheral, M., Pondaven, P., Remenyi, T., Sandroni, V., Sarthou, G., Savoye,
721 N., Scouarnec, L., Souhaut, M., Thuiller, D., Timmermans, K., Trull, T., Uitz, J., van Beek, P., Veldhuis, M.,
722 Vincent, D., Viollier, E., Vong, L., Wagener, T., 2007. Effect of natural iron fertilization on carbon
723 sequestration in the Southern Ocean. *Nature* 446, 1070–1074. <https://doi.org/10.1038/nature05700>

724 Boyd, P.W., 2002. Environmental factors controlling Phytoplankton processes in the Southern Ocean. *J*
725 *Phycol* 38, 844–861. <https://doi.org/10.1046/j.1529-8817.2002.t01-1-01203.x>

726 Brandon, M., Landais, A., Duchamp-Alphonse, S., Favre, V., Schmitz, L., Abrial, H., Prié, F., Extier, T., Blunier,
727 T., 2020. Exceptionally high biosphere productivity at the beginning of Marine Isotopic Stage 11. *Nat*
728 *Commun* 11, 2112. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15739-2>

729 Broecker, W., Clark, E., 2009. Ratio of coccolith CaCO₃ to foraminifera CaCO₃ in late Holocene deep sea
730 sediments. *Paleoceanography* 24. <https://doi.org/10.1029/2009PA001731>

731 Broecker, W.S., Peng, T.-H., 1982. Tracers in the Sea.

732 Cachão, M., Moita, M.T., 2000. Coccolithus pelagicus, a productivity proxy related to moderate fronts off
733 Western Iberia. *Marine Micropaleontology* 39, 131–155. [https://doi.org/10.1016/S0377-8398\(00\)00018-](https://doi.org/10.1016/S0377-8398(00)00018-9)
734 9

735 Calvo, E., Pelejero, C., De Deckker, P., Logan, G.A., 2007. Antarctic deglacial pattern in a 30 kyr record of
736 sea surface temperature offshore South Australia. *Geophys. Res. Lett.* 34, n/a-n/a.
737 <https://doi.org/10.1029/2007GL029937>

738 Cobianchi, M., Luciani, V., Lupi, C., Mancin, N., Lirer, F., Pelosi, N., Trattenero, I., Bordiga, M., Hall, I.R.,
739 Sprovieri, M., 2012. Pleistocene biogeochemical record in the south-west Pacific Ocean (images site
740 MD97-2114, Chatham Rise). *J. Quaternary Sci.* 27, 519–530. <https://doi.org/10.1002/jqs.2542>

741 Constable, A.J., Melbourne-Thomas, J., Corney, S.P., Arrigo, K.R., Barbraud, C., Barnes, D.K.A., Bindoff, N.L.,
742 Boyd, P.W., Brandt, A., Costa, D.P., Davidson, A.T., Ducklow, H.W., Emmerson, L., Fukuchi, M., Gutt, J.,
743 Hindell, M.A., Hofmann, E.E., Hosie, G.W., Iida, T., Jacob, S., Johnston, N.M., Kawaguchi, S., Kokubun, N.,
744 Koubbi, P., Lea, M.-A., Makhado, A., Massom, R.A., Meiners, K., Meredith, M.P., Murphy, E.J., Nicol, S.,
745 Reid, K., Richerson, K., Riddle, M.J., Rintoul, S.R., Smith, W.O., Southwell, C., Stark, J.S., Sumner, M.,
746 Swadling, K.M., Takahashi, K.T., Trathan, P.N., Welsford, D.C., Weimerskirch, H., Westwood, K.J., Wienecke,
747 B.C., Wolf-Gladrow, D., Wright, S.W., Xavier, J.C., Ziegler, P., 2014. Climate change and Southern Ocean
748 ecosystems I: how changes in physical habitats directly affect marine biota. *Glob Change Biol* 20, 3004–
749 3025. <https://doi.org/10.1111/gcb.12623>

750 de Vernal, A., Hillaire-Marcel, C., 2008. Natural Variability of Greenland Climate, Vegetation, and Ice
751 Volume During the Past Million Years. *Science* 320, 1622–1625. <https://doi.org/10.1126/science.1153929>

752 Diekmann, B., Kuhn, G., 2002. Sedimentary record of the mid-Pleistocene climate transition in the
753 southeastern South Atlantic (ODP Site 1090). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 182,
754 241–258.

755 Dollfus, D., Beaufort, L., 1999. Fat neural network for recognition of position-normalised objects. *Neural*
756 *Networks* 12, 553–560. [https://doi.org/10.1016/S0893-6080\(99\)00011-8](https://doi.org/10.1016/S0893-6080(99)00011-8)

757 Duchamp-Alphonse, S., Siani, G., Michel, E., Beaufort, L., Gally, Y., Jaccard, S.L., 2018. Enhanced ocean-
758 atmosphere carbon partitioning via the carbonate counter pump during the last deglacial. *Nature*
759 *Communications* 9. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04625-7>

760 Duncan, B., Carter, L., Dunbar, G., Bostock, H., Neil, H., Scott, G., Hayward, B.W., Sabaa, A., 2016.
761 Interglacial/glacial changes in coccolith-rich deposition in the SW Pacific Ocean: An analogue for a
762 warmer world? *Global and Planetary Change* 144, 252–262.
763 <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2016.08.001>

764 Ferrari, R., Jansen, M.F., Adkins, J.F., Burke, A., Stewart, A.L., Thompson, A.F., 2014. Antarctic sea ice control
765 on ocean circulation in present and glacial climates. *Proceedings of the National Academy of Sciences*
766 111, 8753–8758. <https://doi.org/10.1073/pnas.1323922111>

767 Findlay, C., Flores, J., 2000. Subtropical Front fluctuations south of Australia (45° 09' S, 146° 17' E) for the
768 last 130kayears based on calcareous nannoplankton. *Marine Micropaleontology* 40, 403–416.

769 Findlay, C.S., Giraudeau, J., 2000. Extant calcareous nannoplankton in the Australian Sector of the
770 Southern Ocean (austral summers 1994 and 1995). *Marine Micropaleontology* 40, 417–439.
771 [https://doi.org/10.1016/S0377-8398\(00\)00046-3](https://doi.org/10.1016/S0377-8398(00)00046-3)

772 Flores, J.-A., Gersonde, R., Sierro, F.J., 1999. Pleistocene fluctuations in the Agulhas Current Retroflexion
773 based on the calcareous plankton record. *Marine Micropaleontology* 37, 1–22.
774 [https://doi.org/10.1016/S0377-8398\(99\)00012-2](https://doi.org/10.1016/S0377-8398(99)00012-2)

775 Flores, J.-A., Marino, M., Sierro, F.J., Hodell, D.A., Charles, C.D., 2003. Calcareous plankton dissolution
776 pattern and coccolithophore assemblages during the last 600 kyr at ODP Site 1089 (Cape Basin, South
777 Atlantic): paleoceanographic implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 196,
778 409–426. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(03\)00467-X](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(03)00467-X)

779 Flores, J.-A., Sierro, F.J., 2007. Pronounced mid-Pleistocene southward shift of the Polar Front in the
780 Atlantic sector of the Southern Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 54,
781 2432–2442. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.07.026>

782 Freeman, N.M., Lovenduski, N.S., Gent, P.R., 2016. Temporal variability in the Antarctic Polar Front (2002-
783 2014): ANTARCTIC POLAR FRONT VARIABILITY. *J. Geophys. Res. Oceans* 121, 7263–7276.
784 <https://doi.org/10.1002/2016JC012145>

785 Gebhardt, H., Sarnthein, M., Grootes, P.M., Kiefer, T., Kuehn, H., Schmieder, F., Röhl, U., 2008.
786 Paleonutrient and productivity records from the subarctic North Pacific for Pleistocene glacial
787 terminations I to V. *Paleoceanography* 23, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2007PA001513>

788 Giraudeau, J., 1992. Distribution of Recent nanofossils beneath the Benguela system: Southwest African
789 continental margin. *Marine Geology* 108, 219–237. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(92\)90174-G](https://doi.org/10.1016/0025-3227(92)90174-G)

790 Gottschalk, J., Hodell, D.A., Skinner, L.C., Crowhurst, S.J., Jaccard, S.L., Charles, C., 2018. Past Carbonate
791 Preservation Events in the Deep Southeast Atlantic Ocean (Cape Basin) and Their Implications for Atlantic

792 Overturning Dynamics and Marine Carbon Cycling. *Paleoceanography and Paleoclimatology* 33, 643–
793 663. <https://doi.org/10.1029/2018PA003353>

794 Govin, A., Michel, E., Labeyrie, L., Waelbroeck, C., Dewilde, F., Jansen, E., 2009. Evidence for northward
795 expansion of Antarctic Bottom Water mass in the Southern Ocean during the last glacial inception.
796 *Paleoceanography* 24, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2008PA001603>

797 Grelaud, M., Beaufort, L., Cuvén, S., Buchet, N., 2009. Glacial to interglacial primary production and El
798 Niño-Southern Oscillation dynamics inferred from coccolithophores of the Santa Barbara Basin: ENSO
799 PAST DYNAMIC. *Paleoceanography* 24, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2007PA001578>

800 Haddam, N.A., Michel, E., Siani, G., Cortese, G., Bostock, H.C., Duprat, J.M., Isguder, G., 2016. Improving
801 past sea surface temperature reconstructions from the Southern Hemisphere oceans using planktonic
802 foraminiferal census data. *Paleoceanography* 31, 822–837. <https://doi.org/10.1002/2016PA002946>

803 Hain, M.P., Sigmal, D., Haug, G.H., 2014. 8.18–The biological Pump in the Past, in: *Treatise on*
804 *Geochemistry*. pp. 485–517.

805 Hodell, D.A., Venz, K.A., Charles, C.D., Ninnemann, U.S., 2003. Pleistocene vertical carbon isotope and
806 carbonate gradients in the South Atlantic sector of the Southern Ocean. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 4,
807 1–19. <https://doi.org/10.1029/2002GC000367>

808 Howard, W.R., Prell, W.L., 1994. Late Quaternary CaCO₃ production and preservation in the Southern
809 Ocean: Implications for oceanic and atmospheric carbon cycling. *Paleoceanography* 9, 453–482.

810 Husson, L., Pastier, A.-M., Pedoja, K., Elliot, M., Paillard, D., Authemayou, C., Sarr, A.-C., Schmitt, A.,
811 Cahyarini, S.Y., 2018. Reef Carbonate Productivity During Quaternary Sea Level Oscillations.
812 *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 19, 1148–1164. <https://doi.org/10.1002/2017GC007335>

813 Jaccard, S., Hayes, C.T., Martínez-García, A., Hodell, D., Anderson, R.F., Sigman, D., Haug, G., 2013. Two
814 modes of change in Southern Ocean productivity over the past million years. *Science* 339, 1419–1423.

815 Jaccard, S.L., Galbraith, E.D., Sigman, D.M., Haug, G.H., Francois, R., Pedersen, T.F., Dulski, P., Thierstein,
816 H.R., 2009. Subarctic Pacific evidence for a glacial deepening of the oceanic respired carbon pool. *Earth*
817 *and Planetary Science Letters* 277, 156–165. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.10.017>

818 Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Dreyfus, G., Falourd, S., Hoffmann, G., Minster, B., Nouet, J.,
819 Barnola, J.M., Chappellaz, J., Fischer, H., Gallet, J.C., Johnsen, S., Leuenberger, M., Loulergue, L., Luethi, D.,
820 Oerter, H., Parrenin, F., Raisbeck, G., Raynaud, D., Schilt, A., Schwander, J., Selmo, E., Souchez, R., Spahni,
821 R., Stauffer, B., Steffensen, J.P., Stenni, B., Stocker, T.F., Tison, J.L., Werner, M., Wolff, E.W., 2007. Orbital
822 and Millennial Antarctic Climate Variability over the Past 800,000 Years. *Science* 317, 793–796.
823 <https://doi.org/10.1126/science.1141038>

824 Kemp, A.E.S., Grigorov, I., Pearce, R.B., Naveira Garabato, A.C., 2010. Migration of the Antarctic Polar Front
825 through the mid-Pleistocene transition: evidence and climatic implications. *Quaternary Science Reviews*
826 29, 1993–2009. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2010.04.027>

827 Kohfeld, K.E., 2005. Role of Marine Biology in Glacial-Interglacial CO₂ Cycles. *Science* 308, 74–78.
828 <https://doi.org/10.1126/science.1105375>

829 Kolla, V., Bé, A.W.H., Biscaye, P.E., 1976. Calcium carbonate distribution in the surface sediments of the
830 Indian Ocean. *J. Geophys. Res.* 81, 2605–2616. <https://doi.org/10.1029/JC081i015p02605>

- 831 Kucera, M., 2007. Chapter Six Planktonic Foraminifera as Tracers of Past Oceanic Environments, in:
832 Developments in Marine Geology. Elsevier, pp. 213–262. [https://doi.org/10.1016/S1572-5480\(07\)01011-](https://doi.org/10.1016/S1572-5480(07)01011-1)
833 1
- 834 Lamy, F., 2004. Antarctic Timing of Surface Water Changes off Chile and Patagonian Ice Sheet Response.
835 Science 304, 1959–1962. <https://doi.org/10.1126/science.1097863>
- 836 Landschützer, P., Gruber, N., Haumann, F.A., Rödenbeck, C., Bakker, D.C.E., van Heuven, S., Hoppema, M.,
837 Metzl, N., Sweeney, C., Takahashi, T., Tilbrook, B., Wanninkhof, R., 2015. The reinvigoration of the
838 Southern Ocean carbon sink. Science 349, 1221–1224. <https://doi.org/10.1126/science.aab2620>
- 839 Laskar, J., Robutel, P., Joutel, F., Gastineau, M., Correia, A.C.M., Levrard, B., 2004. A long-term numerical
840 solution for the insolation quantities of the Earth. Astronomy & Astrophysics 428, 261–285.
841 <https://doi.org/10.1051/0004-6361:20041335>
- 842 Lauderdale, J.M., Garabato, A.C.N., Oliver, K.I.C., Follows, M.J., Williams, R.G., 2013. Wind-driven changes
843 in Southern Ocean residual circulation, ocean carbon reservoirs and atmospheric CO₂. Clim Dyn 41,
844 2145–2164. <https://doi.org/10.1007/s00382-012-1650-3>
- 845 Le, J., Shackleton, N.J., 1992. Carbonate Dissolution Fluctuations in the Western Equatorial Pacific During
846 the Late Quaternary. Paleoceanography 7, 21–42. <https://doi.org/10.1029/91PA02854>
- 847 Lovenduski, N.S., Gruber, N., Doney, S.C., 2008. Toward a mechanistic understanding of the decadal
848 trends in the Southern Ocean carbon sink. Global Biogeochem. Cycles 22, n/a-n/a.
849 <https://doi.org/10.1029/2007GB003139>
- 850 Malinverno, E., Triantaphyllou, M.V., Dimiza, M.D., 2005. Coccolithophore assemblage distribution along
851 a temperate to polar gradient in the West Pacific sector of the Southern Ocean (January 2005) 19.
- 852 Manoj, M.C., Thamban, M., 2015. Shifting frontal regimes and its influence on bioproductivity variations
853 during the Late Quaternary in the Indian sector of Southern Ocean. Deep Sea Research Part II: Topical
854 Studies in Oceanography 118, 261–274. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2015.03.011>
- 855 Marino, M., Maiorano, P., Lirer, F., 2008. Changes in calcareous nannofossil assemblages during the Mid-
856 Pleistocene Revolution. Marine Micropaleontology 69, 70–90.
857 <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2007.11.010>
- 858 Marino, M., Maiorano, P., Lirer, F., Pelosi, N., 2009. Response of calcareous nannofossil assemblages to
859 paleoenvironmental changes through the mid-Pleistocene revolution at Site 1090 (Southern Ocean).
860 Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 280, 333–349.
861 <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2009.06.019>
- 862 Martin, J.H., 1990. Glacial-interglacial CO₂ change: The iron hypothesis. Paleoceanography 5, 1–13.
- 863 Martínez-García, A., Rosell-Melé, A., Geibert, W., Gersonde, R., Masqué, P., Gaspari, V., Barbante, C., 2009.
864 Links between iron supply, marine productivity, sea surface temperature, and CO₂ over the last 1.1 Ma.
865 Paleoceanography 24, PA1207. <https://doi.org/10.1029/2008PA001657>
- 866 McClelland, H.L.O., Barbarin, N., Beaufort, L., Hermoso, M., Ferretti, P., Greaves, M., Rickaby, R.E.M., 2016.
867 Calcification response of a key phytoplankton family to millennial-scale environmental change. Scientific
868 Reports 6. <https://doi.org/10.1038/srep34263>

869 Meilland, J., Schiebel, R., Lo Monaco, C., Sanchez, S., Howa, H., 2018. Abundances and test weights of
870 living planktic foraminifers across the Southwest Indian Ocean: Implications for carbon fluxes. *Deep Sea*
871 *Research Part I: Oceanographic Research Papers* 131, 27–40. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2017.11.004>

872 Melles, M., Brigham-Grette, J., Minyuk, P.S., Nowaczyk, N.R., Wennrich, V., DeConto, R.M., Anderson, P.M.,
873 Andreev, A.A., Coletti, A., Cook, T.L., Haltia-Hovi, E., Kukkonen, M., Lozhkin, A.V., Rosen, P., Tarasov, P.,
874 Vogel, H., Wagner, B., 2012. 2.8 Million Years of Arctic Climate Change from Lake El'gygytgyn, NE Russia.
875 *Science* 337, 315–320. <https://doi.org/10.1126/science.1222135>

876 Menviel, L., Spence, P., Yu, J., Chamberlain, M.A., Matear, R.J., Meissner, K.J., England, M.H., 2018. Southern
877 Hemisphere westerlies as a driver of the early deglacial atmospheric CO₂ rise. *Nature Communications*
878 9. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04876-4>

879 Meyers, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic
880 matter. *Chemical Geology* 114, 289–302.

881 Nougier, J., 1970. Contribution à l'étude géologique et géomorphologique des îles Kerguelen (Terres
882 Australes et Antarctiques Françaises). *Com. natl. Fr. Rech. Antarct.* 27, 246P.

883 Orsi, A.H., Whitworth, T., Nowlin, W.D., 1995. On the meridional extent and fronts of the Antarctic
884 Circumpolar Current. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 42, 641–673.
885 [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(95\)00021-W](https://doi.org/10.1016/0967-0637(95)00021-W)

886 Pahnke, K., 2003. 340,000-Year Centennial-Scale Marine Record of Southern Hemisphere Climatic
887 Oscillation. *Science* 301, 948–952. <https://doi.org/10.1126/science.1084451>

888 Park, Y. -H., Park, T., Kim, T. -W., Lee, S. -H., Hong, C. -S., Lee, J. -H., Rio, M. -H., Pujol, M. -I., Ballarotta, M.,
889 Durand, I., Provost, C., 2019. Observations of the Antarctic Circumpolar Current Over the Udintsev
890 Fracture Zone, the Narrowest Choke Point in the Southern Ocean. *J. Geophys. Res. Oceans* 124, 4511–
891 4528. <https://doi.org/10.1029/2019JC015024>

892 Park, Y.-H., Durand, I., Kestenare, E., Rougier, G., Zhou, M., d'Ovidio, F., Cotté, C., Lee, J.-H., 2014. Polar
893 Front around the Kerguelen Islands: An up-to-date determination and associated circulation of
894 surface/subsurface waters. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 119, 6575–6592.
895 <https://doi.org/10.1002/2014JC010061>

896 Park, Y.-H., Vivier, F., Roquet, F., Kestenare, E., 2009. Direct observations of the ACC transport across the
897 Kerguelen Plateau. *Geophysical Research Letters* 36. <https://doi.org/10.1029/2009GL039617>

898 Patil, S.M., Mohan, R., Shetye, S.S., Gazi, S., Choudhari, P., Jafar, S., 2020. Interannual changes of austral
899 summer coccolithophore assemblages and southward expanse in the Southern Indian Ocean. *Deep Sea*
900 *Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 104765. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2020.104765>

901 Pauthenet, E., Roquet, F., Madec, G., Guinet, C., Hindell, M., McMahon, C.R., Harcourt, R., Nerini, D., 2018.
902 Seasonal Meandering of the Polar Front Upstream of the Kerguelen Plateau. *Geophys. Res. Lett.* 45,
903 9774–9781. <https://doi.org/10.1029/2018GL079614>

904 Pichon, J.-J., Labeyrie, L.D., Bareille, G., Labracherie, M., Duprat, J., Jouzel, J., 1992. Surface water
905 temperature changes in the high latitudes of the southern hemisphere over the Last Glacial-Interglacial
906 Cycle. *Paleoceanography* 7, 289–318. <https://doi.org/10.1029/92PA00709>

907 Pollard, R., Tréguer, P., Read, J., 2006. Quantifying nutrient supply to the Southern Ocean. *J. Geophys.*
908 *Res.* 111, C05011. <https://doi.org/10.1029/2005JC003076>

909 Pollard, R.T., Salter, I., Sanders, R.J., Lucas, M.I., Moore, C.M., Mills, R.A., Statham, P.J., Allen, J.T., Baker,
910 A.R., Bakker, D.C.E., Charette, M.A., Fielding, S., Fones, G.R., French, M., Hickman, A.E., Holland, R.J.,
911 Hughes, J.A., Jickells, T.D., Lampitt, R.S., Morris, P.J., Nédélec, F.H., Nielsdóttir, M., Planquette, H., Popova,
912 E.E., Poulton, A.J., Read, J.F., Seeyave, S., Smith, T., Stinchcombe, M., Taylor, S., Thomalla, S., Venables,
913 H.J., Williamson, R., Zubkov, M.V., 2009. Southern Ocean deep-water carbon export enhanced by natural
914 iron fertilization. *Nature* 457, 577–580. <https://doi.org/10.1038/nature07716>

915 Prell, W.L., 1985. Stability of low-latitude sea-surface temperatures: an evaluation of the CLIMAP
916 reconstruction with emphasis on the positive SST anomalies. Final report. Brown Univ., Providence, RI
917 (USA). Dept. of Geological Sciences.

918 Quéguiner, B., 2013. Iron fertilization and the structure of planktonic communities in high nutrient
919 regions of the Southern Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 90, 43–54.
920 <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2012.07.024>

921 Rembauville, M., Meilland, J., Ziveri, P., Schiebel, R., Blain, S., Salter, I., 2016. Planktic foraminifer and
922 coccolith contribution to carbonate export fluxes over the central Kerguelen Plateau. *Deep Sea Research*
923 *Part I: Oceanographic Research Papers* 111, 91–101. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2016.02.017>

924 Rickaby, R.E.M., Bard, E., Sonzogni, C., Rostek, F., Beaufort, L., Barker, S., Rees, G., Schrag, D.P., 2007.
925 Coccolith chemistry reveals secular variations in the global ocean carbon cycle? *Earth and Planetary*
926 *Science Letters* 253, 83–95. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.10.016>

927 Rigual Hernández, A.S., Trull, T.W., Nodder, S.D., Flores, J.A., Bostock, H., Abrantes, F., Eriksen, R.S., Sierro,
928 F.J., Davies, D.M., Ballegeer, A.-M., Fuertes, M.A., Northcote, L.C., 2020. Coccolithophore biodiversity
929 controls carbonate export in the Southern Ocean. *Biogeosciences* 17, 245–263.
930 <https://doi.org/10.5194/bg-17-245-2020>

931 Rigual-Hernández, A.S., Trull, T.W., Bray, S.G., Closset, I., Armand, L.K., 2015. Seasonal dynamics in diatom
932 and particulate export fluxes to the deep sea in the Australian sector of the southern Antarctic Zone.
933 *Journal of Marine Systems* 142, 62–74. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2014.10.002>

934 Saavedra-Pellitero, M., Baumann, K.-H., Gallagher, S.J., Sagawa, T., Tada, R., 2019. Paleoceanographic
935 evolution of the Japan Sea over the last 460 kyr – A coccolithophore perspective. *Marine*
936 *Micropaleontology*. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2019.01.001>

937 Saavedra-Pellitero, M., Baumann, K.-H., Lamy, F., Köhler, P., 2017a. Coccolithophore variability across
938 Marine Isotope Stage 11 in the Pacific sector of the Southern Ocean and its potential impact on the
939 carbon cycle: SO MIS 11 Coccolithophore Variability. *Paleoceanography* 32, 864–880.
940 <https://doi.org/10.1002/2017PA003156>

941 Saavedra-Pellitero, M., Baumann, K.-H., Ullermann, J., Lamy, F., 2017b. Marine Isotope Stage 11 in the
942 Pacific sector of the Southern Ocean; a coccolithophore perspective. *Quaternary Science Reviews* 158,
943 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2016.12.020>

944 Salter, I., Schiebel, R., Ziveri, P., Movellan, A., Lampitt, R., Wolff, G.A., 2014. Carbonate counter pump
945 stimulated by natural iron fertilization in the Polar Frontal Zone. *Nature Geoscience* 7, 885–889.
946 <https://doi.org/10.1038/ngeo2285>

947 Schaefer, G., Rodger, J.S., Hayward, B.W., Kennett, J.P., Sabaa, A.T., Scott, G.H., 2005. Planktic foraminiferal
948 and sea surface temperature record during the last 1 Myr across the Subtropical Front, Southwest Pacific.
949 *Marine Micropaleontology* 54, 191–212. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2004.12.001>

- 950 Schiebel, R., 2002. Planktic foraminiferal sedimentation and the marine calcite budget. *Global*
951 *Biogeochem. Cycles* 16, 3-1-3–21. <https://doi.org/10.1029/2001GB001459>
- 952 Siani, G., Michel, E., De Pol-Holz, R., DeVries, T., Lamy, F., Carel, M., Isguder, G., Dewilde, F., Laurantou, A.,
953 2013. Carbon isotope records reveal precise timing of enhanced Southern Ocean upwelling during the
954 last deglaciation. *Nature Communications* 4. <https://doi.org/10.1038/ncomms3758>
- 955 Sigman, D.M., Boyle, E.A., 2000. Glacial/interglacial variations in atmospheric carbon dioxide. *Nature* 407,
956 859–869.
- 957 Skinner, L.C., Fallon, S., Waelbroeck, C., Michel, E., Barker, S., 2010. Ventilation of the Deep Southern
958 Ocean and Deglacial CO₂ Rise. *Science* 328, 1147–1151. <https://doi.org/10.1126/science.1183627>
- 959 Smith, H.E.K., Poulton, A.J., Garley, R., Hopkins, J., Lubelczyk, L.C., Drapeau, D.T., Rauschenberg, S.,
960 Twining, B.S., Bates, N.R., Balch, W.M., 2017. The influence of environmental variability on the
961 biogeography of coccolithophores and diatoms in the Great Calcite Belt. *Biogeosciences* 14, 4905–4925.
962 <https://doi.org/10.5194/bg-14-4905-2017>
- 963 Sokolov, S., Rintoul, S.R., 2009. Circumpolar structure and distribution of the Antarctic Circumpolar
964 Current fronts: 1. Mean circumpolar paths. *J. Geophys. Res.* 114, C11018.
965 <https://doi.org/10.1029/2008JC005108>
- 966 Sokolov, S., Rintoul, S.R., 2007. On the relationship between fronts of the Antarctic Circumpolar Current
967 and surface chlorophyll concentrations in the Southern Ocean. *J. Geophys. Res.* 112, C07030.
968 <https://doi.org/10.1029/2006JC004072>
- 969 Spero, H.J., 2002. The Cause of Carbon Isotope Minimum Events on Glacial Terminations. *Science* 296,
970 522–525. <https://doi.org/10.1126/science.1069401>
- 971 Stephens, B.B., Keeling, R.F., 2000. The influence of Antarctic sea ice on glacial-interglacial CO₂ variations.
972 *Nature* 404, 171–175.
- 973 Toggweiler, J.R., Dixon, K., Broecker, W.S., 1991. The Peru upwelling and the ventilation of the south
974 Pacific thermocline. *J. Geophys. Res.* 96, 20467. <https://doi.org/10.1029/91JC02063>
- 975 Ullermann, J., 2015. Glacial-interglacial oceanic changes in the central Pacific sector of the Southern
976 Ocean during the past 500 ka.
- 977 Vázquez Riveiros, N., Waelbroeck, C., Skinner, L., Roche, D.M., Duplessy, J.-C., Michel, E., 2010. Response
978 of South Atlantic deep waters to deglacial warming during Terminations V and I. *Earth and Planetary*
979 *Science Letters* 298, 323–333. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.08.003>
- 980 Veres, D., Bazin, L., Landais, A., Toyé Mahamadou Kele, H., Lemieux-Dudon, B., Parrenin, F., Martinerie, P.,
981 Blayo, E., Blunier, T., Capron, E., Chappellaz, J., Rasmussen, S.O., Severi, M., Svensson, A., Vinther, B., Wolff,
982 E.W., 2013. The Antarctic ice core chronology (AICC2012): an optimized multi-parameter and multi-site
983 dating approach for the last 120 thousand years. *Clim. Past* 9, 1733–1748. <https://doi.org/10.5194/cp-9-1733-2013>
- 984
- 985 Volk, T., Hoffert, M.I., 1985. Ocean Carbon Pumps: Analysis of Relative Strengths and Efficiencies in
986 Ocean-Driven Atmospheric CO₂ Changes, in: Sundquist, E.T., Broecker, W.S. (Eds.), *Geophysical*
987 *Monograph Series*. Washington, D. C., pp. 99–110.
- 988 Williams, T.J., Hillenbrand, C., Piotrowski, A.M., Allen, C.S., Frederichs, T., Smith, J.A., Ehrmann, W., Hodell,
989 D.A., 2019. Paleocirculation and Ventilation History of Southern Ocean Sourced Deep Water Masses

990 During the Last 800,000 Years. *Paleoceanography and Paleoclimatology* 2018PA003472.
991 <https://doi.org/10.1029/2018PA003472>

992 Zondervan, I., 2007. The effects of light, macronutrients, trace metals and CO₂ on the production of
993 calcium carbonate and organic carbon in coccolithophores—A review. *Deep Sea Research Part II: Topical*
994 *Studies in Oceanography* 54, 521–537. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2006.12.004>

995

996

Supporting information for

Impact of the Carbonate Counter Pump on the Carbon Cycle over MIS 11 in the Indian sector of the Southern Ocean

Brandon Margaux^{1,2}, Duchamp-Alphonse Stéphanie¹, Michel Elisabeth², Landais Amaëlle², Isguder Gulay², Pige Nicolas³, Bassinot Franck², Pont Sylvain⁴, Bartolini Annachiara⁵

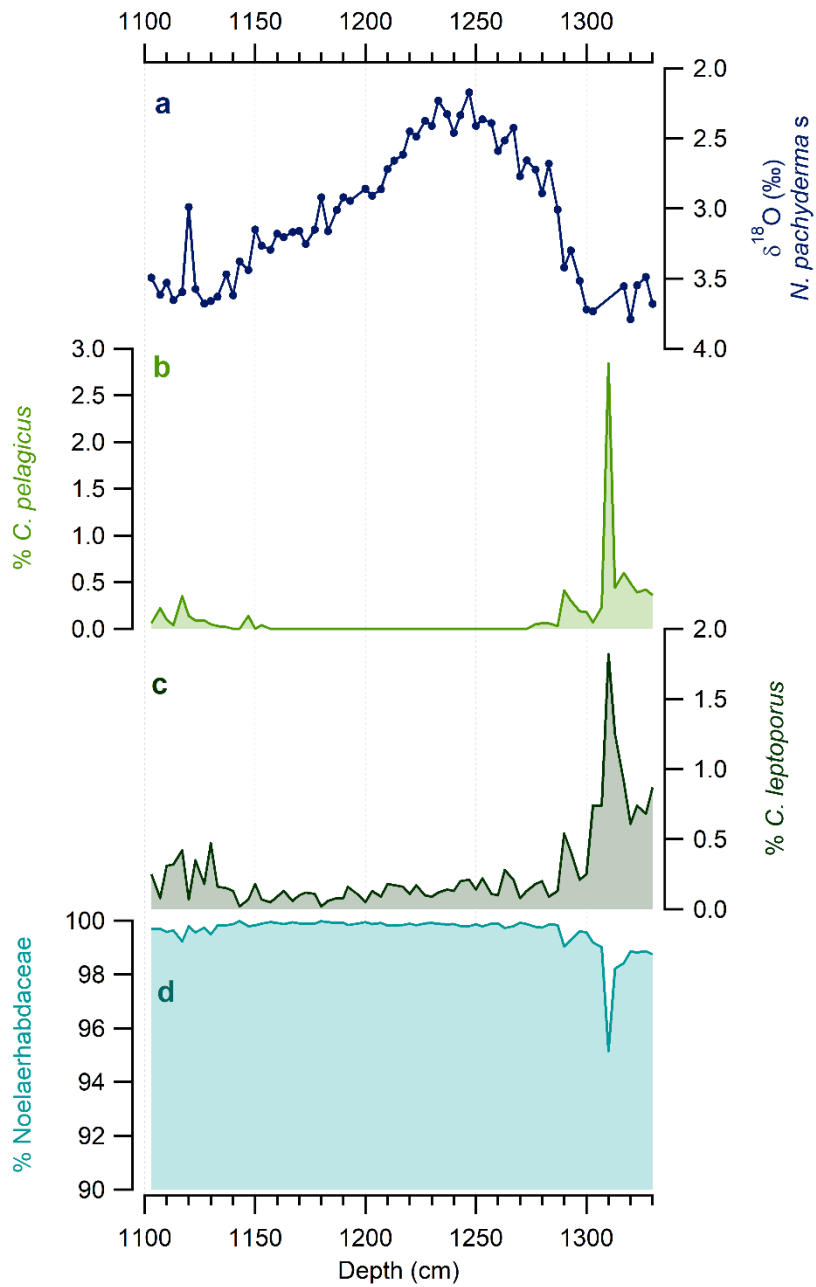
¹ Université Paris-Saclay, CNRS, GEOPS, 91405 Orsay, France

² Université Paris-Saclay, CNRS, CEA, UVSQ, Laboratoire des sciences du climat et de l'environnement, 91191 Gif-sur-Yvette, France

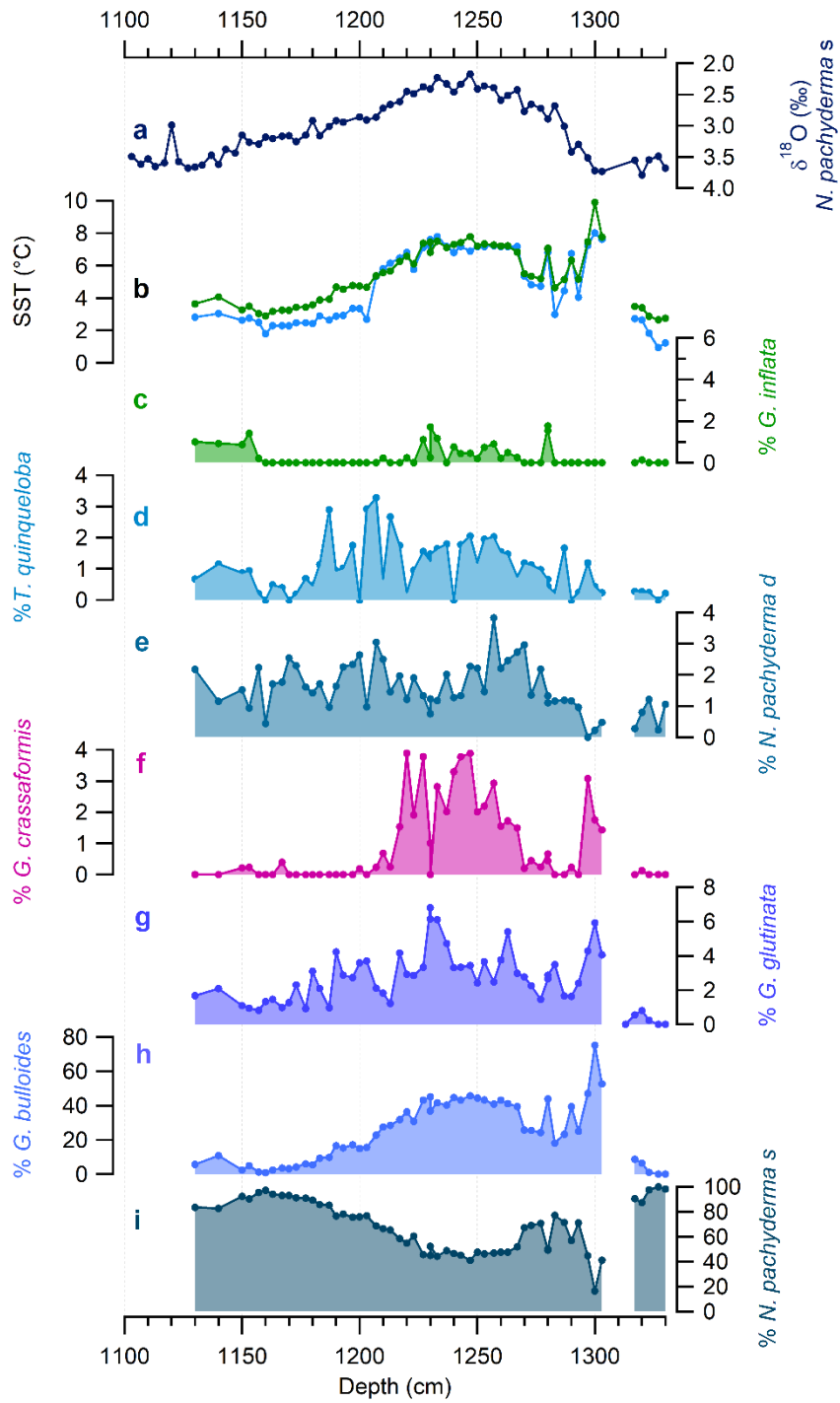
³ Univ. Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, ENS de Lyon, CNRS, UMR 5276 LGL-TPE, F-69622, Villeurbanne, France

⁴ IMPMC, Sorbonne Université, MNHN, UPMC Paris 06, UMR CNRS 7590, 75005 Paris, France

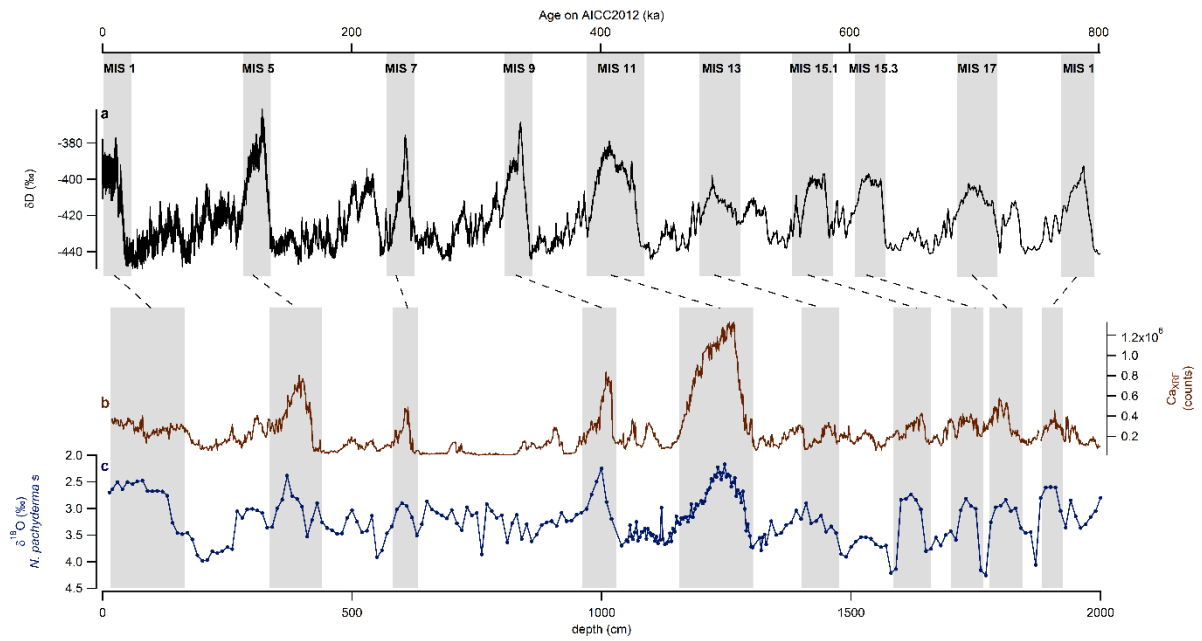
⁵ Muséum National d'Histoire Naturelle, Département Origines & Evolution, CR2P MNHN, CNRS, Sorbonne Université, 8 rue Buffon CP38, 75005, Paris, France



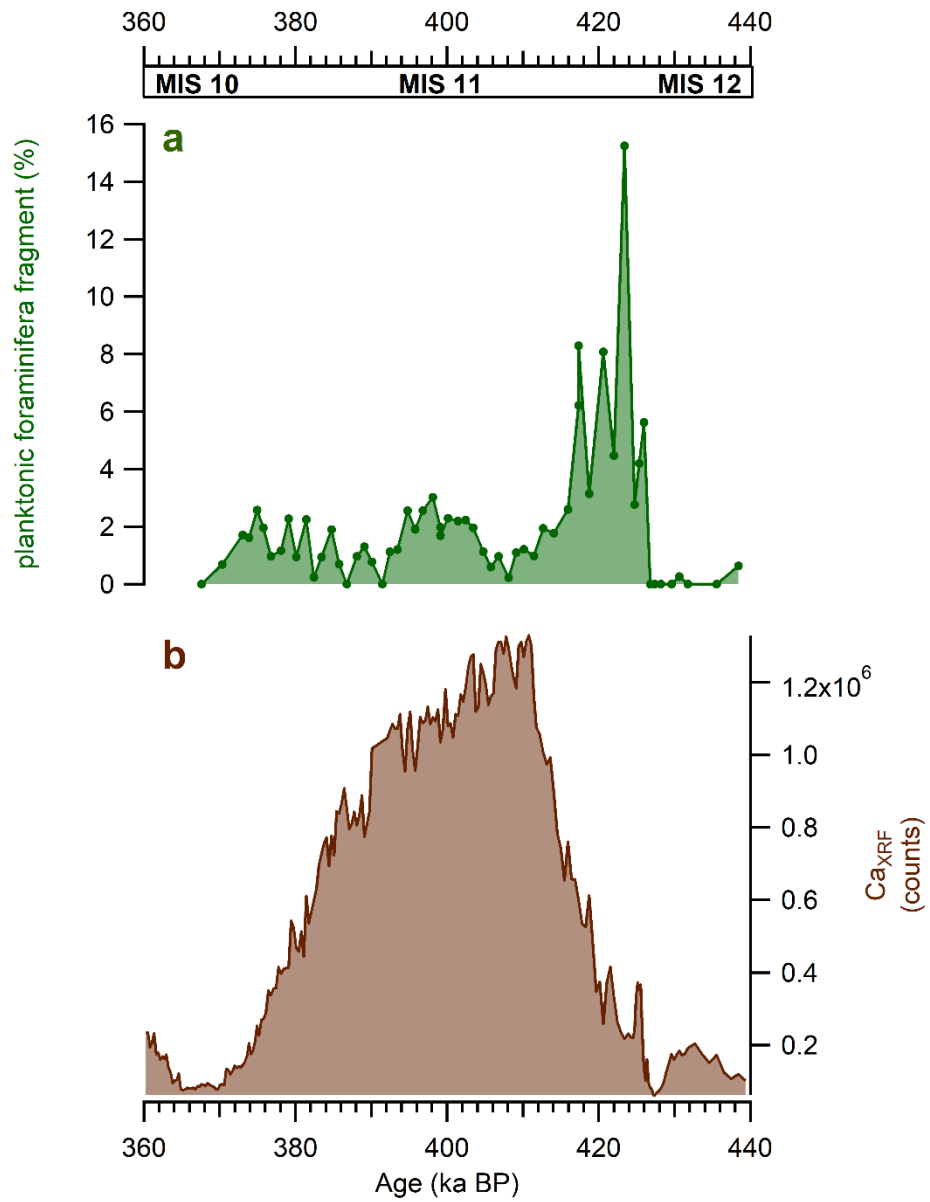
Supplementary Figure 1 Relative abundance of coccolith species. **a** $\delta^{18}\text{O}_{\text{N. pachys}}$ (‰), **b** *C. pelagicus* relative abundance (%), **c** *C. leptoporus* relative abundance (%), **d** Noelaerhabdaceae relative abundance (%).



