



HAL
open science

Réponse biogéochimique des coccolithes du Pléistocène aux variations de pCO₂

Camille Godbillot

► **To cite this version:**

Camille Godbillot. Réponse biogéochimique des coccolithes du Pléistocène aux variations de pCO₂. Géochimie. Sorbonne Université, 2022. Français. NNT : 2022SORUS140 . tel-04241625

HAL Id: tel-04241625

<https://theses.hal.science/tel-04241625>

Submitted on 13 Oct 2023

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.



Sorbonne Université

Ecole doctorale Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement (ED 398)

Institut des Sciences de la Terre de Paris (ISTeP)

Réponse biogéochimique des coccolithes du Pléistocène aux variations de pCO₂

Camille Godbillot

Thèse de doctorat de Sorbonne Université

Dirigée par Michaël Hermoso et Fabrice Minoletti

Présentée et soutenue publiquement le 07 avril 2022

Devant un jury composé de :

Stéphanie DUCHAMP-ALPHONSE	Maître de conférences – HDR	Université Paris-Saclay	Rapporteur
Luc BEAUFORT	Directeur de recherche	CEREGE	Rapporteur
Damien CARDINAL	Professeur	Sorbonne Université	Examineur
Clara BOLTON	Chargée de recherche	CEREGE	Examineur
Fabrice MINOLETTI	Maitre de conférences – HDR	Sorbonne Université	Directeur de thèse
Michaël HERMOSO	Professeur	Université du Littoral Côte d'Opale	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Ces trois années (et demie !) de thèse arrivent à leur fin, l'occasion pour moi de remercier toutes les personnes qui ont contribué à ce projet.

En tout premier lieu j'aimerais remercier Stéphanie Duchamp-Alphonse, Luc Beaufort, Clara Bolton et Damien Cardinal d'avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse et de me faire l'honneur de juger ce travail.

Un très grand merci à mes directeurs de thèse Michaël et Fabrice pour votre soutien, votre expertise, et le temps que vous avez dévoué à ce projet. Merci à tous les deux pour la confiance que vous m'avez accordée, mais aussi pour l'énergie que vous avez mise à faire avancer ce travail quand l'irrésolution menaçait (trois ans, on a souvent tendance à oublier que ça passe vite). Merci également pour les opportunités de participer à des congrès. A Michaël un merci particulier pour l'ensemble de ton encadrement depuis quatre ans, pour ta disponibilité, que ce soit sur place ou à distance, et l'efficacité de tes retours. A toi Fabrice, merci pour les conseils techniques et pour l'invitation de participer au stage de terrain des M1 : c'est devenu beaucoup plus clair la deuxième fois !

Ce travail a également profité des conseils éclairés des membres de mon CST, Laurent Bopp, Loïc Villiers et Franck Bassinot. Merci à vous d'avoir suivi ce projet de thèse ; vos conseils ont grandement contribué à faire grandir ce sujet sur les trois ans.

Qui dit thèse de géochimie dit acquisition de données, donc merci à tous ceux qui m'ont permis de remplir feuille après feuille de tableurs Excel depuis quatre ans. Merci à Nathalie Labourdette, Lorna Foliot et Laura Lutaster pour votre contribution aux innombrables séries d'isotopes qu'il a fallu passer. Merci à Laurent Emmanuel pour les efforts dévoués à maintenir le spectro en état de fonctionnement : le sort de ce travail en dépendait. A Amélie, merci pour ta compagnie enthousiaste dans le labo de sédim, les journées passaient plus vite quand on était plusieurs. Merci à Omar Boudouma d'avoir animé (dans tous les sens du terme) mes séances au MEB, et à Franck Senegas pour l'introduction au mini-MEB. Merci Laurence Le Callonnec pour ton aide avec la XRF. Et quand Excel atteignait ses limites, merci à Jérémie Bardin de m'avoir montré qu'on pouvait faire tout ce qu'on voulait (et bien plus encore) avec R. Enfin, je tiens à remercier de l'équipe PPB François Baudin, Leila Ben Khalifa et Florence Savignac, qu'il me faisait toujours plaisir de croiser au détour d'un couloir.

J'ai également eu le privilège pendant ces trois années de promouvoir les sciences de la terre aux étudiants de licence. Merci donc à ceux qui m'ont grandement facilité la tâche ardue de préparer les TPs, et notamment à Laurent Riquier et Julien Danzelle vers lesquels je savais que je pouvais toujours me tourner (pour leur voler leur powerpoint).

Merci à Laurence Pastor pour l'aide avec les démarches administratives de l'ED, et à Véronique Nantet et Sandrine Gay pour celles liées aux missions. Du côté du monitorat, un grand merci à Olivier Kachnic pour sa bonne humeur même face au casse-tête constant des emplois du temps, et à Isabelle Bauwe de garder toujours son bureau ouvert pour tchatcher.