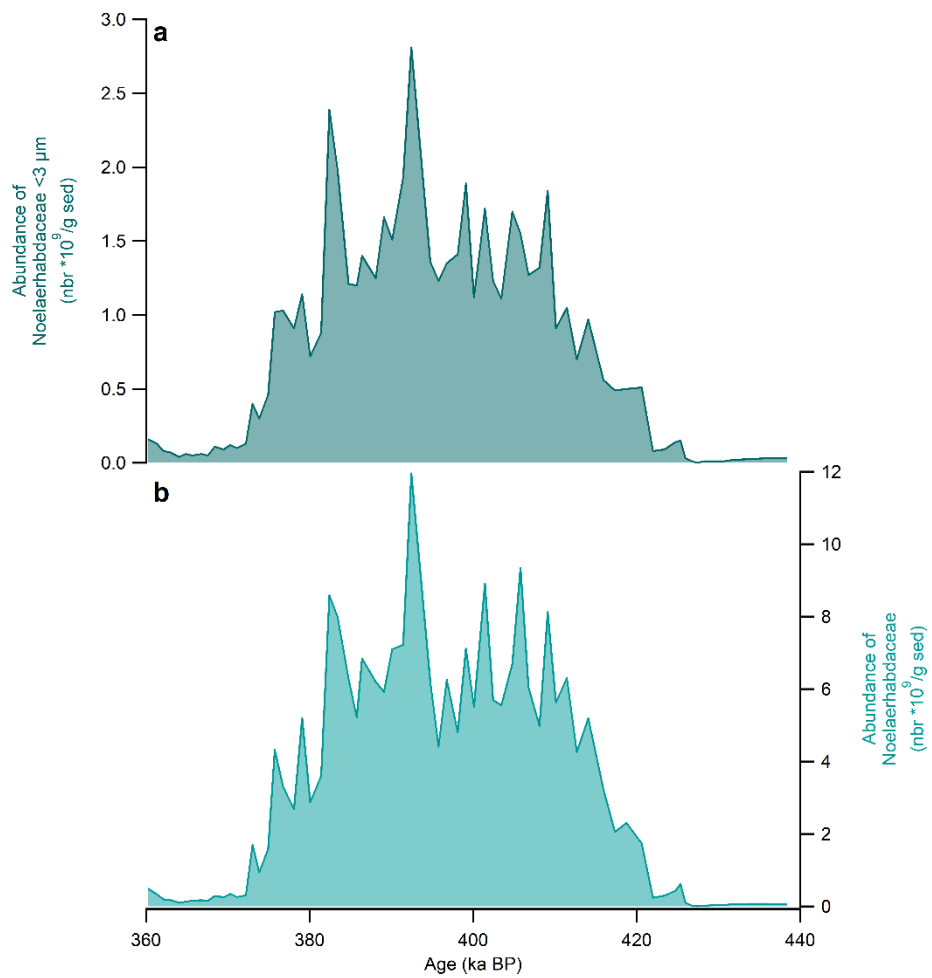
Supplementary Figure 2 Relative abundance of the different foraminifera species (in %). **a** $\delta^{18}\text{O}_{N. pachyderma s}$ (‰), **b** SST (°C) Blue curve is the reconstructed SST using *N. pachyderma s* percentages, green curve is the reconstructed SST based on Modern Analog Technique method, **c** *G. inflata*, **d** *T. quinqueloba*, **e** *N. pachyderma s*, **f** *G. crassaformis*, **g** *G. glutinata*, **h** *G. bulloides*, **i** *N. pachyderma s*.



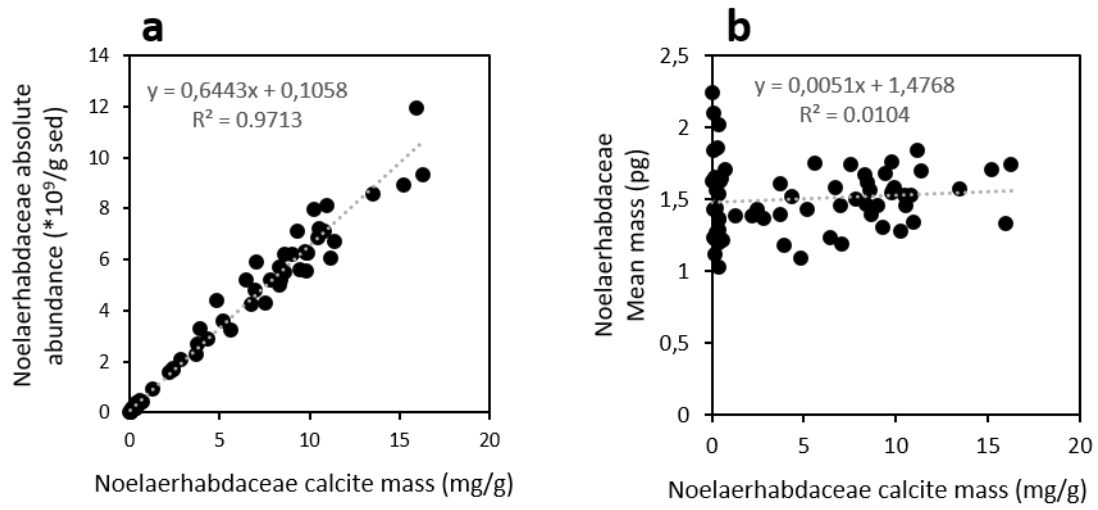
Supplementary Figure 3 Preliminary age model of MD04-2718 based on stratigraphic correlation between Ca_{XRF} (b) and $\delta^{18}\text{O}_{\text{N. pachydermas}}$ (c) with δD of Epica Dome C ice core on AICC2012 (a) (Jouzel et al., 2007; Bazin et al., 2013; Veres et al., 2013).



Supplementary Figure 4 Preservation of foraminifera in sediment. **a** Percentage of planktonic foraminifera fragments (%), **b** Ca_{XRF} (number of counts).



Supplementary Figure 5 Preservation of small Noelaerhabdaceae (< 3 μm). **a** Abundance of small (< 3 μm) Noelaerhabdaceae (*10⁹ per gram of sediment), **b** Abundance of Noelaerhabdaceae (*10⁹ per gram of sediment).



Supplementary Figure 6 Relation between Noelaerhabdaceae calcite mass (mg/g) and **a** Noelaerhabdaceae abundance ($\cdot 10^9$ per gram of sediment) and **b** Noelaerhabdaceae mean mass (pg).

References

- Bazin, L., Landais, A., Lemieux-Dudon, B., Toyé Mahamadou Kele, H., Veres, D., Parrenin, F., Martinerie, P., Ritz, C., Capron, E., Lipenkov, V., Loutre, M.-F., Raynaud, D., Vinther, B., Svensson, A., Rasmussen, S.O., Severi, M., Blunier, T., Leuenberger, M., Fischer, H., Masson-Delmotte, V., Chappellaz, J., Wolff, E., 2013. An optimized multi-proxy, multi-site Antarctic ice and gas orbital chronology (AICC2012): 120-800 ka. *Clim. Past* 9, 1715–1731. <https://doi.org/10.5194/cp-9-1715-2013>
- Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Dreyfus, G., Falourd, S., Hoffmann, G., Minster, B., Nouet, J., Barnola, J.M., Chappellaz, J., Fischer, H., Gallet, J.C., Johnsen, S., Leuenberger, M., Loulergue, L., Luethi, D., Oerter, H., Parrenin, F., Raisbeck, G., Raynaud, D., Schilt, A., Schwander, J., Selmo, E., Souchez, R., Spahni, R., Stauffer, B., Steffensen, J.P., Stenni, B., Stocker, T.F., Tison, J.L., Werner, M., Wolff, E.W., 2007. Orbital and Millennial Antarctic Climate Variability over the Past 800,000 Years. *Science* 317, 793–796. <https://doi.org/10.1126/science.1141038>
- Veres, D., Bazin, L., Landais, A., Toyé Mahamadou Kele, H., Lemieux-Dudon, B., Parrenin, F., Martinerie, P., Blayo, E., Blunier, T., Capron, E., Chappellaz, J., Rasmussen, S.O., Severi, M., Svensson, A., Vinther, B., Wolff, E.W., 2013. The Antarctic ice core chronology (AICC2012): an optimized multi-parameter and multi-site dating approach for the last 120 thousand years. *Clim. Past* 9, 1733–1748. <https://doi.org/10.5194/cp-9-1733-2013>

4.3 Conclusion

A l'échelle du secteur Indien de l'Océan Austral, l'analyse géochimique de la fraction carbonatée combinée à l'analyse micropaléontologique des abondances et masses de calcite des coccolithes et foraminifères dans la carotte sédimentaire MD04-2718 au cours de la période MIS 12 – MIS 10 (440-360 ka) a permis de révéler une forte production carbonatée d'origine biologique – et en particulier de l'espèce de coccolithes *Gephyrocapsa* - durant l'interglaciaire MIS 11, pouvant être interprétée comme un signal d'augmentation de l'efficacité de la Contre-Pompe des Carbonates dans le secteur. L'étude de l'abondance des espèces *C. pelagicus* et *C. leptoporus* et de masse moyenne des *Noelaerhabdaceae* combinée aux températures de surface et au $\delta^{13}\text{C}$ des *N. pachyderma* s. ont permis de montrer que cette hausse de l'efficacité de la Contre-Pompe des Carbonates était liée à une revigoration des upwellings austraux pendant la Terminaison V et une augmentation des températures pendant l'interglaciaire MIS 11, en lien avec une migration des fronts austraux et des Westerlies vers le Sud. La forte productivité des *Gephyrocapsa*, quant à elle, pourrait aussi être particulièrement influencée par la faible excentricité durant cette période. Cette étude combinant données géochimiques et micropaléontologiques démontre que, tandis que l'augmentation du CO_2 pendant la Terminaison V semble être liée à la revigoration des upwellings austraux, l'augmentation de l'efficacité de la Contre-Pompe des Carbonates au cours de MIS 11 permettrait d'expliquer en partie le long plateau de CO_2 enregistré pendant cette période. Ces résultats vont de pair avec les tendances observées dans les autres secteurs de l'Océan Austral. L'absence d'un pic majeur de CO_2 en lien avec la forte production carbonatée enregistrée durant MIS 11 durant l'interglaciaire MIS 11 pourrait s'expliquer par l'importante productivité de la biosphère globale enregistrée durant MIS 11.

Suite aux résultats de ce travail, de nouvelles questions se posent. Alors que durant MIS 11, le secteur Indien de l'Océan Austral enregistre une forte production carbonatée en lien avec une hausse de la productivité des coccolithes et des foraminifères, qu'en est-il pour les autres périodes interglaciaires des derniers 800 ka, et quel impact l'augmentation de l'efficacité de la Contre-Pompe des Carbonates a-t-elle sur la Pompe Biologique et sur les variations atmosphériques de CO_2 ? L'apport de données géochimiques et micropaléontologique permettant de retracer l'efficacité de la Pompe des Tissus Mous et de la Contre-Pompe des Carbonates au cours des derniers 800 ka permettrait de fournir de nouveaux éléments de réponses aux questions encore en suspens.

5. Productivité biologique et pCO₂ atmosphérique au cours des derniers 800 ka : vers une meilleure compréhension du signal de productivité globale

Durant le Pléistocène, les cycles glaciaires-interglaciaires sont passés de cycles de 40 ka à des cycles plus longs de 100 ka au cours de la Transition du Pléistocène moyen, vers 1 Ma environ (Ruddiman et al., 1989 ; Imbrie et al., 1993). Une deuxième transition climatique est observée à partir de la Terminaison V, appelée Mid-Brunhes Transition (MBT) et définie par une amplification des variations glaciaires-interglaciaires à partir de ~430 ka. En effet, les interglaciaires à partir de MIS 11 enregistrent des augmentations plus importantes du CO₂ (de l'ordre de 40 ppm, Bereiter et al., 2015), de la température Antarctique (Jouzel et al., 2007) ou encore une diminution du $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères benthiques dans les océans du globe, liée à une réduction plus importante du volume des glaces sur les continents (Lisiecki and Raymo, 2005) (Figure 5.1). La productivité biologique étant dépendante de la température, ces changements pourraient avoir un fort impact sur les variations de la productivité, autant à l'échelle locale qu'à l'échelle globale. Aujourd'hui, peu d'enregistrements locaux de productivité biologique terrestre ou marine existent à l'échelle des 800 ka, ne permettant pas de définir clairement si l'on observe une variation de l'amplitude de la productivité biologique en lien avec MBT. A l'échelle globale, la reconstruction des flux d'oxygène liés à la productivité de la biosphère, calculés à partir du $\Delta^{17}\text{O}$ de O₂ dans les bulles de glace, n'est disponible que pour les cycles glaciaires-interglaciaires postérieurs à la MBT. Durant cette période, la Terminaison V et le début de l'Interglaciaire MIS 11 enregistrent une productivité en moyenne 20% supérieure aux autres terminaisons. A l'échelle des océans, l'interglaciaire MIS 11 est marqué par une production significativement plus élevée de coccolithes de l'espèce *Gephyrocapsa* que les autres périodes interglaciaires. La mesure du $\Delta^{17}\text{O}$ de O₂ entre 445 et 800 ka combinée à l'étude des variations de la Pompe Biologique dans l'Océan Austral au cours des derniers 800 ka permettrait de reconstituer les variations de productivité de la biosphère à l'échelle globale et locale au cours des derniers 800 ka et ainsi de savoir si leur amplitude a changé par rapport à la période antérieure à la MBT et si la productivité exceptionnelle enregistrée durant la TV et MIS 11 est unique.

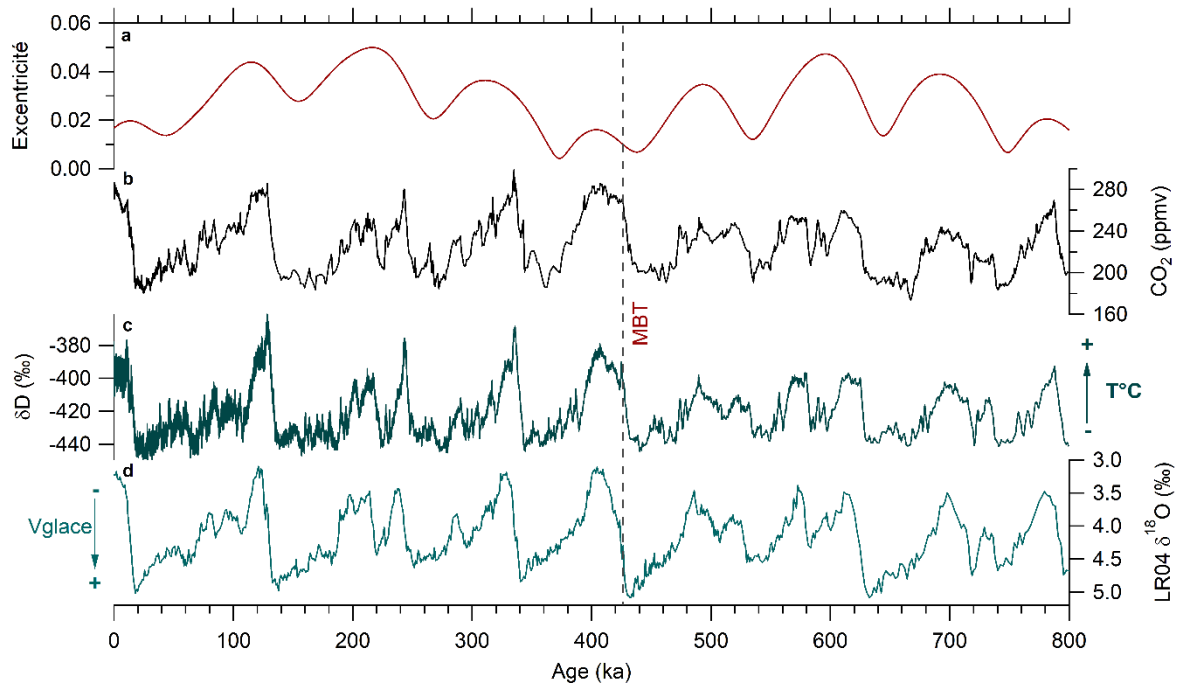


Figure 5.1 Enregistrements du CO₂ atmosphérique, de la température Antarctique et du Volume des glace au cours des derniers 800 ka. **a** Excentricité (Laskar et al., 2004), **b** CO₂ atmosphérique (ppmv, Bereiter et al., 2015), **c** δD (‰, Jouzel et al., 2007), sur la chronologie AICC2012 (Bazin et al., 2013, Veres et al., 2013), **d** δ¹⁸O composite des foraminifères benthiques (‰) sur la chronologie LR04 (Lisiecki and Raymo, 2005).

La productivité biologique est dépendante des variations climatiques, mais elle influe aussi sur le CO₂ atmosphérique. Alors que des hypothèses pour expliquer l'augmentation d'amplitude du CO₂ après la MBT impliquent des changements d'insolation via les paramètres orbitaux ou encore de la circulation océanique profonde, en particulier dans l'Océan Austral (Yin et Berger, 2010 ; 2012, Kemp et al., 2010 ; Bouttes et al., 2018 ; 2020), les modèles ne parviennent pas à reconstruire l'amplitude de l'augmentation entre la période antérieure et la période postérieure à MBT. Les variations de la productivité biologique pourraient en partie impacter les changements de CO₂.

Pour répondre à ces questions, nous présentons, en deux parties de nouvelles mesures effectuées sur la carotte sédimentaire MD04-2718 et sur la carotte de glace EDC, nous permettant de remonter aux variations locale et globale de la productivité biologique.

Dans la première partie, nous allons nous intéresser aux résultats géochimiques et micropaléontologiques de la carotte MD04-2718 obtenus sur les 20 premiers mètres de sédiments, nous permettant de reconstituer la productivité des derniers 840 ka. Les teneurs en CaCO₃, le signal de Ca_{XRF} ainsi que les données associées aux assemblages de coccolithes et de foraminifères (abondance et caractéristiques morphologiques) permettront de remonter à l'efficacité de la Contre-Pompe des

Carbonates. Les teneurs en Carbone Organique Total (COT) et les mesures de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ et de C/N, permettront d'étudier les changements d'efficacité de la Pompe des Tissus Mous. Enfin, à l'aide de ces traceurs, nous essaierons de reconstruire les variations de la Pompe Biologique au cours des cycles glaciaires-interglaciaires et discuterons son impact sur le CO_2 .

Dans une seconde partie, nous présentons de nouvelles mesures de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 effectuées sur la carotte de glace Antarctique Epica Dome C sur la période allant de MIS 12 à MIS 20. A l'aide de ces mesures, des mesures déjà publiées dans Blunier et al., (2002) ; (2012) et dans Brandon et al., (2020), nous reconstituons le premier enregistrement du flux d'oxygène associé à la productivité de la biosphère globale au cours des derniers 800 ka.

Ces données seront comparées à des données publiées de productivité terrestre et marine locales auxquelles seront ajoutées les nouvelles données de production organique et carbonatée de la carotte MD04-2718, dans le but d'étudier l'origine des variations globales de la productivité biosphérique. Enfin, nous discuterons de l'impact des changements de productivité biologique sur la pCO_2 atmosphérique.

5.1 Variations d'efficacité de la Pompe Biologique dans le secteur Indien de l'Océan Austral au cours des derniers 800 000 ans

5.1.1 Introduction

La quantification des variations de productivité biologique dans l'Océan Austral est importante pour comprendre leur impact sur les changements de CO_2 durant les cycles glaciaires-interglaciaires. Des études basées sur des modèles montrent que durant les périodes glaciaires, la hausse de la productivité dans cette région aurait pu expliquer la baisse du CO_2 de quelques dizaines de ppm (Bopp et al., 2003 ; Kohfeld et al., 2005 ; Gottschalk et al., 2019).

Pour bien contraindre l'impact de la productivité biologique sur le CO_2 , il faut s'intéresser à la Pompe Biologique, c'est-à-dire à l'export de carbone depuis l'océan de surface vers l'océan profond (Volk and Hoffert, 1985 ; Hain et al., 2014). La Pompe Biologique est influencée par la production de matière organique par les producteurs primaires et son export en surface, que l'on appelle Pompe des Tissus Mous, et qui joue le rôle de puits de carbone (Volk and Hoffert, 1985). Mais elle est aussi impactée par la production de CaCO_3 des organismes calcifiants comme les coccolithophoridés et les foraminifères,

la Contre-Pompe des Carbonates, qui est une source de CO₂ pour l'atmosphère (Broecker and Peng, 1989).

Dans l'Océan Austral, peu d'études retracent les variations de l'export de carbone organique ou de CaCO₃ à l'échelle des derniers 800 ka. Alors qu'il existe quelques enregistrements dans l'océan Atlantique et dans l'Océan Pacifique (Diekmann and Kuhn, 2002 ; Martinez-Garcia et al., 2009 ; Dudley et Nelson, 1994 ; Schaefer et al., 2005), aucun enregistrement n'existe sur les 9 derniers cycles pour le secteur Indien de l'Océan Austral. De plus, ces études ne prennent souvent pas en compte les deux parties de la Pompe Biologique.

Nous présentons dans cette première partie les données géochimiques (CaCO₃, Ca_{XRF}, COT, $\delta^{13}\text{C}_{\text{N.pachy s.}}$, C/N et $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) et micropaléontologiques (coccolithes, foraminifères) de la carotte MD04-2718 au cours des derniers 840 ka dans le but de retracer les variations d'efficacité de la Pompe Biologique.

5.1.2 Modèle d'âge de la carotte MD04-2718

Pour pouvoir comparer les résultats obtenus sur la carotte de sédiment MD04-2718 avec les mesures effectuées sur la carotte de glace Epica Dome C, il est important d'utiliser un modèle d'âge commun aux deux carottes. Le modèle d'âge de la carotte MD04-2718 pour les 20 premiers mètres est basé sur la corrélation des enregistrements géochimiques de la carotte avec les enregistrements de δD , de CO₂ et de flux de poussières des carottes de glace datés avec le modèle d'âge AICC2012. Cette corrélation point par point a été effectuée à l'aide du logiciel Analyseries (Paillard et al., 1996) (Figure 5.2).

La baisse du $\delta^{18}\text{O}$ et l'augmentation du Ca_{XRF} sont liées au passage d'une période glaciaire à une période interglaciaire et sont donc aussi liées à une augmentation de la température. Les courbes de $\delta^{18}\text{O}_{\text{N. pachyderma s.}}$, du Ca_{XRF} et de l'intensité de bleu (réflectance du sédiment dans la bande de longueur d'onde correspondant à la couleur bleue et reflétant la teneur en carbonates du sédiment) ont été corrélées au δD , un traceur des températures Antarctiques (Jouzel et al., 2007). La courbe de $\delta^{13}\text{C}$ a été corrélée à la courbe de CO₂ composite sur l'échelle AICC2012 (Bereiter et al., 2015) et les courbes de Fe_{XRF} et de susceptibilité magnétique, qui reflètent les apports en Fer, ont été corrélées au flux de poussière de la carotte EDC (Lambert et al., 2008).

Pour les périodes MIS 2- MIS 1 (entre 220 et 20 cm), MIS 6-MIS 5 (470 - 330 cm) et MIS 12-MIS 10 (1350 - 1090cm), les températures de surface ont été reconstruites à l'aide des assemblages de foraminifères étudiés par Elisabeth Michel et Gulay Isguder. Le modèle d'âge de ces périodes est principalement basé

sur la corrélation entre les températures de surface de la carotte MD04-2718 et le δD de la carotte Epica Dome C (Jouzel et al., 2007 ; Bazin et al., 2013 ; Verez et al., 2013). En effet, le δD étant un traceur de la température en Antarctique, il est possible de le corréler aux températures de surface de notre zone d'étude du fait de leur proximité. Cette technique permet d'obtenir un modèle d'âge mieux contraint pour ces intervalles.

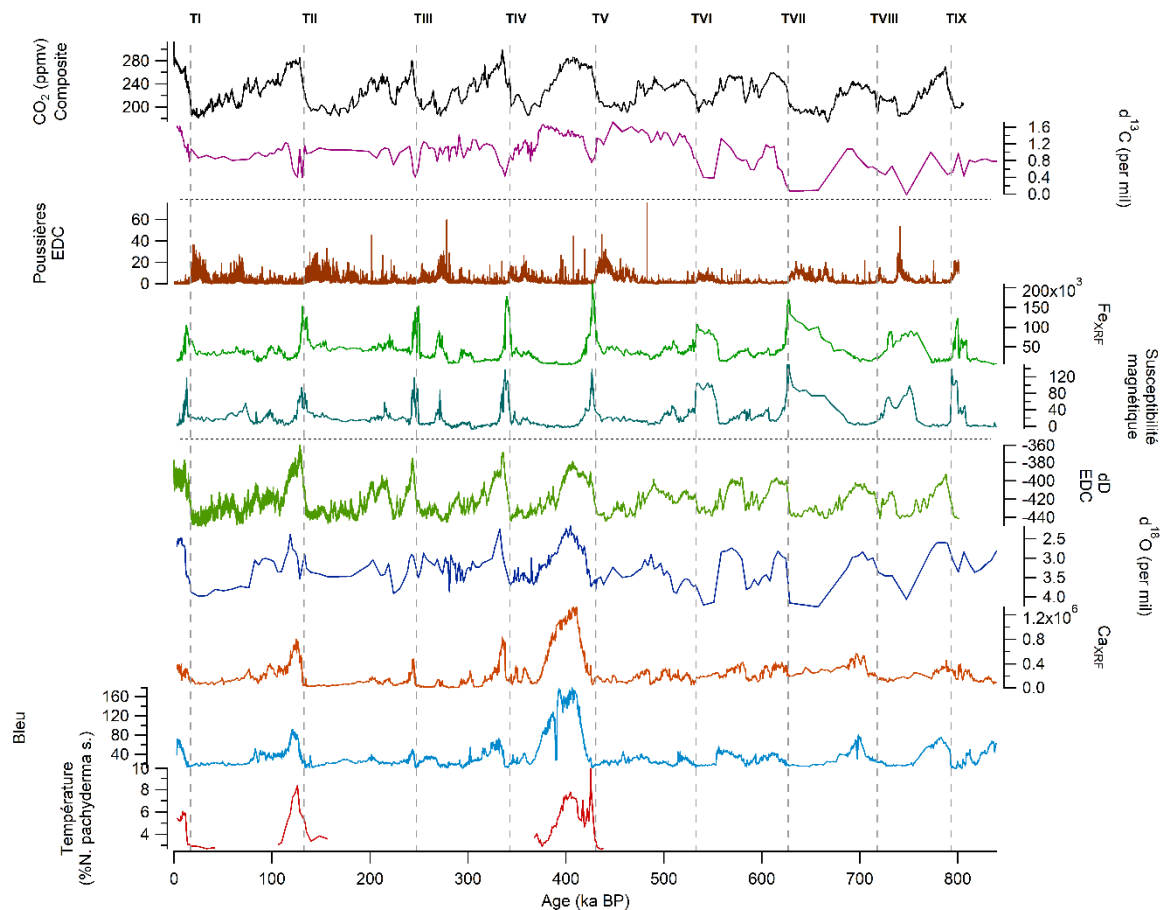


Figure 5.2 Modèle d'âge de la carotte MD04-2718 basé sur la corrélation entre les enregistrements de δD , poussières et CO_2 des carottes de glace sur le modèle d'âge AICC2012 avec les enregistrements géochimiques de la carotte MD04-2718. Les traits pointillés horizontaux séparent les différentes corrélations point par point en fonction du traceur glaciaire. Les pointillés verticaux marquent les terminaisons à partir de la courbe de CO_2 .

Le modèle d'âge de la carotte MD04-2718 ainsi obtenu permet de comparer les différents enregistrements entre eux sur la même échelle d'âge AICC2012. Le taux de sédimentation de la carotte varie entre 0.23 cm/ka et 13.6 cm/ka, avec un taux de sédimentation plus élevé en moyenne en période interglaciaire et plus bas en période glaciaire (Figure 5.3).

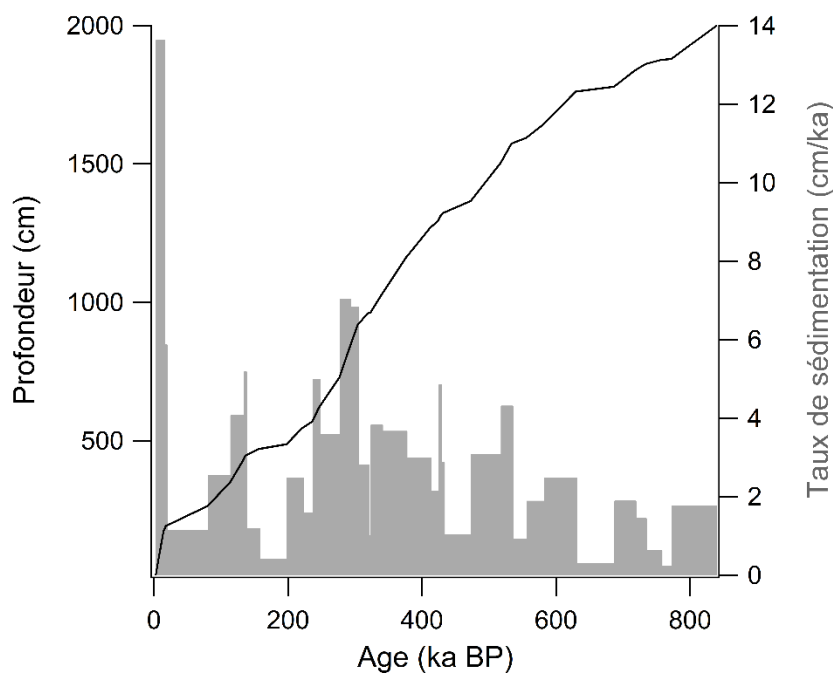


Figure 5.3 Modèle d'âge et taux de sédimentation de la carotte MD04-2718.

La résolution des différentes données géochimiques et micropaléontologiques est développée dans le tableau ci-dessous (Tableau 5.1).

Traceur	Nombre de mesures		Résolution (ka)		Expérimentateur
	0 - 840 ka	360 - 440 ka	0 - 840 ka	360 - 440 ka	
Géochimique					
CaCO₃	106	26	7.87	3.05	Margaux Brandon
Ca_{XRF}	1866	219	0.45	0.36	Elisabeth Michel
COT	38		21.95		Margaux Brandon Christine Hatté (LSCE)
δ¹³C, δ¹⁸O	251	65	3.35	1.22	Elisabeth Michel Margaux Brandon
Micropaléontologique					
Coccolithes	256	68	3.34	1.16	Margaux Brandon
	MIS 2-MIS 1	19		2.16	
Foraminifères	MIS 6 – MIS 5	15		3.65	Elisabeth Michel
	MIS 12 – MIS 10	60		1.71	Gulay Isguder

Tableau 5.1 Tableau récapitulatif des mesures effectuées sur la carotte MD04-2718 et la résolution associée à l'échelle des derniers 800 ka.

5.1.3 Résultats

Les prochaines sections de cette partie décrivent les résultats des mesures géochimiques et micropaléontologiques effectuées sur la carotte MD04-2718 au cours des derniers 840 ka. Le matériel utilisé ainsi que les méthodes de mesure sont détaillés dans le chapitre 2.

5.1.3.1 Fraction carbonatée et Ca_{XRF}

Les teneurs en CaCO_3 dans le sédiment varient entre 1 et 90%, avec des valeurs supérieures à 30 % pendant les interglaciaires et des valeurs inférieures à 30% pendant les périodes glaciaires (Figure 5.4a). La période qui enregistre la plus importante fraction carbonatée est l'interglaciaire MIS 11, avec des valeurs comprises entre 70 et 90 %.

Le Ca_{XRF} mesuré tous les cm montre des variations de fortes amplitudes au cours des derniers 800 ka, allant de 12 500 coups à 1.3 millions de coups (Figure 5.4b). Les valeurs les plus élevées sont obtenues pendant les périodes interglaciaires, et en particulier pendant MIS 5, MIS 9 et MIS 11, qui enregistrent jusqu'à 0.8 millions de coups pour les deux premiers interglaciaires et jusqu'à 1.3 millions de coups pour MIS 11. Alors que l'amplitude des changements de Ca_{XRF} entre les périodes glaciaires et interglaciaires des derniers 450 ka est bien marquée, les glaciaires enregistrant des valeurs de Ca_{XRF} significativement plus faibles que pendant les périodes interglaciaires, les variations de Ca_{XRF} avant 450 ka sont moins marquées. En effet, l'amplitude des variations entre périodes glaciaires et interglaciaires est moins importante et ceci semble être le fait de valeurs de Ca_{XRF} plus élevées pendant les périodes glaciaires et moins élevées durant les périodes interglaciaires comparées aux 5 derniers cycles glaciaires-interglaciaires.

5.1.3.2 Carbone Organique Total

Les teneurs en Carbone Organique Total (COT) varient entre 0.21 et 0.85 %, les valeurs maximales et minimales étant respectivement obtenues à la fin de MIS 16 (628.6 ka) et durant MIS 9 (335.2 ka) (Figure 5.4c). Malgré la faible résolution des données, on observe un pourcentage de COT généralement plus important pendant les périodes glaciaires et plus faible pendant les périodes interglaciaires. Une des tendances remarquables, est l'augmentation des teneurs en COT pendant l'interglaciaire MIS 11, avec des valeurs de 0.79% obtenues à 406 ka.

Les données de $\delta^{13}\text{C}$ et de C/N varient entre -26.13 et -20.03 ‰ et entre 5.40 et 9.30 respectivement.

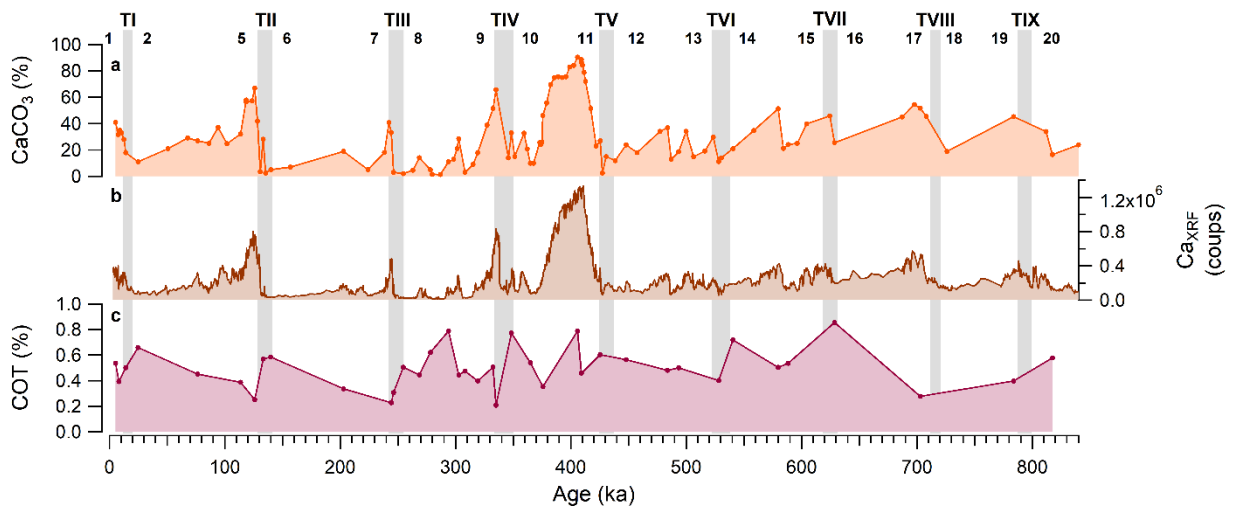


Figure 5.4 Données géochimiques de la carotte MD04-2718. **a** CaCO_3 (%), **b** Ca_{XRF} (nombre de coups), **c** Carbone Organique Total (COT, %). Les bandes grises représentent les périodes d'augmentation du CO_2 . Le numéro des Marine Isotope Stage (MIS) est indiqué par les chiffres.

5.1.3.3 Isotopes stables

Les isotopes stables de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) et du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) des foraminifères planctoniques *N. pachyderma* s. ont été mesurés au LSCE par Elisabeth Michel tous les 10 cm au long des 20 premiers mètres de la carotte (données non publiées). Des mesures supplémentaires ont été effectuées tous les 3-4 cm entre 1053 et 1327 cm pour obtenir une meilleure résolution durant la période MIS 12 – MIS 10. Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ varient de 2.17 à 4.26 ‰, avec des valeurs entre 3.5 et 4 en moyenne pendant les périodes glaciaires et des valeurs inférieures à 3 pendant les périodes interglaciaires (Figure 5.5a). Quant au $\delta^{13}\text{C}$, il varie entre -0.02, enregistré durant le glaciaire MIS 18, et 1.72 ‰, enregistré durant MIS 12 (Figure 5.5b). A l'échelle des 800 ka, le $\delta^{13}\text{C}$ enregistre une augmentation progressive de 800 à 450 ka puis diminue de 450 à 0 ka. A l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaires, la période de MIS 20 à MIS 13 enregistre des valeurs basses de $\delta^{13}\text{C}$ pendant les périodes glaciaires et des valeurs hautes de $\delta^{13}\text{C}$ pendant les périodes interglaciaires. A partir de MIS 12, des baisses rapides de $\delta^{13}\text{C}$ sont enregistrées pendant les terminaisons, suivies tout aussi rapidement d'une hausse des valeurs au début des périodes interglaciaires.

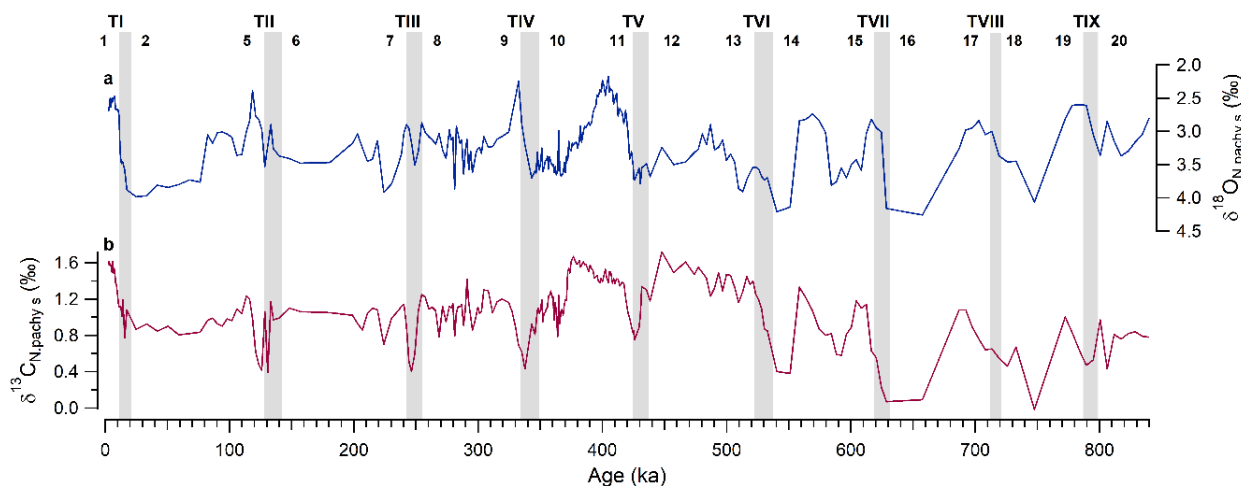


Figure 5.5 Isotopes stables mesurés sur les foraminifères planctoniques *N. pachyderma* s **a** . $\delta^{18}\text{O}_{\text{N. pachy s.}}$ (‰), **b** $\delta^{13}\text{C}_{\text{N. pachy s.}}$ (‰).

5.1.3.4 Données micropaléontologiques

Les principaux morphotypes retrouvés dans les sédiments de la carotte MD04-2718 appartiennent à la famille des Noelaerhabdaceae (*Emiliana huxleyi* à partir d'~ 244 ka, ainsi que small *Gephyrocapsa* (< 3 μm), *Gephyrocapsa oceanica*, *Gephyrocapsa mullerae* et *Gephyrocapsa caribbeanica*) ou aux espèces *Coccolithus pelagicus* sp. (incluant *Coccolithus pelagicus* et *Coccolithus braarudi*) et *Calcidiscus leptopus*.

5.1.3.4.1 Abondances et masses des coccolithes

L'abondance de coccolithes dans le sédiment varie entre $2.98 \cdot 10^6$ et $11.97 \cdot 10^9$ coccolithes par gramme de sédiment (Figure 5.6d). Les abondances les plus importantes sont enregistrées pendant les périodes interglaciaires et inversement, les valeurs les plus faibles sont enregistrées pendant les périodes glaciaires. L'interglaciaire MIS 11 est la période de plus forte abondance de coccolithes ($11.97 \cdot 10^9$ coccolithes par g.sed.), les valeurs durant les autres périodes interglaciaires étant inférieures à $2 \cdot 10^9$ coccolithes par g.sed. Durant les périodes glaciaires, les abondances sont en dessous de $0.5 \cdot 10^9$ coccolithes par g.sed ; le glaciaire MIS 10 étant la seule exception avec des valeurs allant jusqu'à $2 \cdot 10^9$ coccolithes par g.sed. L'abondance des Noelaerhabdaceae fluctue de 2.8 à $11.95 \cdot 10^9$ coccolithes par g.sed (Figure 5.6c). Les tendances de l'abondance des Noelaerhabdaceae est très proche de celle des

coccolithes totaux, cette famille représentant au moins 60% de l'assemblage au cours des derniers 800 ka.

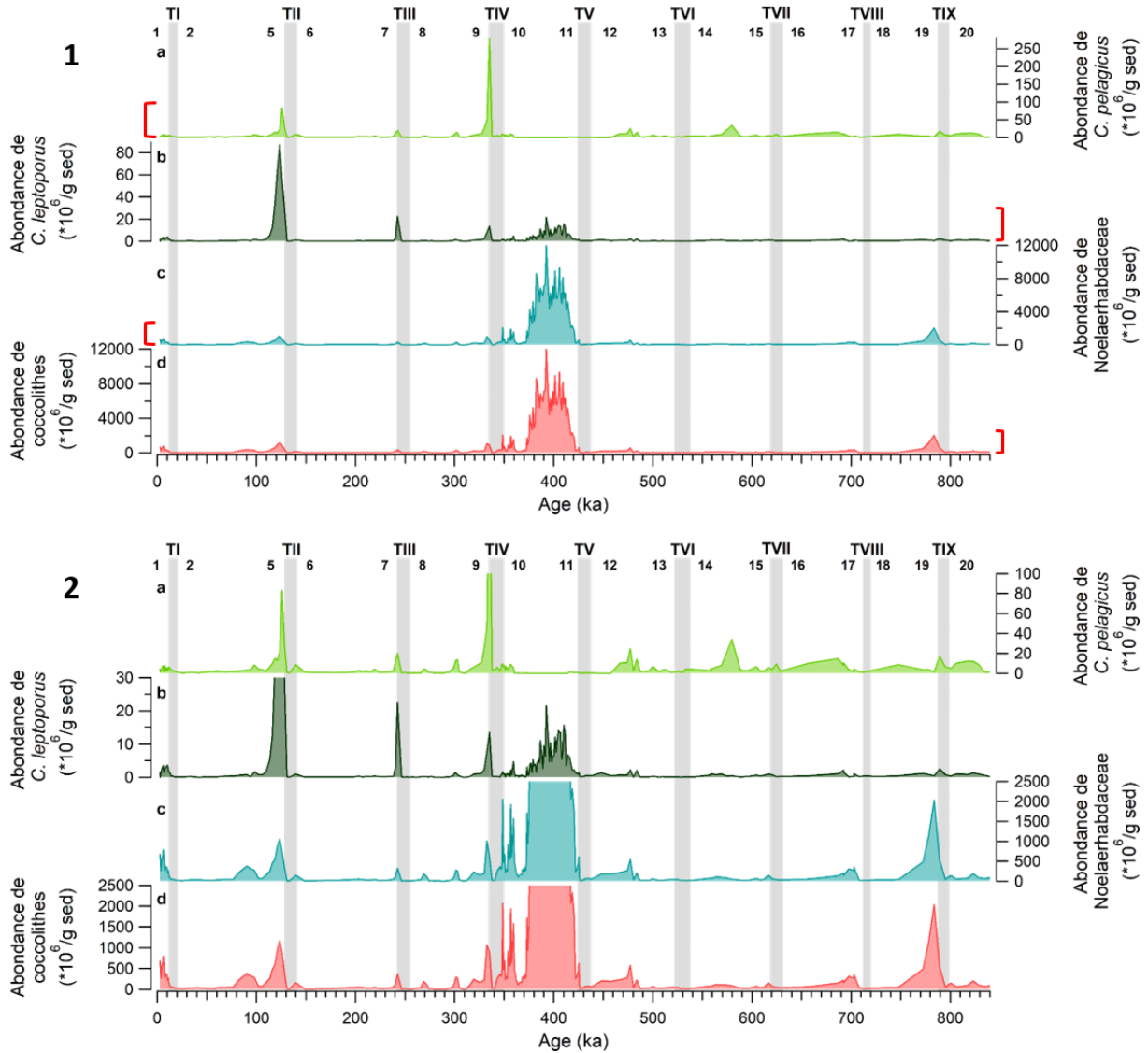


Figure 5.6 Variations de l'abondance des coccolithes enregistrées au cours des derniers 800 ka sur la carotte sédimentaire MD04-2718. **a**, Abondance de *C. pelagicus* ($\times 10^6$ /g sed.) **b** Abondance de *C. leptoporus* ($\times 10^6$ /g sed.), **c** Abondance des Noelaerhabdaceae ($\times 10^6$ /g sed.), **d** Abondance de coccolithes totaux ($\times 10^6$ /g sed.). Les bandes grises représentent les périodes d'augmentation des concentrations en CO₂ atmosphérique. Le numéro des Marine Isotope Stage (MIS) est indiqué par les chiffres. Les courbes dans le graphique 1 sont montrées avec l'amplitude maximale des variations d'abondances des différentes espèces de coccolithes. Les crochets rouges représentent l'amplitude des variations d'abondances montrées dans les courbes détaillées dans le graphique 2. Ce deuxième graphique permet d'observer les variations d'abondance de coccolithes en dehors des périodes de très forte abondance (MIS 11 pour les Noelaerhabdaceae, MIS 5 pour les *C. leptoporus* et MIS 9 pour les *C. pelagicus*).

L'abondance de *C. leptoporus* varie entre 0 et $87.3 \cdot 10^6$ coccolithes par g.sed, le maximum étant enregistré durant MIS 5 (Figure 5.6b). Au cours des derniers 800 ka, *C. leptoporus* est une espèce peu présente dans les assemblages, puisqu'elle ne représente jamais plus de 11% des morphotypes retrouvés dans les sédiments étudiés. Cependant, il est à noter qu'elle est relativement abondante pendant les 5 derniers interglaciaires. Enfin, les *C. pelagicus* varient entre 0.2 et $277.4 \cdot 10^6$ coccolithes par g.sed (Figure 5.6a). Ils représentent jusqu'à 39.8% des assemblages, avec une forte présence à la fin de la Terminaison TIV.

La masse de calcite produite par les coccolithes fluctue entre 0.03 et 37.6 mg/g (Figure 5.7c). Elle est plus importante pendant les périodes interglaciaires que pendant les périodes glaciaires, avec un maximum enregistré à la fin de la Terminaison IV, et des valeurs élevées pendant les interglaciaires MIS 5 et MIS 11. La masse de calcite produite par les Noelaerhabdaceae varie entre 0.003 et 16.3 mg/g, le maximum étant enregistré pendant MIS 11, les autres périodes interglaciaires ayant des masses de calcite inférieures à 2 mg/g de sédiment (Figure 5.7a, b).

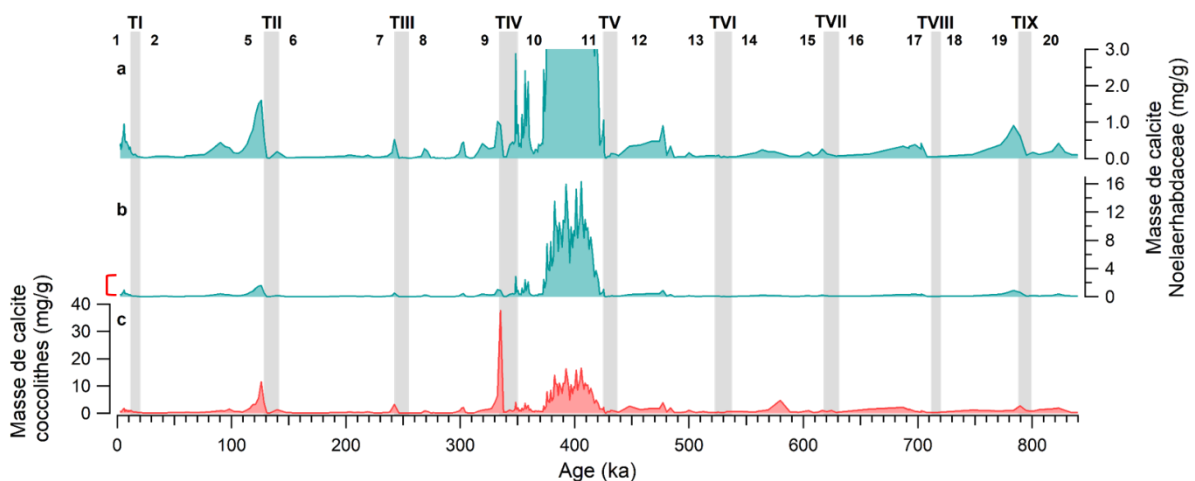


Figure 5.7 Variations de la masse de calcite produite par les coccolithes au cours des derniers 800 ka. **a,b** Masse de calcite produite par les Noelaerhabdaceae (mg/g), **c** Masse de calcite produite par les coccolithes totaux (mg/g). Les bandes grises représentent les périodes d'augmentation de la pCO₂ atmosphérique. Le numéro des Marine Isotope Stage (MIS) est indiqué par les chiffres. Le crochet rouge sur la courbe b représente l'amplitude d'observation des variations de la masse de calcite des Noelaerhabdaceae détaillé en a.

5.1.3.4.2 Abondances et masses des foraminifères

Les assemblages et masses des foraminifères ont été obtenus par Elisabeth Michel et Gulay Isguder au LSCE, sur les Terminaison I (MIS 2 à MIS 1), II (MIS 6 à MIS 5) et V (MIS 12 à MIS 10) dans le but d'étudier la part des foraminifères dans la production carbonatée dans la zone d'étude et ainsi avoir une vision la

plus complète possible de l'efficacité de la Contre-Pompe des Carbonates. Les Terminaisons I et II ont été choisies pour la possibilité de comparer les résultats obtenus avec les nombreuses études de la littérature. La période de MIS 12 à MIS 10 aussi été étudiée, à haute résolution, pour pouvoir étudier la part des foraminifères et des coccolithophoridés sur la Contre-Pompe des Carbonates durant cette période de forte productivité carbonatée globale, en particulier pendant MIS 11. Les résultats d'abondance, de masse de calcite des foraminifères ainsi que les températures de surface reconstruites à partir des assemblages seront discutés ici (Figure 5.8).

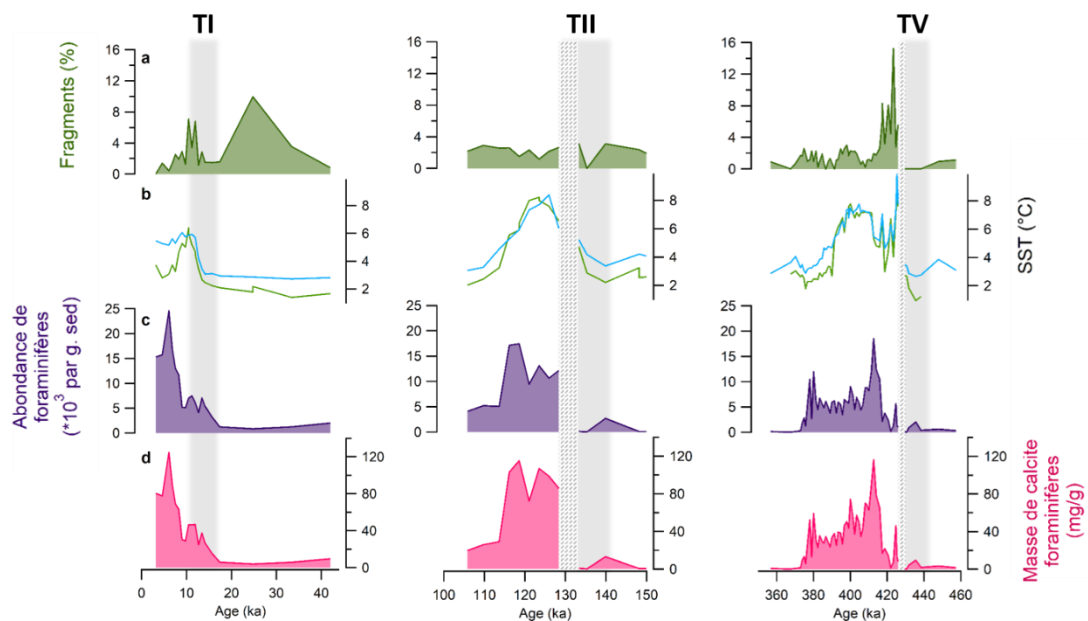


Figure 5.8 données liées aux foraminifères durant les interglaciaires MIS 1, MIS 5 et MIS 11. **a** fragments de foraminifères (%), **b** SST reconstruites à partir du pourcentage de *N. pachyderma* s. (bleu) et des assemblages de foraminifères en utilisant la technique des analogues modernes (vert), **c** Abondance de foraminifères ($\times 10^3$ /g sed), **d** masse de calcite des foraminifères (mg/g). Les bandes grises représentent les périodes d'augmentation de la pCO_2 atmosphérique. Les bandes hachées représentent les intervalles sans foraminifères.

Les abondances et les masses de calcite des foraminifères sont faibles pendant les périodes glaciaires, augmentent pendant les déglaciations et atteignent les valeurs maximales pendant les interglaciaires.

Les valeurs maximales sont respectivement obtenues pendant les interglaciaires MIS 1, MIS 5 et MIS 11 avec des abondances de 24.6, 17.9 et 18.5 $\times 10^3$ foraminifères par gramme de sédiment et des masses de 124.7, 115.2 et 116.3 mg/g (Figure 5.8c, d). Les SST minimales observées durant les intervalles étudiés sont respectivement de 1.4°C, 2°C et 0.9°C, enregistrés pendant les périodes glaciaires, tandis que les SST maximales sont de 6.4°C, 8.4°C et 9.9°C pendant les interglaciaires MIS 1, MIS 5 et MIS 11 respectivement (Figure 5.8b). Enfin, le pourcentage de fragments de foraminifères maximal déterminé

dans le sédiment durant les périodes étudiées est au maximum de 14.1, 3.2 et 15.2 % pour MIS 2, la Terminaison II et le début de l'interglaciaire MIS 11 respectivement (Figure 5.8a).

5.1.4 Discussion

5.1.4.1 Influence de la productivité des coccolithes et des foraminifères sur l'efficacité de la CCP

Comme présenté dans le chapitre précédent, des études ont prouvé que le Ca_{XRF} pouvait être associé au $CaCO_3$ dans le cas où ce dernier est d'origine biogénique (Gebhardt et al., 2008 ; Jaccard et al., 2009 ; 2013 ; Duchamp-Alphonse et al., 2018 ; Gottschalk et al., 2018). Cela était confirmé pour MIS 11 et s'applique aussi pour les derniers 800 ka en totalité, avec une très bonne corrélation observée entre le $CaCO_3$ et le Ca_{XRF} ($R^2=0.87$) (Figure 5.9).

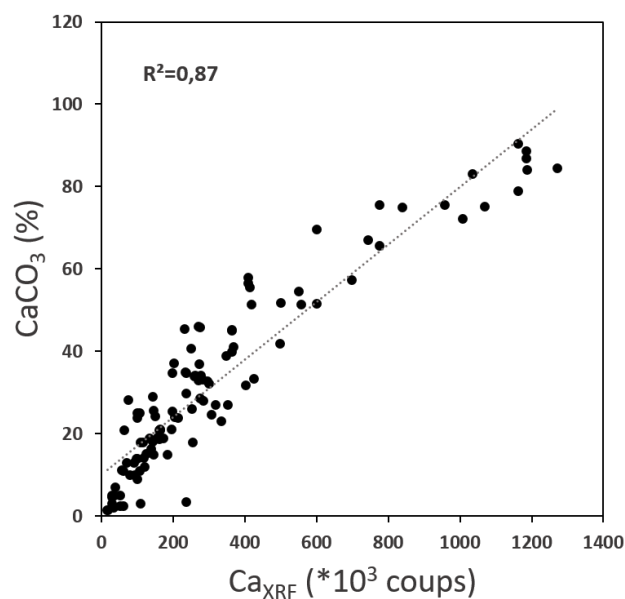


Figure 5.9 Corrélation entre le $CaCO_3$ (%) et le Ca_{XRF} (nombre de coups).

En se basant sur la discussion centrée sur l'origine de la fraction carbonatée de la carotte MD04-2718 au cours de MIS12-MIS10 (chapitre 4), il semble raisonnable d'émettre l'hypothèse que la fraction carbonatée des derniers 800 ka est aussi d'origine biogénique, la carotte étant située au-dessus de la lysocline (Kolla et al., 1976 ; Howard and Prell, 1994) et relativement loin des apports carbonatés d'origine

terrigenes. Par ailleurs, de la même manière que pour l'intervalle de temps MIS 12-MIS 10, les pourcentages de fragments de foraminifères comptés sur les intervalles MIS 2-MIS 1, MIS 6-MIS 5 et MIS 12-MIS 10 enregistrent des valeurs maximales n'excédant pas les 15% (11, 4 et 15% durant les maximums glaciaires de MIS 2, MIS 6 et MIS 12) (Figure 5.8a) tandis que les coccolithes les plus fragiles (c.à.d. les Noelaerhabdaceae < 3 µm) sont présents tout au long des derniers 800 ka, n'indiquant pas de période de forte dissolution, comme cela a pu être enregistré sur des carottes sédimentaires prélevées dans l'Océan Austral, à des profondeurs proches de celle de la lysocline et sujet à des processus de dissolution pendant les périodes glaciaires (Flores et al., 2003 ; Saavedra-Pellitero et al., 2017a ; 2017b). L'analyse des coccolithes au MEB durant les périodes glaciaires et interglaciaires permettraient d'obtenir une meilleure estimation de l'état de préservation de ces derniers et ainsi de mieux contraindre l'impact de la dissolution sur le signal de CaCO₃, ces analyses seront faites par la suite.

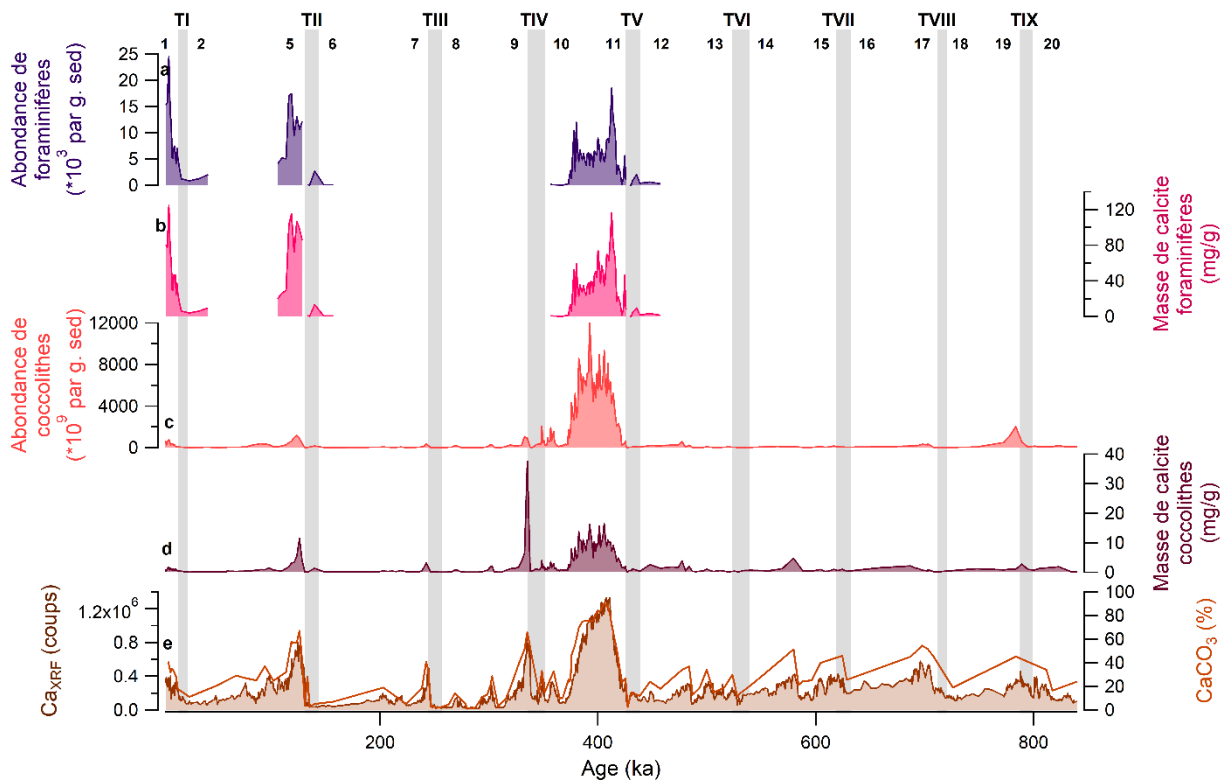


Figure 5.10 Origine de la fraction carbonatée de la carotte MD04-2718. **a** Abondance de foraminifères (*10³/g sed.), **b** Masse de calcite des foraminifères (mg/g), **c** Abondance de coccolithes (*10⁶/g sed.), **d** Masse de calcite des coccolithes (mg/g), **e** Ca_{XRF} (coups) et CaCO₃ (%). Les bandes grises représentent les périodes d'augmentation du CO₂.

Les variations glaciaires-interglaciaires de la fraction carbonatée concordent avec les variations des masses de calcite des coccolithes et des foraminifères (Figure 5.10). En effet, au cours des derniers 800

ka, les masses de calcite des coccolithes et des foraminifères sont faibles pendant les périodes glaciaires et élevées pendant les périodes interglaciaires, avec les plus fortes augmentations enregistrées à la fin des terminaisons ou au début des périodes interglaciaires. La contribution des foraminifères et des coccolithes sur le signal de la fraction carbonatée est confirmée par les bonnes corrélations du CaCO_3 avec les masses de calcite des foraminifères ($R^2 > 0.70$) et des coccolithes ($R^2=0.69$) sur les derniers 800 ka (Figure 5.11a, b). Comme démontré dans le chapitre 4 pour la période MIS 12 – MIS 11, la masse de calcite des foraminifères et des coccolithes impactent le signal de CaCO_3 et donc de Ca_{XRF} , confirmant l'origine pélagique de la fraction carbonatée.

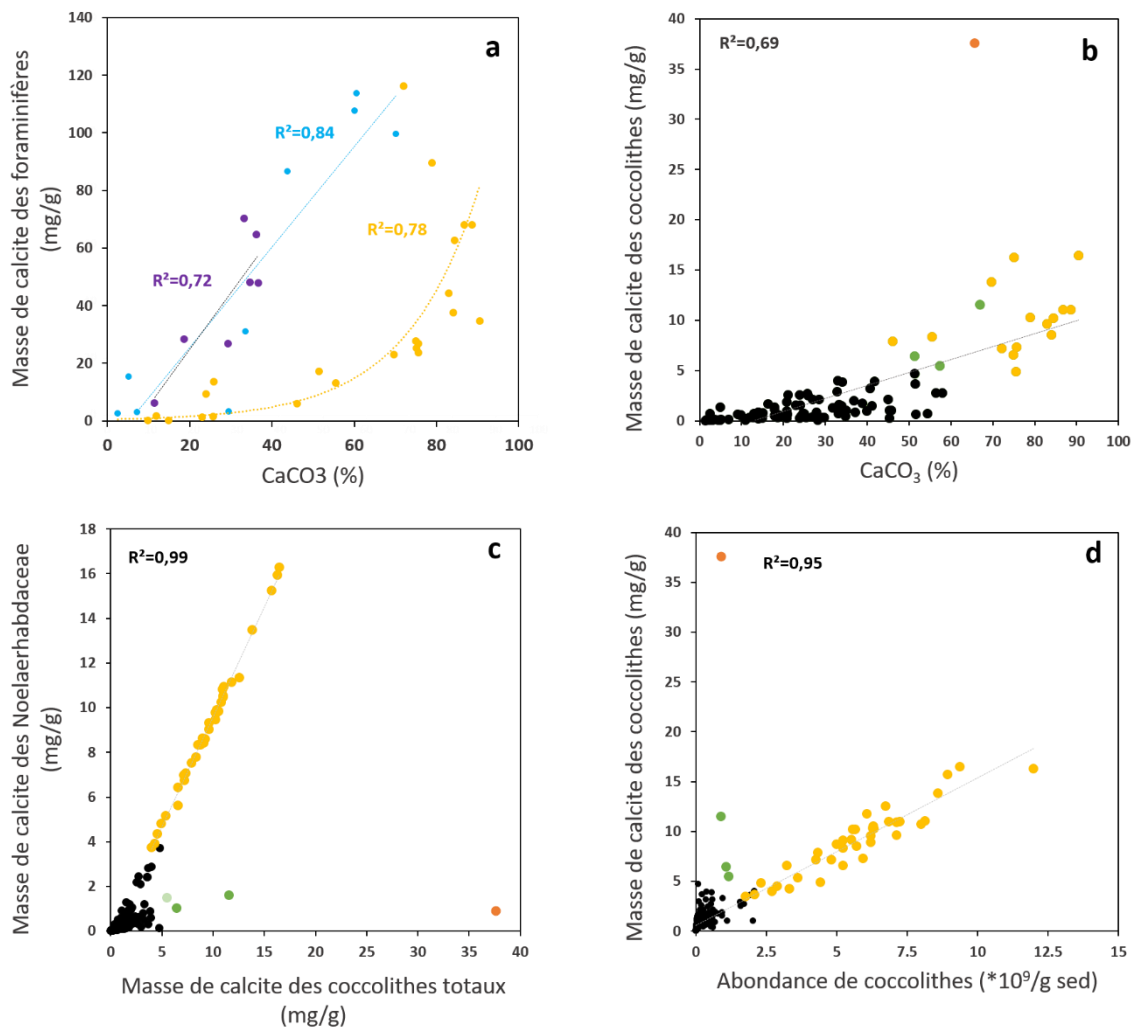


Figure 5.11 Origine des variations de la fraction carbonatée. **a** Corrélation entre le CaCO_3 (%) et la masse de calcite des foraminifères (mg/g) (violet : MIS 2 – MIS 1, bleu : MIS 6 – MIS 5, jaune : MIS 12 – MIS 10), **b** Corrélation entre le CaCO_3 (%) et la masse de calcite des coccolithes (mg/g), **c** Corrélation entre la masse de calcite produite par les coccolithes et la masse de calcite produite par les Noelaerhabdaceae, **d** Corrélation entre l'abondance ($\times 10^9/\text{g sed}$) et la masse de calcite (mg/g) des coccolithes. Sur les figures b, c et d, les points jaunes représentent les données pendant MIS 11, les points verts représentent les masses influencées par les *C. leptoporus* et les *C. pelagicus*, le point orange représente la forte contribution des *C. pelagicus* à 335 ka. Le coefficient de corrélation de la figure b ne prend pas en compte le point orange. Le coefficient de corrélation des figures c et d ne prennent pas en compte les points verts et orange.

Au cours des derniers 800 ka, les masses de calcite produites par les foraminifères et les coccolithophoridés ne sont pas du même ordre pendant les 9 derniers interglaciaires. Alors que la masse de calcite des foraminifères durant MIS 11 sont de 40 mg/g en moyenne, marqué par un pic allant jusqu'à 116 mg/g au début de l'interglaciaire, MIS 5 enregistre des valeurs plus de deux fois supérieures, en atteignant 100 mg/g. Durant la dernière déglaciation, la masse de calcite des foraminifères est supérieure à 80 mg/g en moyenne durant l'Holocène. A contrario des tendances observées avec les foraminifères, les coccolithes enregistrent une forte abondance et une forte production carbonatée durant MIS 11, avec des abondances au moins 3 fois plus élevées que les autres périodes interglaciaires et une production de calcite parmi les plus importantes des derniers 800 ka. Plus en détail, à l'échelle des 9 derniers interglaciaires, la masse de calcite des coccolithes ne dépasse pas 5 mg/g durant les interglaciaires avant 445 ka, tandis que durant les 5 interglaciaires les plus récents, la masse de calcite est plus importante, en particulier pendant les interglaciaires MIS 5, MIS 9 et MIS 11. La masse de calcite des coccolithes au cours de la période étudiée provient principalement de la masse de calcite des Noelaerhabdaceae (Figure 5.11c). Cependant, la masse de calcite produite par les coccolithes est dépendante de la masse moyenne de chacun des coccolithes. Les trois espèces principales présentes dans la carotte MD04-2718 présentent des masses moyenne très différentes : alors que les coccolithes de la famille des Noelaerhabdaceae font moins de 10 pg en moyenne dans cette région du globe, la masse moyenne des *C. leptoporus* et des *C. pelagicus* est bien supérieure à celle des Noelaerhabdaceae. Durant certaines périodes, comme les interglaciaires MIS 5 et MIS 9, la hausse des abondances de *C. leptoporus* et *C. pelagicus* dans les sédiments pourrait avoir un impact important sur la masse de calcite des coccolithes totaux (Figure 5.11d).

Du fait de la bonne corrélation avec le CaCO_3 d'origine biogénique, le Ca_{XRF} semble être un très bon indicateur des variations de la fraction carbonatée exportée et par conséquent, de l'efficacité de la CCP. Durant les périodes interglaciaires, la hausse de l'efficacité de la CCP est liée à une augmentation de la masse de calcite des foraminifères et des coccolithes, principalement causée par une plus forte abondance mais aussi par des variations dans les assemblages. Nous pouvons aussi noter que la contribution des deux populations de producteurs carbonatés varie au cours des différents interglaciaires.

5.1.4.2 Influence de la migration des fronts austraux et des upwellings sur l'efficacité de la CCP

Les variations de Ca_{XRF} au cours des 800 ka montrent de forts changements de l'efficacité de la CCP au cours des cycles glaciaires-interglaciaires, avec une CCP plus efficace pendant les interglaciaires et

inversement, moins efficace pendant les périodes glaciaires. Cette tendance s'observe dans de nombreuses carottes de l'Océan Austral situées au Nord du Front Polaire, dans la Zone Subantarctique (Charles et al., 1991 ; Dudley and Nelson, 1994 ; Howard and Prell, 1994 ; Diekmann and Kuhn, 2002 ; Schaefer et al., 2005 ; Ullermann, 2015), mais aussi au Sud du Front Polaire, dans la Zone Antarctique (Jaccard et al., 2013 ; Thöle et al., 2019). A l'image de l'intervalle de temps étudié précédemment (MIS12-MIS10), l'efficacité de la CCP est tributaire de la productivité des coccolithophoridés et des foraminifères planctoniques et donc des conditions des eaux de surface, et en particulier des SST et des apports en nutriments (Baumann et al., 1999 ; Zondervan et al., 2007). Comme vu dans le chapitre 4, il semblerait que la présence de *C. pelagicus* dans la zone d'étude soit liée à la présence d'eaux froides mélangées et riches en nutriments, en lien avec la revigoration des upwellings austraux (Boeckel et al., 2006 ; Cobianchi et al., 2012), tandis que la présence de *C. leptoporus* traduirait une augmentation des SST et des eaux de surface mésotrophiques (Marino et al., 2009 ; Cobianchi et al., 2012). Les données d'assemblages de coccolithes seraient un bon traceur des conditions de surface des eaux.

A l'échelle des derniers 800 ka, les assemblages de coccolithes montrent d'importantes variations dans les abondances des trois espèces étudiées. De manière générale, on observe une augmentation de l'abondance des coccolithes durant les périodes interglaciaires. Cependant, les assemblages de coccolithes varient à l'échelle d'une période glaciaire-interglaciaire. L'augmentation d'abondance des *C. pelagicus* est principalement observée durant les déglaciations ou au tout début des interglaciaires. Les *C. pelagicus* préférant les eaux fraîches, riches en nutriments et mélangées, on peut émettre l'hypothèse que leur présence indique une revigoration des upwellings austraux proche du site d'étude. Pour confirmer cette hypothèse, il est possible d'utiliser les données de $\delta^{13}\text{C}_{N,pachys}$. Le $\delta^{13}\text{C}_{N,pachys}$ est tributaire de nombreux mécanismes comme les variations du mélange des eaux (ventilation), de la productivité biologique, de la température ou encore des échanges entre océan et atmosphère. Les baisses de $\delta^{13}\text{C}_{N,pachys}$ observées durant les déglaciations sont associées au mélange des eaux profondes et des eaux de surface, reflétant la dynamique des upwellings dans l'Océan Austral (Spero and Lea, 2002 ; Siani et al., 2013 ; Manoj and Thamban, 2015). De ce fait seules ces tendances sont interprétées ici comme traceur du mélange des eaux en lien avec la reprise des upwellings austraux. L'augmentation de l'abondance de *C. pelagicus* observée durant les déglaciations est généralement synchrone avec une diminution du $\delta^{13}\text{C}$ mesuré dans les foraminifères *N. pachyderma* s. et/ou des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{N,pachyderma}$ relativement faibles. C'est particulièrement le cas durant les Terminaisons II et IV, où l'on observe une augmentation importante de l'abondance des *C. pelagicus*. Ces variations soulignent très probablement une augmentation de la disponibilité en nutriments pour le phytoplancton calcaire, ainsi que des eaux de surface agitées et mixées, en lien avec une revigoration des upwellings austraux (McIntyre et al., 1970 ; Giraudeau et al., 1992 ; Boeckel et al., 2006 ; Saavedra-Pellitero et al., 2010). La hausse des

C. pelagicus est suivie d'une augmentation des abondances de *C. leptoporus* et de Noelaerhabdaceae à la fin des déglaciations et au début des interglaciaires. Cette hausse de la productivité des coccolithes coïncide avec la hausse des SST reconstruites à partir des assemblages de foraminifères durant les périodes MIS 2-MIS 1, MIS 6-MIS 5 et MIS 12-MIS 10. En effet, on observe une augmentation des températures de surface de l'ordre de 4 – 6°C, passant de 2-4°C en période glaciaire à 6 – 9°C en période interglaciaire (Figures 5.8b et 5.12c). La baisse des SST survenant à la fin des périodes interglaciaires va de pair avec la diminution des abondances de coccolithes dans le sédiment.

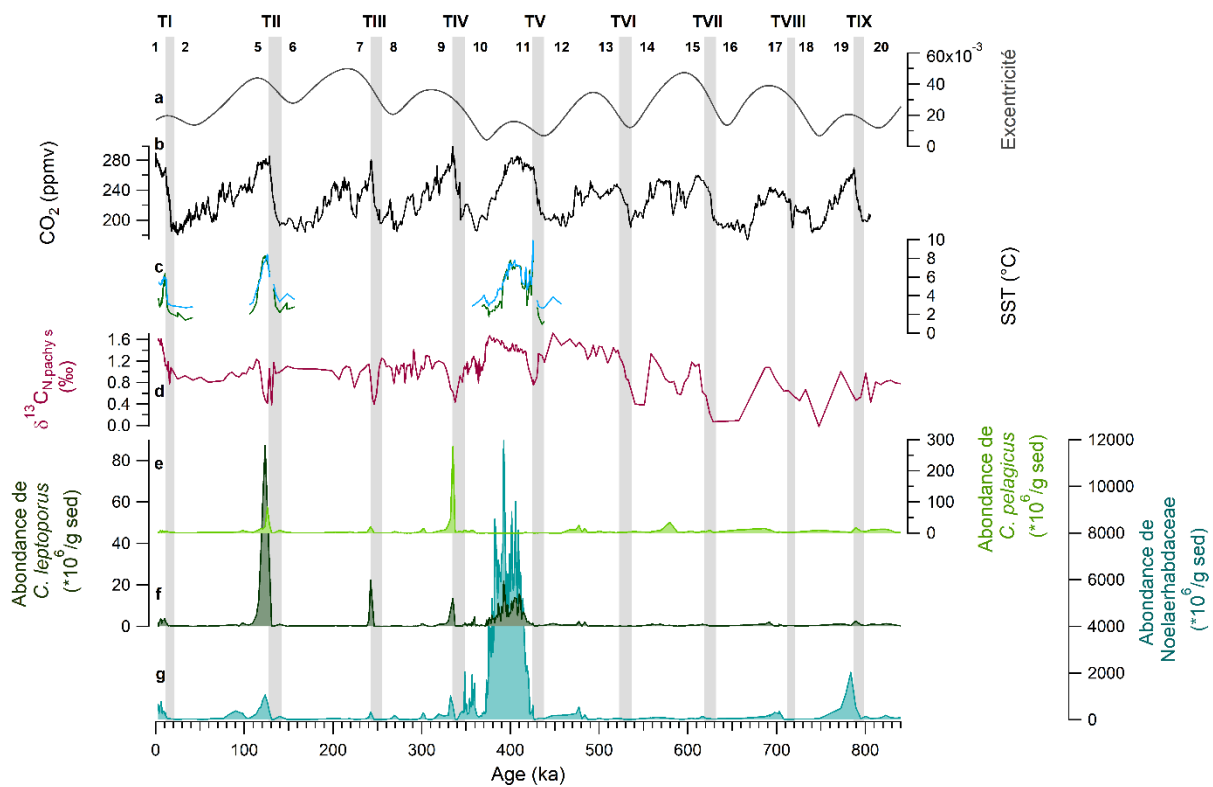


Figure 5.12 fluence des facteurs externes et internes sur la productivité des coccolithophoridés. **a** Excentricité (Laskar et al., 2004), **b** SST (°C), **c** $\delta^{13}\text{C}_{\text{N. pachy s.}}$ (‰), **d** Abondance des *C. pelagicus* ($\times 10^6/\text{g sed.}$), **e** Abondance de *C. leptoporus* ($\times 10^6/\text{g sed.}$), **f** Abondance des Noelaerhabdaceae ($\times 10^6/\text{g sed.}$). Les bandes grises représentent les périodes d'augmentation du CO_2 .

La combinaison des données d'assemblages de coccolithes et des traceurs de SST et de mélange des eaux nous permet ainsi de reconstruire les changements des conditions des eaux de surface dans la zone d'étude. Il est fort probable, que les changements d'assemblage de coccolithes observés dans la carotte au cours des Terminaisons traduisent la revigoration des upwellings austraux pendant les déglaciations en lien avec une migration vers le Sud des Westerlies et des fronts de l'ACC (Anderson et al., 2009 ; Lauderdale et al., 2013; Menviel et al., 2018). Durant les périodes interglaciaires, les eaux plus chaudes et riches en nutriments permettraient le développement des coccolithophoridés et des

foraminifères dans la zone d'étude. Les fortes abondances de *C. leptoporus* pendant l'interglaciaire MIS 5 pourrait refléter un déplacement plus important des fronts vers le Sud et la proximité du Front Subantarctique, comme observé à l'actuel dans la Zone Subantarctique (Mohan et al., 2008 ; Patil et al., 2017). A contrario, durant les périodes glaciaires, la migration vers le Nord du Front Polaire ferait basculer le site d'étude (actuellement dans la Zone du Front Polaire), dans la Zone Antarctique. Ce changement de zone australe expliquerait la très faible production carbonatée pendant les périodes glaciaires.

L'efficacité de la CCP dans l'Océan Austral à l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaires, à travers les changements de productivité des coccolithes et des foraminifères, est donc fortement dépendante des variations latitudinales des Westerlies et des fronts ainsi que de la dynamique des upwellings austraux. A l'échelle des derniers 800 ka, l'interglaciaire MIS 11 enregistre une forte productivité des Noelaerhabdaceae, en lien avec la faible excentricité de cette période. L'interglaciaire MIS 19, lui aussi dans un contexte orbital de faible excentricité, enregistre une hausse importante de l'abondance des Noelaerhabdaceae en comparaison des autres interglaciaires en dehors de MIS 11. Malgré le manque de recul clair du fait de l'étendue temporelle de cette étude, cette hausse de productivité serait liée au cycle d'excentricité de ~400 ka (Rickaby et al., 2007). Des études à plus longue échelle de temps permettrait de mieux estimer l'impact de l'excentricité sur la productivité des coccolithes.

Le signal d'efficacité de la CCP, à travers le Ca_{XRF} , enregistre un changement d'amplitude à partir de la Terminaison V, avec une efficacité de la CCP plus importante durant les 5 derniers interglaciaires comparé aux 4 interglaciaires antérieurs à cette date. La période entre ~440 et 800 ka est aussi caractérisée par une plus faible amplitude des variations de CO_2 dans l'atmosphère et des interglaciaires plus frais comparé aux 5 derniers interglaciaires (Jouzel et al., 2007 ; Bereiter et al., 2015). A l'échelle du secteur Indien de l'Océan Austral, la plus faible efficacité de la CCP se retrouve dans les variations d'abondance des différentes espèces de coccolithes.

Au cours des derniers 440 ka, la forte augmentation des différentes espèces de coccolithes durant les déglaciations et les interglaciaires pourrait souligner une intensification des upwellings austraux et une migration vers le Sud des fronts de l'ACC, augmentant les apports de nutriments et la température des eaux de surface au niveau du site d'étude. A contrario, durant la période antérieure à 440 ka, les plus faibles variations d'abondances de coccolithes entre les périodes glaciaires et interglaciaires pourraient attester de conditions interglaciaires moins favorables à la productivité des coccolithophoridés. Cette baisse de productivité pendant les interglaciaires antérieurs à la Terminaison V pourrait être liée à une baisse d'intensité des upwellings austraux de part une position plus au Nord des Westerlies et/ou une réduction de la puissance des vents, et/ou une migration des fronts de l'ACC plus au Nord, ne permettant pas à la carotte de se situer dans des eaux assez chaudes et riches en nutriments pour que les coccolithes

puissent s'y développer. Kemp et al. (2010) démontrent que dans le secteur Atlantique, le Front Polaire était plus au Nord de 7° environ pendant la période 900-420 ka comparée à la période postérieure à 420 ka, migration qui serait liée à une réduction de la ventilation jusqu'à 420 ka. Les données de CCP et de coccolithes de la carotte MD04-2718 viennent appuyer cette conclusion.

5.1.4.3 Variation de l'efficacité de la Pompe Biologique dans le secteur Indien de l'Océan Austral et lien avec le CO₂ atmosphérique.

La Pompe Biologique a comme rôle de séquestrer le carbone dans l'océan profond au détriment de l'océan de surface et de l'atmosphère (Volk and Hoffert, 1985 ; Hain et al., 2014). Elle joue donc un rôle majeur dans les flux de CO₂ entre océan et atmosphère. Pour évaluer son impact sur le CO₂, il est essentiel de prendre en compte les deux composantes qui la constituent : la Pompe des Tissus Mous et la Contre-Pompe des Carbonates.

A travers l'export en profondeur de la matière organique produite en surface par les producteurs primaires via la photosynthèse, la Pompe des Tissus Mous favorise la séquestration du Carbone dans le réservoir océanique profond. L'océan de surface est alors appauvri en Carbone Inorganique Dissous (CID), à l'inverse de l'océan profond qui en est enrichi. La pCO₂ de l'océan de surface diminue alors, entraînant une baisse de la concentration atmosphérique en CO₂ (Broecker and Peng, 1982 ; Hain et al., 2014).

La pompe des carbonates favorise la séquestration de l'alcalinité dans le réservoir océanique profond via la production de CaCO₃ (Carbone Inorganique Particulaire) par les organismes planctoniques calcifiants, en particulier les foraminifères et les coccolithophoridés, et son export en profondeur. La baisse de l'alcalinité causée par la précipitation de CaCO₃ entraîne une hausse de la concentration CO₂ dans l'atmosphère suite à l'augmentation de la pCO₂ dans l'océan de surface (Broecker and Peng, 1982 ; Volk and Hoffert, 1985 ; Hain et al., 2014).

La teneur en Carbone Organique Total (COT) d'origine marine a démontré être un traceur de l'export de matière organique permettant de remonter à l'efficacité de la Pompe des Tissus Mous, tandis que les variations de CaCO₃ biogénique dans le sédiment permettent de retracer les changements d'efficacité de la Contre-Pompe des Carbonates. Le rapport COT/CaCO₃ est donc un outil permettant de reconstituer l'efficacité de la Pompe Biologique et d'étudier son impact sur les variations de CO₂ à l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaires (Antia et al., 2001, Hain et al., 2013 ; Duchamp-Alphonse et al., 2018).

5.1.4.3.1 Origine du COT et efficacité de la Pompe des Tissus Mous

La matière organique est produite par les producteurs primaires lors de la photosynthèse. Elle peut être d'origine continentale (plantes en C3 et en C4), d'origine lacustre ou encore d'origine marine. Pour pouvoir utiliser le COT comme traceur de la productivité primaire marine, il est nécessaire de vérifier son origine. Dans un premier temps, le rapport C/N permet de discriminer la matière organique continentale provenant des plantes supérieures (ayant des valeurs entre 20 et 75 pour les plantes en C3 et de 35 à 80 pour les plantes en C4) de la matière organique provenant du phytoplancton (avec des valeurs comprises entre 2 et 9) (Prahl et al., 1980). Le $\delta^{13}\text{C}$ du carbone organique permet enfin de dissocier la matière organique marine de celle d'origine lacustre, les deux ayant le même ratio C/N. Tandis que le $\delta^{13}\text{C}$ de la matière organique lacustre est compris entre -25 et -30‰, celui de la matière organique marine est de -20 à -25 ‰ (Fontugne and Duplessy, 1981 ; Meyers et al., 1994).

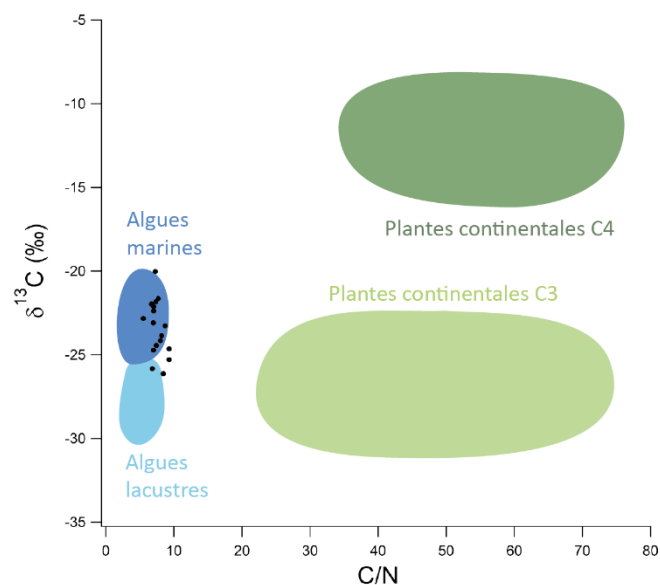


Figure 5.13 Origine du COT (modifié d'après Meyers, 1994).

La figure 5.13 est adaptée de Meyers (1994) et représente l'origine de la matière organique en fonction des mesures de C/N et de $\delta^{13}\text{C}$. Le ratio C/N de la matière organique dans la carotte MD04-2718 enregistre des valeurs entre 5.4 et 9.3, permettant de discriminer les plantes continentales comme origine du carbone organique dans le sédiment. Le $\delta^{13}\text{C}$ varie de -20.0 à -26.1 ‰. Les données géochimiques confirment l'origine marine de la matière organique mesurée dans les sédiments de la carotte marine.

5.1.4.3.2 Une efficacité de la Pompe Biologique diminuée pendant les interglaciaire en lien avec la forte production carbonatée

Malgré la faible résolution des données de COT obtenues à l'échelle des derniers 800 ka, il semblerait que les teneurs en COT soient plus importantes pendant les périodes glaciaires que pendant les périodes interglaciaires. Seul MIS 11 enregistre un pourcentage de COT élevé en comparaison des autres périodes interglaciaires (Figure 5.14). Ces tendances sont aussi observées dans le secteur Atlantique de la Zone Subantarctique (Diekmann and Kuhn, 2002 ; Martinez-Garcia et al., 2009). Les teneurs en COT dans le sédiment peuvent être le reflet de l'export de COT depuis l'océan de surface. Cependant, le signal peut être biaisé par une préservation différenciée en fonction de l'oxygénation du sédiment, une plus forte oxygénation des eaux pendant les périodes interglaciaires dans l'Océan Austral pouvant diminuer la préservation du signal de productivité exportée (Bareille et al., 1998 ; Diekmann and Kuhn, 2002 ; Martinez-Garcia et al., 2009). Dans l'hypothèse où le signal de COT est principalement influencé par l'export de COT depuis l'océan de surface au niveau de notre site d'étude, l'export plus important pendant les périodes glaciaires serait lié à une plus forte productivité en surface.