Un merci tout particulier à toi Vincent de m'avoir offert mon premier stage à l'ISTeP il y a déjà fort fort longtemps – un condensé de tout ce qui se fait de mieux dans la recherche avec une préparation d'échantillons périlleuse (enfin pour moi) et un séjour à l'étranger passé à 100% dans le tram *ou* dans une austère salle à appuyer sur un bouton et à écouter des tubes des années 90. Au final c'est quand même bien toi qui m'as transmis le goût pour les biominéralisations, merci pour cette opportunité !

Evidemment mes journées de thésarde studieuse auraient été bien plus moroses si je n'avais pas pu compter sur la présence de mes cobureaux ! A Claire et Maxime merci pour l'accueil dans le bureau 518 ; votre départ a sonné la fin de la fashion police du bureau mais j'ai gagné les quarts d'heure qu'on perdait à commenter le choix de couleur des graphiques des autres donc... ? Et puis finalement vos remplaçants dans le bureau se sont avérés fort sympathiques : merci à Goulwen et à Danny pour votre bonne humeur et votre goût du café, et pour votre noblesse à supporter sans ciller mes tirades et ma manie à laisser trainer des trucs partout. Et un énorme merci également à mes collègues et cobureaux virtuels des différentes éditions covid, et notamment à la Super Ligue Worms (Damien, Dia, Guillaume, Julien et Sylvain) qui a rythmé quotidiennement ces trois mois de désert social. A vous tous et à Thomas, Eva, et Marie merci d'avoir animé ces longues journées au labo (et à l'extérieur !).

De Jussieu il me reste à remercier tous les autres doctorants/postdocs que j'ai eu le plaisir de côtoyer aux pauses dej et aux mémorables soirées labo. En particulier merci aux fidèles du RA, Thiébaud, Yasir, Lauriane, et Marilou. Une mention spéciale aux copines de l'équipe de foot de la fac et à Florian pour les heures passées ensemble aux tournois de foot à perpète et les debriefs post match.

On a rarement l'opportunité de remercier officiellement ses amis (enfin ceux que je n'ai pas déjà cités), donc je me saisis de l'occasion pour dire ici combien leur présence m'est importante au quotidien. Un merci aux amis qui sont loin et que je retrouve dès que je peux, à Marianna pour tous ses bons plans à Paris (t'es ptetre partie mais ça reste ta ville), à Jimmy pour des soirées passées à boire des coups par terre dans des parcs improbables, Paul pour les promenades dans la boue normande. A ceux qui sont proches aussi, merci à Tiphaine (tu resteras toujours mon binôme de travail et de café et de bar – pas forcément dans cet ordre), à Philomène pour les discussions nocturnes débutées entre deux portes d'un couloir dans le South Side, à Claire et Emilie (j'arrête de compter les années). Merci Lucía d'être toujours là (sauf pour mon anniversaire). A Adèle : trop méga hâte de continuer notre tour des GR de France (et d'ailleurs) dans les conditions précaires qu'on préfère ! Pêle-mêle merci à Sarah, à Erika, à Thomas, à Carine, à Simon, à Hélène, à Barthélémy, à Laurène, à Zoé, à Margot. A Andy enfin merci pour toutes les années passées ensemble ; vivement toutes les prochaines !

Je réserve ces derniers remerciements à ma famille, à mes grands-parents, à mon frère et à ma sœur. A mes parents surtout pour leur soutien inconditionnel, et qui ont permis à ce parcours universitaire semé d'embûches (des rampantes, des contagieuses, etc.) de se dérouler sans trop d'accroc.

Abstract [EN]

Results from both *in vivo* cultures and cell modelling biogeochemical studies have demonstrated a link between the biological fractionation of coccoliths and the CO₂ concentration of the living environment of their producers, the coccolithophores. Changes in the CO₂ levels of the surface ocean also drive, in part, the isotopic composition of Cenozoic coccoliths. These results have encouraged the use of coccolith vital effects as proxies for the levels of CO₂ in the medium. However, a number of biases hinder the application of the empirical calibrations from culture experiments to natural coccolith populations. This work aims at formalizing the transfer function linking the vital effects to the [CO_{2aq}] in natural environments, to be used for the reconstruction of past *p*CO₂. To this end, we use the records from Antarctic ice cores to quantify the forcing of *p*CO₂ on the magnitude of the coccoliths' vital effects. We evidence a control of CO₂ concentrations on the isotopic difference ($\Delta\delta^{18}\text{O}$, $\Delta\delta^{13}\text{C}$) between coccoliths of different sizes produced during the penultimate glacial termination (130-140 ka). We discuss the possible factors complicating the obtained relationship. The second part of this thesis is dedicated to applying the transfer function to coccoliths from the Mid-Pleistocene Transition (800-1250 ka), a key period of climate change for which *p*CO₂ variations are not documented. The *p*CO₂ record we obtain, which covers the entire transition, exhibits self-consistent amplitudes and variations, thus giving credit to the calibration we present. From a paleoceanographic point of view, our record enables to discriminate the role of atmospheric carbon in the changing dynamics of the glaciations which, during the transition, evolve from a 40 kyr to a ~100 kyr cyclicity. In particular, our record supports the hypothesis of an increased sensitivity of ice sheets to the radiative forcing of CO₂ since the MPT, which might result from the erosion of the regolith, or from a more effective ice-albedo feedback.