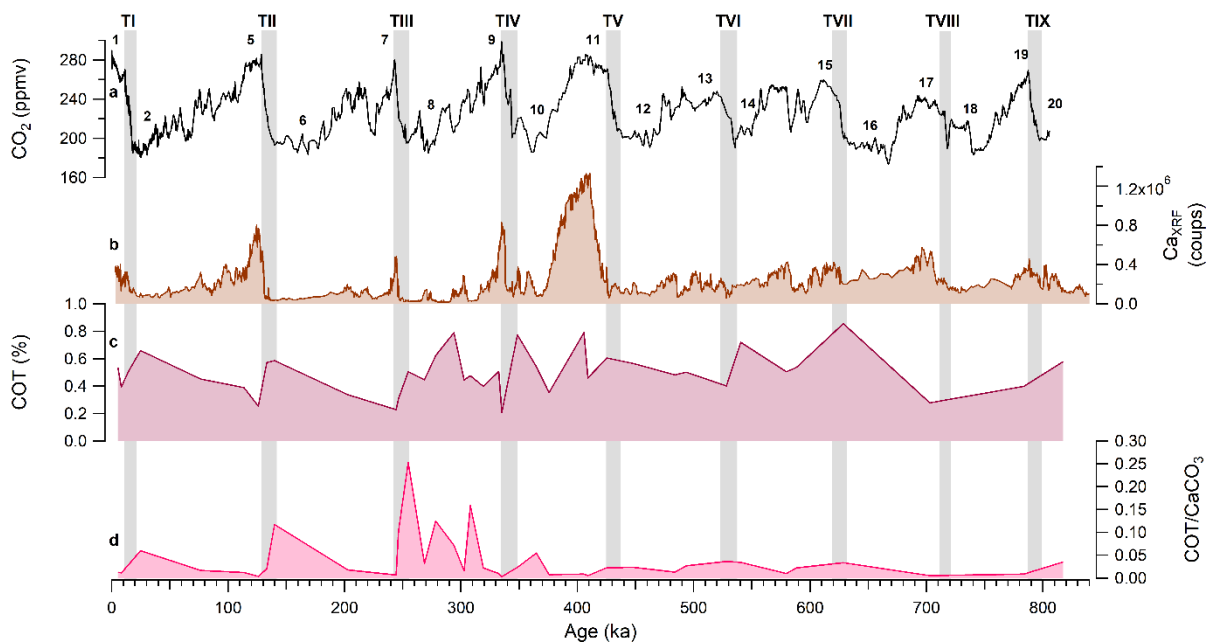


Figure 5.14 Efficacité de la Pompe Biologique dans le secteur Indien de l'Océan Austral au cours des derniers 800 ka. **a** CO₂ (Bereiter et al., 2015), **b** Ca_{XRF} (coups), **c** COT (%), **d** COT/CaCO₃. Les bandes grises représentent les périodes d'augmentation du CO₂.

Du fait de la faible résolution des données, il est difficile de bien contraindre les variations de l'efficacité de la Pompe Biologique à l'échelle des 800 ka. Cependant, le ratio COT/CaCO₃ semble être plus faible pendant les périodes interglaciaires et plus élevé pendant les périodes glaciaires et en particulier

pendant les maximums glaciaires au cours des derniers 440 ka. La Pompe Biologique serait donc plus efficace pendant les périodes glaciaires du fait d'une productivité primaire plus importante combinée avec une production carbonatée plus faible que pendant les périodes interglaciaires. Ces variations de l'efficacité de la Pompe Biologique pourraient avoir un impact sur les flux de CO₂ entre océan et atmosphère, favorisant une baisse de la pCO₂ atmosphérique pendant les périodes glaciaires, et une hausse de la pCO₂ atmosphérique pendant les périodes interglaciaires (Hain et al., 2014).

De nouvelles données de COT doivent être faites pour confirmer le signal de carbone exporté observé à faible résolution à l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaires. De plus, la comparaison de ces données avec d'autres marqueurs de productivité dans la même carotte permettrait de confirmer que le signal de COT comme traceur de la production exportée de la matière organique n'est pas biaisé par une mauvaise préservation liée à sa reminéralisation en profondeur.

5.1.5 Conclusion de l'étude de la Pompe Biologique au cours des derniers 800 ka dans le secteur Indien de l'Océan Austral

Les mesures géochimiques et micropaléontologiques effectuées sur la carotte MD04-2718, située dans la Zone du Front Polaire du secteur Indien de l'Océan Austral permettent de contraindre les variations d'efficacité de la Pompe Biologique au cours des derniers 800 ka. Dans la zone d'étude, la Contre-Pompe des Carbonates dépend de la productivité des coccolithophoridés et des foraminifères. La combinaison des données d'abondances de coccolithes et de traceurs des températures et de la ventilation des eaux de surface (SST, $\delta^{13}\text{C}_{N. pachy s.}$) mettent en évidence une augmentation de la production carbonatée pendant les périodes interglaciaires en lien avec la revigoration des upwellings austraux et la migration vers le Sud du Front Polaire. L'augmentation de l'amplitude des variations d'efficacité de la CCP à partir de MIS 11 observée dans le signal de Ca_{XRF} mais aussi dans les abondances et assemblages de coccolithes serait causée par une migration du Front Polaire vers des latitudes plus hautes par rapport à la période avant la MBT, comme présenté par Kemp et al. (2010). Tandis que la CCP est plus efficace pendant les périodes interglaciaires, les données de COT suggèrent une augmentation de l'efficacité de la STP pendant les périodes glaciaires. La Pompe Biologique, retracée à l'aide du ratio COT/CaCO₃, semble être de ce fait plus efficace pendant les périodes glaciaires, favorisant la baisse de CO₂ atmosphérique. De nouvelles mesures de COT combinées à d'autres traceurs de la productivité exportée à haute résolution permettrait de mieux contraindre les variations de la Pompe Biologique et ainsi de mieux pouvoir quantifier son impact sur le cycle du carbone.

5.2 Vers une meilleure compréhension des variations globales de la productivité biologique : l'importance des données de productivité locale et leur impact sur la pCO₂

5.2.1 Données de $\Delta^{17}\text{O}$ de O₂ sur la carotte EDC au cours des derniers 800 ka

Nous présentons les nouvelles mesures de $\Delta^{17}\text{O}$ de O₂ effectuées au LSCE sur la carotte antarctique Epica Dome C entre 2797 et 3189 mètres de profondeur, soit entre 445.5 et 796.5 ka sur l'échelle AICC2012. Ces 200 mesures supplémentaires viennent compléter les données déjà publiées entre 0 et 444 ka (Luz et al., 1999, Blunier et al., 2002, 2012, Brandon et al., 2020) et permettent d'obtenir un enregistrement complet du $\Delta^{17}\text{O}$ de O₂ sur toute la période couverte par les carottes de glace. Les données acquises pour la période 445.5 – 796.5 ka ont été corrigées selon la méthode détaillée dans Brandon et al., (2020). Ces données seront publiées dans un article en cours d'écriture par Ji-Woong Yang (Yang et al., in prep).

Ces mesures ont été faites en deux séries, une première série ayant été effectuée à basse résolution et une deuxième série permettant d'observer à haute résolution les variations de $\Delta^{17}\text{O}$ de O₂. Les mesures effectuées à haute résolution ont confirmé l'évolution obtenue à partir des données à basse résolution et ont permis d'observer des tendances de variations plus rapides du signal.

Toutes les données de $\Delta^{17}\text{O}$ de O₂ ont été transférées sur l'échelle d'âge AICC2012. Au total, la résolution moyenne obtenue sur la totalité des derniers 800 ka est de 1.1 ka, avec un écart maximal entre deux données de 5.53 ka (Tableau 5.2).

Du fait du bon accord entre les données mesurées sur la carotte Vostok à l'Université de Princeton (Blunier et al., 2012) et les données mesurées sur la carotte Epica Dome C au LSCE (Brandon et al., 2020) sur la période de la Terminaison II, les différents jeux de données de $\Delta^{17}\text{O}$ de O₂ sont assemblés en un seul jeu de données présenté dans ce chapitre. Nous obtenons ainsi un enregistrement complet du $\Delta^{17}\text{O}$ de O₂, permettant d'étudier ses variations durant les 9 dernières déglaciations.

Laboratoire	Carotte	Profondeur (m)	Période (ka) AICC2012	Nombre de mesures	Résolution	Référence
Université de Princeton	GISP 2, Siple Dome, Vostok		0.2 – 404.2	435	0.93	Blunier et al., 2002, 2012
LSCE Violaine Favre	EDC	1666 -1874	124.5 – 153.6	39	0.77	Brandon et al., 2020
LSCE Margaux Brandon	EDC	2735 - 2797	405.7 – 444.1	50	0.78	Brandon et al., 2020
LSCE Ji-Woong Yang Margaux Brandon	EDC	2797 - 3189	445.6 – 796.5	200	1.56	Cette étude

Tableau 5.2 Récapitulatif des mesures de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 effectuées sur les carottes de glace pour les derniers 800 ka.

5.2.2 Résultats

5.2.2.1 Les variations du $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 des derniers 800 ka

Au cours des derniers 800 ka, le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 varie entre -30.11 et 62.93 per meg (Figure 5.15). On observe une baisse du $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 durant les déglaciations et une augmentation durant les périodes glaciaires, avec des valeurs maximales pendant les maximums glaciaires. Cependant, on observe une grande variabilité des valeurs de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 entre chaque cycle.

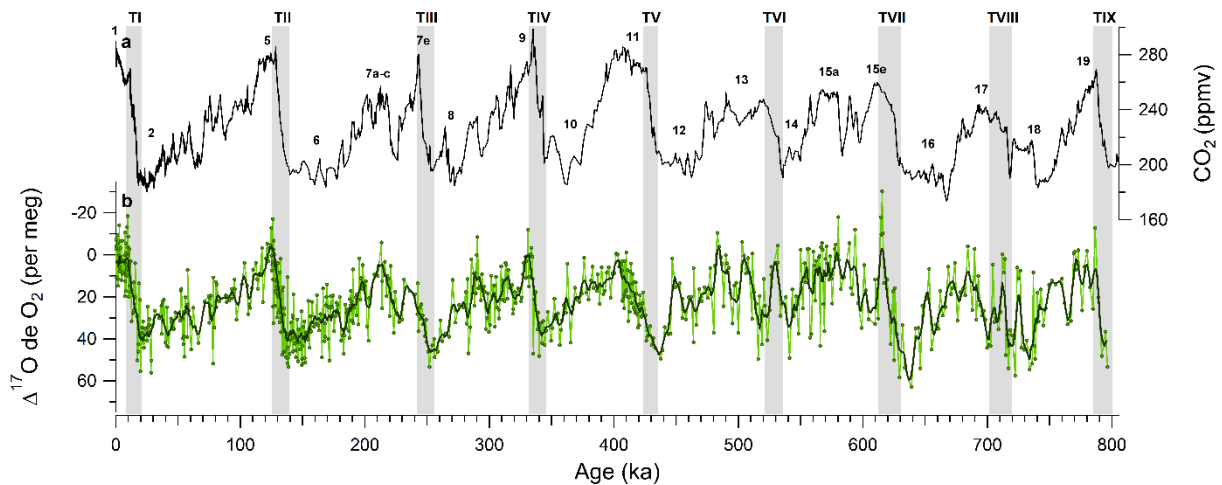


Figure 5.15 Variations du $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 au cours des derniers 800 ka. **a** CO_2 composite (Bereiter et al., 2015), **b** $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 (Blunier et al., 2002, 2012, Brandon et al., 2020, cette étude) ; courbe vert foncé : courbe interpolée à 1 ka et lissée à 4 ka.

A l'échelle des derniers 800 ka, on peut observer un découplage entre la période antérieure à 440 ka et la période postérieure à cette date. Au cours des derniers 440 ka, les tendances de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 montrent des tendances similaires entre les différents cycles, avec des valeurs autour de 40 per meg durant les glaciaires suivies par une diminution rapide pendant les terminaisons pour atteindre un minimum proche de 0 per meg avant d'augmenter lentement pour retrouver des valeurs de 40 per meg en glaciaire. Des variations du $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 de faible amplitude sont aussi observées avec des cycles plus petits, de l'ordre de 20 à 40 ka. Au cours de la période antérieure à 440 ka, les tendances de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 entre cycles glaciaires-interglaciaires sont beaucoup plus variées. Alors que pour les interglaciaires les plus récents, les valeurs de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 décrivent une tendance en dents de scie - une baisse rapide du $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 durant les déglaciations, suivie dès le minima atteint, par une hausse graduelle du $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 pendant la suite de l'interglaciaire et le glaciaire suivant -, les interglaciaires après 440 ka enregistrent de longues périodes avec de basses valeurs de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 . De plus, alors que les interglaciaires MIS 13 et 19 enregistrent des valeurs de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 semblables aux interglaciaires les plus récents, MIS 17 et MIS 15 font figure d'exception : MIS 15 enregistre les plus basses valeurs de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 avec un pic allant jusqu'à -30 per meg au début de MIS 15e, tandis que les valeurs de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 durant MIS 17 sont les plus hautes enregistrées en interglaciaires avec 8.2 per meg en moyenne (Tableau 5.3a). Concernant les périodes glaciaires, le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 durant MIS 18 enregistre des valeurs semblables aux 5 derniers glaciaires. A contrario, le glaciaire MIS 16 enregistre les plus grandes valeurs de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 , avec 59 per meg en moyenne au pic du glaciaire tandis que MIS 14 enregistre les valeurs de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 en période glaciaire les plus élevées des derniers 800 ka, avec 34 per meg en moyenne (Tableau 5.3b).

(a)	MIS 1	MIS 5	MIS 7	MIS 9	MIS 11	MIS 13	MIS 15	MIS 17	MIS 19
$\Delta^{17}\text{O}$ de O_2	0.92	-3.99	4.42	0	2.55	-3.54	-2.88	8.24	2.04

(b)	MIS 2	MIS 6	MIS 8	MIS 10	MIS 12	MIS 14	MIS 16	MIS 18
$\Delta^{17}\text{O}$ de O_2	40.35	41.5	46.1	38.57	47.08	34.11	59.52	49.62

Tableau 5.3 Variabilité du $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 (per meg) au cours des cycles glaciaires-interglaciaires des derniers 800 ka. (a) Valeurs minimales de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 durant les interglaciaires, (b) valeurs maximales durant les glaciaires. Les valeurs de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 sont extrapolées à 1 ka et une moyenne glissante de 4 ka est appliquée pour observer les valeurs moyennes durant les périodes concernées.

5.2.2.2 Analyse spectrale

Pour mieux observer la cyclicité des variations du $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 sur les derniers 800 ka, une analyse spectrale a été effectuée sur la totalité de la période 0-800 ka (Figure 5.16). Celle-ci montre, en premier ordre, une périodicité dominante à 100 ka, suggérant une forte influence de l'excentricité sur le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 . En deuxième ordre, le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 enregistre une variation cyclique à 40 ka, la période de l'obliquité. Enfin, le signal de précession, avec des cycles de 19 et 23 ka, n'est pas clairement visible dans le signal de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 mais on observe des cycles autour de 20-30 ka.

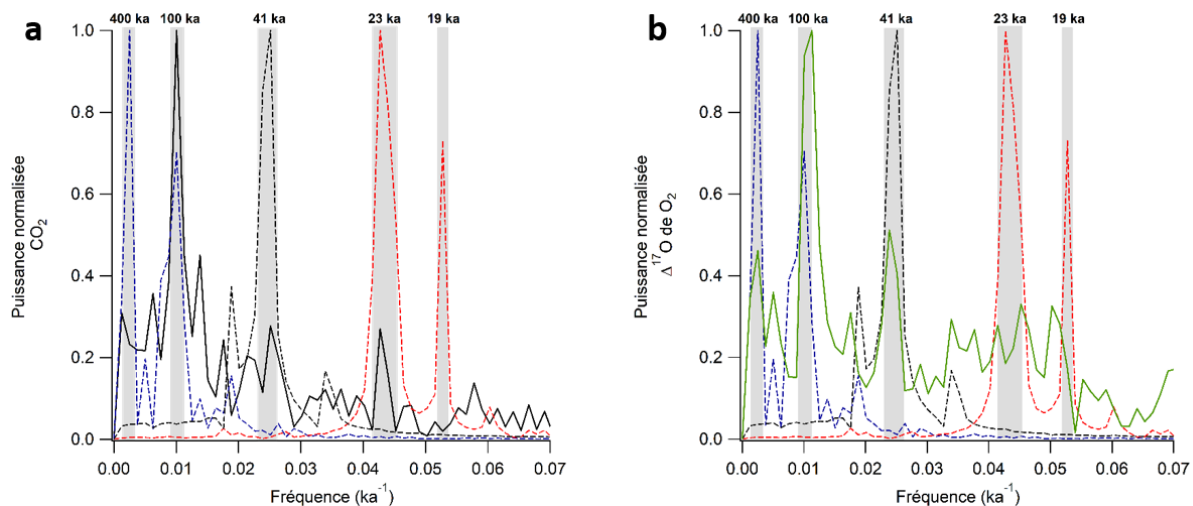


Figure 5.16 Analyses spectrales du CO_2 (a, Bereiter et al., 2015, trait plein noir) et du $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 (b, Blunier et al. 2002, 2012, Brandon et al., 2020, cette étude, trait plein vert) réalisées avec le logiciel IGOR. Les courbes pointillées représentent les analyses spectrales de l'excentricité (bleu), l'obliquité (noir) et la précession (rouge). Les données ont été interpolées au pas de 0.01 ka sous IGOR puis interpolées avec une moyenne glissante sous excel au pas de 1 ka avant d'être analysées sous IGOR par Transformée de Fourier.

Le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 étant dépendant des flux d'oxygène biosphériques mais aussi des flux d'oxygène stratosphériques liés à la concentration en CO_2 , on s'attend à ce que ses variations soient liées à celles du CO_2 et de la productivité biosphérique, elle-même liées aux variations climatiques. Tout comme le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 , l'analyse spectrale du CO_2 montre aussi un fort signal associé à une périodicité à 100 ka. La forte corrélation entre variations de CO_2 et variations de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 confirme que le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 est influencé au premier ordre par le CO_2 . Il est donc important de soustraire l'influence des changements de CO_2 – et donc des flux stratosphériques – sur le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 pour reconstruire les variations du flux d'oxygène associé à la biosphère. Nous notons aussi que les variations du $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$, fortement lié au signal de précession et qui dépendent des changements d'insolation dans l'hémisphère Nord ainsi que du cycle hydrologique des basses latitudes, ne semblent pas impacter de façon majeure le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 , son influence étant probablement masquée par celle du CO_2 . Cela suggère que, même si le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 est, par définition, lié au $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$, l'influence de ce dernier n'est pas du premier ordre comparé à celle du CO_2 via les échanges de flux d'oxygène avec la stratosphère.

5.2.2.3 Découplage entre $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 et CO_2 et implication pour les variations passées de la productivité de la biosphère

Comme vu dans le chapitre précédent, la courbe de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 est, dans la plupart des cas, anti-corrélée avec la courbe de CO_2 du fait des réactions photochimiques dans la stratosphère. Comme détaillé dans Brandon et al. (2020), une baisse du $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 peut être associée à une augmentation des flux d'oxygène avec la stratosphère (hausse de CO_2) ou à une baisse de la productivité biosphérique. Un découplage entre le CO_2 et le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 peut alors être interprété en termes d'anomalie (positive ou négative) de productivité de la biosphère. Les découplages entre ces deux traceurs permettent donc de remonter aux variations anormales de la productivité de la biosphère de façon qualitative au cours des cycles glaciaires-interglaciaires. Au cours des derniers 800 ka, les variations du $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 sont dans l'ensemble anti-corrélées aux variations du CO_2 , avec une diminution du $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 allant de pair avec une augmentation du CO_2 (Figure 5.17). Cependant, à l'échelle de l'ensemble de la période étudiée comme à plus petite échelle de temps, les variations de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 et de CO_2 ne sont pas tout le temps synchrones. Alors que les données de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 sont parfois utilisées pour remonter à la concentration atmosphérique en CO_2 quand cette dernière n'est pas disponible (Yau et al., 2015), les nouvelles données de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 acquises montrent bien que cette solution n'est pas toujours envisageable en fonction de la période étudiée (Brandon et al., 2020). C'est d'ailleurs ce découplage entre variations de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 et de CO_2 qui est intéressant pour notre étude puisqu'il permet in fine de remonter aux variations de productivité de la biosphère.

Au cours des derniers 800 ka, le CO_2 montre un changement d'amplitude des variations glaciaires-interglaciaire à 430 ka. Les 5 derniers interglaciaires sont caractérisés par une augmentation de la concentration atmosphérique en CO_2 par rapport aux interglaciaires plus anciens. Dans le cas où le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 ne serait influencé que par les variations de flux d' O_2 avec la stratosphère, le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 moyen devrait alors être plus élevée durant les interglaciaires précédant 440 ka par rapport aux interglaciaires postérieurs à cette date. Or, MIS 17 mis à part, aucune augmentation significative des valeurs de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 n'est observée durant les interglaciaires antérieurs à 440 ka par rapport aux interglaciaires postérieurs. Nous expliquons cette absence d'une hausse de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 par une réduction du flux d'oxygène lié à la productivité biosphérique globale.

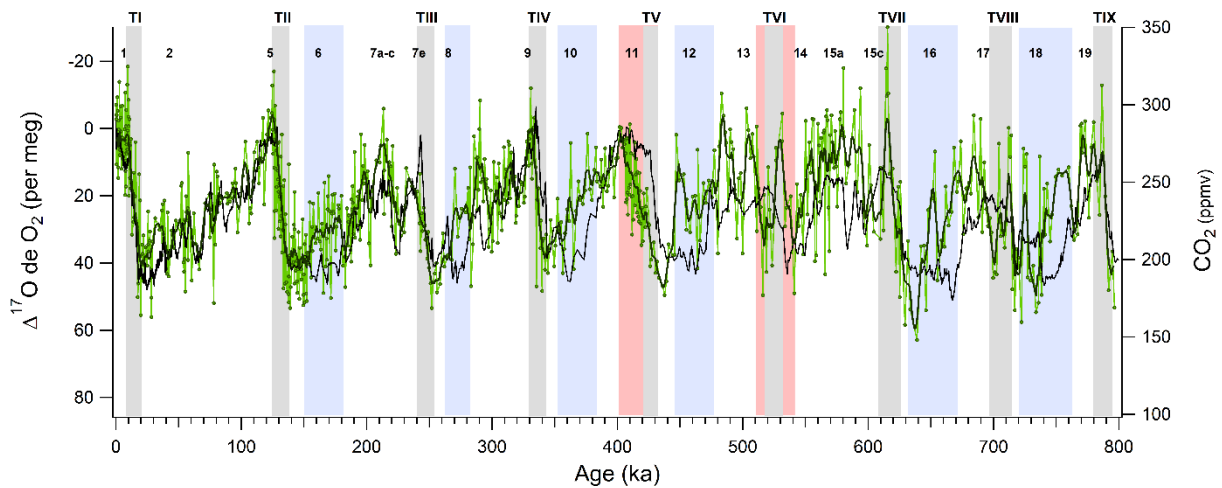


Figure 5.17 Relation entre les variations de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 et de CO_2 à l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaires. En noir : courbe de CO_2 (Bereiter et al., 2015). En vert : courbe de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 (Blunier et al., 2002, 2012, Brandon et al., 2020, cette étude), courbe interpolée à 1 ka et lissée à 10 ka avec le logiciel IGOR. Les bandes rouges représentent les terminaisons enregistrant un découplage entre les variations de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 et de CO_2 , les bandes bleues représentent les périodes glaciaires durant lesquelles l'évolution de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 ne suit pas celle du CO_2 .

A l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaires, plusieurs périodes sont associées à un découplage entre $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 et CO_2 . La Terminaison V et le début de MIS 11 enregistrent un découplage majeur entre les variations de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 et de CO_2 , avec une diminution du $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 deux fois plus lente que l'augmentation de CO_2 . Comme vu dans le chapitre 3, ce découplage est la conséquence d'une productivité exceptionnelle durant la Terminaison V et le début de MIS 11 (Brandon et al., 2020). La Terminaison VI et l'interglaciaire MIS 13 sont associés à une forte variabilité du $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 avec une augmentation rapide du $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 coïncidant avec la hausse de CO_2 durant la déglaciation. Cette tendance pourrait être interprétée comme une période de baisse de la productivité biosphérique globale.

Durant les périodes glaciaires, des découplages plus fréquents sont enregistrés entre $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 et CO_2 , à l'exception des glaciaires MIS 2 et 14. En effet, alors que le CO_2 diminue au début des périodes glaciaires, le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 reste élevé durant la première partie de la glaciation avant d'augmenter abruptement à la fin de la période glaciaire pour atteindre des valeurs maximales juste avant la déglaciation, pendant le maximum glaciaire. Ces découplages entre $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 et CO_2 peuvent s'expliquer par une diminution de la productivité biosphérique lors des entrées en glaciations, durant des périodes allant de 20 à 60 ka, suivi dans un deuxième temps par une hausse rapide de cette dernière, quelques 10 à 20 ka avant la déglaciation.

L'observation des découplages entre $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 et CO_2 est une approche qualitative des variations de flux d'oxygène lié à la productivité biosphérique globale. Pour une meilleure estimation des variations de ces flux d'origine biosphérique, une approche quantitative est nécessaire.

5.2.3 Reconstruction quantitative du flux d'oxygène associé à la productivité biosphérique

A partir des données de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 et de CO_2 sur les derniers 800 ka, et en utilisant la méthode détaillée dans Brandon et al. (2020), il est possible de reconstruire les variations passées du flux d'oxygène biosphérique associé à la biosphère de façon quantitative. Nous utilisons ici uniquement la reconstruction basée sur le modèle de Landais et al. (2007) avec les tests de sensibilité de Brandon et al. (2020) car la reconstruction de productivité biosphérique avec le modèle de Blunier et al. (2012) n'est pas encore disponible.

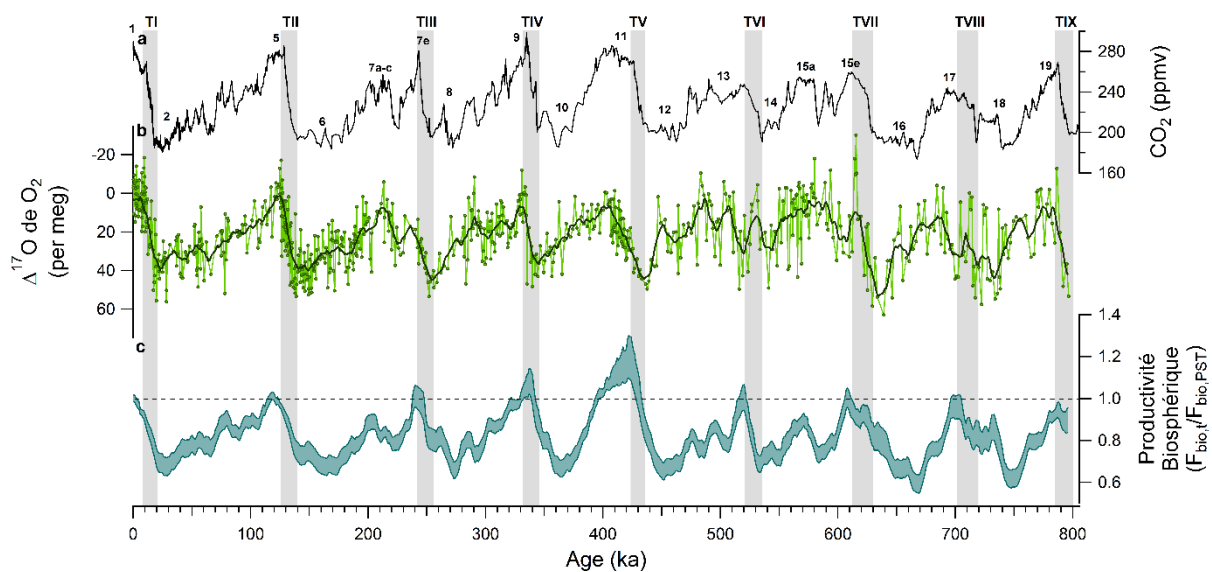


Figure 5.18 Variations du flux d'oxygène lié à la productivité biosphérique globale. **a** CO_2 composite (Bereiter et al., 2015), **b** $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 (Blunier et al., 2002, 2012, Brandon et al., 2020, cette étude), **c** Flux d'oxygène lié à productivité de la biosphère globale ($F_{\text{bio},t}/F_{\text{bio,PST}}$).

Le flux d'oxygène biosphérique reconstruit à partir des nouvelles données de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 sur la période antérieure à 440 ka enregistre des valeurs entre 50 et 130% du flux actuel, avec les flux les plus importants enregistrés durant les périodes interglaciaires et les flux les plus faibles lors des périodes glaciaires (Figure 5.18). La productivité biosphérique la plus basse des 9 derniers interglaciaires est relevée durant MIS 19, avec un flux d'oxygène biosphérique 5 % plus bas en moyenne comparé à MIS 1,

tandis que les interglaciaires MIS 13, 15 et 17 enregistrent une productivité biosphérique moyenne similaire à l'interglaciaire le plus récent (Tableau 5.4a). Durant les périodes glaciaires, la productivité est réduite de 30 à 50% par rapport à la productivité biosphérique observée durant MIS 1, le glaciaire MIS 16 enregistrant les valeurs les plus basses des derniers 800 ka (Tableau 5.4b). A contrario, MIS 14 est la période glaciaire présentant les valeurs de $F_{bio,t}/F_{bio,PST}$ les plus élevées en moyenne. A l'échelle des derniers 800 ka, la Terminaison V et MIS 11 enregistrent le plus important flux d'oxygène biosphérique, avec une productivité jusqu'à 30% supérieure à MIS 1 en moyenne.

(a)		MIS 1	MIS 5	MIS 7	MIS 9	MIS 11	MIS 13	MIS 15	MIS 17	MIS 19
	max	1.05	1.08	1.23	1.21	1.32	1.13	1.12	1.11	0.99
$F_{bio,t}/F_{bio,PST}$	moyen	1.03	1.05	1.14	1.15	1.21	1.05	1.06	1.03	0.95
	min	1.01	1.02	1.06	1.09	1.1	0.97	1	0.95	0.91

(b)		MIS 2	MIS 6	MIS 8	MIS 10	MIS 12	MIS 14	MIS 16	MIS 18
	max	0.71	0.7	0.68	0.65	0.68	0.71	0.6	0.64
$F_{bio,t}/F_{bio,PST}$	moyen	0.67	0.65	0.64	0.61	0.64	0.67	0.55	0.6
	min	0.62	0.61	0.6	0.57	0.59	0.63	0.51	0.55

Tableau 5.4 Variabilité du flux d'oxygène biosphérique ($F_{bio,t}/F_{bio,PST}$) au cours des cycles glaciaires-interglaciaires des derniers 800 ka. (a) Valeurs maximale, moyenne et minimale de $F_{bio,t}/F_{bio,PST}$ du niveau le plus haut des périodes interglaciaires ; (b) Valeurs maximale, moyenne et minimale de $F_{bio,t}/F_{bio,PST}$ du niveau le plus bas des périodes glaciaires. Les valeurs de $\Delta^{17}O$ de O_2 sont extrapolées à 1 ka et une moyenne glissante de 4 ka est appliquée pour observer les valeurs moyennes durant les périodes concernées.

La période entre 440 et 0 ka enregistre une augmentation de l'amplitude moyenne des variations de flux d'oxygène biosphérique par rapport à la période plus ancienne. Cette hausse d'amplitude est causée par une productivité biosphérique globale plus importante pendant les 5 interglaciaires les plus récents comparés aux 4 interglaciaires avant 440 ka. D'autres enregistrements climatiques présentent une augmentation significative de l'amplitude des variations après l'évènement Mid-Bruhnes, comme le CO_2 (Bereiter et al., 2015), les températures antarctiques (Jouzel et al., 2007), le niveau marin (Raymo et Mitrovica, 2012) ou encore le volume global des glaces retracé à l'aide du $\delta^{18}O$ des foraminifères benthiques (Lisiecki et Raymo, 2005). Ces variations climatiques globales peuvent avoir eu un impact sur

la productivité biologique locale, comme vu dans la Partie 1, influençant par conséquence le flux d'oxygène global lié à la biosphère.

Grace aux nouvelles mesures de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 entre 440 et 800 ka, la reconstruction du flux d'oxygène lié à la productivité biosphérique globale est maintenant disponible sur toute la période couverte par les carottes de glace. Cet enregistrement montre des variations du flux d'oxygène biosphérique autant à l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaire qu'à l'échelle plus globale des derniers 800 ka. La productivité biologique globale étant influencée par les fluctuations de la productivité terrestre et de la productivité marine, il est essentiel d'étudier les variations locales de productivité pour remonter à l'origine des variations globales observées ci-dessus.

5.2.4 Lien entre la productivité globale, la productivité marine et terrestre au niveau local et la concentration de CO_2 atmosphérique

5.2.4.1 L'importance du choix des enregistrements de productivité biologique terrestre et marine à l'échelle locale

La quantification des flux d'oxygène liés à la productivité terrestre et à la productivité marine est encore peu développée et nécessite l'utilisation de modèles de climat sur des périodes données. Il est cependant possible de remonter aux variations locales de productivité sur les continents et dans les océans de façon indirecte via les enregistrements sédimentaires lacustres et marins.

Dans l'objectif de comparer de façon robuste les variations globales de productivité biosphérique avec les changements locaux de productivité marine et terrestre, plusieurs critères ont été définis pour choisir au mieux les archives locales qui seront discutées dans cette étude :

- Tout d'abord, les archives couvrent toute la période étudiée - soit les 800 derniers ka - dans le but de pouvoir comparer les changements de productivité locale aux longues échelles de temps (évolution sur les 800 ka, avant/après la MBT) mais aussi de pouvoir regarder les différences entre les cycles glaciaires-interglaciaires ;
- Les enregistrements sont continus, sans hiatus, toujours dans un souci d'observer les variations tout au long de la période étudiée ;

- Ils sont basés sur un modèle d'âge robuste. Le modèle d'âge est basé sur une échelle commune (LR04, AICC2012) ou a été bien contraint par un calibrage orbital ;
- Enfin, ils possèdent une résolution moyenne de 4 ka minimum, afin d'observer les variations de productivité à l'échelle de la dizaine de milliers d'années.

Il existe encore aujourd'hui très peu d'enregistrements de productivité terrestre ou marine qui remplissent toutes ces conditions. De nombreux enregistrements ne s'étendent pas jusqu'à 800 ka ou alors ne sont pas continus. De plus, certains enregistrements, en particulier marins, peuvent être influencés par des phénomènes de dissolution ou de dilution, ne permettant pas d'en déduire un signal de productivité clair.

Pour cette étude, nous avons identifié 8 enregistrements (4 enregistrements terrestres et 4 enregistrements marins situés dans l'Océan Austral) permettant de remonter de façon indirecte aux variations locales de productivité biologique et remplissant les critères énoncés ci-dessus (Figure 5.19). La résolution temporelle moyenne des enregistrements sélectionnés est inférieure à 4 ka.

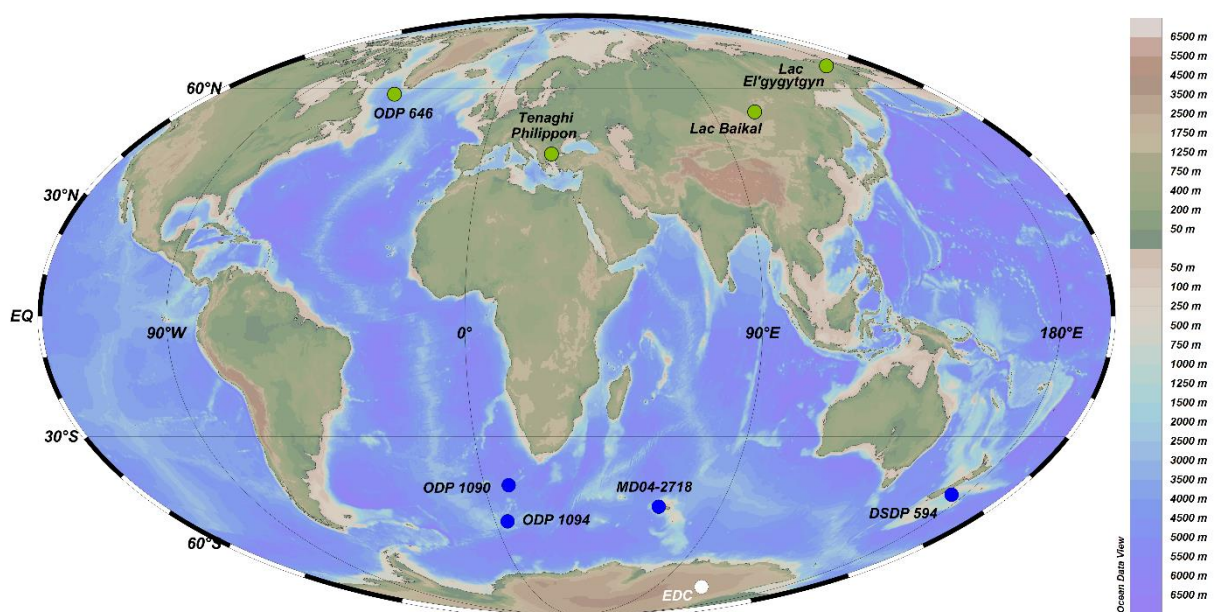


Figure 5.19 Localisation des différents enregistrements locaux de productivité terrestre (points vert) et marine (points bleu) et de la carotte Epica Dome C.

Dans la suite de ce chapitre, les différents enregistrements sélectionnés seront décrits puis seront comparés aux variations de la productivité globale pour mieux comprendre la part de l'influence respective des productivité terrestre et marine sur le signal global.

5.2.4.2 Impact de la productivité terrestre sur le flux d'oxygène biosphérique global

5.2.4.2.1 *Traceurs indirects et qualitatifs de productivité biosphérique terrestre locale*

Sur les continents, la productivité terrestre est dépendante des variations de la végétation et pour la reconstruire, l'étendue du couvert végétal mais aussi les différents assemblages de plantes doivent être pris en compte. La productivité primaire terrestre est dépendante des écosystèmes (Whittaker, 1975) : certaines plantes, comme les arbres et arbustes des zones tropicales et tempérées- sont plus productives que d'autres – comme la végétation liée aux steppes ou à la toundra (Saugier et al., 2001 ; Prentice et al., 2011). A l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaires, ce sont principalement l'insolation – à travers les variations de température et de cycle hydrologique-, le CO₂ et l'étendue des calottes sur les hautes latitudes de l'hémisphère Nord qui influent sur la diversité et l'étendue du couvert végétal et donc sur le flux d'oxygène lié à la biosphère terrestre (de Vernal and Hillaire-Marcel, 2008 ; Chapin et Eviner, 2014 ; Prentice et al., 2015). Les variations du niveau marin (Spratt and Lisiecki, 2016) peuvent aussi impacter l'espace disponible pour la végétation sur les continents.

Habituellement, les études reconstruisent les flux de carbone associés à la production primaire lors de la photosynthèse, appelée Production Primaire Brute, ou GPP (Gross Primary Production), permettant ainsi de faire plus facilement le lien avec les variations du cycle du carbone comparé aux flux d'oxygène biosphérique, ou GPP de O₂. Il existe cependant une relation entre flux de carbone et flux d'oxygène pour chaque processus lié à la productivité de la biosphère. Il est donc possible de passer de la GPP à la GPP de O₂ (Hoffmann et al., 2004). En particulier, il est crucial de connaître le rapport entre plantes en C3 et plantes en C4 au cours du temps, les deux types de végétation n'ayant pas le même rapport entre O₂ et CO₂ lors de la photorespiration et lors de la respiration classique, appelée dark respiration. En incluant ce rapport, l'utilisation des modèles de végétation permettent de remonter aux variations globales de la GPP en prenant en compte la répartition des différents biomes à la surface du globe et la GPP qui leur est associée (Hoffmann, et al., 2004 ; Landais et al., 2007 ; Extier, thèse).

Mais ces estimations quantitatives sont rares et ne permettent pas d'obtenir un flux global d'oxygène associé à la productivité terrestre au cours du temps. Il est cependant possible d'estimer indirectement

et qualitativement les variations de la productivité biosphérique de façon continue au cours du temps grâce aux pollens retrouvés dans les sédiments lacustres et marins. En effet, comme dit précédemment, certaines plantes sont plus productives que d'autres (Whittaker, 1975 ; Prentice et al., 2011). Ainsi, les changements d'assemblages de pollen dans les archives sédimentaires reflètent ces variations qualitatives de productivité biosphérique terrestre (de Vernal and Hillaire-Marcel, 2008 ; Tzedakis et al., 2006 ; Litt et al., 2014).

Des marqueurs géochimiques, comme le rapport Si/Ti ou le pourcentage de Silice biogène (bioSi) dans les sédiments lacustres, traceurs de la productivité des diatomées, peuvent aussi être des indicateurs indirects et qualitatifs de variations de productivité terrestre, en émettant certaines hypothèses. Ces traceurs géochimiques sont utilisés entre autres, pour remonter aux variations de l'étendue de la calotte de l'hémisphère Nord (Melles et al., 2012). De plus, des études montrent qu'il existe une bonne corrélation entre la productivité des diatomées et les variations des teneurs en pollen retrouvés dans le même lac (Prokopenko et al., 2007 ; 2009). Nous faisons donc ici l'hypothèse que les variations de silice biogène peuvent être reliées aux variations du couvert végétal sur toute la série, cette interprétation devant tout de même être prise avec précaution. A défaut de quantification des flux d'oxygène liés à la biosphère terrestre, l'étude qualitative des archives terrestres au cours des derniers 800 ka nous permettra d'observer les tendances à long terme des variations de productivité terrestre et ainsi de comparer les interglaciaires antérieurs et postérieurs à la MBT de même que de vérifier si la productivité terrestre durant la Terminaison V et MIS 11 est bien la plus importante.

5.2.4.2.2 Archives sédimentaires retraçant les variations de la productivité terrestre

Les enregistrements terrestres sélectionnés sont tous situés dans l'hémisphère Nord, sur les continents européen et asiatique, les archives terrestres sur les autres continents ne remplissant pas les conditions définies.

L'enregistrement du ratio Si/Ti dans le lac El'gygytgyn, au Nord-Est de la Russie (67°N, Melles et al., 2012) couvre les derniers 2.8 Ma et a une résolution de 0.5 ka en moyenne. Le modèle d'âge de cette carotte lacustre est basé sur une approche magnétostratigraphique en premier ordre, ainsi que sur une corrélation des données sédimentaires avec la chronologie LR04 (Lisiecki and Raymo, 2005) et les variations d'insolation (Laskar et al., 2004).

La carotte située au Sud-Est de la Sibérie, prélevée dans le lac Baikal (53°N, Prokopenko et al., 2006) permet d'observer les variations du pourcentage de silice biogène (BioSi) jusqu'à 1.8 Ma. Le modèle

d'âge est construit sur la synchronisation entre le pic de BioSi avec le périhélie de Septembre. La résolution sur les derniers 800 ka est de 0.5 ka entre chaque mesure en moyenne.

La courbe du volume de pollen (grains.cm^{-3}) dans les sédiments de la carotte marine ODP 646, située sur la côte Sud du Groenland (58°N, de Vernal and Hillaire-Marcel, 2012) remonte au-delà de 900 ka, avec une résolution de 2.5 ka en moyenne. La chronologie de la carotte s'appuie sur la corrélation entre le $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères planctoniques *N. pachyderma* mesuré sur la carotte avec le $\delta^{18}\text{O}$ moyen des foraminifères benthiques sur le modèle d'âge LR04 (Liseicki and Raymo, 2005).

Enfin, l'enregistrement du pourcentage de pollen de plantes arboricoles (Arboreal pollen noté AP par la suite) du Lac Tenagni Philippon, situé au Nord-Est de la Grèce (35°N, Tzedakis et al., 2006) couvre le dernier 1.35 Ma de façon continue. Le modèle d'âge est basé sur le calage des changements de l'assemblage pollinique avec les périhélie de Mars et de Juin. La résolution sur la période considérée dans cette étude est de 1.3 ka en moyenne.