Keywords: Coccoliths, *p*CO₂ proxies, Glacial-interglacial cycles

Abstract [FR]

Des résultats croisés d'études biogéochimiques de cultures *in vivo* et de modélisations cellulaires ont mis en évidence un lien entre le fractionnement biologique des coccolithes et la concentration en CO₂ du milieu de vie de leurs producteurs, les coccolithophoridés. On retrouve également un effet des variations de CO₂ dans l'océan de surface sur le signal isotopique de coccolithes datant du Cénozoïque. Ces résultats ont ouvert la voie à l'utilisation des effets vitaux des coccolithes comme *proxy* du CO₂ dans le milieu. Toutefois, des biais affectent l'application des calibrations empiriques de culture à des populations naturelles de coccolithes. Ainsi, ce travail cherche à formaliser la fonction de transfert entre les effets vitaux et les [CO_{2aq}] en milieu naturel, qui puisse être appliquée pour reconstruire les *p*CO₂ passées. Nous utilisons pour cela les enregistrements provenant des carottes de glace antarctiques pour quantifier le forçage de la *p*CO₂ sur l'intensité des effets vitaux des coccolithes. Nous mettons notamment en évidence un contrôle des concentrations en CO₂ sur la différence isotopique ($\Delta\delta^{18}\text{O}$, $\Delta\delta^{13}\text{C}$) entre coccolithes de différentes tailles produits pendant la pénultième terminaison glaciaire (130-140 ka). Nous discutons des facteurs susceptibles de compliquer la relation obtenue. Dans un deuxième volet de la thèse, nous appliquons cette fonction de transfert à des coccolithes datant de la transition mi-Pléistocène (800-1250 ka), une période clé de changement climatique, et pour laquelle les *p*CO₂ ne sont pas documentées. Nous obtenons un enregistrement de *p*CO₂ avec des amplitudes et des variations cohérentes couvrant l'intégralité de la transition, ce qui accrédite la calibration proposée. D'un point de vue paléocéanographique, notre courbe permet de discriminer le rôle du carbone atmosphérique dans le changement de dynamique des glaciations, dont la cyclicité, au cours de la transition, évolue de 40 ka à ~100 ka. Elle vient notamment étayer l'hypothèse d'une sensibilité accrue des calottes glaciaires au forçage radiatif par le CO₂ depuis la MPT, ce qui peut résulter de l'érosion du régolithe, ou d'une rétroaction glace-albédo plus efficace.

Mots-Clés : Coccolithes, *Proxies* de *p*CO₂, Cycles glaciaires-interglaciaires

INTRODUCTION ET OBJECTIFS DE LA THESE – LE CO₂ : GAZ A EFFET DE SERRE ET GRAND INCONNU DES RECONSTRUCTIONS PALEOCLIMATIQUES.....13

CHAPITRE I. ETAT DE L'ART DES RECONSTRUCTIONS DES pCO₂ : METHODES, RESULTATS ET INCERTITUDES POUR LES CYCLES GLACIAIRES-INTERGLACIAIRES21

I) Mesures « directes » des pCO₂ passées sur les carottes de glace.....	23
1) Principe et incertitudes associées	23
2) Des mécanismes des cycles de glaciation du Pléistocène éclairés par les mesures de pCO ₂	24
II) Estimations des pCO₂ par la reconstruction du système chimique des carbonates	26
1) Effets d'un changement de pCO ₂ sur la chimie des carbonates	26
2) Utilisation de l'isotopie du bore pour la reconstruction du pH	27
3) Utilisation du rapport B/Ca pour la reconstruction de la [CO ₃ ²⁻] ambiante	30
4) Reconstruction du CO ₂ dissous par les alcénones.....	31
5) Du CO ₂ dissous à la pCO ₂ atmosphérique.....	33
a) Distribution des flux air-océan de CO ₂	33
b) Effets du déséquilibre air-océan sur les reconstructions de pCO ₂	35

CHAPITRE II. LES COCCOLITHES COMME OUTILS DE RECONSTRUCTIONS DU CO₂ 37

I) L'archive coccolithes	39
1) Présence dans le registre fossile	39
2) Ecologie des coccolithophoridés actuels	40
3) Physiologie des cellules.....	40
II) Les effets vitaux.....	42
1) Présentation générale.....	42
2) Les effets vitaux en oxygène	44
a) Définition et description	44
b) Facteurs contrôlant les effets vitaux en oxygène des coccolithes.....	45
c) Influence de la [CO ₂] _{aq} sur les effets vitaux en oxygène	47
3) Les effets vitaux en carbone	47
a) Définition et description	47
b) Facteurs contrôlant les effets vitaux en carbone des coccolithes.....	48
c) Effets du [CO ₂] _{aq} sur les isotopes du carbone des coccolithes.....	50
III) Utilisation de la géochimie des coccolithes comme proxy du CO₂ – présentation de l'effet vital différentiel	51
1) Principe.....	51
2) Etudes publiées sur l'utilisation du δ ¹³ C _{coccolithe}	52
3) Etudes publiées sur l'utilisation du δ ¹⁸ O _{coccolithe}	53

CHAPITRE III. MATERIEL ET METHODES.....	55
I) Présentation de la carotte MD95-2037.....	57
1) Hydrologie et conditions en surface associées	57
2) Changements environnementaux dans l'Atlantique de moyenne latitude pendant les cycles glaciaires-interglaciaires du Pléistocène	59
II) Modèle d'âge de la carotte MD95-2037	60
1) Données disponibles pour les masses d'eau profondes.....	61
2) Données disponibles pour les masses d'eau en surface.....	62
3) Méthodologie suivie	64
4) Modèle d'âge obtenu	64
5) Incertitudes liées au modèle d'âge.....	66
III) Analyses sur sédiments bruts.....	67
1) Analyses XRF de Sr/Ca sur la carotte	67
2) Analyses de CaCO ₃	68
IV) Analyses sur fractions microséparées	68
1) Protocole de microséparation et préparation des frottis	68
2) Analyses isotopiques	69
3) Etudes au microscope électronique à balayage	70
4) Quantification des effets vitaux des coccolithes.....	70
5) Quantification des effets vitaux différentiels des coccolithes	72
V) Courbe de référence de CO₂ aqueux.....	72
1) Enregistrement de pCO ₂	73
2) Enregistrement des températures de surface	73
3) Courbe de salinité	74
4) Evolution de la [CO ₂] au cours de la déglaciation.....	75
CHAPITRE IV. RESULTATS.....	77
I) Analyses sur échantillons bruts de la carotte	79
1) Calcimétrie.....	79
2) Variations du rapport Sr/Ca de la carotte	79
II) Fractions microséparées	81
1) Assemblages par fraction microséparée	81
2) Pureté des fractions à coccolithes.....	84
3) Préservation des coccolithes.....	86
4) Résultats isotopiques des fraction purifiées.....	86
a) Distribution par fraction.....	86
b) Evolution au cours du temps.....	88

5)	Distribution de l'effet vital absolu par fraction et comparaison avec les données de cultures.....	89
a)	Système isotopique de l'oxygène.....	90
b)	Système isotopique du carbone.....	90
c)	Evolution au cours du temps des effets vitaux en oxygène et en carbone.....	92
6)	Effets vitaux différentiels	92

CHAPITRE V. CONTROLES PHYSIOLOGIQUES ET ENVIRONNEMENTAUX SUR LES EFFETS VITAUX DES COCCOLITHES AU COURS DE LA TERMINAISON II.....95

D) [ARTICLE] Parallel between the isotopic composition of coccolith calcite and carbon levels across Termination II: Developing a new paleo-CO₂ probe97

1)	Résumé en français.....	97
2)	Abstract.....	98
3)	Introduction	99
4)	Material and Methods.....	101
a)	Measurements of coccolith isotopic compositions	101
b)	Quantification of the coccolith vital effects.....	104
c)	Input CO ₂ values used for our calibration of the coccolith vital effects.....	106
5)	Results & Discussion.....	107
a)	Size controls on coccolith vital effects	107
b)	Controls on absolute coccolith vital effects.....	110
c)	Controls on differential coccolith vital effects.....	111
d)	Impact of air-sea gas exchange on [CO ₂] calculations	117
6)	Conclusions	119

II) Apport des données Sr/Ca à la compréhension des effets vitaux 120

1)	Objectif de l'étude	120
2)	Moteurs possibles des changements du Sr/Ca au cours de la Termination II 121	
a)	Variations d'assemblages.....	121
b)	Variations du taux de calcification	121
c)	Variations du taux de division cellulaire	122
3)	Variations de la production primaire dans l'Atlantique de moyenne latitude au cours de la Termination II.....	124
a)	Influence du courant nord-Atlantique.....	124
b)	Un pic de productivité lors de l'événement de Heinrich	126
c)	Des variations de production primaire enregistrées par l'isotopie des petits coccolithes : une référence inorganique plus fiable que le $\delta^{13}\text{C}_{\text{G. bulloides}}$?.....	127
4)	Impact du taux de division cellulaire sur la relation de transfert entre le CO ₂ dissout et les effets vitaux différentiels	128
5)	Cas particulier de l'événement de Heinrich : des outliers ?	130