5.2.4.2.3 Synthèse des variations locales de productivité terrestre

Aux hautes latitudes de l'hémisphère Nord, les variations du ratio Si/Ti du lac El'Gygytgyn (67°N) et du pourcentage de silice biogène du lac Baikal (53°N) traduisent une augmentation de la productivité primaire associée aux diatomées pendant les périodes interglaciaires (Melles et al., 2012 ; Prokopenko et al., 2006). Une hausse de ces traceurs est liée à une réduction de la calotte de glace dans la région (Melles et al., 2012) et à un climat plus chaud (Prokopenko et al., 2006). A l'échelle des derniers 800 ka, on observe une augmentation de la productivité lacustre pendant les interglaciaires, avec, pour le lac El'gygytgyn, une productivité particulièrement forte pendant MIS 11. Dans le lac Baikal, le pourcentage de BioSi est plus important pendant les interglaciaires MIS 11 et MIS 15. On remarque aussi que, alors que le BioSi est inférieur à 10% en périodes glaciaires, MIS 14 enregistre un niveau plus élevé que les autres glaciaires. Des études polliniques sur ces mêmes lacs à l'échelle des interglaciaires MIS 1 et MIS 11 ont montré que l'augmentation du pourcentage de pollen provenant de plantes à forte productivité (Arboreal pollen) était synchrone avec la hausse de silice biogène. Nous proposons donc l'hypothèse que, autour de ces lacs, la productivité terrestre était plus importante pendant les interglaciaires du fait du retrait vers le Nord de la calotte de glace et des conditions climatiques plus propices au développement de ces écosystèmes.

L'augmentation du couvert végétal durant les interglaciaires aux hautes latitudes de l'hémisphère Nord est confirmée par les données polliniques enregistrées dans la carotte ODP 646 située proche de la côte

Sud du Groenland (de Vernal and Hillaire-Marcel, 2008). L'abondance de pollen dans les sédiments côtiers augmente durant les périodes interglaciaires, confirmant une végétalisation du Groenland liée à une fonte de la calotte de glace. En particulier, tout comme pour l'enregistrement de Si/Ti dans le Lac El'gygytgyn (Melles et al., 2012), MIS 11 se détache des autres interglaciaires avec une accumulation de pollen au moins trois fois plus importante comparée aux autres interglaciaires.

Aux moyennes latitudes de l'hémisphère Nord, le pourcentage de pollen de plantes arboricoles (Arboreal pollen, AP) de Tenaghi Philippon augmente pendant les déglaciations pour atteindre des valeurs de 90% de l'assemblage de pollen en moyenne. L'interglaciaire MIS 11 enregistre le plus grand pourcentage d'AP (supérieur à 95%) pendant plus de 30 ka de façon continue, confirmant la spécificité de MIS 11 en terme de productivité terrestre. Le pourcentage d'AP est minimal durant les interglaciaires MIS 17 et 19 par rapport aux interglaciaires plus jeunes, avec au maximum 80% d'AP dans l'assemblage de pollen. Pendant les périodes glaciaires, la proportion d'AP est variable. Les glaciaires MIS 2, 6, 10 et 12 enregistrent une baisse graduelle du pourcentage d'AP pour atteindre un minimum inférieur à 10% avant la déglaciation. MIS 16 est marqué par une faible proportion d'AP pendant plus de 40 ka, signifiant une forte baisse de la productivité biologique terrestre dans cette région du globe. A contrario, durant les glaciaires MIS 8, MIS 18 et en particulier MIS 14, le taux d'AP montre des valeurs élevées comparées aux autres périodes glaciaires. La présence plus importante de plantes à forte productivité indique une productivité terrestre plus élevée qu'attendue pendant ces glaciaires.

A l'échelle des 800 ka, on observe une augmentation de l'étendue du couvert végétal vers les hautes latitudes de l'hémisphère Nord durant les périodes interglaciaires qui se manifeste par une hausse du volume de grains de pollen dans les sédiments et une augmentation de la productivité primaire lacustre (de Vernal and Hillaire-Marcel, 2008 ; Prokopenko et al., 2009 ; Melles et al., 2012) (Figure 5.20). On observe aussi une hausse de la productivité de la biosphère terrestre pendant ces périodes marquées par la domination des plantes fortement productives dans les assemblages polliniques (Tzedakis et al., 2009). Cela concorde avec la forte productivité biosphérique globale enregistrée dans les carottes de glace. MIS 11 reste l'interglaciaire qui enregistre la productivité terrestre la plus importante des 800 derniers ka, en particulier aux hautes latitudes de l'hémisphère Nord. Comme expliqué dans le chapitre 3 (Brandon et al., 2020), la fonte exceptionnelle de la calotte Nord (Prokopenko et al., 2009 ; Melles et al., 2012) combinée à un climat plus chaud et humide pendant cette période (Sun and An, 2005) auraient favorisé le développement du couvert végétal et des plantes à haute productivité. La faible excentricité durant MIS 11 aurait aussi eu un impact positif sur la productivité terrestre (Melles et al., 2012).

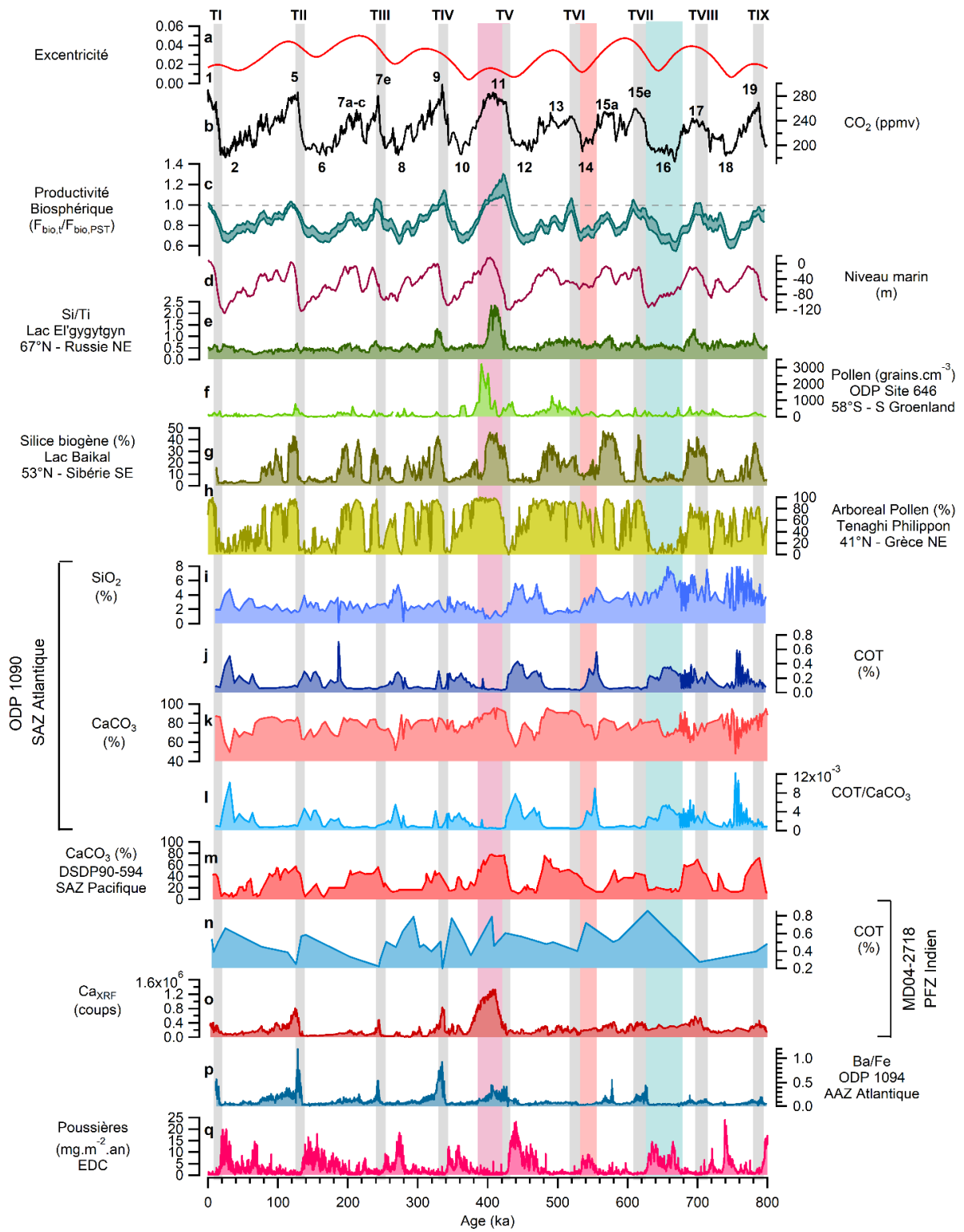


Figure 5.20 Productivité biosphérique globale et enregistrements locaux de productivité terrestre et marine des derniers 800 ka. **a** Excentricité (Laskar et al., 2004), **b** CO₂ composite (ppmv, Bereiter et al., 2015), **c** Flux d'oxygène associé à la productivité biosphérique ($F_{\text{bio,t}}/F_{\text{bio,PST}}$, cette étude), **d** Niveau marin (m, Spratt and Lisiecki, 2016, sur AICC2012), **e** ratio Si/Ti, Lac El'gygytgyn, NE Russie (Melles et al., 2012), **f** concentration de pollen, ODP Site 646, Sud du Groenland (grains.cm^{-3} , de Vernal and Hillaire-Marcel, 2008), **g** Silice biogène, Lac Baikal, SE Sibérie (%), Prokopenko et al., 2006), **h** Pourcentage d'Arboreal Pollen dans le lac Tenaghi Philippon, NE Grèce (%), Tzedakis et al., 2006), **i**, **j**, **k** et **l** respectivement SiO₂ (%), COT (%), CaCO₃ (%), COT/CaCO₃ de la carotte ODP 1090, SAZ secteur Atlantique (Diekmann and Kuhn, 2002, Martinez-Garcia et al., 2009), **m** CaCO₃ (%), carotte DSDP 594, SAZ Secteur Pacifique (Dudley et Nelson, 1994, Schaefer et al., 2005), **n** et **o** respectivement COT (%) et Ca_{XRF} (coups), carotte MD04-2718, PFZ secteur Indien (cette étude), **p** ratio Ba/Fe, ODP 1094, Zone Antarctique (AAZ) secteur Atlantique (Jaccard et al., 2013), **q** Flux de poussière ($\text{mg.m}^{-2}\text{.an}$), carotte EDC (Lambert et al., 2008). Les bandes grisées représentent la période d'augmentation du CO₂ pendant les déglaciations. La bande bleue représente la période de faible productivité terrestre pendant MIS 16, la bande orange représente la période glaciaire de plus forte productivité biosphérique globale pendant MIS 14, la bande rose représente la période de plus forte productivité biosphérique globale des derniers 800 ka, localisée durant la terminaison V et MIS 11.

La productivité biosphérique globale élevée enregistrée durant le glaciaire MIS 14 comparée aux autres périodes glaciaires pourrait s'expliquer par une baisse plus faible de la productivité terrestre. En effet, comme vu dans l'enregistrement pollinique de Tenaghi Philippon, le pourcentage d'AP durant MIS 14 est similaire aux interglaciaires MIS 13 et 15 qui l'entourent. La silice Biogène dans le lac Baikal montre aussi des valeurs plus élevées que durant les autres périodes glaciaires. En Chine centrale, les taux d'accumulation de Loess enregistrent des valeurs aussi faibles que pendant les interglaciaire (Sun and An, 2005) qui traduisent des conditions climatiques humides et chaudes et une calotte peu développée dans l'hémisphère Nord (Hao et al., 2015) Ces conditions similaires à un interglaciaire sont observés dans de nombreux autres enregistrements climatiques (Lang and Wolff, 2011) et permettraient de favoriser une productivité biologique terrestre élevée pendant toute la période de MIS 15 à MIS 13.

MIS 16 enregistre la plus faible productivité biosphérique globale des derniers 800 ka. Cette baisse importante concorde avec la quasi-absence d'AP à Tenaghi Philippon et la longue période de faible pourcentage de silice biogène dans le lac Baikal. L'important développement des calottes continentales durant MIS 16, déterminé à l'aide du $\delta^{18}\text{O}$ benthique mesuré dans de nombreuses carottes sédimentaires marines à l'échelle des océans du globe (Lisiecki and Raymo, 2005, Lang et al., 2011) pourrait être l'un des facteurs à l'origine de la baisse de la productivité terrestre et par conséquent de la productivité globale.

Les variations de productivité terrestre reconstituées à l'aide de traceurs indirects localisés dans les moyennes et hautes latitudes de l'hémisphère Nord sont en bon accord avec les variations globales du flux d'oxygène biosphérique global, ce qui supporte l'hypothèse de leur influence sur la productivité biosphérique locale. Les données satellitaires actuelles ainsi que les reconstructions de GPP montrent

que les forêts tropicales des moyennes et basses latitudes sont les régions les plus productives (Landais et al., 2007 ; Beer et al., 2010), elles pourraient donc avoir un fort impact sur les flux d'oxygène liés à la productivité de la biosphère. Cependant, à ce jour, aucune étude ne retrace les variations de productivité de ces régions à l'échelle des 800 ka, ne nous permettant pas d'estimer la contribution de ces régions sur le flux biosphérique global.

Alors que la productivité terrestre augmente durant les transitions ou au début des interglaciaires, la productivité biosphérique globale enregistre une hausse au plus tard 20 ka avant les terminaisons. Cette augmentation durant la deuxième partie des périodes glaciaires ne peut être expliquée par la productivité biologique terrestre. Pour avoir une vision complète de l'impact des variations locales de la productivité sur les variations globales, il est indispensable d'évaluer le rôle de la productivité marine sur le flux d'oxygène biosphérique.

5.2.4.3 Variations de la productivité marine et lien avec la reconstruction de productivité globale

La productivité marine est dépendante du type de phytoplancton et de la quantité de phytoplancton colonisant les eaux de surface. La productivité du phytoplancton est influencée par la température des eaux de surface, les apports en nutriments via les eaux profondes, les poussières ou encore l'étendue de la couverture de glace et la lumière (Boyd, 2002 ; Bopp et al., 2003 ; Balch, 2004 ; Zondervan et al., 2007 ; Wang et al., 2014 ; Balch et al., 2016 ; Petrou et al., 2016 ; Nissen et al., 2018).

5.2.4.3.1 *Traceurs indirects et qualitatifs de productivité biosphérique marine locale*

Les variations de productivité marine dans le passé sont estimées à travers les changements d'efficacité de la Pompe des Tissus Mous (STP) et de la Contre-Pompe des Carbonates (Carbonate Counter Pump, CCP). La STP peut être associée au flux d'oxygène biosphérique à travers la production d'oxygène via la photosynthèse par les producteurs primaires. Le Carbone Organique Total (COT), la silice biogène ou encore le Barium biogénique sont autant de traceurs géochimiques utilisés pour remonter aux variations de l'export de carbone organique et donc à l'efficacité de la STP (Jaccard et al., 2013 ; Manoj and Thamban, 2015). La CCP reflète les variations de la productivité marine à travers l'export de Carbone Inorganique Particulaire (PIC) produit par les coccolithophoridés et les foraminifères, principalement. La teneur en CaCO_3 ou le Ca_{XRF} dans les sédiments marins ainsi que les abondances et masses de calcite

des foraminifères et des coccolithes permettent d'estimer les changements d'efficacité de la CCP dans les sédiments. Le ratio STP/CCP est utilisé pour remonter aux variations de l'efficacité de la Pompe Biologique (Duchamp-Alphonse et al., 2018). Ces variations impactent la quantité de carbone piégé dans l'océan profond et par conséquent le flux de CO₂ vers l'atmosphère. Cependant, seule la STP impacte les flux d'oxygène d'origine biologique entre les océans et l'atmosphère.

La productivité biologique marine dans l'Océan Austral enregistre d'importants changements à l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaires et aurait un rôle majeur dans les variations de la pCO₂ atmosphérique (Sigman and Boyle, 2000 ; Kohfeld et al., 2005 ; Martinez-Garcia et al., 2009). En particulier, l'apport de fer par les poussières atmosphériques durant les périodes glaciaires, aussi appelé fertilisation par le fer, favoriserait une forte productivité marine dans la Zone Subantarctique (SAZ) et la Zone du Front Polaire (PFZ) de l'Océan Atlantique, participant à la baisse de la pCO₂ atmosphérique durant ces périodes froides (Martin, 1990 ; Bopp et al., 2003 ; Kohfeld et al., 2005 ; Martinez-Garcia et al., 2009).

Pour mieux comprendre la part de la productivité marine dans la productivité biosphérique globale et son impact possible sur le CO₂, nous avons sélectionné 3 enregistrements sédimentaires marins, un situé dans la Zone Antarctique du secteur Atlantique et deux dans la Zone Subantarctique des secteurs Atlantique et Pacifique de l'Océan Austral et reflétant les variations de STP et de CCP dans le but de remonter à l'efficacité de la Pompe Biologique (Jaccard et al., 2013 ; Diekmann and Kuhn, 2002 ; Martinez-Garcia et al., 2009 ; Dudley and Nelson, 1994 ; Schaefer et al., 2005). Ces enregistrements remplissent les conditions énoncées plus haut dans cette partie (5.2.4.1). Les données de Ca_{XRF}, de CaCO₃ et de COT obtenues dans cette étude sur la carotte MD04-2718, et présentées dans la première partie de ce chapitre, seront aussi utilisées pour obtenir une vision des variations de productivité marine dans les 3 secteurs de l'Océan Austral.

5.2.4.3.2 Archives sédimentaires retraçant les variations de la productivité marine

Pour rappel, la carotte MD04-2718 est située dans la PFZ du secteur Indien de l'Océan Austral (49°S). Elle couvre les derniers 840 ka et son modèle d'âge est basé sur la corrélation des données de SST, de Ca_{XRF} et de δ¹⁸O des foraminifères *N. pachyderma* s. avec le δD de la carotte Epica Dome C sur la chronologie AICC2012 (Jouzel et al., 2007 ; Bazin et al., 2013 ; Veres et al., 2013). La résolution des données de Ca_{XRF}, de CaCO₃ et de COT est respectivement de 0.4 ka, 7.9 ka et 21.9 ka sur les derniers 800 ka.

La carotte DSDP 594 offre un enregistrement continu du CaCO_3 au cours du dernier million d'années au large de la côte Sud-Est de la Nouvelle-Zélande, dans la SAZ du secteur Pacifique de l'Océan Austral (45°S , 1204 mètres de profondeur) (Dudley and Nelson, 1994 ; Schaefer et al., 2005). Le modèle d'âge initial de la carotte est basé sur la corrélation des variations de CaCO_3 et d'isotopes avec l'enregistrement du $\delta^{18}\text{O}$ global d'Imbrie et al. (1984). Pour pouvoir comparer au mieux la chronologie des différents événements entre les enregistrements locaux et le flux d'oxygène biosphérique globale de la carotte EDC, nous avons établi un nouveau modèle d'âge basé sur la synchronisation du δD de la carotte EDC sur la chronologie AICC2012 (Jouzel et al., 2007 ; Bazin et al., 2013 ; Veres et al., 2013) avec les données de SST de la carotte DSDP 594 (Schaefer et al., 2005) (Voir Annexe 2). La résolution obtenue sur les 800 ka est de 3.2 ka en moyenne.

Le deuxième enregistrement sélectionné est un enregistrement composite, qui se base sur deux carottes voisines, PS2489-2 et ODP 1090, situées dans la SAZ (43°S) du secteur Atlantique de l'Océan Austral, au Sud-Ouest de la côte Africaine. Elles ont respectivement été prélevées à 3794 et 3702 mètres de profondeur. La combinaison des deux enregistrements sédimentaires permet de remonter de façon continue jusqu'à plus de 3 millions d'années. Les données utilisées ici sont les pourcentages de COT, de CaCO_3 et de SiO_2 ainsi que le rapport COT/ CaCO_3 (Diekmann and Kuhn, 2002). La chronologie de ces enregistrements est basée sur le calage des données de $\delta^{18}\text{O}$ benthique avec la courbe composite de Lisiecki et Raymo sur LR04 (Martinez-Garcia et al., 2010). La résolution moyenne obtenue est de 2.8 ka.

Le dernier enregistrement sédimentaire sélectionné est la carotte ODP 1094, prélevée à 2807 mètres de profondeur, dans la Zone Antarctique du secteur Atlantique de l'Océan Austral (53°S). Les données de Ba/Fe mesurées sur cette carotte remontent jusqu'à 1 Ma, avec une très haute résolution de 0.2 ka sur les derniers 800 ka (Jaccard et al., 2013). Le modèle d'âge est basé sur la corrélation stratigraphique entre le $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères planctoniques et le δD de la carotte EDC sur la chronologie AICC2012 (Jaccard et al., 2013).

5.2.4.3.3 Synthèse des variations locales de productivité marine

Dans la SAZ du secteur Atlantique (carotte ODP 1090), les pourcentages de COT et de SiO_2 dans le sédiment sont généralement plus élevés pendant les périodes glaciaires que pendant les périodes interglaciaires (Diekmann and Kuhn, 2002). En particulier, les valeurs maximales sont observées durant les maximums glaciaires, avant les déglaciations. Ces valeurs plus élevées semblent indiquer une STP plus efficace durant les périodes glaciaires comparées aux périodes interglaciaires. De la même manière, les données de COT obtenues à basse résolution sur la carotte MD04-2718 semblent montrer une

tendance à l'augmentation durant les périodes glaciaires et en particulier pendant les maximums glaciaires, pouvant probablement être interprétées comme des augmentations d'efficacité de la STP. Nous sommes conscients que l'interprétation des variations de COT est rendue difficile par la faible résolution des données et que l'apport de nouvelles mesures des teneurs en COT sur cette archive sédimentaire est essentiel pour mieux contraindre les changements d'efficacité de la STP au niveau de ce site. Cependant, le schéma se répète pour la majorité des maximums glaciaires.

L'augmentation de la production exportée en lien avec la hausse de productivité marine au Nord du Front Polaire pendant les périodes glaciaires (Martinez-Garcia et al., 2009 ; Jaccard et al., 2013) est synchrone avec l'augmentation des flux de fer dans les mêmes sédiments et des flux de poussières enregistrés dans la carotte EDC (Lambert et al., 2008 ; Martinez-Garcia et al., 2009 ; 2011). L'augmentation des flux de poussières venant de Patagonie durant les périodes glaciaires (Kumar et al., 1995 ; Li et al., 2008) entrainerait une fertilisation par le fer des eaux de surface dans les zones au Nord du Front Polaire en particulier dans le secteur Atlantique, et ainsi une hausse de la productivité primaire et par conséquent de la STP (Martin et al., 1995, Watson et al., 2000, Kohfeld et al., 2005, Martinez-Garcia et al., 2009, Anderson et al., 2014). Dans les secteurs Indien et Pacifique, la hausse de la productivité exportée coïncide aussi avec la hausse des flux de poussières (Lamy et al., 2014 ; Thöle et al., 2019), cependant des études montrent que les apports par les sédiments pourraient être la principale source de fer dans les eaux de surface, les apports par les vents étant plus faibles que dans le secteur Atlantique (Tagliabue et al., 2014a ; 2014b ; 2017).

Dans la AAZ du secteur Atlantique, le ratio Ba/Fe de la carotte ODP 1094 augmente durant les Terminaisons et les interglaciaires, contrairement aux périodes glaciaires où les valeurs sont les plus basses. La hausse du Ba/Fe pendant les terminaisons et interglaciaires reflèterait un export de carbone organique plus important pendant ces périodes et par conséquent une augmentation d'efficacité de la STP (Jaccard et al., 2013).

Dans l'Océan Austral, les variations de productivité marine sont différentes entre le Sud du Front Polaire, principalement représenté par la Zone Antarctique, et le Nord du Front Polaire, c'est à dire la SAZ et la PFZ. Dans les SAZ et PFZ, la STP est plus efficace pendant les périodes glaciaires en lien avec une augmentation de la production exportée de carbone organique liée à une forte productivité marine (Martinez-Garcia et al., 2009). Pendant les périodes interglaciaires, la STP est moins efficace et la production carbonatée associée aux coccolithophoridés et aux foraminifères augmente, entrainant une hausse de l'efficacité de la CCP (Diekmann and Kuhn, 2002 ; Martinez-Garcia et al., 2009). A contrario, au Sud du front Polaire, il semblerait que la productivité marine soit réduite pendant les périodes glaciaires mais soit renforcée pendant les périodes interglaciaires (Jaccard et al., 2013 ; Hillenbrand et al., 2009).

A l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaires, la hausse de l'efficacité de la STP au Sud du Front Polaire durant les périodes interglaciaires pourrait participer à l'augmentation de la productivité biosphérique globale. L'anomalie positive du flux d'oxygène biosphérique enregistrée pendant le glaciaire MIS 14 pourrait aussi être impactée par une productivité primaire marine plus élevée pendant cette période, comme le suggère la forte productivité biologique continue enregistrée entre MIS 15 et MIS 13 sur la marge Ouest du continent Antarctique (Hillenbrand et al., 2009).

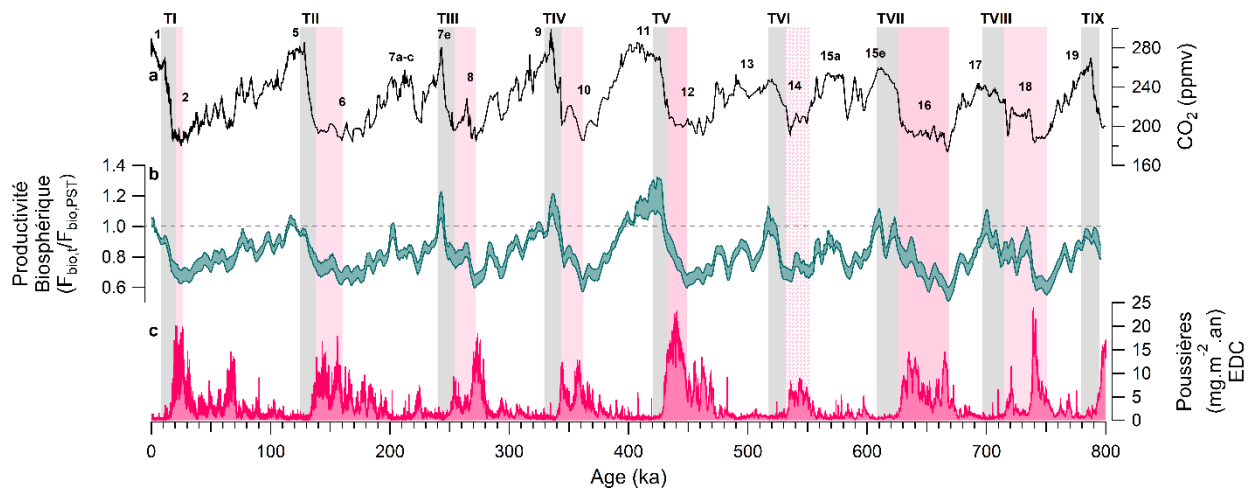


Figure 5.21 Impact des flux de fer sur la productivité biosphérique globale. **a** CO₂ (ppmv) (Bereiter et al., 2015), **b** Flux d'oxygène biosphérique (cette étude), **c** Flux de poussières mesuré dans la carotte Epica Dome C, Antarctique (Lambert et al., 2008), sur la chronologie AICC2012 (Bazin et al., 2013, Veres et al., 2013). Les bandes grisées représentent la période d'augmentation du CO₂ pendant les déglaciations. Les bandes roses représentent les périodes entre le minima de productivité biosphérique et le début de l'augmentation de CO₂. La zone hachée durant MIS 14 représente la période entre la baisse de productivité biosphérique après MIS 15 et le début de la hausse de CO₂.

Durant les périodes glaciaires, comme décrit plus haut dans ce chapitre, la productivité biosphérique globale enregistre une hausse précédant de plusieurs milliers à dizaines de milliers d'années les déglaciations. Cette hausse précoce de la productivité biosphérique globale ne peut être expliquée par une augmentation de la productivité terrestre. Au Nord du Front Polaire dans l'Océan Austral, la forte productivité primaire observée durant les périodes glaciaires pourrait expliquer cette hausse du flux de productivité globale. Des études dans les secteurs Atlantique et Pacifique ont montré que la productivité biologique dans cette zone durant les glaciaires était favorisée par les apports de fer provenant des flux de poussières éoliennes transportées depuis les continents et enregistrés dans les sédiments marins et dans la glace Antarctique (Martinez-Garcia et al., 2009 ; Lamy et al., 2014). Contrairement aux flux de fer des carottes marines, dont la chronologie est souvent basée sur le modèle d'âge LR04, le flux de poussières de la carotte EDC (Lambert et al., 2008) est basé sur l'échelle d'âge AICC2012, permettant de s'affranchir de quelconque décalage lié au modèle d'âge lors de la comparaison avec le flux d'oxygène

biosphérique reconstruit à l'aide du $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 de la même carotte. Le flux de poussières de la carotte EDC (Lambert et al., 2008) et le flux d'oxygène biosphérique montrent une bonne concordance, la productivité biosphérique globale augmentant lors des périodes de fort flux de poussières (Figure 5.21). En particulier, durant les glaciaires MIS 12 et MIS 16, le flux d'oxygène biosphérique reconstruit à partir des données de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 augmente 30 ka et 70 ka avant la hausse du CO_2 enregistrée pendant les terminaisons VII et V respectivement. Cette hausse de la productivité marine pourrait favoriser la séquestration du carbone en grande quantité dans l'océan profond et participerait ainsi à la baisse du CO_2 pendant les périodes glaciaires (Martin, 1990 ; Bopp et al., 2003 ; Kohfeld et al., 2005 ; Martinez-Garcia et al., 2009).

A contrario des données de STP, les données de CaCO_3 et de Ca_{XRF} soulignent une production carbonatée plus importante pendant les périodes interglaciaires dans la SAZ des secteurs Atlantique (Diekmann and Kuhn, 2002) et Pacifique (Dudley and Nelson, 1994 ; Schaefer et al., 2005) et dans la PFZ du secteur Indien (cette étude). L'efficacité de la CCP augmenterait donc durant les périodes interglaciaires dans ces zones de l'Océan Austral, entraînant une baisse de l'efficacité de la Pompe Biologique marine. Cette Pompe Biologique plus faible engendrerait une source supplémentaire de CO_2 depuis l'océan de surface vers l'atmosphère (Hain et al., 2014 ; Duchamp-Alphonse et al., 2018), participant à la hausse du CO_2 pendant les déglaciations et les périodes interglaciaires.

Les variations de productivité primaire marine et de production carbonatée dans les différents secteurs de l'Océan Austral montrent une grande variabilité des changements de l'efficacité de la STP et de la CCP, autant dans le temps que dans l'espace. La quantification des variations glaciaires-interglaciaires du flux net d'oxygène lié à la productivité marine est donc difficile de par la diversité locale des variations mais aussi et surtout du fait du manque de données directes. La STP représente la productivité exportée liée aux producteurs primaires dans l'océan de surface. Une STP plus efficace est liée à une plus grande production primaire et donc à un flux d'oxygène plus important via la photosynthèse, impactant positivement la productivité biosphérique globale. A contrario, il est plus difficile de relier la CCP au flux d'oxygène biosphérique. Alors que les coccolithophoridés sont liés à la CCP mais aussi à la STP, et leur productivité étant reflétée dans le signal de COT des sédiments, ce n'est pas le cas des foraminifères, qui n'utilisent pas la photosynthèse. Les coccolithophoridés et les algues liées aux coraux réalisent quant à eux la photosynthèse pour produire de la matière organique et influencerait la GPP de O_2 . L'augmentation de la productivité des coccolithophoridés ou encore le développement de récifs coralliens pourraient donc causer une hausse du flux d'oxygène biosphérique, mais ces mécanismes sont très compliqués à quantifier.

Malgré la difficulté de comparaison entre les STP et CCP et le flux d'oxygène lié à la productivité de la biosphère, ces données permettent d'obtenir une première estimation qualitative de l'impact de la productivité marine autant sur le cycle de l'oxygène que du carbone, à travers l'étude des variations de la Pompe Biologique.

5.2.5 Lien entre productivité biosphérique globale et CO₂

La comparaison des différents enregistrements locaux de productivité terrestre et marine permet de dépeindre l'origine des variations de la productivité biosphérique globale au cours des 9 derniers cycles climatiques. Alors que la productivité terrestre est faible pendant les périodes glaciaires (Tzedakis et al., 2009 ; Prokopenko et al., 2006 ; Melles et al., 2012), elle joue un rôle majeur sur la productivité globale pendant les périodes interglaciaires grâce au développement de plantes à forte productivité et à l'étendue spatiale du couvert végétal, en particulier dans les hautes latitudes de l'hémisphère Nord. La productivité marine jouerait aussi un impact durant les périodes interglaciaires avec la hausse de l'efficacité de la Pompe des Tissus Mous dans la Zone Antarctique de l'Océan Austral (Hillenbrand et al., 2009 ; Jaccard et al., 2013). Durant les périodes glaciaires, la hausse de la productivité primaire au Nord du Front Polaire liée à l'apport de Fer éolien par les continents et par la circulation océanique serait entre autre à l'origine de l'augmentation du flux d'oxygène biosphérique global quelques milliers à dizaines de milliers d'années avant les déglaciations. La variabilité climatique enregistrée dans les enregistrements locaux à l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaires s'observe aussi dans les variations globales de productivité biosphérique. Le développement important de la productivité terrestre durant la terminaison V et le début de MIS 11 serait la cause du flux d'oxygène biosphérique le plus important des derniers 9 interglaciaires. Ces résultats montrent que la productivité de la biosphère est fortement influencée par des facteurs climatiques internes globaux comme les variations de température et de CO₂, le volume des glaces, mais aussi locaux, comme la circulation océanique, les apports de fer, et le climat régional. Les facteurs externes comme les paramètres orbitaux et l'insolation jouent eux aussi un rôle majeur dans les changements de productivité terrestre et marine.

La hausse de l'activité photosynthétique illustrée par la hausse du flux d'oxygène biosphérique pendant les interglaciaires permettrait une fixation du CO₂ plus importante et ainsi une réduction de ce gaz à effet de serre dans l'atmosphère pendant ces périodes. Au premier abord, les périodes de forte productivité coïncident avec une hausse de CO₂ dans l'atmosphère, posant la question de l'impact de la productivité biosphérique sur le CO₂. Cependant, à l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaires de ces derniers 800 ka, on peut observer des périodes où la hausse de cette productivité biologique globale aurait permis de diminuer le CO₂ ou d'atténuer son augmentation. C'est par exemple le cas de

l'interglaciaire MIS 11, durant lequel, comme détaillé dans le chapitre 3, l'exceptionnelle productivité biosphérique enregistrée durant la Terminaison V et le début de l'interglaciaire, aurait permis de contrebalancer la source de CO₂ liée à la forte productivité carbonatée enregistrée aux hautes et basses latitudes. Durant les périodes glaciaires, la hausse de la productivité biologique marine liée aux apports de fer dans l'Océan Austral pourrait participer aux faibles teneurs en CO₂ atmosphérique, comme suggéré par plusieurs études (Bopp et al., 2003 ; Kohfeld et al., 2005 ; Gottshalk et al., 2019).

5.2.6 Conclusion de l'étude des variations de la productivité biologique globale à l'échelle des derniers 800 ka et son impact sur la concentration atmosphérique en CO₂

Les nouvelles données de $\Delta^{17}\text{O}$ de O₂ mesurées dans les bulles d'air de la carotte de glace Epica Dome C sur la période entre 445 et 800 ka permettent de reconstruire pour la première fois les flux d'oxygène liés à la productivité biosphérique globale tout au long des derniers 800 ka. La productivité biosphérique est plus élevée pendant les périodes interglaciaires que pendant les périodes glaciaires. A l'échelle des 9 derniers interglaciaires, on observe une légère augmentation des flux d'oxygène lors des interglaciaires postérieurs à la MBT. La plus forte productivité est enregistrée lors de la Terminaison V et le début de l'interglaciaire MIS 11, avec une augmentation moyenne de 20% par rapport au dernier interglaciaire. L'étude des enregistrements locaux de productivité terrestre et marine, combinée à de nouvelles données de productivité dans l'Océan Austral, a permis de discuter l'origine des variations globales et d'analyser leur impact sur les changements d'O₂ et de CO₂ atmosphériques durant les cycles glaciaires-interglaciaires. L'utilisation de traceurs indirects de productivité locale permet d'obtenir une première estimation qualitative de l'origine des flux d'oxygène biosphérique. De nouveaux enregistrements de productivité locale comme par exemple sur les continents des basses latitudes ou encore dans les divers océans du globe au cours des derniers 800 ka permettraient de mieux estimer les variations de productivité et leur impact sur le flux d'oxygène lié à la productivité biosphérique globale. La quantification de la part de la productivité terrestre et marine reste cependant complexe de par la difficulté à relier les différents traceurs à un signal de GPP de O₂, en particulier pour la productivité marine. Un travail futur pour estimer de manière quantitative la variation des flux d'oxygène terrestre et marin durant les cycles glaciaires-interglaciaires à l'aide de modèles permettrait de mieux comprendre la contribution de chacun au signal global de productivité et de faire le lien avec le cycle du carbone, et en particulier avec le CO₂ atmosphérique.

Enfin, à côté des implications sur le cycle du carbone et le CO₂ atmosphérique, la nouvelle reconstruction de l'évolution du flux d'oxygène lié à la productivité brute de la biosphère au cours des derniers 800 ka permet d'éclairer d'un jour nouveau le cycle de l'oxygène atmosphérique comme perspective de ce travail. L'étude du ratio O₂/N₂ dans les bulles d'air des carottes de glace au cours des 800 ka a révélé une diminution progressive de la pression partielle d'O₂ dans l'atmosphère (P_{O₂}), obtenu à partir de ce ratio (Stolper et al., 2016 ; Extier et al., 2018). Ces études montrent une baisse de la P_{O₂} de 7 ‰ environ sur les derniers 800 ka. Cette baisse peut être expliquée en partie par les variations entre sources et puits d'O₂, avec une hausse de 2% des puits par rapport aux sources. Une augmentation des taux d'érosion ainsi qu'une baisse de la température globale de l'océan pourrait en partie expliquer cette baisse (Stolper et al., 2016). De plus, Kölling et al., 2019 suggèrent que l'oxydation de la pyrite, processus consommateur d'O₂ pourrait expliquer jusqu'à 70% de la baisse observée de P_{O₂}. Néanmoins, ces mécanismes ne suffisent pas pour expliquer la totalité de la baisse de P_{O₂} à l'échelle des derniers 800 ka. Les nouvelles données de flux d'oxygène biosphérique mettent une contrainte forte sur l'influence des processus de photosynthèse et de respiration sur l'évolution de ce signal de O₂/N₂.

5.3 Conclusion

L'étude des données géochimiques et micropaléontologiques de la carotte MD04-2718 sur les derniers 840 ka ainsi que les nouvelles mesures du $\Delta^{17}\text{O}$ de O₂ acquises au cours de la période 445-800 ka ont permis de mettre en évidence les variations glaciaires–interglaciaires de la Pompe Biologique et de la productivité biosphérique globale.

Dans la Zone du Front Polaire du secteur Indien de l'Océan Austral, la Contre-Pompe des Carbonates est plus efficace pendant les périodes interglaciaires, en lien avec une augmentation de la productivité des coccolithophoridés et des foraminifères. Cette hausse de la productivité des producteurs carbonatés semble être favorisée par des températures de surface plus clémentes et des apports de nutriments liés à la revigoration des upwellings austraux à la suite d'une migration des Westerlies et des fronts austraux vers le Sud. A contrario, la Pompe des Tissus Mous, reflétée par les teneurs en COT dans le sédiment, semble être plus importante pendant les périodes glaciaires, favorisant l'efficacité de la Pompe Biologique et le puits de carbone vers l'océan.

A l'échelle globale, la productivité biosphérique est plus importante pendant les déglaciations et les périodes interglaciaires. Cette forte productivité semble être en premier ordre influencée par la

productivité terrestre, mais le manque de données de productivité dans l'Océan restreint notre compréhension de ce signal et la quantification du ratio de productivité terrestre et marine.

La reconstruction de la productivité biologique au cours des derniers 800 ka permet de confirmer la singularité de la Terminaison V et de l'interglaciaire MIS 11. En effet dans le secteur Indien de l'Océan Austral, les traceurs géochimiques et micropaléontologiques enregistrent pendant cette période, la plus forte production carbonatée des 9 derniers interglaciaires. Quant à la productivité biosphérique globale, les nouvelles données de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 acquises permettent de confirmer l'exceptionnelle productivité globale enregistrée pendant la Terminaison V et le début de MIS 11, avec un flux d'oxygène en moyenne 20% supérieur au dernier interglaciaire et aux interglaciaires antérieurs.

Ces nouvelles données de productivité biologique à l'échelle locale et globale apportent de nouveaux éléments de réponse pour comprendre l'impact de la biosphère sur le cycle du carbone et de l'oxygène. Cependant, la quantification de ces variations reste complexe et un effort doit être fait pour compléter les enregistrements déjà existants.

Conclusion et perspectives

A l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaires, la productivité biologique joue un rôle non négligeable sur l'amplitude des variations de la concentration atmosphérique en CO₂. L'étude combinée des variations de productivité biologique enregistrées dans le secteur Indien de l'Océan Austral et à l'échelle du globe au cours de cette thèse, a permis d'apporter de nouveaux éléments de compréhension quant à la relation existante entre productivité biologique et concentration en CO₂ dans l'atmosphère au cours des derniers 800 ka, et notamment pendant la Terminaison V et l'interglaciaire MIS 11.

Une forte productivité biologique pendant la Terminaison V et MIS 11

La reconstruction des flux d'oxygène liés à la productivité biosphérique globale à partir des mesures de $\Delta^{17}\text{O}$ de O₂ obtenues pendant la Terminaison V et le début de MIS 11, a permis de révéler une productivité biologique exceptionnelle pendant cette période, avec une hausse de 10 à 30% comparée aux déglaciations et interglaciaires suivants. Cette forte productivité globale s'accompagne d'une très forte production carbonatée marine. C'est notamment le cas dans le secteur Indien de l'Océan Austral où l'analyse géochimique de la fraction carbonatée combinée à l'analyse micropaléontologique des abondances et masses de calcite des coccolithes et foraminifères de la carotte sédimentaire MD04-2718 au cours de la période MIS 12 – MIS 10 (440-360 ka), ont permis de révéler une production et un export exceptionnels de CaCO₃ d'origine biologique durant l'interglaciaire MIS 11. Cette forte production carbonatée, liée à une productivité accrue de l'espèce de coccolithes *Gephyrocapsa*, est ainsi associée à une Contre-Pompe des Carbonates plus efficace dans le secteur.

L'étude de l'abondance des espèces *C. pelagicus* et *C. leptoporus* et de la masse moyenne des Noelaerhabdaceae combinées aux températures de surface et au $\delta^{13}\text{C}$ des *N. pachyderma* s. ont permis de montrer que cette hausse de l'efficacité de la Contre-Pompe des Carbonates était liée à une revigoration des upwellings austraux pendant la Terminaison V et une augmentation des températures pendant l'interglaciaire MIS 11, en lien avec une migration des fronts austraux et des Westerlies vers le Sud. Tandis que l'augmentation de la concentration en CO₂ atmosphérique pendant la Terminaison V semble être liée à la revigoration des upwellings austraux permettant le transfert d'une partie du CO₂ piégé dans le réservoir océanique profond vers l'atmosphère, la productivité biologique globale et la Pompe Biologique australe permettraient d'expliquer en partie le long plateau de CO₂ enregistré pendant MIS 11.

En effet, la comparaison de l'ensemble des résultats obtenus pendant la Terminaison V et MIS 11 avec les données de la littérature, que ce soit les enregistrements globaux du $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ et du niveau marin ou les enregistrements locaux de productivité terrestre et de Pompe Biologique ont permis de démontrer que l'augmentation d'~20% de la productivité globale et l'augmentation de l'efficacité de la CCP seraient toutes les deux liées à la faible excentricité enregistrée durant cette période, et expliqueraient en grande partie, le long plateau de CO_2 enregistré pendant MIS 11. En effet, sous de telles conditions, l'augmentation de la durée de la saison d'été favoriserait le développement du couvert végétal ainsi que la productivité de l'espèce de coccolithe *Gephyrocapsa*. Dans ce contexte, alors que la hausse de la production carbonatée marine, notamment associée à la production accrue de *Gephyrocapsa sp.*, aurait eu tendance à diminuer l'efficacité de la Pompe Biologique et à réduire le flux de CO_2 vers l'océan, la forte productivité biologique enregistrée à l'échelle du globe, entre autre lié à un couvert végétal plus développé, aurait permis de contrebalancer cette tendance en diminuant la concentration atmosphérique en CO_2 dans l'atmosphère au début de la période interglaciaire MIS 11.

Variations de la productivité biologique et impact sur le CO_2 à l'échelle des derniers 800 ka

Les nouvelles mesures de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 au cours de la période 445-800 ka, effectuées durant cette thèse, ont permis d'étendre la reconstruction du flux d'oxygène lié à la productivité biosphérique globale. A l'échelle des 800 ka, la productivité biologique est plus faible de 30-40% pendant les périodes glaciaires comparées aux périodes interglaciaires. Les 4 interglaciaires les plus anciens montrent une productivité biologique semblable voire plus faible que l'interglaciaire actuel. Ces nouvelles données confirment que la productivité de la biosphère durant la Terminaison V et MIS 11 est bien la plus importante. Pour mieux comprendre l'origine de ces variations, ces résultats ont été comparés aux données publiées de productivité terrestre et aux données de productivité marine dans les secteurs Pacifique et Atlantique de l'Océan Austral ainsi qu'aux données géochimiques de la carotte MD04-2718 permettant de remonter à l'efficacité de la Pompe Biologique.

Les analyses de CaCO_3 , Ca_{XRF} , COT, des coccolithes et des foraminifères de la carotte MD04-2718 permettant de remonter à l'efficacité de la Pompe Biologique au cours des 800 ka, ont permis d'incrémenter les données de productivité biologique obtenues dans la littérature, et de mieux comprendre la reconstruction des flux de productivité biosphérique globale effectuée sur cet intervalle de temps, à partir du nouveau signal de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 d'EDC. Pendant les périodes interglaciaires, la plus forte production de carbonates marins et leur export dans le réservoir océanique profond semblent

engendrer une Pompe Biologique moins efficace, tandis que la hausse de productivité terrestre semble être à l'origine de l'augmentation de la productivité de la biosphère globale. Le schéma mis en évidence pendant la TV et pendant MIS 11 montrant les effets inverses de la productivité continentale et de la CCP sur les teneurs en CO₂ atmosphérique, semble donc généralement s'appliquer à l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaires des derniers 800 ka. L'hypothèse d'une migration vers le sud (nord) des Westerlies et des fronts océaniques comme processus à l'origine d'une plus forte (faible) CCP pendant les interglaciaires (glaciaires) semble notamment vérifiée à cette échelle de temps.

Les plus fortes teneurs en COT d'origine phytoplanctonique obtenues sur la carotte MD04-2718 pendant les périodes glaciaires quelques dizaines de milliers d'années avant les terminaisons, concomitantes à de fortes teneurs en COT et biomarqueurs dans la Zone Subantarctique des secteurs Pacifique et Atlantique, sont interprétées comme reflétant une augmentation de l'efficacité de la Pompe des Tissus Mous et probablement de la productivité primaire dans l'Océan Austral. Dans la mesure où ces augmentations s'accompagnent d'une augmentation des apports en poussières riches en fer dans la Zone Subantarctique, et sont concomitantes de la hausse significative du flux d'oxygène biosphérique global, il est envisagé qu'une plus forte productivité dans les Zones de l'Océan Austral située au Nord du Front polaire, stimulée par les apports en Fer d'origine éolienne, puisse avoir une incidence non négligeable sur la productivité biologique globale et notamment sur son augmentation à la fin des périodes glaciaires.

Dans tous les cas, l'ensemble des résultats montre la singularité de MIS 11 et confirme que cet interglaciaire enregistre la plus forte productivité biologique globale ainsi que la plus forte Contre-Pompe des Carbonates dans le secteur indien de l'Océan Austral, à l'échelle des derniers 800 ka. Cet interglaciaire apparaît par ailleurs comme une période clé de basculement des cycles glaciaires-interglaciaires.

Perspectives

Un besoin crucial de données locales de productivité biologique

L'un des points majeurs soulevé au cours de ce travail est le manque de données locales de productivité biologique terrestre et marine. Aujourd'hui, il n'existe que trop peu d'études retraçant les variations de productivité locale à l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaires des derniers 800 ka. Alors que des enregistrements de productivité terrestre existent dans les hautes et moyennes latitudes Nord des continents asiatique et européen, aucune donnée n'est disponible pour les hautes latitudes Nord-

américaines ou les hautes latitudes Sud, ainsi que pour les basses latitudes. Pourtant, les plantes se développant aux basses latitudes font parties des plantes à forte productivité. Ces régions pourraient donc fortement influencer le flux d'oxygène lié à la productivité biosphérique globale.

A l'échelle des océans, peu d'études permettent de retracer les variations de la Pompe Biologique dans l'Océan Austral à l'échelle des derniers 800 ka. En particulier, de nouvelles données de productivité dans la Zone Antarctique et dans les Zones au Nord du Front Polaire dans les trois secteurs de l'Océan Austral permettraient de mieux comprendre la dichotomie observée en terme de productivité entre Zone Antarctique et Zone Subantarctique et ainsi d'avoir une vision plus régionale des variations de la Pompe Biologique et de mieux comprendre son impact sur les variations de CO₂ atmosphérique. La combinaison de différents traceurs de productivité (Barium, Silice biogène, alkénones, COT, Brome) permettrait de mieux appréhender les variations de la Pompe des Tissus Mous au cours des cycles glaciaires-interglaciaires. De même, l'approche combinée des données géochimiques et micropaléontologiques pour retracer la production carbonatée permettrait de quantifier l'impact des coccolithes et des foraminifères sur l'efficacité de la Contre-Pompe des Carbonates. Enfin, il est important de regarder les variations de productivité marine dans les autres régions océaniques du globe, les basses latitudes pouvant avoir un impact fort sur la Contre-Pompe des Carbonates. Un effort doit être fait dans le futur pour pallier au manque de données de productivité biologique terrestre et marine et ainsi mieux estimer leur impact sur la productivité biologique globale ainsi que sur le CO₂ atmosphérique.

L'importance de la modélisation sur l'étude des variations de productivité locale et globale

Les traceurs de productivité terrestre et marine dans les sédiments lacustre et marins sont des traceurs indirects de productivité, ne permettant d'étudier que de manière qualitative leur impact sur le cycle de l'oxygène et du carbone. L'utilisation couplée des données empiriques avec des sorties de modèles de végétation et de biogéochimie marine permettrait de faciliter la comparaison entre productivité globale et locale.

De plus, l'utilisation des modèles doit nous aider à mieux quantifier les flux d'oxygène (reliés directement aux variations de $\Delta^{17}\text{O}$ de O₂) et de carbone d'origines terrestre et marine. A titre d'exemple, récemment, la composition isotopique de l'oxygène a été implémentée dans le modèle de climat iLOVECLIM, qui, combiné avec le modèle de végétation CARAIB, permet d'étudier les facteurs qui influencent le $\delta^{18}\text{O}$ de O₂ de l'atmosphère et ainsi de mieux interpréter ce traceur complexe qui intègre les influences du cycle hydrologique passé et des variations de la biosphère. Le même exercice est en cours pour implémenter

le $\delta^{18}\text{O}$ de O_2 échangé avec la biosphère marine dans ce même modèle iLOVECLIM (post-doctorat Ji-Woong Yang). Il sera ensuite direct d'adapter cette approche pour le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 pour pouvoir mieux quantifier le flux d'oxygène lié à la productivité biosphérique globale.

Une meilleure compréhension du cycle de l'oxygène à longue échelle de temps

Comme vu dans le dernier chapitre, l'étude du ratio O_2/N_2 dans les bulles d'air piégées dans la glace à l'échelle des derniers 800 ka a révélé une baisse graduelle de la pression partielle d' O_2 dans l'atmosphère l'ordre de 7‰ environ. Alors que les différents mécanismes proposés jusque-là ne permettent pas d'expliquer la totalité de cette baisse, l'apport de la reconstruction des flux d'oxygène liés à la productivité de la biosphère au cours des derniers 800 ka permettrait de mieux contraindre l'influence de la photosynthèse et de la respiration sur l'évolution de la pression partielle d' O_2 à longue échelle de temps. Ce travail est en cours dans le cadre d'un article en cours de préparation.

Bibliographie

- Abelmann, A., Gersonde, R., Knorr, G., Zhang, X., Chaplignin, B., Maier, E., Esper, O., Friedrichsen, H., Lohmann, G., Meyer, H., Tiedemann, R., 2015. The seasonal sea-ice zone in the glacial Southern Ocean as a carbon sink. *Nature Communications* 6. <https://doi.org/10.1038/ncomms9136>
- Adkins, J.F., McIntyre, K., Schrag, D.P., 2002. The salinity, temperature, and $\delta^{18}\text{O}$ of the glacial deep ocean. *Science* 298, 1769–1773.
- Álvarez, M.C., Flores, J.A., Sierro, F.J., Molina-Cruz, A., 2010. Long-term upwelling evolution in tropical and equatorial Pacific during the last 800 kyr as revealed by coccolithophore assemblages. *Geobios* 43, 123–130. <https://doi.org/10.1016/j.geobios.2009.07.001>
- Amore, F.O., Flores, J.A., Voelker, A.H.L., Lebreiro, S.M., Palumbo, E., Sierro, F.J., 2012. A Middle Pleistocene Northeast Atlantic coccolithophore record: Paleoclimatology and paleoproductivity aspects. *Marine Micropaleontology* 90–91, 44–59. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2012.03.006>
- Anderson, R.F., Ali, S., Bradtmiller, L.I., Nielsen, S.H.H., Fleisher, M.Q., Anderson, B.E., Burckle, L.H., 2009. Wind-Driven Upwelling in the Southern Ocean and the Deglacial Rise in Atmospheric CO_2 . *Science* 323, 1443–1448. <https://doi.org/10.1126/science.1167441>
- Anderson, R.F., Barker, S., Fleisher, M., Gersonde, R., Goldstein, S.L., Kuhn, G., Mortyn, P.G., Pahnke, K., Sachs, J.P., 2014. Biological response to millennial variability of dust and nutrient supply in the Subantarctic South Atlantic Ocean. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 372, 20130054–20130054. <https://doi.org/10.1098/rsta.2013.0054>
- Andrulleit, H., 1997. Coccolithophore fluxes in the Norwegian-Greenland Sea: Seasonality and assemblage alterations. *Marine Micropaleontology* 31, 45–64. [https://doi.org/10.1016/S0377-8398\(96\)00055-2](https://doi.org/10.1016/S0377-8398(96)00055-2)
- Angert, A., Muhr, J., Negron Juarez, R., Alegria Muñoz, W., Kraemer, G., Ramirez Santillan, J., Chambers, J.Q., Trumbore, S.E., 2012. The contribution of respiration in tree stems to the Dole Effect. *Biogeosciences* 9, 4037–4044. <https://doi.org/10.5194/bg-9-4037-2012>
- Angert, A., Rachmilevitch, S., Barkan, E., Luz, B., 2003. Effects of photorespiration, the cytochrome pathway, and the alternative pathway on the triple isotopic composition of atmospheric O_2 . *Global Biogeochemical Cycles* 17. <https://doi.org/10.1029/2002GB001933>
- Antia, A.N., Koeve, W., Fischer, G., Blanz, T., Schulz-Bull, D., Schölten, J., Neuer, S., Kremling, K., Kuss, J., Peinert, R., Hebbeln, D., Bathmann, U., Conte, M., Fehner, U., Zeitzechel, B., 2001. Basin-wide particulate carbon flux in the Atlantic Ocean: Regional export patterns and potential for atmospheric CO_2 sequestration. *Global Biogeochem. Cycles* 15, 845–862. <https://doi.org/10.1029/2000GB001376>
- Archer, D.E., Martin, P.A., Milovich, J., Brovkin, V., Plattner, G.-K., Ashendel, C., 2003. Model sensitivity in the effect of Antarctic sea ice and stratification on atmospheric $p\text{CO}_2$. *Paleoceanography* 18, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2002PA000760>
- Badger, M.R., von Caemmerer, S., Ruuska, S., Nakano, H., 2000. Electron flow to oxygen in higher plants and algae: rates and control of direct photoreduction (Mehler reaction) and rubisco oxygenase. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences* 355, 1433–1446.

- Balch, W.M., 2004. Re-evaluation of the physiological ecology of coccolithophores 26.
- Balch, W.M., Bates, N.R., Lam, P.J., Twining, B.S., Rosengard, S.Z., Bowler, B.C., Drapeau, D.T., Garley, R., Lubelczyk, L.C., Mitchell, C., Rauschenberg, S., 2016. Factors regulating the Great Calcite Belt in the Southern Ocean and its biogeochemical significance. *Global Biogeochemical Cycles* 30, 1124–1144. <https://doi.org/10.1002/2016GB005414>
- Balch, W.M., Drapeau, D.T., Bowler, B.C., Lyczkowski, E.R., Lubelczyk, L.C., Painter, S.C., Poulton, A.J., 2014. Surface biological, chemical, and optical properties of the Patagonian Shelf coccolithophore bloom, the brightest waters of the Great Calcite Belt. *Limnol. Oceanogr.* 59, 1715–1732. <https://doi.org/10.4319/lo.2014.59.5.1715>
- Balch, W.M., Drapeau, D.T., Bowler, B.C., Lyczkowski, E., Booth, E.S., Alley, D., 2011. The contribution of coccolithophores to the optical and inorganic carbon budgets during the Southern Ocean Gas Exchange Experiment: New evidence in support of the “Great Calcite Belt” hypothesis. *Journal of Geophysical Research* 116. <https://doi.org/10.1029/2011JC006941>
- Balestra, B., 2004. Coccolithophorids from the Southeast Greenland Margin (Northern North Atlantic): production, ecology and the surface sediment record. *Micropaleontology* 50, 23–34. https://doi.org/10.2113/50.Suppl_1.23
- Bareille, G., Labracherie, M., Bertrand, P., Labeyrie, L., Lavaux, G., Dignan, M., 1998. Glacial–interglacial changes in the accumulation rates of major biogenic components in Southern Indian Ocean sediments. *Journal of Marine Systems* 17, 527–539. [https://doi.org/10.1016/S0924-7963\(98\)00062-1](https://doi.org/10.1016/S0924-7963(98)00062-1)
- Barkan, E., Luz, B., 2011. The relationships among the three stable isotopes of oxygen in air, seawater and marine photosynthesis. *Rapid communications in mass spectrometry: RCM* 25, 2367.
- Barkan, E., Luz, B., 2007. Diffusivity fractionations of $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{17}\text{O}$ and $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ in air and their implications for isotope hydrology. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 21, 2999–3005. <https://doi.org/10.1002/rcm.3180>
- Barkan, E., Luz, B., 2003. High-precision measurements of $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ of O_2 and O_2/Ar ratio in air. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 17, 2809–2814. <https://doi.org/10.1002/rcm.1267>
- Barker, S., Archer, D., Booth, L., Elderfield, H., Henderiks, J., Rickaby, R.E.M., 2006. Globally increased pelagic carbonate production during the Mid-Brunhes dissolution interval and the CO_2 paradox of MIS 11. *Quaternary Science Reviews* 25, 3278–3293. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2006.07.018>
- Barnola, J.-M., Raynaud, D., Korotkevich, Y.S., Lorius, C., 1987. Vostok ice core provides 160,000-year record of atmospheric CO_2 . *Nature* 329, 408.
- Battle, M., Bender, M., Sowers, T., Tans, P., Butler, J., Elkins, J., Ellis, J., Conway, T., Zhang, N., Lang, P., 1996. Atmospheric gas concentrations over the past century measured in air from firn at the South Pole. *Nature* 383, 231–235.
- Baumann, K.-H., Böckel, B., Frenz, M., 2004. Coccolith contribution to South Atlantic carbonate sedimentation, in: Thierstein, H.R., Young, J.R. (Eds.), *Coccolithophores*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 367–402. https://doi.org/10.1007/978-3-662-06278-4_14
- Baumann, K.-H., Čepek, M., Kinkel, H., 1999. Coccolithophores as Indicators of Ocean Water Masses, Surface-Water Temperature, and Paleoproductivity — Examples from the South Atlantic, in: Fischer, G.,

- Wefer, G. (Eds.), *Use of Proxies in Paleoceanography*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 117–144. https://doi.org/10.1007/978-3-642-58646-0_4
- Bazin, L., Landais, A., Capron, E., Masson-Delmotte, V., Ritz, C., Picard, G., Jouzel, J., Dumont, M., Leuenberger, M., Prié, F., 2016. Phase relationships between orbital forcing and the composition of air trapped in Antarctic ice cores. *Climate of the Past* 12, 729–748. <https://doi.org/10.5194/cp-12-729-2016>
- Bazin, L., Landais, A., Lemieux-Dudon, B., Toyé Mahamadou Kele, H., Veres, D., Parrenin, F., Martinerie, P., Ritz, C., Capron, E., Lipenkov, V., Loutre, M.-F., Raynaud, D., Vinther, B., Svensson, A., Rasmussen, S.O., Severi, M., Blunier, T., Leuenberger, M., Fischer, H., Masson-Delmotte, V., Chappellaz, J., Wolff, E., 2013. An optimized multi-proxy, multi-site Antarctic ice and gas orbital chronology (AICC2012): 120-800 ka. *Clim. Past* 9, 1715–1731. <https://doi.org/10.5194/cp-9-1715-2013>
- Beaufort, L., 2005. Weight estimates of coccoliths using the optical properties (birefringence) of calcite. *Micropaleontology* 51, 289–297. <https://doi.org/10.2113/gsmicropal.51.4.289>
- Beaufort, L., Barbarin, N., Gally, Y., 2014. Optical measurements to determine the thickness of calcite crystals and the mass of thin carbonate particles such as coccoliths. *Nature Protocols* 9, 633–642. <https://doi.org/10.1038/nprot.2014.028>
- Beaufort, L., Dollfus, D., 2004. Automatic recognition of coccoliths by dynamical neural networks. *Marine Micropaleontology* 51, 57–73. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2003.09.003>
- Beaufort, L., Probert, I., de Garidel-Thoron, T., Bendif, E.M., Ruiz-Pino, D., Metzl, N., Goyet, C., Buchet, N., Coupel, P., Grelaud, M., Rost, B., Rickaby, R.E.M., de Vargas, C., 2011. Sensitivity of coccolithophores to carbonate chemistry and ocean acidification. *Nature* 476, 80–83. <https://doi.org/10.1038/nature10295>
- Beer, C., Reichstein, M., Tomelleri, E., Ciais, P., Jung, M., Carvalhais, N., Rodenbeck, C., Arain, M.A., Baldocchi, D., Bonan, G.B., Bondeau, A., Cescatti, A., Lasslop, G., Lindroth, A., Lomas, M., Luysaert, S., Margolis, H., Oleson, K.W., Rouspard, O., Veenendaal, E., Viovy, N., Williams, C., Woodward, F.I., Papale, D., 2010. Terrestrial Gross Carbon Dioxide Uptake: Global Distribution and Covariation with Climate. *Science* 329, 834–838. <https://doi.org/10.1126/science.1184984>
- Bender, M., Sowers, T., Labeyrie, L., 1994. The Dole Effect and its variations during the last 130,000 years as measured in the Vostok Ice Core. *Global Biogeochemical Cycles* 8, 363–376. <https://doi.org/10.1029/94GB00724>
- Bender, M., Sowers, T., Lipenkov, V., 1995. On the concentrations of O₂, N₂, and Ar in trapped gases from ice cores. *Journal of Geophysical Research* 100, 18651. <https://doi.org/10.1029/94JD02212>
- Bender, M.L., 2002. Orbital tuning chronology for the Vostok climate record supported by trapped gas composition. *Earth and Planetary Science Letters* 204, 275–289.
- Bereiter, B., Eggleston, S., Schmitt, J., Nehrbass-Ahles, C., Stocker, T.F., Fischer, H., Kipfstuhl, S., Chappellaz, J., 2015. Revision of the EPICA Dome C CO₂ record from 800 to 600 kyr before present: Analytical bias in the EDC CO₂ record. *Geophysical Research Letters* 42, 542–549. <https://doi.org/10.1002/2014GL061957>
- Blain, S., Quéguiner, B., Armand, L., Belviso, S., Bombled, B., Bopp, L., Bowie, A., Brunet, C., Brussaard, C., Carlotti, F., Christaki, U., Corbière, A., Durand, I., Ebersbach, F., Fuda, J.-L., Garcia, N., Gerringa, L., Griffiths, B., Guigue, C., Guillerm, C., Jacquet, S., Jeandel, C., Laan, P., Lefèvre, D., Lo Monaco, C., Malits, A., Mosseri, J., Obernosterer, I., Park, Y.-H., Picherl, M., Pondaven, P., Remenyi, T., Sandroni, V., Sarthou, G., Savoye, N., Scouarnec, L., Souhaut, M., Thuiller, D., Timmermans, K., Trull, T., Uitz, J., van Beek, P., Veldhuis, M.,

- Vincent, D., Viollier, E., Vong, L., Wagener, T., 2007. Effect of natural iron fertilization on carbon sequestration in the Southern Ocean. *Nature* 446, 1070–1074. <https://doi.org/10.1038/nature05700>
- Blain, S., Sarthou, G., Laan, P., 2008. Distribution of dissolved iron during the natural iron-fertilization experiment KEOPS (Kerguelen Plateau, Southern Ocean). *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 55, 594–605. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.12.028>
- Blain, S., Tréguer, P., Belviso, S., Bucciarelli, E., Denis, M., Desabre, S., Fiala, M., Jézéquel, V.M., Le Fèvre, J., Mayzaud, P., 2001. A biogeochemical study of the island mass effect in the context of the iron hypothesis: Kerguelen Islands, Southern Ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 48, 163–187.
- Blunier, T., Barnett, B., Bender, M.L., Hendricks, M.B., 2002. Biological oxygen productivity during the last 60,000 years from triple oxygen isotope measurements. *Global Biogeochemical Cycles* 16, (3). <https://doi.org/10.1029/2001GB001460>
- Blunier, T., Bender, M.L., Barnett, B., von Fischer, J.C., 2012. Planetary fertility during the past 400 ka based on the triple isotope composition of O₂ in trapped gases from the Vostok ice core. *Climate of the Past* 8, 1509–1526. <https://doi.org/10.5194/cp-8-1509-2012>
- Boeckel, B., Baumann, K.-H., Henrich, R., Kinkel, H., 2006. Coccolith distribution patterns in South Atlantic and Southern Ocean surface sediments in relation to environmental gradients. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 53, 1073–1099. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2005.11.006>
- Bopp, L., Kohfeld, K.E., Le Quéré, C., Aumont, O., 2003. Dust impact on marine biota and atmospheric CO₂ during glacial periods. *Paleoceanography* 18, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2002PA000810>
- Bouttes, N., Paillard, D., Roche, D.M., 2010. Impact of brine-induced stratification on the glacial carbon cycle. *Clim. Past* 6, 575–589. <https://doi.org/10.5194/cp-6-575-2010>
- Bouttes, N., Swingedouw, D., Roche, D.M., Sanchez-Goni, M.F., Crosta, X., 2018. Response of the carbon cycle in an intermediate complexity model to the different climate configurations of the last nine interglacials. *Clim. Past* 14, 239–253. <https://doi.org/10.5194/cp-14-239-2018>
- Bouttes, N., Vazquez Riveiros, N., Govin, A., Swingedouw, D., Sanchez-Goni, M.F., Crosta, X., Roche, D.M., 2020. Carbon 13 Isotopes Reveal Limited Ocean Circulation Changes Between Interglacials of the Last 800 ka. *Paleoceanography and Paleoclimatology* 35. <https://doi.org/10.1029/2019PA003776>
- Boyd, P.W., 2002. Environmental factors controlling Phytoplankton processes in the Southern Ocean. *J Phycol* 38, 844–861. <https://doi.org/10.1046/j.1529-8817.2002.t01-1-01203.x>
- Brandon, M., Landais, A., Duchamp-Alphonse, S., Favre, V., Schmitz, L., Abrial, H., Prié, F., Extier, T., Blunier, T., 2020. Exceptionally high biosphere productivity at the beginning of Marine Isotopic Stage 11. *Nat Commun* 11, 2112. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15739-2>
- Bréant, C., Martinerie, P., Orsi, A., Arnaud, L., Landais, A., 2017. Modelling firn thickness evolution during the last deglaciation: constraints on sensitivity to temperature and impurities. *Climate of the Past* 13, 833–853. <https://doi.org/10.5194/cp-13-833-2017>
- Broecker, W., Clark, E., 2009. Ratio of coccolith CaCO₃ to foraminifera CaCO₃ in late Holocene deep sea sediments. *Paleoceanography* 24. <https://doi.org/10.1029/2009PA001731>
- Broecker, W.S., Peng, T.-H., 1982. *Tracers in the Sea*.

- Brovkin, V., Brücher, T., Kleinen, T., Zaehle, S., Joos, F., Roth, R., Spahni, R., Schmitt, J., Fischer, H., Leuenberger, M., Stone, E.J., Ridgwell, A., Chappellaz, J., Kehrwald, N., Barbante, C., Blunier, T., Dahl Jensen, D., 2016. Comparative carbon cycle dynamics of the present and last interglacial. *Quaternary Science Reviews* 137, 15–32. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2016.01.028>
- Brovkin, V., Ganopolski, A., Archer, D., Munhoven, G., 2012. Glacial CO₂ cycle as a succession of key physical and biogeochemical processes. *Clim. Past* 8, 251–264. <https://doi.org/10.5194/cp-8-251-2012>
- Brown, C.W., Yoder, J.A., 1994. Coccolithophorid blooms in the global ocean. *J. Geophys. Res.* 99, 7467. <https://doi.org/10.1029/93JC02156>
- Cabioch, G., Montaggioni, L., Thouveny, N., Frank, N., Sato, T., Chazottes, V., Dalamasso, H., Payri, C., Pichon, M., Sémah, A.-M., 2008. The chronology and structure of the western New Caledonian barrier reef tracts. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 268, 91–105. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2008.07.014>
- Cachão, M., Moita, M.T., 2000. Coccolithus pelagicus, a productivity proxy related to moderate fronts off Western Iberia. *Marine Micropaleontology* 39, 131–155. [https://doi.org/10.1016/S0377-8398\(00\)00018-9](https://doi.org/10.1016/S0377-8398(00)00018-9)
- Calvo, E., Pelejero, C., De Deckker, P., Logan, G.A., 2007. Antarctic deglacial pattern in a 30 kyr record of sea surface temperature offshore South Australia. *Geophys. Res. Lett.* 34, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2007GL029937>
- Candy, I., Schreve, D.C., Sherriff, J., Tye, G.J., 2014. Marine Isotope Stage 11: Palaeoclimates, palaeoenvironments and its role as an analogue for the current interglacial. *Earth-Science Reviews* 128, 18–51. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.09.006>
- Capron, E., 2010. L'air piégé dans les glaces polaires : Contraintes chronologiques et caractérisation de la variabilité climatique rapide.
- Chalk, T.B., Hain, M.P., Foster, G.L., Rohling, E.J., Sexton, P.F., Badger, M.P.S., Cherry, S.G., Hasenfratz, A.P., Haug, G.H., Jaccard, S.L., Martínez-García, A., Pälike, H., Pancost, R.D., Wilson, P.A., 2017. Causes of ice age intensification across the Mid-Pleistocene Transition. *Proc Natl Acad Sci USA* 114, 13114–13119. <https://doi.org/10.1073/pnas.1702143114>
- Chapin, F.S., Eviner, V.T., 2014. Biogeochemical Interactions Governing Terrestrial Net Primary Production, in: *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp. 189–216. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00806-8>
- Charles, C.D., Froelich, P.N., Zibello, M.A., Mortlock, R.A., Morley, J.J., 1991. Biogenic opal in Southern Ocean sediments over the last 450,000 years: Implications for surface water chemistry and circulation. *Paleoceanography* 6, 697–728.
- Cheng, H., Edwards, R.L., Sinha, A., Spötl, C., Yi, L., Chen, S., Kelly, M., Kathayat, G., Wang, X., Li, X., Kong, X., Wang, Y., Ning, Y., Zhang, H., 2016. The Asian monsoon over the past 640,000 years and ice age terminations. *Nature* 534, 640–646. <https://doi.org/10.1038/nature18591>
- Ciais, P., Sabine, C., Bala, G., Bopp, L., Brovkin, V., Canadell, J., Chhabra, A., DeFries, R., Galloway, J., Heimann, M., 2013. Carbon and other biogeochemical cycles, in: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, pp. 465–570.

- Ciais, P., Tagliabue, A., Cuntz, M., Bopp, L., Scholze, M., Hoffmann, G., Lourantou, A., Harrison, S.P., Prentice, I.C., Kelley, D.I., Koven, C., Piao, S.L., 2012. Large inert carbon pool in the terrestrial biosphere during the Last Glacial Maximum. *Nature Geoscience* 5, 74–79. <https://doi.org/10.1038/ngeo1324>
- Cobianchi, M., Luciani, V., Lupi, C., Mancin, N., Lirer, F., Pelosi, N., Trattenero, I., Bordiga, M., Hall, I.R., Sprovieri, M., 2012. Pleistocene biogeochemical record in the south-west Pacific Ocean (images site MD97-2114, Chatham Rise). *J. Quaternary Sci.* 27, 519–530. <https://doi.org/10.1002/jqs.2542>
- Constable, A.J., Melbourne-Thomas, J., Corney, S.P., Arrigo, K.R., Barbraud, C., Barnes, D.K.A., Bindoff, N.L., Boyd, P.W., Brandt, A., Costa, D.P., Davidson, A.T., Ducklow, H.W., Emmerson, L., Fukuchi, M., Gutt, J., Hindell, M.A., Hofmann, E.E., Hosie, G.W., Iida, T., Jacob, S., Johnston, N.M., Kawaguchi, S., Kokubun, N., Koubbi, P., Lea, M.-A., Makhado, A., Massom, R.A., Meiners, K., Meredith, M.P., Murphy, E.J., Nicol, S., Reid, K., Richerson, K., Riddle, M.J., Rintoul, S.R., Smith, W.O., Southwell, C., Stark, J.S., Sumner, M., Swadling, K.M., Takahashi, K.T., Trathan, P.N., Welsford, D.C., Weimerskirch, H., Westwood, K.J., Wienecke, B.C., Wolf-Gladrow, D., Wright, S.W., Xavier, J.C., Ziegler, P., 2014. Climate change and Southern Ocean ecosystems I: how changes in physical habitats directly affect marine biota. *Glob Change Biol* 20, 3004–3025. <https://doi.org/10.1111/gcb.12623>
- Crichton, K.A., Bouttes, N., Roche, D.M., Chappellaz, J., Krinner, G., 2016. Permafrost carbon as a missing link to explain CO₂ changes during the last deglaciation. *Nature Geoscience* 9, 683–686. <https://doi.org/10.1038/ngeo2793>
- Dangendorf, S., Hay, C., Calafat, F.M., Marcos, M., Piecuch, C.G., Berk, K., Jensen, J., 2019. Persistent acceleration in global sea-level rise since the 1960s. *Nat. Clim. Chang.* 9, 705–710. <https://doi.org/10.1038/s41558-019-0531-8>
- Davies-Barnard, T., Ridgwell, A., Singarayer, J., Valdes, P., 2017. Quantifying the influence of the terrestrial biosphere on glacial–interglacial climate dynamics. *Climate of the Past* 13, 1381–1401. <https://doi.org/10.5194/cp-13-1381-2017>
- de Vernal, A., Hillaire-Marcel, C., 2008. Natural Variability of Greenland Climate, Vegetation, and Ice Volume During the Past Million Years. *Science* 320, 1622–1625. <https://doi.org/10.1126/science.1153929>
- Denton, G.H., Anderson, R.F., Toggweiler, J.R., Edwards, R.L., Schaefer, J.M., Putnam, A.E., 2010. The Last Glacial Termination. *Science* 328, 1652–1656. <https://doi.org/10.1126/science.1184119>
- Diekmann, B., Kuhn, G., 2002. Sedimentary record of the mid-Pleistocene climate transition in the southeastern South Atlantic (ODP Site 1090). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 182, 241–258.
- Dollfus, D., 1997. Reconnaissance de formes naturelles par des réseaux de neurones artificiels : application au nannoplancton calcaire.
- Dollfus, D., Beaufort, L., 1999. Fat neural network for recognition of position-normalised objects. *Neural Networks* 12, 553–560. [https://doi.org/10.1016/S0893-6080\(99\)00011-8](https://doi.org/10.1016/S0893-6080(99)00011-8)
- Dreyfus, G.B., Jouzel, J., Bender, M.L., Landais, A., Masson-Delmotte, V., Leuenberger, M., 2010. Firn processes and $\delta^{15}\text{N}$: potential for a gas-phase climate proxy. *Quaternary Science Reviews* 29, 28–42. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2009.10.012>
- Dreyfus, G.B., Parrenin, F., Lemieux-Dudon, B., Durand, G., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Panno, L., Spahni, R., Tisserand, A., Siegenthaler, U., Leuenberger, M., 2007. Anomalous flow below 2700 m in the

EPICA Dome C ice core detected using $\delta^{18}\text{O}$ of atmospheric oxygen measurements. *Clim. Past* 3, 341–353.

Dreyfus, G.B., Raisbeck, G.M., Parrenin, F., Jouzel, J., Guyodo, Y., Nomade, S., Mazaud, A., 2008. An ice core perspective on the age of the Matuyama–Brunhes boundary. *Earth and Planetary Science Letters* 274, 151–156. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.07.008>

Droxler, A.W., Alley, R.B., Howard, W.R., Poore, R.Z., Burckle, L.H., 2003. Unique and exceptionally long interglacial marine isotope stage 11: Window into Earth warm future climate, in: *Geophysical Monograph Series*. Washington, D. C., pp. 1–14.

Droxler, A.W., Farrell, J.W., 2000. Marine Isotope Stage 11 (MIS 11): new insights for a warm future. *Global and Planetary Change* 24, 1–5.

Duchamp-Alphonse, S., Siani, G., Michel, E., Beaufort, L., Gally, Y., Jaccard, S.L., 2018. Enhanced ocean-atmosphere carbon partitioning via the carbonate counter pump during the last deglacial. *Nature Communications* 9. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04625-7>

Dudley, W.C., Nelson, C.S., 1994. The influence of non-equilibrium isotope fractionation on the Quaternary calcareous nannofossil stable isotope signal in the southwest Pacific Ocean, DSDP Site 594. *Marine Micropaleontology* 24, 3–27. [https://doi.org/10.1016/0377-8398\(94\)90008-6](https://doi.org/10.1016/0377-8398(94)90008-6)

Duncan, B., Carter, L., Dunbar, G., Bostock, H., Neil, H., Scott, G., Hayward, B.W., Sabaa, A., 2016. Interglacial/glacial changes in coccolith-rich deposition in the SW Pacific Ocean: An analogue for a warmer world? *Global and Planetary Change* 144, 252–262. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2016.08.001>

Eggelston, S., Schmitt, J., Bereiter, B., Schneider, R., Fischer, H., 2016. Evolution of the stable carbon isotope composition of atmospheric CO_2 over the last glacial cycle. *Paleoceanography* 31, 434–452. <https://doi.org/10.1002/2015PA002874>

Eisenstadt, D., Barkan, E., Luz, B., Kaplan, A., 2010. Enrichment of oxygen heavy isotopes during photosynthesis in phytoplankton. *Photosynthesis Research* 103, 97–103. <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9518-z>

Extier, T., 2019. Variations climatiques et variations du cycle hydrologique aux basses latitudes au cours du Quaternaire : une approche combinant mod`ele et donn`ees.

Extier, T., Landais, A., Bréant, C., Prié, F., Bazin, L., Dreyfus, G., Roche, D.M., Leuenberger, M., 2018. On the use of $\delta^{18}\text{O}$ atm for ice core dating. *Quaternary Science Reviews* 185, 244–257. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2018.02.008>

Ferrari, R., Jansen, M.F., Adkins, J.F., Burke, A., Stewart, A.L., Thompson, A.F., 2014. Antarctic sea ice control on ocean circulation in present and glacial climates. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 111, 8753–8758. <https://doi.org/10.1073/pnas.1323922111>

Findlay, C., Flores, J., 2000. Subtropical Front fluctuations south of Australia ($45^\circ 09' \text{ S}$, $146^\circ 17' \text{ E}$) for the last 130kayears based on calcareous nannoplankton. *Marine Micropaleontology* 40, 403–416.

Findlay, C.S., Giraudeau, J., 2000. Extant calcareous nannoplankton in the Australian Sector of the Southern Ocean (austral summers 1994 and 1995). *Marine Micropaleontology* 40, 417–439. [https://doi.org/10.1016/S0377-8398\(00\)00046-3](https://doi.org/10.1016/S0377-8398(00)00046-3)

- Flores, J.-A., Filippelli, G.M., Sierro, F.J., Latimer, J., 2012. The “White Ocean” Hypothesis: A Late Pleistocene Southern Ocean Governed by Coccolithophores and Driven by Phosphorus. *Frontiers in Microbiology* 3. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00233>
- Flores, J.-A., Gersonde, R., Sierro, F.J., 1999. Pleistocene fluctuations in the Agulhas Current Retroflexion based on the calcareous plankton record. *Marine Micropaleontology* 37, 1–22. [https://doi.org/10.1016/S0377-8398\(99\)00012-2](https://doi.org/10.1016/S0377-8398(99)00012-2)
- Flores, J.-A., Marino, M., Sierro, F.J., Hodell, D.A., Charles, C.D., 2003. Calcareous plankton dissolution pattern and coccolithophore assemblages during the last 600 kyr at ODP Site 1089 (Cape Basin, South Atlantic): paleoceanographic implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 196, 409–426. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(03\)00467-X](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(03)00467-X)
- Flores, J.-A., Sierro, F.J., 2007. Pronounced mid-Pleistocene southward shift of the Polar Front in the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 54, 2432–2442. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.07.026>
- Fontugne, M., Duplessy, J., 1981. Organic-carbon isotopic fractionation by marine plankton in the temperature-range-1 to 31-degrees c. *Oceanologica Acta* 4, 85–90.
- François, R., Altabet, M.A., Yu, E.-F., Sigman, D.M., Bacon, M.P., Frank, M., Bohrmann, G., Bareille, G., Labeyrie, L.D., 1997. Contribution of Southern Ocean surface-water stratification to low atmospheric CO₂ concentrations during the last glacial period. *Nature* 389, 929–935.
- Freeman, N.M., Lovenduski, N.S., Gent, P.R., 2016. Temporal variability in the Antarctic Polar Front (2002–2014). *J. Geophys. Res. Oceans* 121, 7263–7276. <https://doi.org/10.1002/2016JC012145>
- Friedlingstein, P., Jones, M.W., O’Sullivan, M., Andrew, R.M., Hauck, J., Peters, G.P., Peters, W., Pongratz, J., Sitch, S., Le Quéré, C., Bakker, D.C.E., Canadell, J.G., Ciais, P., Jackson, R.B., Anthoni, P., Barbero, L., Bastos, A., Bastrikov, V., Becker, M., Bopp, L., Buitenhuis, E., Chandra, N., Chevallier, F., Chini, L.P., Currie, K.I., Feely, R.A., Gehlen, M., Gilfillan, D., Gkritzalis, T., Goll, D.S., Gruber, N., Gutekunst, S., Harris, I., Haverd, V., Houghton, R.A., Hurtt, G., Ilyina, T., Jain, A.K., Joetzjer, E., Kaplan, J.O., Kato, E., Klein Goldewijk, K., Korsbakken, J.I., Landschützer, P., Lauvset, S.K., Lefèvre, N., Lenton, A., Lienert, S., Lombardozzi, D., Marland, G., McGuire, P.C., Melton, J.R., Metzler, N., Munro, D.R., Nabel, J.E.M.S., Nakaoka, S.-I., Neill, C., Omar, A.M., Ono, T., Peregón, A., Pierrot, D., Poulter, B., Rehder, G., Resplandy, L., Robertson, E., Rödenbeck, C., Séférian, R., Schwinger, J., Smith, N., Tans, P.P., Tian, H., Tilbrook, B., Tubiello, F.N., van der Werf, G.R., Wiltshire, A.J., Zaehle, S., 2019. Global Carbon Budget 2019. *Earth Syst. Sci. Data* 11, 1783–1838. <https://doi.org/10.5194/essd-11-1783-2019>
- Gallagher, S.J., Sagawa, T., Henderson, A.C.G., Saavedra-Pellitero, M., De Vleeschouwer, D., Black, H., Itaki, T., Toucanne, S., Bassetti, M.-A., Clemens, S., Anderson, W., Alvarez-Zarikian, C., Tada, R., 2018. East Asian Monsoon History and Paleoceanography of the Japan Sea Over the Last 460,000 Years. *Paleoceanography and Paleoclimatology*.
- Gebhardt, H., Sarnthein, M., Grootes, P.M., Kiefer, T., Kuehn, H., Schmieder, F., Röhl, U., 2008. Paleonutrient and productivity records from the subarctic North Pacific for Pleistocene glacial terminations I to V. *Paleoceanography* 23, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2007PA001513>
- Giraudeau, J., 1992. Distribution of Recent nannofossils beneath the Benguela system: Southwest African continental margin. *Marine Geology* 108, 219–237. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(92\)90174-G](https://doi.org/10.1016/0025-3227(92)90174-G)
- Gottschalk et al. - 2018 - Past Carbonate Preservation Events in the Deep Sou.pdf, n.d.