CHAPITRE VI. RECONSTRUCTION DES $p\text{CO}_2$ DE LA TRANSITION MI-PLÉISTOCÈNE

135

I) Objectifs de l'étude	137
1) Mécanismes probables à l'origine de la MPT	137
2) Rôle des $p\text{CO}_2$	140
II) Matériels et méthodes	141
1) Présentation du site	141
a) Description des sédiments.....	141
b) Modèle d'âge pour le site U1313.....	142
2) Protocole de microséparation et analyses isotopiques.....	143
3) Calcul des effets vitaux différentiels	143
4) Calcul des CO_2 aqueux et des $p\text{CO}_2$ atmosphériques.....	144
5) Traitement statistique	144
6) Calcul de la sensibilité des calottes glaciaires et des variations du forçage radiatif dues aux changements de CO_2	145
III) Résultats.....	146
1) Fractions obtenues	146
2) Pureté et préservation des fractions à coccolithes pour le site U1313.....	148
a) Pureté des fractions	148
b) Préservation des coccolithes	149
3) Résultats isotopiques bruts	149
a) Isotopes du carbone.....	149
b) Isotopes de l'oxygène	151
4) Effets vitaux différentiels	152
5) Reconstructions des CO_2 aq et des $p\text{CO}_2$ pendant la transition mi-Pléistocène	154
a) CO_2 aq de l'océan de surface.....	154
b) $p\text{CO}_2$ atmosphériques.....	155
6) Comparaison des résultats de la Terminaison IX avec les résultats de la Terminaison II	156
IV) Discussion	158
1) La géochimie des coccolithes enregistre-t-elle les changements paléocéanographiques clés de la MPT ?.....	158
a) Intensification des conditions glaciaires à partir de 900 ka	158
b) Augmentation du gradient de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ entre la surface et l'océan profond au cours de la MPT.....	159
2) La géochimie des coccolithes comme proxy des $p\text{CO}_2$	161
a) Comparaison avec les $p\text{CO}_2$ des carottes de glace antarctiques	161
b) Comparaison avec les $p\text{CO}_2$ issues des modèles	162
c) Biais possibles sur la reconstruction des $p\text{CO}_2$ lors de la MPT	163
3) Evolution des $p\text{CO}_2$ au cours de la MPT	167

a)	Influence d'une baisse des pCO ₂ sur le refroidissement à l'origine de la MPT ...	167
b)	Influence d'une baisse des pCO ₂ sur la stabilité des calottes glaciaires	169
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES		171
BIBLIOGRAPHIE GENERALE		177
LISTE DES FIGURES		197
ANNEXES.....		203
A.	Schéma récapitulatif des effets vitaux et des effets du CO ₂	205
B.	Tableau de valeurs pour le site MD95-2037	207
C.	Supplement to: Parallel between the isotopic composition of coccolith calcite and carbon levels across Termination II: Developing a new paleo-CO ₂ probe	208
D.	Résultats XRF de la Terminaison II au site MD95-2037	213
E.	Taille des coccolithes lors de la MPT.....	214
F.	Tableau de valeurs pour le site IODP U1313 (MPT).....	216
G.	SiZer maps pour le site U1313	218

INTRODUCTION ET OBJECTIFS DE LA THESE
– LE CO₂ : GAZ A EFFET DE SERRE ET
GRAND INCONNU DES RECONSTRUCTIONS
PALEOCLIMATIQUES

La température actuelle moyenne à la surface de la Terre est de 15°C. Sans gaz à effet de serre dans l'atmosphère, la température à la surface serait d'environ -19°C (Trenberth, Houghton, and Meira Filho 1995). Les molécules qui composent ces gaz à effet de serre sont des molécules à trois atomes ou plus, qui sont capables de vibrer et d'absorber le rayonnement infrarouge émis par la Terre, comme le CO₂, le CH₄ et la vapeur d'eau. Le CO₂ occupe une place prépondérante dans cette liste, car il représente 64% du forçage radiatif (Schimel et al. 1995). De nos jours, la concentration en CO₂ dans l'atmosphère est d'environ 410 ppmv, soit 0.041% de l'atmosphère de la Terre. On estime généralement qu'un doublement de la concentration en CO₂ entraîne jusqu'à 3°C de réchauffement sur Terre (Manabe and Wetherald 1975; Rind et al. 1998; Freese and Cronin 2021). De larges incertitudes ($\pm 1.5^\circ\text{C}$) existent toutefois pour ces évaluations, en raison notamment des nombreuses rétroactions à l'œuvre dans les enveloppes fluides de la Terre. Ainsi l'augmentation des concentrations en vapeur d'eau dans l'atmosphère, sous l'effet de températures de surface plus importantes, est susceptible d'augmenter le réchauffement provoqué par les pCO₂. A l'inverse, une couverture nuageuse plus importante est susceptible d'induire un refroidissement et ainsi de constituer une rétroaction négative au réchauffement.

Une large littérature s'est intéressée aux variations de la concentration en CO₂ au cours des temps géologiques, et de son impact sur les variations climatiques sur Terre, à court et à long terme. Pour les derniers 800 000 ans, les mesures directes des pressions partielles en CO₂ de l'atmosphère dans des bulles d'air piégées dans des carottes de glace ont mis en évidence une évolution en dents de scie du CO₂ atmosphérique. Ces mesures ont montré notamment des phases de diminution « en rampe » des pCO₂ d'environ 100 ka qui précèdent les « terminaisons glaciaires », des phases d'augmentation abrupte (< 10 ka) et rapide du CO₂ atmosphérique. En outre, la mise en évidence de variations quasiment synchrones des températures antarctiques, du volume de glace aux pôles et des pCO₂ (Petit et al. 1999) tend à suggérer que ce dernier joue un rôle majeur sur le climat terrestre, en tant que moteur primaire ou secondaire.