- Gottschalk, J., Battaglia, G., Fischer, H., Frölicher, T.L., Jaccard, S.L., Jeltsch-Thömmes, A., Joos, F., Köhler, P., Meissner, K.J., Menviel, L., Nehrbass-Ahles, C., Schmitt, J., Schmittner, A., Skinner, L.C., Stocker, T.F., 2019. Mechanisms of millennial-scale atmospheric CO₂ change in numerical model simulations. *Quaternary Science Reviews* 220, 30–74. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2019.05.013>
- Gottschalk, J., Hodell, D.A., Skinner, L.C., Crowhurst, S.J., Jaccard, S.L., Charles, C., 2018. Past Carbonate Preservation Events in the Deep Southeast Atlantic Ocean (Cape Basin) and Their Implications for Atlantic Overturning Dynamics and Marine Carbon Cycling. *Paleoceanography and Paleoclimatology* 33, 643–663. <https://doi.org/10.1029/2018PA003353>
- Goujon, C., Barnola, J., Ritz, C., 2003. Modeling the densification of polar firn including heat diffusion: Application to close-off characteristics and gas isotopic fractionation for Antarctica and Greenland sites. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 108.
- Govin, A., Michel, E., Labeyrie, L., Waelbroeck, C., Dewilde, F., Jansen, E., 2009. Evidence for northward expansion of Antarctic Bottom Water mass in the Southern Ocean during the last glacial inception. *Paleoceanography* 24, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2008PA001603>
- Grelaud, M., 2008. Variabilité climatique multi-échelles depuis le pléistocène terminal jusqu'à l'actuel, sur la marge pacifique nord américaine.
- Grelaud, M., Beaufort, L., Cuvén, S., Buchet, N., 2009. Glacial to interglacial primary production and El Niño-Southern Oscillation dynamics inferred from coccolithophores of the Santa Barbara Basin. *Paleoceanography* 24, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2007PA001578>
- Gruber, N., Landschützer, P., Lovenduski, N.S., 2019. The Variable Southern Ocean Carbon Sink. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 11, 159–186. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-121916-063407>
- Guillevic, M., Bazin, L., Landais, A., Kindler, P., Orsi, A., Masson-Delmotte, V., Blunier, T., Buchardt, S.L., Capron, E., Leuenberger, M., Martinerie, P., Prié, F., Vinther, B.M., 2013. Spatial gradients of temperature, accumulation and $\delta^{18}\text{O}$ -ice in Greenland over a series of Dansgaard-Oeschger events. *Clim. Past* 9, 1029–1051. <https://doi.org/10.5194/cp-9-1029-2013>
- Guy, R.D., Fogel, M.L., Berry, J.A., 1993. Photosynthetic Fractionation of the Stable Isotopes of Oxygen and Carbon. *Plant Physiology* 101, 37–47.
- Haddam, N.A., Michel, E., Siani, G., Cortese, G., Bostock, H.C., Duprat, J.M., Isguder, G., 2016. Improving past sea surface temperature reconstructions from the Southern Hemisphere oceans using planktonic foraminiferal census data. *Paleoceanography* 31, 822–837. <https://doi.org/10.1002/2016PA002946>
- Hain, Mathis P., Sigman, D., Haug, G.H., 2014. 8.18–The biological Pump in the Past, in: *Treatise on Geochemistry*. pp. 485–517.
- Hain, Mathis P., Sigman, D.M., Haug, G.H., 2014. Distinct roles of the Southern Ocean and North Atlantic in the deglacial atmospheric radiocarbon decline. *Earth and Planetary Science Letters* 394, 198–208. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.03.020>
- Hain, M.P., Sigman, D.M., Haug, G.H., 2010. Carbon dioxide effects of Antarctic stratification, North Atlantic Intermediate Water formation, and subantarctic nutrient drawdown during the last ice age: Diagnosis and synthesis in a geochemical box model. *Global Biogeochem. Cycles* 24, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2010GB003790>

- Hao, Q., Wang, L., Oldfield, F., Guo, Z., 2015. Extra-long interglacial in Northern Hemisphere during MISs 15-13 arising from limited extent of Arctic ice sheets in glacial MIS 14. *Sci Rep* 5, 12103. <https://doi.org/10.1038/srep12103>
- Hasenfratz, A.P., Jaccard, S.L., Martínez-García, A., Sigman, D.M., Hodell, D.A., Vance, D., Bernasconi, S.M., Kleiven, H. (Kikki) F., Haumann, F.A., Haug, G.H., 2019. The residence time of Southern Ocean surface waters and the 100,000-year ice age cycle. *Science* 363, 1080–1084. <https://doi.org/10.1126/science.aat7067>
- Helman, Y., 2005. Fractionation of the Three Stable Oxygen Isotopes by Oxygen-Producing and Oxygen-Consuming Reactions in Photosynthetic Organisms. *PLANT PHYSIOLOGY* 138, 2292–2298. <https://doi.org/10.1104/pp.105.063768>
- Henson, S.A., Sanders, R., Madsen, E., 2012. Global patterns in efficiency of particulate organic carbon export and transfer to the deep ocean. *Global Biogeochem. Cycles* 26, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2011GB004099>
- Heslop, D., Dekkers, M.J., Langereis, C.G., 2002. Timing and structure of the mid-Pleistocene transition: records from the loess deposits of northern China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 185, 133–143. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(02\)00282-1](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(02)00282-1)
- Hillenbrand, C.-D., Kuhn, G., Frederichs, T., 2009. Record of a Mid-Pleistocene depositional anomaly in West Antarctic continental margin sediments: an indicator for ice-sheet collapse? *Quaternary Science Reviews* 28, 1147–1159. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2008.12.010>
- Hodell, D.A., Venz, K.A., Charles, C.D., Ninnemann, U.S., 2003. Pleistocene vertical carbon isotope and carbonate gradients in the South Atlantic sector of the Southern Ocean. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 4, 1–19. <https://doi.org/10.1029/2002GC000367>
- Hoffmann, G., Cuntz, M., Weber, C., Ciais, P., Friedlingstein, P., Heimann, M., Jouzel, J., Kaduk, J., Maier-Reimer, E., Seibt, U., Six, K., 2004. A model of the Earth's Dole effect. *Global Biogeochemical Cycles* 18, GB1008. <https://doi.org/10.1029/2003GB002059>
- Hoogakker, B.A.A., Smith, R.S., Singarayer, J.S., Marchant, R., Prentice, I.C., Allen, J.R.M., Anderson, R.S., Bhagwat, S.A., Behling, H., Borisova, O., Bush, M., Correa-Metrio, A., de Vernal, A., Finch, J.M., Fréchet, B., Lozano-Garcia, S., Gosling, W.D., Granoszewski, W., Grimm, E.C., Grüger, E., Hanselman, J., Harrison, S.P., Hill, T.R., Huntley, B., Jiménez-Moreno, G., Kershaw, P., Ledru, M.-P., Magri, D., McKenzie, M., Müller, U., Nakagawa, T., Novenko, E., Penny, D., Sadori, L., Scott, L., Stevenson, J., Valdes, P.J., Vandergoes, M., Velichko, A., Whitlock, C., Tzedakis, C., 2016. Terrestrial biosphere changes over the last 120 kyr. *Climate of the Past* 12, 51–73. <https://doi.org/10.5194/cp-12-51-2016>
- Howard, W.R., Prell, W.L., 1994. Late Quaternary CaCO₃ production and preservation in the Southern Ocean: Implications for oceanic and atmospheric carbon cycling. *Paleoceanography* 9, 453–482.
- Husson, L., Pastier, A.-M., Pedoja, K., Elliot, M., Paillard, D., Authemayou, C., Sarr, A.-C., Schmitt, A., Cahyarini, S.Y., 2018. Reef Carbonate Productivity During Quaternary Sea Level Oscillations. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 19, 1148–1164. <https://doi.org/10.1002/2017GC007335>
- Hutchins, D.A., 2011. Forecasting the rain ratio. *Nature* 476, 41–42. <https://doi.org/10.1038/476041a>
- Ikeda-Fukazawa, T., Fukumizu, K., Kawamura, K., Aoki, S., Nakazawa, T., Hondoh, T., 2005. Effects of molecular diffusion on trapped gas composition in polar ice cores. *Earth and Planetary Science Letters* 229, 183–192. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.11.011>

- Imbrie, J., Berger, A., Shackleton, N., 1993. Role of orbital forcing: a two-million-year perspective. Presented at the Dahlem workshop on global changes in the perspective of the past, pp. 263–277.
- Imbrie, J., Hays, J.D., Martinson, D.G., McIntyre, A., Mix, A.C., Morley, J.J., Pisias, N.G., Prell, W.L., Shackleton, N.J., 1984. The orbital theory of Pleistocene climate: support from a revised chronology of the marine $d18O$ record.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2019. Special Report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate.
- Jaccard, S., Hayes, C.T., Martínez-García, A., Hodell, D., Anderson, R.F., Sigman, D., Haug, G., 2013. Two modes of change in Southern Ocean productivity over the past million years. *Science* 339, 1419–1423.
- Jaccard, S.L., Galbraith, E.D., Martínez-García, A., Anderson, R.F., 2016. Covariation of deep Southern Ocean oxygenation and atmospheric CO_2 through the last ice age. *Nature* 530, 207–210. <https://doi.org/10.1038/nature16514>
- Jaccard, S.L., Galbraith, E.D., Sigman, D.M., Haug, G.H., Francois, R., Pedersen, T.F., Dulski, P., Thierstein, H.R., 2009. Subarctic Pacific evidence for a glacial deepening of the oceanic respired carbon pool. *Earth and Planetary Science Letters* 277, 156–165. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.10.017>
- Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Dreyfus, G., Falourd, S., Hoffmann, G., Minster, B., Nouet, J., Barnola, J.M., Chappellaz, J., Fischer, H., Gallet, J.C., Johnsen, S., Leuenberger, M., Loulergue, L., Luethi, D., Oerter, H., Parrenin, F., Raisbeck, G., Raynaud, D., Schilt, A., Schwander, J., Selmo, E., Souchez, R., Spahni, R., Stauffer, B., Steffensen, J.P., Stenni, B., Stocker, T.F., Tison, J.L., Werner, M., Wolff, E.W., 2007. Orbital and Millennial Antarctic Climate Variability over the Past 800,000 Years. *Science* 317, 793–796. <https://doi.org/10.1126/science.1141038>
- Jouzel, J., Waelbroeck, C., Malaize, B., Bender, M., Petit, J., Stievenard, M., Barkov, N., Barnola, J., King, T., Kotlyakov, V., 1996. Climatic interpretation of the recently extended Vostok ice records. *Climate Dynamics* 12, 513–521.
- Kawamura, K., Matsushima, H., Aoki, S., Nakazawa, T., 2007. Phasing of orbital forcing and Antarctic climate over the past 470,000 years from an extended Dome Fuji O_2/N_2 chronology. *AGUFM 2007*, PP33A-1005.
- Keenan, T.F., Prentice, I.C., Canadell, J.G., Williams, C.A., Wang, H., Raupach, M., Collatz, G.J., 2016. Recent pause in the growth rate of atmospheric CO_2 due to enhanced terrestrial carbon uptake. *Nature Communications* 7. <https://doi.org/10.1038/ncomms13428>
- Kemp, A.E.S., Grigorov, I., Pearce, R.B., Naveira Garabato, A.C., 2010. Migration of the Antarctic Polar Front through the mid-Pleistocene transition: evidence and climatic implications. *Quaternary Science Reviews* 29, 1993–2009. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2010.04.027>
- Kobashi, T., Ikeda-Fukazawa, T., Suwa, M., Schwander, J., Kameda, T., Lundin, J., Hori, A., Motoyama, H., Döring, M., Leuenberger, M., 2015. Post-bubble close-off fractionation of gases in polar firn and ice cores: effects of accumulation rate on permeation through overloading pressure. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 13895–13914. <https://doi.org/10.5194/acp-15-13895-2015>
- Kohfeld, K.E., 2005. Role of Marine Biology in Glacial-Interglacial CO_2 Cycles. *Science* 308, 74–78. <https://doi.org/10.1126/science.1105375>

- Köhler, P., Fischer, H., Munhoven, G., Zeebe, R.E., 2005. Quantitative interpretation of atmospheric carbon records over the last glacial termination. *Global Biogeochem. Cycles* 19, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2004GB002345>
- Köhler, P., Fischer, H., Schmitt, J., 2010. Atmospheric $\delta^{13}\text{C}$ CO_2 and its relation to $p\text{CO}_2$ and deep ocean $\delta^{13}\text{C}$ during the late Pleistocene. *Paleoceanography* 25. <https://doi.org/10.1029/2008PA001703>
- Kolla, V., Bé, A.W.H., Biscaye, P.E., 1976. Calcium carbonate distribution in the surface sediments of the Indian Ocean. *J. Geophys. Res.* 81, 2605–2616. <https://doi.org/10.1029/JC081i015p02605>
- Kölling, M., Bouimetarhan, I., Bowles, M.W., Felis, T., Goldhammer, T., Hinrichs, K.-U., Schulz, M., Zabel, M., 2019. Consistent CO_2 release by pyrite oxidation on continental shelves prior to glacial terminations. *Nat. Geosci.* 12, 929–934. <https://doi.org/10.1038/s41561-019-0465-9>
- Kousis, I., Koutsodendris, A., Peyron, O., Leicher, N., Francke, A., Wagner, B., Giaccio, B., Knipping, M., Pross, J., 2018. Centennial-scale vegetation dynamics and climate variability in SE Europe during Marine Isotope Stage 11 based on a pollen record from Lake Ohrid. *Quaternary Science Reviews* 190, 20–38. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2018.04.014>
- Kucera, M., 2007. Chapter Six Planktonic Foraminifera as Tracers of Past Oceanic Environments, in: *Developments in Marine Geology*. Elsevier, pp. 213–262. [https://doi.org/10.1016/S1572-5480\(07\)01011-1](https://doi.org/10.1016/S1572-5480(07)01011-1)
- Kumar, N., Anderson, R., Mortlock, R., Froelich, P., Kubik, P., Dittrich-Hannen, B., Suter, M., 1995. Increased biological productivity and export production in the glacial Southern Ocean. *Nature* 378, 675.
- Ladd, C., Eisner, L.B., Salo, S.A., Mordy, C.W., Iglesias-Rodriguez, M.D., 2018. Spatial and Temporal Variability of Coccolithophore Blooms in the Eastern Bering Sea. *J. Geophys. Res. Oceans* 123, 9119–9136. <https://doi.org/10.1029/2018JC014302>
- Lambert, F., Delmonte, B., Petit, J.R., Bigler, M., Kaufmann, P.R., Hutterli, M.A., Stocker, T.F., Ruth, U., Steffensen, J.P., Maggi, V., 2008. Dust-climate couplings over the past 800,000 years from the EPICA Dome C ice core. *Nature* 452, 616–619. <https://doi.org/10.1038/nature06763>
- Lamy, F., 2004. Antarctic Timing of Surface Water Changes off Chile and Patagonian Ice Sheet Response. *Science* 304, 1959–1962. <https://doi.org/10.1126/science.1097863>
- Lamy, F., Gersonde, R., Winckler, G., Esper, O., Jaeschke, A., Kuhn, G., Ullermann, J., Martinez-Garcia, A., Lambert, F., Kilian, R., 2014. Increased Dust Deposition in the Pacific Southern Ocean During Glacial Periods. *Science* 343, 403–407. <https://doi.org/10.1126/science.1245424>
- Landais, A., 2003. A tentative reconstruction of the last interglacial and glacial inception in Greenland based on new gas measurements in the Greenland Ice Core Project (GRIP) ice core. *Journal of Geophysical Research* 108. <https://doi.org/10.1029/2002JD003147>
- Landais, A., Barkan, E., Luz, B., 2008. Record of $\delta^{18}\text{O}$ and ^{17}O -excess in ice from Vostok Antarctica during the last 150,000 years. *Geophysical Research Letters* 35. <https://doi.org/10.1029/2007GL032096>
- Landais, A., Barkan, E., Yakir, D., Luz, B., 2006a. The triple isotopic composition of oxygen in leaf water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4105–4115. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1545>
- Landais, A., Barnola, J.M., Kawamura, K., Caillon, N., Delmotte, M., Van Ommen, T., Dreyfus, G., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Minster, B., Freitag, J., Leuenberger, M., Schwander, J., Huber, C., Etheridge, D., Morgan, V., 2006b. Firn-air $\delta^{15}\text{N}$ in modern polar sites and glacial–interglacial ice: a model-data

mismatch during glacial periods in Antarctica? *Quaternary Science Reviews* 25, 49–62. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2005.06.007>

Landais, A., Dreyfus, G., Capron, E., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Roche, D.M., Prié, F., Caillon, N., Chappellaz, J., Leuenberger, M., Laurantou, A., Parrenin, F., Raynaud, D., Teste, G., 2013. Two-phase change in CO₂, Antarctic temperature and global climate during Termination II. *Nature Geoscience* 6, 1062–1065. <https://doi.org/10.1038/ngeo1985>

Landais, A., Dreyfus, G., Capron, E., Masson-Delmotte, V., Sanchez-Goñi, M.F., Desprat, S., Hoffmann, G., Jouzel, J., Leuenberger, M., Johnsen, S., 2010. What drives the millennial and orbital variations of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$? *Quaternary Science Reviews* 29, 235–246. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2009.07.005>

Landais, A., Dreyfus, G., Capron, E., Pol, E., Loutre, M.-F., Raynaud, D., Lipenkov, V.Y., Arnaud, L., Masson-Delmotte, V., Paillard, D., 2012. Towards orbital dating of the EPICA Dome C ice core using $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$.

Landais, A., Lathiere, J., Barkan, E., Luz, B., 2007. Reconsidering the change in global biosphere productivity between the Last Glacial Maximum and present day from the triple oxygen isotopic composition of air trapped in ice cores. *Global Biogeochemical Cycles* 21, GB1025. <https://doi.org/10.1029/2006GB002739>

Landais, A., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Raynaud, D., Johnsen, S., Huber, C., Leuenberger, M., Schwander, J., Minster, B., 2005. The glacial inception as recorded in the NorthGRIP Greenland ice core: timing, structure and associated abrupt temperature changes. *Climate Dynamics* 26, 273–284. <https://doi.org/10.1007/s00382-005-0063-y>

Landschützer, P., Gruber, N., Haumann, F.A., Rödenbeck, C., Bakker, D.C.E., van Heuven, S., Hoppema, M., Metz, N., Sweeney, C., Takahashi, T., Tilbrook, B., Wanninkhof, R., 2015. The reinvigoration of the Southern Ocean carbon sink. *Science* 349, 1221–1224. <https://doi.org/10.1126/science.aab2620>

Lang, N., Wolff, E.W., 2011. Interglacial and glacial variability from the last 800 ka in marine, ice and terrestrial archives. *Climate of the Past* 7, 361–380. <https://doi.org/10.5194/cp-7-361-2011>

Laskar, J., Robutel, P., Joutel, F., Gastineau, M., Correia, A.C.M., Levrard, B., 2004. A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth. *Astronomy & Astrophysics* 428, 261–285. <https://doi.org/10.1051/0004-6361:20041335>

Latimer, J.C., Filippelli, G.M., 2001. Terrigenous input and paleoproductivity in the Southern Ocean. *Paleoceanography* 16, 627–643. <https://doi.org/10.1029/2000PA000586>

Lauderdale, J.M., Garabato, A.C.N., Oliver, K.I.C., Follows, M.J., Williams, R.G., 2013. Wind-driven changes in Southern Ocean residual circulation, ocean carbon reservoirs and atmospheric CO₂. *Clim Dyn* 41, 2145–2164. <https://doi.org/10.1007/s00382-012-1650-3>

Le, J., Shackleton, N.J., 1992. Carbonate Dissolution Fluctuations in the Western Equatorial Pacific During the Late Quaternary. *Paleoceanography* 7, 21–42. <https://doi.org/10.1029/91PA02854>

Lemieux-Dudon, B., Blayo, E., Petit, J.-R., Waelbroeck, C., Svensson, A., Ritz, C., Barnola, J.-M., Narcisi, B.M., Parrenin, F., 2010. Consistent dating for Antarctic and Greenland ice cores. *Quaternary Science Reviews* 29, 8–20.

Lisiecki, L.E., Raymo, M.E., 2005. A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $\delta^{18}\text{O}$ records. *Paleoceanography* 20, PA1003. <https://doi.org/10.1029/2004PA001071>

- Litt, T., Pickarski, N., Heumann, G., Stockhecke, M., Tzedakis, P.C., 2014. A 600,000 year long continental pollen record from Lake Van, eastern Anatolia (Turkey). *Quaternary Science Reviews* 104, 30–41. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2014.03.017>
- Loulergue, L., Schilt, A., Spahni, R., Masson-Delmotte, V., Blunier, T., Lemieux, B., Barnola, J.-M., Raynaud, D., Stocker, T.F., Chappellaz, J., 2008. Orbital and millennial-scale features of atmospheric CH₄ over the past 800,000 years. *Nature* 453, 383–386. <https://doi.org/10.1038/nature06950>
- Loutre, M.F., 2003. Clues from MIS 11 to predict the future climate – a modelling point of view. *Earth and Planetary Science Letters* 212, 213–224. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00235-8](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00235-8)
- Lovenduski, N.S., Gruber, N., Doney, S.C., 2008. Toward a mechanistic understanding of the decadal trends in the Southern Ocean carbon sink. *Global Biogeochem. Cycles* 22, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2007GB003139>
- Lüthi, D., Le Floch, M., Bereiter, B., Blunier, T., Barnola, J.-M., Siegenthaler, U., Raynaud, D., Jouzel, J., Fischer, H., Kawamura, K., Stocker, T.F., 2008. High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present. *Nature* 453, 379–382. <https://doi.org/10.1038/nature06949>
- Luz, B., Barkan, E., 2011. The isotopic composition of atmospheric oxygen. *Global Biogeochemical Cycles* 25, GB3001. <https://doi.org/10.1029/2010GB003883>
- Luz, B., Barkan, E., 2005. The isotopic ratios ¹⁷O/¹⁶O and ¹⁸O/¹⁶O in molecular oxygen and their significance in biogeochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 1099–1110. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.09.001>
- Luz, B., Barkan, E., Bender, M.L., Thieme, M.H., Boering, K.A., 1999. Triple-isotope composition of atmospheric oxygen as a tracer of biosphere productivity. *Nature* 400, 547–550.
- Malinverno, E., Triantaphyllou, M.V., Dimiza, M.D., 2005. Coccolithophore assemblage distribution along a temperate to polar gradient in the West Pacific sector of the Southern Ocean (January 2005) 19.
- Manoj, M.C., Thamban, M., 2015. Shifting frontal regimes and its influence on bioproductivity variations during the Late Quaternary in the Indian sector of Southern Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 118, 261–274. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2015.03.011>
- Marino, M., Maiorano, P., Lirer, F., 2008. Changes in calcareous nannofossil assemblages during the Mid-Pleistocene Revolution. *Marine Micropaleontology* 69, 70–90. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2007.11.010>
- Marino, M., Maiorano, P., Lirer, F., Pelosi, N., 2009. Response of calcareous nannofossil assemblages to paleoenvironmental changes through the mid-Pleistocene revolution at Site 1090 (Southern Ocean). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 280, 333–349. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2009.06.019>
- Marshall, J., Speer, K., 2012. Closure of the meridional overturning circulation through Southern Ocean upwelling. *Nature Geoscience* 5, 171–180.
- Martin, J.H., 1990. Glacial-interglacial CO₂ change: The iron hypothesis. *Paleoceanography* 5, 1–13.
- Martínez-García, A., Rosell-Melé, A., Geibert, W., Gersonde, R., Masqué, P., Gaspari, V., Barbante, C., 2009. Links between iron supply, marine productivity, sea surface temperature, and CO₂ over the last 1.1 Ma. *Paleoceanography* 24, PA1207. <https://doi.org/10.1029/2008PA001657>

- Martínez-García, A., Rosell-Melé, A., Jaccard, S.L., Geibert, W., Sigman, D.M., Haug, G.H., 2011. Southern Ocean dust–climate coupling over the past four million years. *Nature* 476, 312–315. <https://doi.org/10.1038/nature10310>
- Martinez-Garcia, A., Sigman, D.M., Ren, H., Anderson, R.F., Straub, M., Hodell, D.A., Jaccard, S.L., Eglinton, T.I., Haug, G.H., 2014. Iron Fertilization of the Subantarctic Ocean During the Last Ice Age. *Science* 343, 1347–1350. <https://doi.org/10.1126/science.1246848>
- Matson, P.G., Washburn, L., Fields, E.A., Gotschalk, C., Ladd, T.M., Siegel, D.A., Welch, Z.S., Iglesias-Rodriguez, M.D., 2019. Formation, Development, and Propagation of a Rare Coastal Coccolithophore Bloom. *J. Geophys. Res. Oceans* 124, 3298–3316. <https://doi.org/10.1029/2019JC015072>
- McClelland, H.L.O., Barbarin, N., Beaufort, L., Hermoso, M., Ferretti, P., Greaves, M., Rickaby, R.E.M., 2016. Calcification response of a key phytoplankton family to millennial-scale environmental change. *Scientific Reports* 6. <https://doi.org/10.1038/srep34263>
- McIntyre, A., Bé, A.W., 1967. Modern coccolithophoridae of the Atlantic Ocean—I. Placoliths and cyrtoliths. Presented at the Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts, Elsevier, pp. 561–597.
- McIntyre, A., Bé, A.W., Roche, M.B., 1970. Modern Pacific Coccolithophorida: a paleontological thermometer. *Transactions of the New York Academy of Sciences* 32, 720–731.
- Meier, K.J.S., Berger, C., Kinkel, H., 2014. Increasing coccolith calcification during CO₂ rise of the penultimate deglaciation (Termination II). *Marine Micropaleontology* 112, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2014.07.001>
- Meijer, H.A.J., Li, W.J., 1998. The Use of Electrolysis for Accurate $\delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}$ Isotope Measurements in Water. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 34, 349–369. <https://doi.org/10.1080/10256019808234072>
- Meilland, J., Schiebel, R., Lo Monaco, C., Sanchez, S., Howa, H., 2018. Abundances and test weights of living planktic foraminifers across the Southwest Indian Ocean: Implications for carbon fluxes. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 131, 27–40. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2017.11.004>
- Melles, M., Brigham-Grette, J., Minyuk, P.S., Nowaczyk, N.R., Wennrich, V., DeConto, R.M., Anderson, P.M., Andreev, A.A., Coletti, A., Cook, T.L., Haltia-Hovi, E., Kukkonen, M., Lozhkin, A.V., Rosen, P., Tarasov, P., Vogel, H., Wagner, B., 2012. 2.8 Million Years of Arctic Climate Change from Lake El'gygytgyn, NE Russia. *Science* 337, 315–320. <https://doi.org/10.1126/science.1222135>
- Menviel, L., Joos, F., Ritz, S.P., 2012. Simulating atmospheric CO₂, 13C and the marine carbon cycle during the Last Glacial–Interglacial cycle: possible role for a deepening of the mean remineralization depth and an increase in the oceanic nutrient inventory. *Quaternary Science Reviews* 56, 46–68. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2012.09.012>
- Menviel, L., Spence, P., Yu, J., Chamberlain, M.A., Matear, R.J., Meissner, K.J., England, M.H., 2018. Southern Hemisphere westerlies as a driver of the early deglacial atmospheric CO₂ rise. *Nature Communications* 9. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04876-4>
- Meyers, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology* 114, 289–302.
- Michel-Lévy, M., Lacroix, A., 1888. Minéralogie sur nouveau gisement de dumortière. *CR Acad Sci Paris* 106, 1546–1548.

- Mohan, R., Mergulhao, L.P., Guptha, M.V.S., Rajakumar, A., Thamban, M., AnilKumar, N., Sudhakar, M., Ravindra, R., 2008. Ecology of coccolithophores in the Indian sector of the Southern Ocean. *Marine Micropaleontology* 67, 30–45. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2007.08.005>
- Nissen, C., Vogt, M., Münnich, M., Gruber, N., Haumann, F.A., 2018. Factors controlling coccolithophore biogeography in the Southern Ocean. *Biogeosciences* 15, 6997–7024. <https://doi.org/10.5194/bg-15-6997-2018>
- Nougier, J., 1970. Contribution à l'étude géologique et géomorphologique des îles Kerguelen (Terres Australes et Antarctiques Françaises). *Com. natl. Fr. Rech. Antarct.* 27, 246P.
- Orsi, A.H., Whitworth, T., Nowlin, W.D., 1995. On the meridional extent and fronts of the Antarctic Circumpolar Current. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 42, 641–673. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(95\)00021-W](https://doi.org/10.1016/0967-0637(95)00021-W)
- Pahnke, K., 2003. 340,000-Year Centennial-Scale Marine Record of Southern Hemisphere Climatic Oscillation. *Science* 301, 948–952. <https://doi.org/10.1126/science.1084451>
- Paillard, D., 2017. The Plio-Pleistocene climatic evolution as a consequence of orbital forcing on the carbon cycle. *Climate of the Past* 13, 1259–1267. <https://doi.org/10.5194/cp-13-1259-2017>
- Paillard, D., Labeyrie, L., Yiou, P., 1996. Macintosh program performs time-series analysis. *Eos, Transactions American Geophysical Union* 77, 379–379.
- Palter, J.B., Sarmiento, J.L., Gnanadesikan, A., Simeon, J., Slater, R.D., 2010. Fueling export production: nutrient return pathways from the deep ocean and their dependence on the Meridional Overturning Circulation. *Biogeosciences* 7, 3549–3568. <https://doi.org/10.5194/bg-7-3549-2010>
- Park, Y.-H., Park, T., Kim, T.-W., Lee, S.-H., Hong, C.-S., Lee, J.-H., Rio, M.-H., Pujol, M.-I., Ballarotta, M., Durand, I., Provost, C., 2019. Observations of the Antarctic Circumpolar Current Over the Udintsev Fracture Zone, the Narrowest Choke Point in the Southern Ocean. *J. Geophys. Res. Oceans* 124, 4511–4528. <https://doi.org/10.1029/2019JC015024>
- Park, Y., Vivier, F., 2011. Circulation and hydrography over the Kerguelen Plateau. *The Kerguelen Plateau: marine ecosystem and fisheries* 43–55.
- Park, Y.-H., Durand, I., Kestenare, E., Rougier, G., Zhou, M., d'Ovidio, F., Cotté, C., Lee, J.-H., 2014. Polar Front around the Kerguelen Islands: An up-to-date determination and associated circulation of surface/subsurface waters. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 119, 6575–6592. <https://doi.org/10.1002/2014JC010061>
- Park, Y.-H., Roquet, F., Durand, I., Fuda, J.-L., 2008. Large-scale circulation over and around the Northern Kerguelen Plateau. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 55, 566–581. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.12.030>
- Park, Y.-H., Vivier, F., Roquet, F., Kestenare, E., 2009. Direct observations of the ACC transport across the Kerguelen Plateau. *Geophysical Research Letters* 36. <https://doi.org/10.1029/2009GL039617>
- Patil, S.M., Mohan, R., Shetye, S.S., Gazi, S., Baumann, K.-H., Jafar, S., 2017. Biogeographic distribution of extant Coccolithophores in the Indian sector of the Southern Ocean. *Marine Micropaleontology* 137, 16–30. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2017.08.002>

- Patil, S.M., Mohan, R., Shetye, S.S., Gazi, S., Choudhari, P., Jafar, S., 2020. Interannual changes of austral summer coccolithophore assemblages and southward expanse in the Southern Indian Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 104765. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2020.104765>
- Pauthenet, E., Roquet, F., Madec, G., Guinet, C., Hindell, M., McMahon, C.R., Harcourt, R., Nerini, D., 2018. Seasonal Meandering of the Polar Front Upstream of the Kerguelen Plateau. *Geophys. Res. Lett.* 45, 9774–9781. <https://doi.org/10.1029/2018GL079614>
- Peterson, C.D., Lisiecki, L.E., Stern, J.V., 2014. Deglacial whole-ocean $\delta^{13}\text{C}$ change estimated from 480 benthic foraminiferal records. *Paleoceanography* 29, 549–563. <https://doi.org/10.1002/2013PA002552>
- Petit, J.R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N.I., Barnola, J.-M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V.M., Legrand, M., Lipenkov, V.Y., Lorius, C., Pépin, L., Ritz, C., Saltzman, E., Stievenard, M., 1999a. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature* 399, 429–436. <https://doi.org/10.1038/20859>
- Petit, J.R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N.I., Barnola, J.-M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V.M., Legrand, M., Lipenkov, V.Y., Lorius, C., Pépin, L., Ritz, C., Saltzman, E., Stievenard, M., 1999b. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature* 399, 429.
- Petrou, K., Kranz, S.A., Trimborn, S., Hassler, C.S., Ameijeiras, S.B., Sackett, O., Ralph, P.J., Davidson, A.T., 2016. Southern Ocean phytoplankton physiology in a changing climate. *Journal of Plant Physiology* 203, 135–150. <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2016.05.004>
- Pichon, J.-J., Labeyrie, L.D., Bareille, G., Labracherie, M., Duprat, J., Jouzel, J., 1992. Surface water temperature changes in the high latitudes of the southern hemisphere over the Last Glacial-Interglacial Cycle. *Paleoceanography* 7, 289–318. <https://doi.org/10.1029/92PA00709>
- Pollard, R., Tréguer, P., Read, J., 2006. Quantifying nutrient supply to the Southern Ocean. *J. Geophys. Res.* 111, C05011. <https://doi.org/10.1029/2005JC003076>
- Pollard, R.T., Salter, I., Sanders, R.J., Lucas, M.I., Moore, C.M., Mills, R.A., Statham, P.J., Allen, J.T., Baker, A.R., Bakker, D.C.E., Charette, M.A., Fielding, S., Fones, G.R., French, M., Hickman, A.E., Holland, R.J., Hughes, J.A., Jickells, T.D., Lampitt, R.S., Morris, P.J., Nédélec, F.H., Nielsdóttir, M., Planquette, H., Popova, E.E., Poulton, A.J., Read, J.F., Seeyave, S., Smith, T., Stinchcombe, M., Taylor, S., Thomalla, S., Venables, H.J., Williamson, R., Zubkov, M.V., 2009. Southern Ocean deep-water carbon export enhanced by natural iron fertilization. *Nature* 457, 577–580. <https://doi.org/10.1038/nature07716>
- Prahl, F.G., Bennett, J.T., Carpenter, R., 1980. The early diagenesis of aliphatic hydrocarbons and organic matter in sedimentary particulates from Dabob Bay, Washington. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1967–1976.
- Prell, W.L., 1985. Stability of low-latitude sea-surface temperatures: an evaluation of the CLIMAP reconstruction with emphasis on the positive SST anomalies. Final report. Brown Univ., Providence, RI (USA). Dept. of Geological Sciences.
- Prentice, I.C., Harrison, S.P., Bartlein, P.J., 2011. Global vegetation and terrestrial carbon cycle changes after the last ice age. *New Phytologist* 189, 988–998. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2010.03620.x>
- Prentice, I.C., Williams, S., Friedlingstein, P., 2015. Biosphere feedbacks and climate change. Grantham Institute Briefing paper.

- Prokopenko, A.A., Bezrukova, E.V., Khursevich, G.K., Solotchina, E.P., Kuzmin, M.I., 2010. Climate in continental interior Asia during the longest interglacial of the past 500 000 years: the new MIS 11 records from Lake Baikal, SE Siberia. *Climate of the Past Discussions* 5, 1951–1988. <https://doi.org/10.5194/cpd-5-1951-2009>
- Prokopenko, A.A., Hinnov, L.A., Williams, D.F., Kuzmin, M.I., 2006. Orbital forcing of continental climate during the Pleistocene: a complete astronomically tuned climatic record from Lake Baikal, SE Siberia. *Quaternary Science Reviews* 25, 3431–3457. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2006.10.002>
- Prokopenko, A.A., Khursevich, G.K., Bezrukova, E.V., Kuzmin, M.I., Boes, X., Williams, D.F., Fedenya, S.A., Kulagina, N.V., Letunova, P.P., Abzaeva, A.A., 2007. Paleoenvironmental proxy records from Lake Hovsgol, Mongolia, and a synthesis of Holocene climate change in the Lake Baikal watershed. *Quat. res.* 68, 2–17. <https://doi.org/10.1016/j.yqres.2007.03.008>
- Prokopenko, M.G., Pauluis, O.M., Granger, J., Yeung, L.Y., 2011. Exact evaluation of gross photosynthetic production from the oxygen triple-isotope composition of O₂: Implications for the net-to-gross primary production ratios. *Geophysical Research Letters* 38, L14603. <https://doi.org/10.1029/2011GL047652>
- Qin, B., Li, T., Xiong, Z., Algeo, T.J., Jia, Q., 2018. Deep-Water Carbonate Ion Concentrations in the Western Tropical Pacific Since the Mid-Pleistocene: A Major Perturbation During the Mid-Brunhes. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 123, 6876–6892. <https://doi.org/10.1029/2018JC014084>
- Quéguiner, B., 2013. Iron fertilization and the structure of planktonic communities in high nutrient regions of the Southern Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 90, 43–54. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2012.07.024>
- Quéroué, F., Sarthou, G., Planquette, H.F., Bucciarelli, E., Chever, F., van der Merwe, P., Lannuzel, D., Townsend, A.T., Cheize, M., Blain, S., d'Ovidio, F., Bowie, A.R., 2015. High variability in dissolved iron concentrations in the vicinity of the Kerguelen Islands (Southern Ocean). *Biogeosciences* 12, 3869–3883. <https://doi.org/10.5194/bg-12-3869-2015>
- Raisbeck, G., Yiou, F., Jouzel, J., Stocker, T., 2007. Direct north-south synchronization of abrupt climate change record in ice cores using Beryllium 10. *Climate of the Past* 3, 541–547.
- Raymo, M.E., Mitrovica, J.X., 2012. Collapse of polar ice sheets during the stage 11 interglacial. *Nature* 483, 453–456. <https://doi.org/10.1038/nature10891>
- Raymo, M.E., Oppo, D.W., Curry, W., 1997. The Mid-Pleistocene climate transition: A deep sea carbon isotopic perspective. *Paleoceanography* 12, 546–559. <https://doi.org/10.1029/97PA01019>
- Raynaud, D., Lipenkov, V., Lemieux-Dudon, B., Duval, P., Loutre, M.-F., Lhomme, N., 2007. The local insolation signature of air content in Antarctic ice. A new step toward an absolute dating of ice records. *Earth and Planetary Science Letters* 261, 337–349.
- Rembauville, M., Meilland, J., Ziveri, P., Schiebel, R., Blain, S., Salter, I., 2016. Planktic foraminifer and coccolith contribution to carbonate export fluxes over the central Kerguelen Plateau. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 111, 91–101. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2016.02.017>
- Reutenauer, C., Landais, A., Blunier, T., Bréant, C., Kageyama, M., Woillez, M.-N., Risi, C., Mariotti, V., Braconnot, P., 2015. Quantifying molecular oxygen isotope variations during a Heinrich stadial. *Climate of the Past* 11, 1527–1551. <https://doi.org/10.5194/cp-11-1527-2015>

- Rickaby, R.E.M., Bard, E., Sonzogni, C., Rostek, F., Beaufort, L., Barker, S., Rees, G., Schrag, D.P., 2007. Coccolith chemistry reveals secular variations in the global ocean carbon cycle? *Earth and Planetary Science Letters* 253, 83–95. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.10.016>
- Rigual Hernández, A.S., Trull, T.W., Nodder, S.D., Flores, J.A., Bostock, H., Abrantes, F., Eriksen, R.S., Sierro, F.J., Davies, D.M., Ballegeer, A.-M., Fuertes, M.A., Northcote, L.C., 2020. Coccolithophore biodiversity controls carbonate export in the Southern Ocean. *Biogeosciences* 17, 245–263. <https://doi.org/10.5194/bg-17-245-2020>
- Rigual-Hernández, A.S., Trull, T.W., Bray, S.G., Closset, I., Armand, L.K., 2015. Seasonal dynamics in diatom and particulate export fluxes to the deep sea in the Australian sector of the southern Antarctic Zone. *Journal of Marine Systems* 142, 62–74. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2014.10.002>
- Robinson, J., Popova, E.E., Srokosz, M.A., Yool, A., 2016. A tale of three islands: Downstream natural iron fertilization in the Southern Ocean. *J. Geophys. Res. Oceans* 121, 3350–3371. <https://doi.org/10.1002/2015JC011319>
- Ruddiman, W.F., Raymo, M., Martinson, D., Clement, B., Backman, J., 1989. Pleistocene evolution: northern hemisphere ice sheets and North Atlantic Ocean. *Paleoceanography* 4, 353–412.
- Saavedra-Pellitero, M., Baumann, K.-H., Gallagher, S.J., Sagawa, T., Tada, R., 2019. Paleooceanographic evolution of the Japan Sea over the last 460 kyr – A coccolithophore perspective. *Marine Micropaleontology*. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2019.01.001>
- Saavedra-Pellitero, M., Baumann, K.-H., Lamy, F., Köhler, P., 2017a. Coccolithophore variability across Marine Isotope Stage 11 in the Pacific sector of the Southern Ocean and its potential impact on the carbon cycle: SO MIS 11 Coccolithophore Variability. *Paleoceanography* 32, 864–880. <https://doi.org/10.1002/2017PA003156>
- Saavedra-Pellitero, M., Baumann, K.-H., Ullermann, J., Lamy, F., 2017b. Marine Isotope Stage 11 in the Pacific sector of the Southern Ocean; a coccolithophore perspective. *Quaternary Science Reviews* 158, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2016.12.020>
- Saavedra-Pellitero, M., Flores, J.-A., Baumann, K.-H., Sierro, F.-J., 2010. Coccolith distribution patterns in surface sediments of Equatorial and Southeastern Pacific Ocean. *Geobios* 43, 131–149. <https://doi.org/10.1016/j.geobios.2009.09.004>
- Sadori, L., Koutsodendris, A., Panagiotopoulos, K., Masi, A., Bertini, A., Combourieu-Nebout, N., Francke, A., Kouli, K., Joannin, S., Mercuri, A.M., Peyron, O., Torri, P., Wagner, B., Zanchetta, G., Sinopoli, G., Donders, T.H., 2016. Pollen-based paleoenvironmental and paleoclimatic change at Lake Ohrid (south-eastern Europe) during the past 500 ka. *Biogeosciences* 13, 1423–1437. <https://doi.org/10.5194/bg-13-1423-2016>
- Salter, I., Schiebel, R., Ziveri, P., Movellan, A., Lampitt, R., Wolff, G.A., 2014. Carbonate counter pump stimulated by natural iron fertilization in the Polar Frontal Zone. *Nature Geoscience* 7, 885–889. <https://doi.org/10.1038/ngeo2285>
- Saugier, B., 2001. Estimations of global terrestrial productivity: converging toward a single number? *Terrestrial global productivity*.
- Schaefer, G., Rodger, J.S., Hayward, B.W., Kennett, J.P., Sabaa, A.T., Scott, G.H., 2005. Planktic foraminiferal and sea surface temperature record during the last 1 Myr across the Subtropical Front, Southwest Pacific. *Marine Micropaleontology* 54, 191–212. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2004.12.001>

- Schiebel, R., 2002. Planktic foraminiferal sedimentation and the marine calcite budget. *Global Biogeochem. Cycles* 16, 3-1-3–21. <https://doi.org/10.1029/2001GB001459>
- Schilt, A., Baumgartner, M., Blunier, T., Schwander, J., Spahni, R., Fischer, H., Stocker, T.F., 2010. Glacial–interglacial and millennial-scale variations in the atmospheric nitrous oxide concentration during the last 800,000 years. *Quaternary Science Reviews* 29, 182–192. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2009.03.011>
- Schmitt, J., Schneider, R., Elsig, J., Leuenberger, D., Laurantou, A., Chappellaz, J., Kohler, P., Joos, F., Stocker, T.F., Leuenberger, M., Fischer, H., 2012. Carbon Isotope Constraints on the Deglacial CO₂ Rise from Ice Cores. *Science* 336, 711–714. <https://doi.org/10.1126/science.1217161>
- Severinghaus, J., Battle, M., 2006. Fractionation of gases in polar ice during bubble close-off: New constraints from firn air Ne, Kr and Xe observations. *Earth and Planetary Science Letters* 244, 474–500. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.01.032>
- Severinghaus, J.P., Beaudette, R., Headly, M.A., Taylor, K., Brook, E.J., 2009. Oxygen-18 of O₂ Records the Impact of Abrupt Climate Change on the Terrestrial Biosphere. *Science* 324, 1431–1434. <https://doi.org/10.1126/science.1169473>
- Sexton, P.F., Barker, S., 2012. Onset of ‘Pacific-style’ deep-sea sedimentary carbonate cycles at the mid-Pleistocene transition. *Earth and Planetary Science Letters* 321–322, 81–94. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.12.043>
- Siani, G., Michel, E., De Pol-Holz, R., DeVries, T., Lamy, F., Carel, M., Isguder, G., Dewilde, F., Laurantou, A., 2013. Carbon isotope records reveal precise timing of enhanced Southern Ocean upwelling during the last deglaciation. *Nature Communications* 4. <https://doi.org/10.1038/ncomms3758>
- Siegenthaler, U., 2005. Stable Carbon Cycle-Climate Relationship During the Late Pleistocene. *Science* 310, 1313–1317. <https://doi.org/10.1126/science.1120130>
- Sigman, D.M., Boyle, E.A., 2000. Glacial/interglacial variations in atmospheric carbon dioxide. *Nature* 407, 859–869.
- Sigman, D.M., Hain, M.P., 2012. The Biological Productivity of the Ocean 3, 16.
- Sigman, D.M., Hain, M.P., Haug, G.H., 2010. The polar ocean and glacial cycles in atmospheric CO₂ concentration. *Nature* 466, 47–55. <https://doi.org/10.1038/nature09149>
- Skinner, L.C., Fallon, S., Waelbroeck, C., Michel, E., Barker, S., 2010. Ventilation of the Deep Southern Ocean and Deglacial CO₂ Rise. *Science* 328, 1147–1151. <https://doi.org/10.1126/science.1183627>
- Skinner, L.C., Scrivner, A.E., Vance, D., Barker, S., Fallon, S., Waelbroeck, C., 2013. North Atlantic versus Southern Ocean contributions to a deglacial surge in deep ocean ventilation. *Geology* 41, 667–670. <https://doi.org/10.1130/G34133.1>
- Smith, H.E.K., Poulton, A.J., Garley, R., Hopkins, J., Lubelczyk, L.C., Drapeau, D.T., Rauschenberg, S., Twining, B.S., Bates, N.R., Balch, W.M., 2017. The influence of environmental variability on the biogeography of coccolithophores and diatoms in the Great Calcite Belt. *Biogeosciences* 14, 4905–4925. <https://doi.org/10.5194/bg-14-4905-2017>
- Sokolov, S., Rintoul, S.R., 2009. Circumpolar structure and distribution of the Antarctic Circumpolar Current fronts: 1. Mean circumpolar paths. *J. Geophys. Res.* 114, C11018. <https://doi.org/10.1029/2008JC005108>

- Sokolov, S., Rintoul, S.R., 2007. On the relationship between fronts of the Antarctic Circumpolar Current and surface chlorophyll concentrations in the Southern Ocean. *J. Geophys. Res.* 112, C07030. <https://doi.org/10.1029/2006JC004072>
- Sowers, T., Bender, M., Raynaud, D., Korotkevich, Y.S., 1992. $\delta^{15}\text{N}$ of N_2 in air trapped in polar ice: A tracer of gas transport in the firn and a possible constraint on ice age-gas age differences. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 97, 15683–15697.
- Spero, H.J., 2002. The Cause of Carbon Isotope Minimum Events on Glacial Terminations. *Science* 296, 522–525. <https://doi.org/10.1126/science.1069401>
- Spratt, R.M., Lisiecki, L.E., 2016. A Late Pleistocene sea level stack. *Clim. Past* 12, 1079–1092. <https://doi.org/10.5194/cp-12-1079-2016>
- Stephens, B.B., Keeling, R.F., 2000. The influence of Antarctic sea ice on glacial-interglacial CO_2 variations. *Nature* 404, 171–175.
- Stolper, D.A., Bender, M.L., Dreyfus, G.B., Yan, Y., Higgins, J.A., 2016. A Pleistocene ice core record of atmospheric O_2 concentrations 5.
- Stolper, D.A., Fischer, W.W., Bender, M.L., 2018. Effects of temperature and carbon source on the isotopic fractionations associated with O_2 respiration for $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in *E. coli*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 240, 152–172. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.07.039>
- Sun, Y., An, Z., 2005. Late Pliocene–Pleistocene changes in mass accumulation rates of eolian deposits on the central Chinese Loess Plateau. *Journal of Geophysical Research* 110. <https://doi.org/10.1029/2005JD006064>
- Suwa, M., Bender, M.L., 2008. Chronology of the Vostok ice core constrained by O_2/N_2 ratios of occluded air, and its implication for the Vostok climate records. *Quaternary Science Reviews* 27, 1093–1106.
- Tagliabue, A., Aumont, O., Bopp, L., 2014a. The impact of different external sources of iron on the global carbon cycle. *Geophysical Research Letters* 41, 920–926. <https://doi.org/10.1002/2013GL059059>
- Tagliabue, Alessandro, Bopp, L., Aumont, O., 2009. Evaluating the importance of atmospheric and sedimentary iron sources to Southern Ocean biogeochemistry. *Geophys. Res. Lett.* 36, L13601. <https://doi.org/10.1029/2009GL038914>
- Tagliabue, A., Bopp, L., Roche, D.M., Bouttes, N., Dutay, J.-C., Alkama, R., Kageyama, M., Michel, E., Paillard, D., 2009. Quantifying the roles of ocean circulation and biogeochemistry in governing ocean carbon-13 and atmospheric carbon dioxide at the last glacial maximum. *Climate of the Past* 5, 695–706. <https://doi.org/10.5194/cp-5-695-2009>
- Tagliabue, A., Bowie, A.R., Boyd, P.W., Buck, K.N., Johnson, K.S., Saito, M.A., 2017. The integral role of iron in ocean biogeochemistry. *Nature* 543, 51–59. <https://doi.org/10.1038/nature21058>
- Tagliabue, A., Sallée, J.-B., Bowie, A.R., Lévy, M., Swart, S., Boyd, P.W., 2014b. Surface-water iron supplies in the Southern Ocean sustained by deep winter mixing. *Nature Geosci* 7, 314–320. <https://doi.org/10.1038/ngeo2101>
- Talley, L.D., Pickard, G.L., Emery, W.J., Swift, J.H., 2011. Southern Ocean, in: *Descriptive Physical Oceanography*. Elsevier, pp. 437–471. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-4552-2.10013-7>

- Thiemens, M.H., Jackson, T., Mauersberger, K., Schueler, B., Morton, J., 1991. Oxygen isotope fractionation in stratospheric CO₂. *Geophysical Research Letters* 18, 669–672. <https://doi.org/10.1029/91GL00121>
- Thöle, L.M., Amsler, H.E., Moretti, S., Auderset, A., Gilgannon, J., Lippold, J., Vogel, H., Crosta, X., Mazaud, A., Michel, E., Martínez-García, A., Jaccard, S.L., 2019. Glacial-interglacial dust and export production records from the Southern Indian Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 525, 115716. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.115716>
- Toggweiler, J.R., 1999. Variation of atmospheric CO₂ by ventilation of the ocean's deepest water. *Paleoceanography* 14, 571–588. <https://doi.org/10.1029/1999PA900033>
- Toggweiler, J.R., Dixon, K., Broecker, W.S., 1991. The Peru upwelling and the ventilation of the south Pacific thermocline. *J. Geophys. Res.* 96, 20467. <https://doi.org/10.1029/91JC02063>
- Toggweiler, J.R., Russell, J.L., Carson, S.R., 2006. Midlatitude westerlies, atmospheric CO₂, and climate change during the ice ages. *Paleoceanography* 21, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2005PA001154>
- Tzedakis, P.C., Crucifix, M., Mitsui, T., Wolff, E.W., 2017. A simple rule to determine which insolation cycles lead to interglacials. *Nature* 542, 427–432. <https://doi.org/10.1038/nature21364>
- Tzedakis, P.C., Hooghiemstra, H., Pälike, H., 2006. The last 1.35 million years at Tenaghi Philippon: revised chronostratigraphy and long-term vegetation trends. *Quaternary Science Reviews* 25, 3416–3430. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2006.09.002>
- Uemura, R., Motoyama, H., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Kawamura, K., Goto-Azuma, K., Fujita, S., Kuramoto, T., Hirabayashi, M., Miyake, T., Ohno, H., Fujita, K., Abe-Ouchi, A., Iizuka, Y., Horikawa, S., Igarashi, M., Suzuki, K., Suzuki, T., Fujii, Y., 2018. Asynchrony between Antarctic temperature and CO₂ associated with obliquity over the past 720,000 years. *Nat Commun* 9, 961. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03328-3>
- Ullermann, J., 2015. Glacial-interglacial oceanic changes in the central Pacific sector of the Southern Ocean during the past 500 ka.
- Vázquez Riveiros, N., Waelbroeck, C., Skinner, L., Roche, D.M., Duplessy, J.-C., Michel, E., 2010. Response of South Atlantic deep waters to deglacial warming during Terminations V and I. *Earth and Planetary Science Letters* 298, 323–333. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.08.003>
- Veres, D., Bazin, L., Landais, A., Toyé Mahamadou Kele, H., Lemieux-Dudon, B., Parrenin, F., Martinerie, P., Blayo, E., Blunier, T., Capron, E., Chappellaz, J., Rasmussen, S.O., Severi, M., Svensson, A., Vinther, B., Wolff, E.W., 2013. The Antarctic ice core chronology (AICC2012): an optimized multi-parameter and multi-site dating approach for the last 120 thousand years. *Clim. Past* 9, 1733–1748. <https://doi.org/10.5194/cp-9-1733-2013>
- Volk, T., Hoffert, M.I., 1985. Ocean Carbon Pumps: Analysis of Relative Strengths and Efficiencies in Ocean-Driven Atmospheric CO₂ Changes, in: Sundquist, E.T., Broecker, W.S. (Eds.), *Geophysical Monograph Series*. Washington, D. C., pp. 99–110.
- Wang, S., Bailey, D., Lindsay, K., Moore, J.K., Holland, M., 2014. Impact of sea ice on the marine iron cycle and phytoplankton productivity 20.
- Watson, A.J., Bakker, D.C.E., Ridgwell, A.J., Boyd, P.W., Law, C.S., 2000. Effect of iron supply on Southern Ocean CO₂ uptake and implications for glacial atmospheric CO₂. *Nature* 407, 730–733. <https://doi.org/10.1038/35037561>

- Whittaker, R., 1975. *Communities and Ecosystems*. 2-ed. New York, Mac.
- Williams, T.J., Hillenbrand, C., Piotrowski, A.M., Allen, C.S., Frederichs, T., Smith, J.A., Ehrmann, W., Hodell, D.A., 2019. Paleocirculation and Ventilation History of Southern Ocean Sourced Deep Water Masses During the Last 800,000 Years. *Paleoceanography and Paleoclimatology* 2018PA003472. <https://doi.org/10.1029/2018PA003472>
- Winkler, R., Landais, A., Sodemann, H., Dümbgen, L., Prié, F., Masson-Delmotte, V., Stenni, B., Jouzel, J., 2012. Deglaciation records of ^{17}O -excess in East Antarctica: reliable reconstruction of oceanic normalized relative humidity from coastal sites. *Climate of the Past* 8, 1–16. <https://doi.org/10.5194/cp-8-1-2012>
- Winter, A., 1994. Biogeography of living coccolithophores in ocean waters. *Coccolithophores*.
- Wu, L., Wang, R., Xiao, W., Krijgsman, W., Li, Q., Ge, S., Ma, T., 2018. Late Quaternary Deep Stratification-Climate Coupling in the Southern Ocean: Implications for Changes in Abyssal Carbon Storage. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 19, 379–395. <https://doi.org/10.1002/2017GC007250>
- Yau, A.M., Bender, M.L., Marchant, D.R., Mackay, S.L., 2015. Geochemical analyses of air from an ancient debris-covered glacier, Antarctica. *Quaternary Geochronology* 28, 29–39. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2015.03.008>
- Yin, Q.Z., Berger, A., 2012. Individual contribution of insolation and CO₂ to the interglacial climates of the past 800,000 years. *Climate Dynamics* 38, 709–724. <https://doi.org/10.1007/s00382-011-1013-5>
- Yin, Q.Z., Berger, A., 2010. Insolation and CO₂ contribution to the interglacial climate before and after the Mid-Brunhes Event. *Nature Geosci* 3, 243–246. <https://doi.org/10.1038/ngeo771>
- Yiou, F., Raisbeck, G., Baumgartner, S., Beer, J., Hammer, C., Johnsen, S., Jouzel, J., Kubik, P., Lestringuez, J., Stievenard, M., 1997. Beryllium 10 in the Greenland ice core project ice core at summit, Greenland. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 102, 26783–26794.
- Young, J., Geisen, M., Cros, L., Kleijne, A., Sprengel, C., Probert, I., Østergaard, J., 2003. A guide to extant coccolithophore taxonomy 133.
- Young, J.R., Ziveri, P., 2000. Calculation of coccolith volume and its use in calibration of carbonate flux estimates 22.
- Yung, Y.L., DeMore, W.B., Pinto, J.P., 1991. Isotopic exchange between carbon dioxide and ozone via O(^1D) in the stratosphere. *Geophysical Research Letters* 18, 13–16. <https://doi.org/10.1029/90GL02478>
- Zeebe, R.E., 2012. History of Seawater Carbonate Chemistry, Atmospheric CO₂, and Ocean Acidification. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 40, 141–165. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-042711-105521>
- Zondervan, I., 2007. The effects of light, macronutrients, trace metals and CO₂ on the production of calcium carbonate and organic carbon in coccolithophores—A review. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 54, 521–537. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2006.12.004>

Table des figures

Figure 1.1 Le cycle du carbone. Les stocks sont indiqués en Pg C (10^{15} gC), les flux entre les différents réservoirs sont représentés par des flèches. Les chiffres et flèches noires indiquent les stocks et flux de carbone avant la période industrielle, ceux en rouge, pendant la période industrielle actuelle (Ciais et al., 2013).	22
Figure 1.2 Schéma de la circulation thermohaline et des puits de CO_2 pour l'atmosphère liés à la Pompe Physique (https://earthobservatory.nasa.gov/features/OceanCarbon/page2.php).	24
Figure 1.3 Distribution de la GPP à l'actuel ($\text{gC.d}^{-1}.\text{m}^{-2}$) estimé par le modèle ORCHIDEE. (Landais et al., 2007).	26
Figure 1.4 Variation mensuelle de la concentration atmosphérique en CO_2 depuis 2015 (Global Monitoring Laboratory, NOAA, https://www.esrl.noaa.gov/gmd/).	26
Figure 1.5 Concentration de surface en chlorophylle ($\text{mg de chlorophylle.m}^{-3}$) obtenus par observation satellite (GLOBCOLOUR). a Janvier 2020, b Juin 2020 (https://globcolour.info/ distribué par ACRI-ST, France).	27
Figure 1.6 Impact des processus biochimiques de la Pompe Biologique sur le cycle du carbone dans l'océan (Zeebe, 2012).	29
Figure 1.7 Schéma des deux composantes de la Pompe Biologique : la Pompe des Tissus Mous (STP à gauche) et la Contre-Pompe des Carbonates (CCP à droite) et leur impact sur le cycle du carbone et de l'oxygène. ALK : Alcalinité, CID : Carbone Inorganique Dissous, NEP : Productivité exportée nette.	30
Figure 1.8 Schéma bilan des flux d'e CO_2 et d' O_2 entre l'atmosphère et les réservoirs océanique et continental. ALK : Alcalinité, CID : Carbone Inorganique Dissous, NEP : Productivité exportée nette.	31
Figure 1.9 Les paramètres orbitaux de Milankovitch et leurs impacts sur l'insolation et la durée des saisons a Précession, b Obliquité, c Excentricité. Courbes d'après Laskar et al., 2004.	33
Figure 1.10 Courbe du $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères benthiques LR04 (Lisiecki and Raymo, 2005) montrant les variations de la durée des cycles glaciaires-interglaciaires au cours du Quaternaire.	34
Figure 1.11 Paramètres orbitaux et enregistrements climatiques globaux des derniers 800 ka. a, b, c Précession, Obliquité et Excentricité (Laskar et al., 2004), d CO_2 composite (ppmv) (Bereiter et al., 2015), e δD (‰) de EDC (Jouzel et al., 2007) f $\delta^{18}\text{O}$ stack sur foraminifères benthiques (Lisiecki and Raymo, 2005). Les enregistrements de glace et le $\delta^{18}\text{O}$ composite sont donnés sur l'échelle d'âge AICC2012. .	35
Figure 1.12 Variations de la végétation au cours des derniers 800 ka. a CO_2 (Bereiter et al., 2015), b Concentration de pollen (grains.cm^{-3}), ODP 646 (de Vernal et Hillaire-Marcel, 2008), c Pourcentage de Pollen (%), Lac Tenaghi Philippon (Tzedakis et al., 2006).	37
Figure 1.13 Variation de la ventilation, de la couverture de glace et de la position des Westerlies dans l'Océan Austral (modifié d'après Skinner et al., 2010). a En période interglaciaire b .En période glaciaire. La couverture de glace est représentée par les rectangles gris et la position des Westerlies par le cercle noir. AABW : Antarctic Bottom Waters, CDW : Circumpolar Deep Waters, AAIW : Antarctic Intermediate Waters, SAMW : Subantarctic Mode Waters, PFZ : Polar Front Zone.	39

Figure 1.14 Localisation des fronts et zones de l'Océan Austral. STF: Front Subtropical, SAF : Front Subantarctique ; PF : Front Polaire, SAZ : Zone Subantarctique, PFZ : Zone du Front Polaire, AAZ : Zone Antarctique. Fronts d'après Orsi et al., 1995.....	40
Figure 1.15 Variation de la productivité exportée et de la ventilation dans l'Océan Austral entre l'actuel et la dernière période glaciaire (Sigman and Boyle, 2000).....	42
Figure 1.16 Les caractéristiques de MIS 11 à l'échelle des derniers 800 ka. a, b, c Précession, Obliquité et Excentricité (Laskar et al., 2004), d CO ₂ composite (ppmv) (Bereiter et al., 2015), e δD (‰) de EDC (Jouzel et al., 2007) f δ ¹⁸ O stack sur foraminifères benthiques (Lisiecki and Raymo, 2005). Les enregistrements de glace et le δ ¹⁸ O composite sont donnés sur l'échelle d'âge AICC2012. La ligne pointillée verticale rouge représente la transition entre les interglaciaires frais et les interglaciaires chaud (Transition Brunhes Moyen, MBT à ~430 ka), la période grisée représente l'interglaciaire MIS 11.	44
Figure 2.1 Schéma des flux d'oxygène affectant le Δ ¹⁷ O de O ₂ atmosphérique selon Landais et al., 2007.	54
Figure 2.2 Etat de l'art des mesures de Δ ¹⁷ O de O ₂ et de reconstruction de flux d'oxygène lié à la productivité de la biosphère. a CO ₂ (Bereiter et al., 2015), b Δ ¹⁷ O de O ₂ (Blunier et al., 2002 ; 2012), c F _{bio,t} /F _{bio,PST} (Blunier et al., 2012).	55
Figure 2.3 Localisation de la station Epica Dome C, Antarctique.	58
Figure 2.4 Schéma de la densification du névé.....	60
Figure 2.5 Variations de la température et des compositions isotopiques δ ¹⁵ N et δ ¹⁸ O/2 en fonction de la profondeur dans le névé du site groenlandais NEEM (modifié d'après Guillevic et al., (2013) et données mesurées au LSCE). La pente grise représente la droite théorique d'enrichissement du δ ¹⁵ N dû au fractionnement gravitationnel.	61
Figure 2.6 Incertitude de la chronologie AICC2012 et enregistrements des différents traceurs de la carotte EDC ainsi que de la courbe composite de CO ₂ calés sur la chronologie AICC201. a Incertitude sur la chronologie AICC2012 pour la carotte EDC (Bazin et al., 2013, Veres et al., 2013). b δD (‰) (Jouzel et al., 2007)). c δ ¹⁸ O _{atm} (‰) (Petit et al., 1999; Dreyfus et al., 2007, 2008; Landais et al., 2013; Bazin et al., 2016, Extier et al., 2018). d CH ₄ (ppbv) (Loulergue et al., 2008). e CO ₂ composite (ppmv) (Law Dome, WAIS, Siple Dome, TALDICE, EDML, Vostok, EDC, Bereiter et al., 2015).....	66
Figure 2.7 Schéma de la ligne d'extraction et de purification de l'oxygène au LSCE.	69
Figure 2.8 Les fronts du Courant Circumpolaire Antarctique (ACC). NB : Limite Nord de l'ACC, SAF : Front Subantarctique, PF, Front Polaire, SACCF : Front Sud de l'ACC, SB : Limite Sud de l'ACC. SAZ : Zone Subantarctique, PFZ : Zone du Front Polaire, AAZ : Zone Antarctique. Les flèches bleues représentent le sens de l'ACC. Fronts d'après Park et al., 2019.....	72
Figure 2.9 Schéma des courants majeurs de l'ACC au niveau du plateau des Kerguelen. En bleu : Le courant principal de l'ACC, en blanc, celui associé au Tawn Trough et en rouge celui associé au Princess Elisabeth Trough. NB : Limite Nord de l'ACC, SAF : Front Subantarctique, PF, Front Polaire, SACCF : Front Sud de l'ACC, SB : Limite Sud de l'ACC. (Courants de l'ACC d'après Park et al., 2008, fronts d'après Park et al., 2019).	73
Figure 2.10 Schéma de la circulation dans l'Océan Austral. AABW : Eaux de fond Antarctiques, LCDW : Eaux profondes circumpolaires inférieures, UCDW : Eaux profondes circumpolaires supérieures, NADW : Courant Profond Nord Atlantique, AAIW : Eaux Antarctiques Intermédiaires, SAMW : Eaux Modales	

Subantarctiques, PF : Front Polaire, SAF : Front Subantarctique, STF : Front Subtropical. Speer et al., 2000.	74
Figure 2.11 Falaises de craies sur la côte Sud de l'Angleterre (photo personnelle) et blooms de coccolithophoridés dans la baie de Biscay vus par satellite (NASA).	76
Figure 2.12 Les coccolithophoridés, acteurs majeurs de la Pompe Biologique et du cycle du Carbone (Hutchins, 2011).	76
Figure 2.13 Distribution des assemblages de coccolithophoridés pêchés en été dans les eaux océaniques de surface. Les camemberts représentent les abondances relatives des espèces (Mohan et al., 2007, Patil et al., 2017). Les fronts océaniques sont d'après Park et al., (2019).	77
Figure 2.14 Localisation de la carotte MD04-2718 dans le secteur Indien de l'Océan Austral. La position actuelle des fronts est représentée par les lignes noires (SAF : Front Subantarctique, PF : Front Polaire, SACCF : Front Sud du Courant Circumpolaire Antarctique, Park et al., 2019). Les limites Nord et Sud du Courant Circumpolaire Antarctique sont représentées respectivement par la NB : Limite Nord et la SB : Limite Sud (Park et al., 2019). Les zones de l'Océan Austral sont marquées en blanc : SAZ : Zone Subantarctique, PFZ : Zone du Front Polaire, AAZ : Zone Antarctique.	78
Figure 2.15 Photographie des 2250 premiers mètres de la carotte MD04-2718 (Rapport de Campagne MD136/VIGO).	79
Figure 2.16 Modèle d'âge préliminaire de la carotte MD04-2718. a $\delta^{18}\text{O}_{\text{N. pachyderma s}}$, b signal de Ca_{XRF} (nombre de coups)	80
Figure 2.17 Analyse d'images par SYRACO.	83
Figure 2.18 Relation entre l'épaisseur des cristaux de calcite et le niveau de gris (Beaufort et al., 2014).	85
Figure 2.19 Mesure de la fraction carbonatée dans le sédiment. a-e étapes de mesure de la pression partielle de CO_2 associée à la teneur en carbonate dans le sédiment (modifié d'après Leblanc, 2017). f Manocalcimètre	87
Figure 3.1 Schéma de la découpe d'un échantillon de glace pour l'analyse du fractionnement isotopique par perte de gaz.	94
Figure 5.1 Enregistrements du CO_2 atmosphérique, de la température Antarctique et du Volume des glaces au cours des derniers 800 ka. a Excentricité (Laskar et al., 2004, b CO_2 atmosphérique (ppmv, Bereiter et al., 2015), c δD (‰, Jouzel et al., 2007), sur la chronologie AICC2012 (Bazin et al., 2013, Veres et al., 2013), d $\delta^{18}\text{O}$ composite des foraminifères benthiques (‰) sur la chronologie LR04 (Lisiecki and Raymo, 2005).	170
Figure 5.2 Modèle d'âge de la carotte MD04-2718 basé sur la corrélation entre les enregistrements de dD, poussières et CO_2 des carottes de glace sur le modèle d'âge AICC2012 avec les enregistrements géochimiques de la carotte MD04-2718. Les traits pointillés horizontaux séparent les différentes corrélations point par point en fonction du traceur glaciaire. Les pointillés verticaux marquent les terminaisons à partir de la courbe de CO_2	173
Figure 5.3 Modèle d'âge et taux de sédimentation de la carotte MD04-2718.	174
Figure 5.4 Données géochimiques de la carotte MD04-2718. a CaCO_3 (%), b Ca_{XRF} (nombre de coups), c Carbone Organique Total (COT, %). Les bandes grises représentent les périodes d'augmentation du CO_2 . Le numéro des Marine Isotope Stage (MIS) est indiqué par les chiffres.	176

Figure 5.5 Isotopes stables mesurés sur les foraminifères planctoniques <i>N. pachyderma</i> s a . $\delta^{18}\text{O}_{\text{N. pachy s.}}$ (‰), b $\delta^{13}\text{C}_{\text{N. pachy s.}}$ (‰).....	177
Figure 5.6 Variations de l'abondance des coccolithes enregistrées au cours des derniers 800 ka sur la carotte sédimentaire MD04-2718. a , Abondance de <i>C. pelagicus</i> (*10 ⁶ / g sed.) b Abondance de <i>C. leptoporus</i> (*10 ⁶ / g sed.), c Abondance des Noelaerhabdaceae (*10 ⁶ / g sed.), d Abondance de coccolithes totaux (*10 ⁶ / g sed.). Les bandes grises représentent les périodes d'augmentation des concentrations en CO ₂ atmosphérique. Le numéro des Marine Isotope Stage (MIS) est indiqué par les chiffres. Les courbes dans le graphique 1 sont montrées avec l'amplitude maximale des variations d'abondances des différentes espèces de coccolithes. Les crochets rouges représentent l'amplitude des variations d'abondances montrées dans les courbes détaillées dans le graphique 2. Ce deuxième graphique permet d'observer les variations d'abondance de coccolithes en dehors des périodes de très forte abondance (MIS 11 pour les Noelaerhabdaceae, MIS 5 pour les <i>C. leptoporus</i> et MIS 9 pour les <i>C. pelagicus</i>).....	178
Figure 5.7 Variations de la masse de calcite produite par les coccolithes au cours des derniers 800 ka. a,b Masse de calcite produite par les Noelaerhabdaceae (mg/g), c Masse de calcite produite par les coccolithes totaux (mg/g). Les bandes grises représentent les périodes d'augmentation de la pCO ₂ atmosphérique. Le numéro des Marine Isotope Stage (MIS) est indiqué par les chiffres. Le crochet rouge sur la courbe b représente l'amplitude d'observation des variations de la masse de calcite des Noelaerhabdaceae détaillé en a.	179
Figure 5.8 données liées aux foraminifères durant les interglaciaires MIS 1, MIS 5 et MIS 11. a fragments de foraminifères (%), b SST reconstruites à partir du pourcentage de <i>N. pachyderma</i> s. (bleu) et des assemblages de foraminifères en utilisant la technique des analogues modernes (vert), c Abondance de foraminifères (*10 ³ /g sed), d masse de calcite des foraminifères (mg/g). Les bandes grises représentent les périodes d'augmentation de la pCO ₂ atmosphérique. Les bandes hachées représentent les intervalles sans foraminifères.....	180
Figure 5.9 Corrélation entre le CaCO ₃ (%) et le Ca _{XRF} (nombre de coups).....	181
Figure 5.10 Origine de la fraction carbonatée de la carotte MD04-2718. a Abondance de foraminifères (*10 ³ /g sed.), b Masse de calcite des foraminifères (mg/g), c Abondance de coccolithes (*10 ⁶ /g sed.), d Masse de calcite des coccolithes (mg/g), e Ca _{XRF} (coups) et CaCO ₃ (%). Les bandes grises représentent les périodes d'augmentation du CO ₂	182
Figure 5.11 Origine des variations de la fraction carbonatée. a Corrélation entre le CaCO ₃ (%) et la masse de calcite des foraminifères (mg/g) (violet : MIS 2 – MIS 1, bleu : MIS 6 – MIS 5, jaune : MIS 12 – MIS 10), b Corrélation entre le CaCO ₃ (%) et la masse de calcite des coccolithes (mg/g), c Corrélation entre la masse de calcite produite par les coccolithes et la masse de calcite produite par les Noelaerhabdaceae, d Corrélation entre l'abondance (*10 ⁹ /g sed) et la masse de calcite (mg/g) des coccolithes. Sur les figures b, c et d, les points jaunes représentent les données pendant MIS 11, les points verts représentent les masses influencées par les <i>C. leptoporus</i> et les <i>C. pelagicus</i> , le point orange représente la forte contribution des <i>C. pelagicus</i> à 335 ka. Le coefficient de corrélation de la figure b ne prend pas en compte le point orange. Le coefficient de corrélation des figures c et d ne prennent pas en compte les points verts et orange.....	183
Figure 5.12 fluence des facteurs externes et internes sur la productivité des coccolithophoridés. a Excentricité (Laskar et al., 2004), b SST (°C), c $\delta^{13}\text{C}_{\text{N. pachy s.}}$ (‰), d Abondance des <i>C. pelagicus</i> (*10 ⁶ /g sed.), e Abondance des <i>C. leptoporus</i> (*10 ⁶ /g sed.), f Abondance des Noelaerhabdaceae (*10 ⁶ /g sed.). Les bandes grises représentent les périodes d'augmentation du CO ₂	186

Figure 5.13 Origine du COT (modifié d'après Meyers, 1994).....	189
Figure 5.14 Efficacité de la Pompe Biologique dans le secteur Indien de l'Océan Austral au cours des derniers 800 ka. a CO ₂ (Bereiter et al., 2015), b Ca _{XRF} (coups), c COT (%), d COT/CaCO ₃ . Les bandes grises représentent les périodes d'augmentation du CO ₂	190
Figure 5.15 Variations du Δ ¹⁷ O de O ₂ au cours des derniers 800 ka. a CO ₂ composite (Bereiter et al., 2015), b Δ ¹⁷ O de O ₂ (Blunier et al., 2002, 2012, Brandon et al., 2020, cette étude) ; courbe vert foncé : courbe interpolée à 1 ka et lissée à 4 ka.....	194
Figure 5.16 Analyses spectrales du CO ₂ (a , Bereiter et al., 2015, trait plein noir) et du Δ ¹⁷ O de O ₂ (b , Blunier et al. 2002, 2012, Brandon et al., 2020, cette étude, trait plein vert) réalisées avec le logiciel IGOR. Les courbes pointillées représentent les analyses spectrales de l'excentricité (bleu), l'obliquité (noir) et la precession (rouge). Les données ont été interpolées au pas de 0.01 ka sous IGOR puis interpolées avec une moyenne glissante sous excel au pas de 1 ka avant d'être analysées sous IGOR par Transformée de Fourier.	196
Figure 5.17 Relation entre les variations de Δ ¹⁷ O de O ₂ et de CO ₂ à l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaires. En noir : courbe de CO ₂ (Bereiter et al., 2015). En vert : courbe de Δ ¹⁷ O de O ₂ (Blunier et al., 2002, 2012, Brandon et al., 2020, cette étude), courbe interpolée à 1 ka et lissée à 10 ka avec le logiciel IGOR. Les bandes rouges représentent les terminaisons enregistrant un découplage entre les variations de Δ ¹⁷ O de O ₂ et de CO ₂ , les bandes bleues représentent les périodes glaciaires durant lesquelles l'évolution de Δ ¹⁷ O de O ₂ ne suit pas celle du CO ₂	198
Figure 5.18 Variations du flux d'oxygène lié à la productivité biosphérique globale. a CO ₂ composite (Bereiter et al., 2015), b Δ ¹⁷ O de O ₂ (Blunier et al., 2002, 2012, Brandon et al., 2020, cette étude), c Flux d'oxygène lié à productivité de la biosphère globale (F _{bio,t} /F _{bio,PST}).....	199
Figure 5.19 Localisation des différents enregistrements locaux de productivité terrestre (points vert) et marine (points bleu) et de la carotte Epica Dome C.....	202
Figure 5.20 Productivité biosphérique globale et enregistrements locaux de productivité terrestre et marine des derniers 800 ka. a Excentricité (Laskar et al., 2004), b CO ₂ composite (ppmv, Bereiter et al., 2015), c Flux d'oxygène associé à la productivité biosphérique (F _{bio,t} /F _{bio,PST} , cette étude), d Niveau marin (m, Spratt and Lisiecki, 2016, sur AICC2012), e ratio Si/Ti, Lac El'gygytgyn, NE Russie (Melles et al., 2012), f concentration de pollen, ODP Site 646, Sud du Groenland (grains.cm ⁻³ , de Vernal and Hillaire-Marcel, 2008), g Silice biogène, Lac Baikal, SE Sibérie (%), Prokopenko et al., 2006), h Pourcentage d'Arboreal Pollen dans le lac Tenaghi Philippon, NE Grèce (%), Tzedakis et al., 2006), i, j, k et l respectivement SiO ₂ (%), COT (%), CaCO ₃ (%), COT/CaCO ₃ de la carotte ODP 1090, SAZ secteur Atlantique (Diekmann and Kuhn, 2002, Martinez-Garcia et al., 2009), m CaCO ₃ (%), carotte DSDP 594, SAZ Secteur Pacifique (Dudley et Nelson, 1994, Schaefer et al., 2005), n et o respectivement COT (%) et Ca _{XRF} (coups), carotte MD04-2718, PFZ secteur Indien (cette étude), p ratio Ba/Fe, ODP 1094, Zone Antarctique (AAZ) secteur Atlantique (Jaccard et al., 2013), q Flux de poussière (mg.m ⁻² .an), carotte EDC (Lambert et al., 2008). Les bandes grisées représentent la période d'augmentation du CO ₂ pendant les déglaciations. La bande bleue représente la période de faible productivité terrestre pendant MIS 16, la bande orange représente la période glaciaire de plus forte productivité biosphérique globale pendant MIS 14, la bande rose représente la période de plus forte productivité biosphérique globale des derniers 800 ka, localisée durant la terminaison V et MIS 11.	208
Figure 5.21 Impact des flux de fer sur la productivité biosphérique globale. a CO ₂ (ppmv) (Bereiter et al., 2015), b Flux d'oxygène biosphérique (cette étude), c Flux de poussières mesuré dans la carotte Epica Dome C, Antarctique (Lambert et al., 2008), sur la chronologie AICC2012 (Bazin et al., 2013, Veres et al.,	

2013). Les bandes grisées représentent la période d'augmentation du CO₂ pendant les déglaciations. Les bandes roses représentent les périodes entre le minima de productivité biosphérique et le début de l'augmentation de CO₂. La zone hachée durant MIS 14 représente la période entre la baisse de productivité biosphérique après MIS 15 et le début de la hausse de CO₂.....213

Liste des tableaux

Tableau 2.1 Valeurs de λ pour les différents processus de cycle hydrologique et de respiration de la biosphère terrestre. a Meijer and Li, 1998, b Landais et al., 2006, c Helman et al., 2005, d Angert et al., 2003.....	52
Tableau 2.2 Récapitulatif des mesures de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 effectuées sur la carotte Epica Dome C et présentées dans cette thèse.	67
Tableau 2.3 Récapitulatif des mesures effectuées sur la carotte MD04-2718 et présentées dans ce manuscrit. La résolution des mesures est développée dans le chapitre 5.....	88
Tableau 3.1 Effet du fractionnement thermique sur le $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ et le $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 dans le névé de la carotte EastGRIP, Groenland.	92
Tableau 3.2 Comparaison des valeurs de $\delta\text{O}_2/\text{Ar}$ et de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 entre les parties intérieures et extérieures des échantillons de glace de la carotte GRIP.	94
Tableau 5.1 Tableau récapitulatif des mesures effectuées sur la carotte MD04-2718 et la résolution associée à l'échelle des derniers 800 ka.	174
Tableau 5.2 Récapitulatif des mesures de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 effectuées sur les carottes de glace pour les derniers 800 ka.	193
Tableau 5.3 Variabilité du $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 (per meg) au cours des cycles glaciaires-interglaciaires des derniers 800 ka. (a) Valeurs minimales de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 durant les interglaciaires, (b) valeurs maximales durant les glaciaires. Les valeurs de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 sont extrapolées à 1 ka et une moyenne glissante de 4 ka est appliquée pour observer les valeurs moyennes durant les périodes concernées.	195
Tableau 5.4 Variabilité du flux d'oxygène biosphérique ($F_{\text{bio,t}}/F_{\text{bio,PST}}$) au cours des cycles glaciaires-interglaciaires des derniers 800 ka. (a) Valeurs maximale, moyenne et minimale de $F_{\text{bio,t}}/F_{\text{bio,du}}$ niveau le plus haut des périodes interglaciaires ; (b) Valeurs maximale, moyenne et minimale de $F_{\text{bio,t}}/F_{\text{bio,PST}}$ du niveau le plus bas des périodes glaciaires. Les valeurs de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 sont extrapolées à 1 ka et une moyenne glissante de 4 ka est appliquée pour observer les valeurs moyennes durant les périodes concernées.....	200

Annexes

La chimie du carbone dans l'océan

Dans l'océan de surface, le CO_2 absorbé se dissocie pour former des ions bicarbonates (HCO_3^-) et des ions carbonates (CO_3^{2-}) en perdant des protons H^+ . Avec le CO_2 , ces ions HCO_3^- et CO_3^{2-} forment le Carbone Inorganique Dissous (CID). Chacun participe pour 1%, 89% et 10% du CID respectivement.



$$CID = [CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \approx [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

De la teneur en CID dépend aussi le pH calculé avec la formule $pH = -\log[H^+]$. Une augmentation du CID entraîne une diminution du pH et inversement.

L'alcalinité est un des paramètres importants à prendre en compte dans la chimie des carbonates pour comprendre la relation avec le CO_2 . Elle est définie comme la concentration d'acides forts qu'il est nécessaire en solution pour neutraliser les H^+ .

On la note :

$$ALK \approx [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$$

On définit la pression partielle de CO_2 (pCO_2) comme la somme des protons H^+ et des ions bicarbonates HCO_3^- . Ainsi, plus la concentration en proton et ions bicarbonates est élevée, plus la pCO_2 de l'océan est importante.

$$pCO_2 \propto [HCO_3^-] + [H^+]$$

Pour mieux comprendre les relations entre CID, ALK et pCO_2 , il est possible de simplifier les relations avec les équations suivantes (Broecker and Peng, 1982) :

$$HCO_3^- \approx 2CID - ALK$$

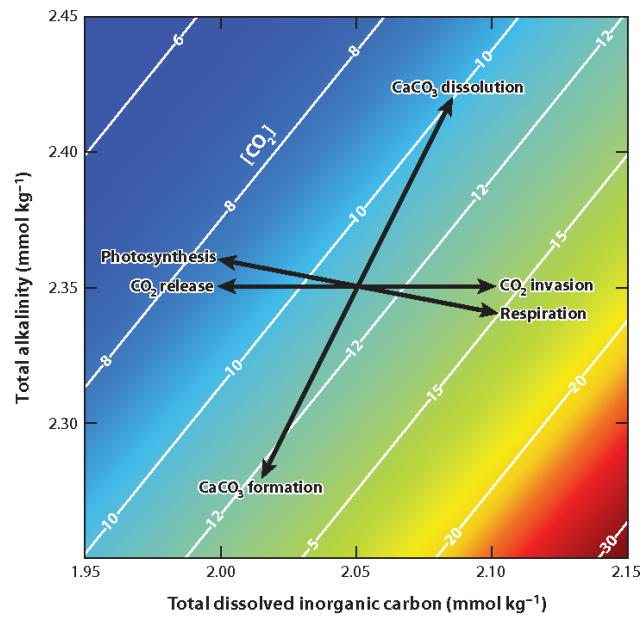
$$CO_3^{2-} \approx ALK - CID$$

$$H^+ \propto \frac{HCO_3^-}{CO_3^{2-}} \approx \frac{2CID - ALK}{ALK - CID}$$

$$pCO_2 \propto H^+ + HCO_3^- \approx \frac{(2CID - ALK)^2}{ALK - CID}$$

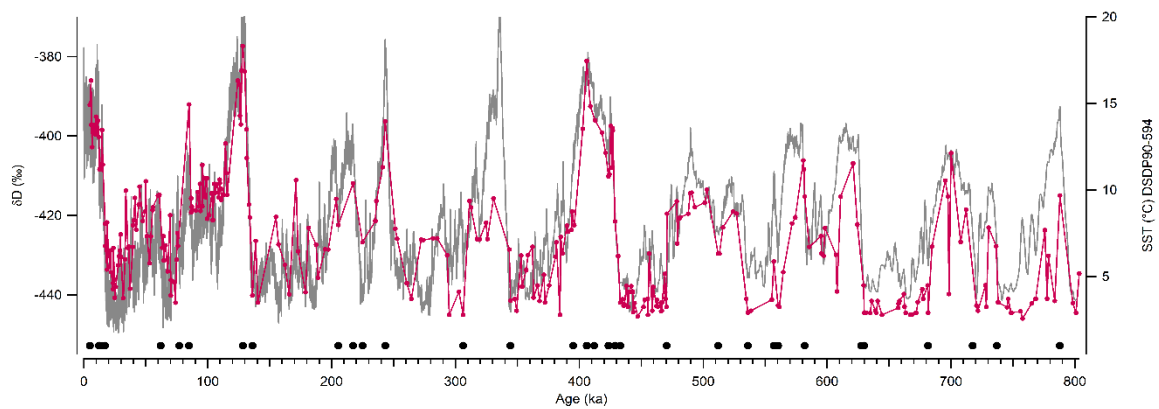
Le CID et l'ALK ont des effets contraires sur la pCO_2 : alors qu'une augmentation du CID entraîne une augmentation de la pCO_2 , une augmentation de l'ALK a comme conséquence une diminution de la pCO_2 .

On différencie la $p\text{CO}_2$ de l'océan de surface $p\text{CO}_2^{\text{surf}}$ de la $p\text{CO}_2$ de l'océan profond ($p\text{CO}_2^{\text{prof}}$) et de l'atmosphère $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$.



Impact des processus biochimiques de la Pompe Biologique sur le cycle du carbone dans l'océan (Zeebe, 2012)

Modèle d'âge de la carotte DSDP90-594.



Les données de SST mesurées sur la carotte DSDP90-594 sont synchronisées avec les données de température Antarctique (δD , Jouzel et al., 2007) calées sur le modèle d'âge AICC2012 (Bazin et al., 2013 ; Veres et al., 2013). Les points de calage sont indiqués par les points noirs.

Titre : Les changements majeurs de la productivité biologique au cours du Quaternaire et leurs impacts sur les cycles du carbone et de l'oxygène

Mots clés : Productivité biologique, $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 , Micropaléontologie, Géochimie, Quaternaire, Terminaison V

Résumé : A l'échelle des cycles glaciaires-interglaciaires (G/IG) du Quaternaire, la concentration atmosphérique en CO_2 ($p\text{CO}_2$) est associée à d'importantes variations, notamment pendant les transitions entre périodes glaciaires et interglaciaires, aussi appelées terminaisons, qui enregistrent des augmentations de $p\text{CO}_2$ de l'ordre de 100 ppm en quelques milliers d'années. Alors que les rôles de la circulation océanique et de l'étendue de la couverture de glace sur le $p\text{CO}_2$ sont étudiés depuis plusieurs années, peu de travaux s'intéressent à l'impact de la productivité biologique. L'objectif de cette thèse est de reconstruire les changements de productivité biologique et d'estimer leur contribution sur les variations de $p\text{CO}_2$ atmosphérique au cours des derniers 800 000 ans (ka), en portant une attention particulière à la Terminaison V (~425 ka) et au stade isotopique (MIS) 11, l'interglaciaire enregistré vers 400 ka. Pour cela, deux approches ont été combinées pour remonter aux variations globales et locales de la productivité biologique. Des mesures de $\Delta^{17}\text{O}$ de O_2 effectuées dans les bulles d'air piégé dans la carotte de glace EPICA Dome C (Antarctique) entre 400 et 800 ka, ont permis de compléter les mesures préexistantes et remonter

aux variations de la productivité biosphérique globale exprimée en flux d'oxygène au cours des derniers 800 ka. Des analyses micropaléontologiques (coccolithes, foraminifères) et géochimiques (COT, CaCO_3 , XRF) ont été effectuées sur une carotte sédimentaire du secteur Indien de l'Océan Austral (MD04-2718) pour remonter aux variations d'efficacité de la pompe biologique au cours des derniers 800 ka. Les résultats obtenus durant cette thèse ont permis de montrer qu'à l'échelle des cycles G/IG, la productivité biosphérique globale et la productivité carbonatée dans l'Océan Austral sont plus importantes pendant les interglaciaires comparées aux glaciaires, ce qui minimise l'impact de la productivité organique marine sur la $p\text{CO}_2$ atmosphérique. La Terminaison V et MIS 11 enregistrent la plus forte productivité biosphérique des derniers 800 ka et la plus importante production carbonatée marine des 9 derniers interglaciaires dans l'Océan Austral. Alors que la forte productivité carbonatée est une source de CO_2 pour l'atmosphère, l'augmentation de la productivité de la biosphère permettrait de contrebalancer l'augmentation de $p\text{CO}_2$ via la photosynthèse.

Title : Major changes in Biological Productivity during the Quaternary and their impacts on the carbon and oxygen cycles

Keywords : Biological productivity, $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 , Micropaleontology, Geochemistry, Quaternary, Termination V

Abstract : During glacial-interglacial cycles of the Quaternary, the atmospheric CO_2 ($p\text{CO}_2$) concentration is associated with important variations, in particular during transitions between glacial and interglacial periods, also called terminations, with increases of up to 100 ppm of $p\text{CO}_2$ in a few thousand years. While the roles of oceanic circulation and sea-ice cover on $p\text{CO}_2$ are studied for several years now, little is known on the impact of biological productivity. The goal of this thesis is to reconstruct the past changes in biological productivity and to estimate their contributions on atmospheric $p\text{CO}_2$ variations over the last 800 000 years (ka), with particular attention to Termination V (~425 ka) and Marine Isotope Stage (MIS) 11, the interglacial period around 400 ka. Two different approaches were combined to reconstruct global and local variations of biological productivity. Measurements of $\Delta^{17}\text{O}$ of O_2 in the air trapped in the Antarctic EPICA Dome C ice core between 400 and 800 ka allowed to complete the pre-existing record and trace back variations of global biosphere productivity expressed in

oxygen fluxes over the past 800 ka. Micropaleontological (coccoliths, foraminifera) and geochemical (TOC, CaCO_3 , XRF) analyses were performed on a sediment core of the Indian sector of the Southern Ocean (MD04-2718) to reconstruct the changes in biological pump efficiency over the past 800 ka. The results obtained during this thesis showed that, at the scale of glacial-interglacial cycles, global biospheric productivity and Southern Ocean carbonate production are more important during interglacial periods compared to glacial periods, minimizing the impact of marine organic productivity on atmospheric $p\text{CO}_2$. Termination V and MIS 11 register the strongest biosphere productivity of the past 800 ka and the highest marine carbonate production of the past 9 interglacial periods in the Southern Ocean. While the important carbonate production is a source of CO_2 for the atmosphere, the rise in biosphere productivity would counterbalance the increase in $p\text{CO}_2$ through photosynthesis.