Au-delà des enregistrements des carottes de glace, les reconstructions de pCO₂ sont basées sur des marqueurs indirects appelés « proxies », des traces physico-chimiques fossiles laissées par une variation de pCO₂. En particulier, une part importante des *proxies* du CO₂ se fonde sur l'étude du fractionnement isotopique qui se produit quand des

organismes photosynthétiques, qui dépendent du CO₂ ambiant pour se développer, produisent de la matière organique (Arthur, Dean, and Claypool 1985; Fischer et al. 1997). Si les premières études considéraient la signature isotopique du carbone organique total du sédiment, les études suivantes réussirent à réduire les biais liés à l'hétérogénéité de cette matière organique en s'intéressant à la signature isotopique spécifique de certaines molécules organiques, les alcénones (Pagani 2013). Des biais persistent toutefois dans les reconstructions de pCO₂, du fait notamment de la dépendance du fractionnement isotopique dans les alcénones à des processus physiologiques mal contraints (taux de division cellulaire, apports nutritifs, etc.) (Broecker 2018; M. P. S. Badger et al. 2019). Les études les plus récentes ont cherché à diversifier les techniques de reconstructions des pCO₂, en utilisant notamment les isotopes du bore dans les tests formés par les foraminifères planctoniques pour estimer les pH passés (Sanyal et al. 1995; Rae et al. 2021). Ces techniques, bien que prometteuses, sont également affectées par des incertitudes : elles nécessitent notamment d'approximer des paramètres chimiques de l'océan de surface (alcalinité totale, somme des espèces de carbone inorganique, etc.) pour reconstruire la pCO₂ depuis une valeur de pH.

Cette thèse s'intéresse à l'utilisation d'une archive jusqu'ici peu exploitée dans les études paléoenvironnementales, les coccolithes, pour reconstruire les variations de [CO₂]_{aq}. Ces plaques de calcite microscopiques sont formées par le groupe du phytoplancton calcaire également responsable de la synthèse des alcénones, les coccolithophoridés (**Figure 1**). Du fait de cette double activité de fixation du carbone (sous forme de matière organique et de calcite), et de leur présence dans tous les bassins océaniques (O'Brien et al. 2013), les coccolithophoridés jouent un rôle primordial dans l'exportation de carbone depuis l'océan de surface jusqu'aux fonds marins. De fait, les coccolithes forment l'essentiel (70% dans l'Atlantique) des boues calcaires pélagiques (Baumann, Böckel, and Frenz 2004), et dominent la production de carbonates depuis le Jurassique (Rost and Riebesell 2004; Mattioli and Pittet 2002).

Les expériences de perturbation en laboratoire de populations de coccolithophoridés ont rapidement démontré le rôle de la limitation en CO₂ dans le milieu de vie sur la composition isotopique en oxygène et en carbone ($\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$) de la calcite de ces microalgues, dont elles dépendent pour assurer leur activité métabolique (Dudley et al. 1986; Ziveri et al. 2003; Rickaby, Henderiks, and Young 2010). Il apparaît notamment qu'une diminution du CO₂ du milieu augmente l'« effet vital » : l'écart de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ qui existe

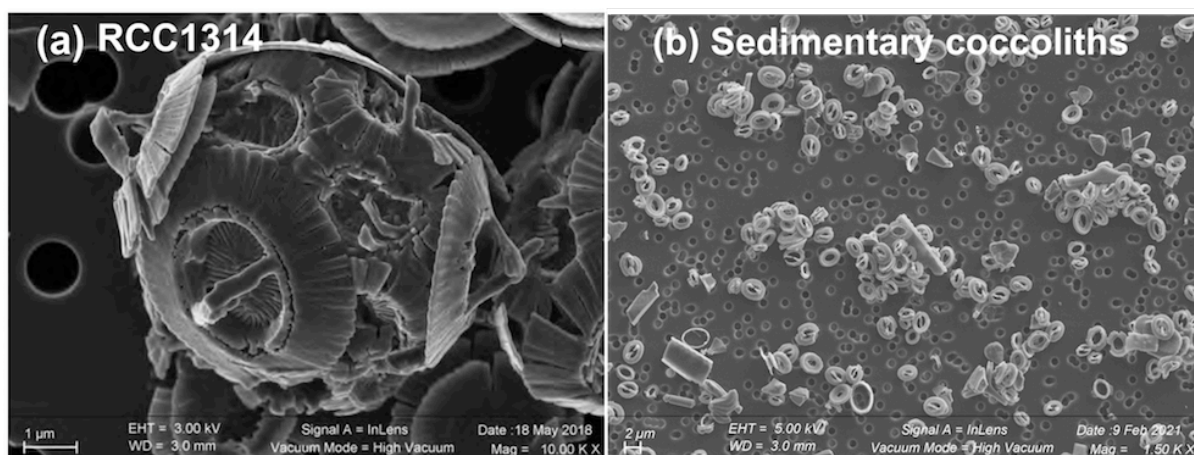


Figure 1 – Images MEB (a) d’un coccolithophoridé de l’espèce *Gephyrocapsa oceanica* (souche RCC1314 cultivée en laboratoire) et (b) d’une fraction sédimentaire concentrée en coccolithes du genre *Gephyrocapsa* provenant d’un échantillon de la période glaciaire (ca. 140 ka) dans l’océan atlantique de moyenne latitude nord. Les expériences de culture de coccolithophoridés en laboratoire ont permis de mettre en évidence un lien entre la géochimie des coccolithes qu’ils forment et le niveau de CO₂ ambiant. La géochimie des coccolithes fossilisés est donc un proxy potentiel des [CO₂] passées.

entre les coccolithes et une calcite non biogénique qui aurait été minéralisée dans le même milieu (Hermoso, Chan, et al. 2016). Un corollaire notable de cette observation est qu’une mesure de l’effet vital dans des coccolithes fossiles permettrait d’obtenir une estimation de la concentration en CO₂ du milieu dans lequel ces coccolithes ont été formés.

L’étude de la composition isotopique de coccolithes du Cénozoïque a également démontré un lien entre l’évolution comparée de la composition isotopique de fractions à coccolithes de différentes tailles et le CO₂ du milieu. Des études de cultures *in vivo* ont montré que les cellules de coccolithophoridés de différentes tailles sont diversement affectées par la limitation en CO₂ dans leur milieu : de par leur rapport surface/volume réduit, les cellules de plus grand diamètre sont davantage affectées par les faibles CO₂ du milieu que les petites cellules. Cela se traduit par des différences de composition isotopiques plus importantes entre les coccolithes formés par les grosses et petites cellules. Lorsque la concentration en CO₂ du milieu augmente, on observe une homogénéisation de l’activité métabolique des cellules, ce qui conduit à réduire l’écart de composition isotopique entre gros et petits coccolithes. Cet écart de composition isotopique, ou « effet vital différentiel », peut ainsi, en théorie, être relié à une valeur unique de [CO₂ aq]. Les études ayant étudié l’évolution de cet effet vital différentiel montrent qu’il est apparu dans le registre sédimentaire au cours du Miocène (Bolton and Stoll 2013; Hermoso et al. 2020) et qu’il a augmenté depuis, au fur et à mesure que la concentration en CO₂ de l’océan de surface diminuait. Cependant, l’absence de registre de CO₂ aqueux fiable pour la période

empêche d'associer une valeur d'effet vital différentiel à une valeur de $[\text{CO}_2_{\text{aq}}]$.

Des biais compliquent l'application directe des calibrations empiriques obtenues en culture liant une mesure de l'effet vital au niveau de CO_2 dans le milieu. En premier lieu, il existe une importante hétérogénéité des effets vitaux entre espèces de coccolithophoridés, voire même entre les morphotypes d'une même espèce. Du fait de leur taille microscopique, il a longtemps été difficile d'obtenir des sédiments purifiés en coccolithes qui répondaient uniformément à des changements de $[\text{CO}_2]$. Depuis une vingtaine d'années cependant, des techniques optant entre (ou alliant) des microfiltrations/ décantations/ centrifugations parviennent à isoler les coccolithes des sédiments selon leur taille (Stoll and Ziveri 2002; Minoletti, Hermoso, and Gressier 2009; H. Zhang et al. 2021), dont ils étudient la géochimie. Ces études ont montré qu'il existe des difficultés à associer des valeurs d'effets vitaux mesurés dans des coccolithes du registre sédimentaire à une valeur de CO_2 tirée d'expériences de culture en laboratoire (Candelier et al. 2013; Hermoso et al. 2015). En effet, il apparaît qu'une panoplie de facteurs concurrence les effets du CO_2 sur les effets vitaux des coccolithes, et qui restent difficiles à contraindre dans l'archive sédimentaire. A titre d'exemple, l'effet vital en oxygène exprimé par des coccolithes de la famille des Noelaerhabdaceae de sédiments de « core-tops » est moins important que celui mesuré dans des coccolithes de cette même famille en cultures en laboratoire (Hermoso et al. 2015). Parmi les hypothèses avancées pour expliquer ce décalage figure celle d'une rareté en nutriments et de conditions de luminosité moins optimales en milieu naturel, qui seraient responsables de taux de divisions cellulaires réduits. Dans le cas particulier des reconstructions des pCO_2 du Quaternaire, l'application des calibrations de culture est de plus compliquée par le fait que les expériences *in vivo* se sont intéressées en priorité à des situations d'augmentation du CO_2 dans le milieu par rapport à l'actuel. La problématique du réchauffement climatique actuel pose en effet davantage la question du devenir des coccolithophoridés dans des conditions de pCO_2 croissante. De plus, les niveaux de CO_2 aqueux des cycles glaciaires-interglaciaires constituent une exception à l'échelle des temps géologiques : les concentrations actuelles de 400 ppm en carbone atmosphérique sont probablement sans précédent depuis 2 Ma (Rae et al. 2021). Ainsi, la réponse isotopique des coccolithophoridés à des $[\text{CO}_2_{\text{aq}}]$ typiques du Quaternaire (et notamment inférieures à $10 \mu\text{mol.kg}^{-1}$) reste peu contrainte.

L'objectif de ce travail est double. Dans un premier temps, cette étude s'attache à étudier le potentiel de la géochimie de coccolithes de populations naturelles à enregistrer

les variations de pCO₂. Nous tenterons en particulier de formaliser une fonction de transfert entre les effets vitaux des coccolithes et le CO₂ aqueux qui puisse être appliquée à des coccolithes fossiles. Pour cela, nous employons un protocole de micro-filtrations des sédiments (Minoletti, Hermoso, and Gressier 2009) qui permet une analyse géochimique ciblée de coccolithes sédimentaires isolés dans des fractions contraintes en taille. Ce protocole est appliqué à des boues calcaires du site MD95-2037 localisé dans l’océan Atlantique de moyenne latitude. La composition isotopique ($\delta^{18}\text{O}$ et le $\delta^{13}\text{C}$) des coccolithes est comparée aux concentrations en CO₂ de l’océan de surface que nous déduisons des enregistrements de pCO₂ des carottes de glace. Nous étudions en particulier la réponse isotopique des coccolithes à l’augmentation abrupte des pCO₂ qui a lieu au cours de la Terminaison II (140-130 ka). L’originalité de notre démarche tient au fait qu’au-delà de l’étude des effets vitaux des coccolithes, nous nous proposons également de tester la sensibilité de l’effet vital différentiel aux variations de CO₂ aqueux qui accompagnent les cycles de glaciations et déglaciations. Nous étudions également le contrôle spécifique d’un changement du taux de division cellulaire sur les effets vitaux des coccolithes, afin d’isoler le signal « CO₂ » de nos courbes d’effets vitaux.

Dans un second temps, nous appliquons la fonction de transfert à des coccolithes du site IODP U1313, proche du site MD95-2037, pour obtenir la première courbe de pCO₂ couvrant la Transition Mi-Pléistocène (1250-800 ka). Au cours de cette transition, les cycles glaciaires-interglaciaires évoluent d’une période de 40 ka à 100 ka, et notamment, le volume des calottes glaciaires augmente. Ce changement de cyclicité est d’autant plus remarquable qu’il ne peut pas être expliqué par des changements de forçage astronomique (Imbrie et al. 1993). Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer ces changements : en particulier, une baisse des pCO₂ a pu permettre à des calottes glaciaires plus stables et plus volumineuses de se former, en occasionnant un refroidissement global (Elderfield et al. 2012), en particulier des eaux de fond (Gildor, Tziperman, and Toggweiler 2002). La durée des enregistrements des carottes de glace ne permet pas, pour l’heure, de conclure directement sur cette hypothèse. Les enregistrements de pCO₂ provenant des proxies sont par ailleurs éparses, et ne témoignent pas d’une telle diminution des pCO₂ au cours du temps (Chalk et al. 2017). Cette partie visera donc à « prolonger » l’enregistrement de pCO₂ des carottes de glace pour couvrir la transition mi-Pléistocène, une période clé de l’histoire climatique de la Terre pour laquelle cet enregistrement est absent.

CHAPITRE I. ETAT DE L'ART DES
RECONSTRUCTIONS DES $p\text{CO}_2$:
METHODES, RESULTATS ET INCERTITUDES
POUR LES CYCLES GLACIAIRES-
INTERGLACIAIRES

I) Mesures « directes » des pCO₂ passées sur les carottes de glace

1) Principe et incertitudes associées

En 1980, des géologues du laboratoire de Grenoble mettent au point un protocole pour mesurer la composition de bulles d'air retrouvées dans de la glace (Delmas, Ascencio, and Legrand 1980). Celui-ci consiste à écraser la glace sous vide et à -40°C. Cette méthode « sèche », qui se distingue des essais d'extraction « humide », permet d'éviter de solubiliser des carbonates également présents dans la glace et dont le dégazage en CO₂ contamine le signal des bulles d'air (Petit and Raynaud 2020).

Depuis quarante ans, à mesure que les carottages successifs en Antarctique ont permis l'accès à des échantillons de glace de plus en plus anciens, les mesures de la concentration de CO₂ des bulles d'air ont permis de reconstruire l'histoire des variations de pCO₂ de l'atmosphère des derniers 800 000 ans (Petit et al. 1999; Lüthi et al. 2008; Bereiter et al. 2015, **Figure I-1**). Outre les biais liés à l'extraction du gaz de la glace, ces enregistrements sont aussi affectés par des défis de datation (Bazin et al. 2013). Privée d'outils radiochronologiques, la datation de la glace se fait en combinant d'une part des modèles glaciologiques d'accumulation de neige et d'écoulement de glace et d'autre part des outils de datation indirecte. Ces outils comprennent des mesures du $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$, le $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ ou du contenu total en air de la glace, dont les variations ont été pu être empiriquement

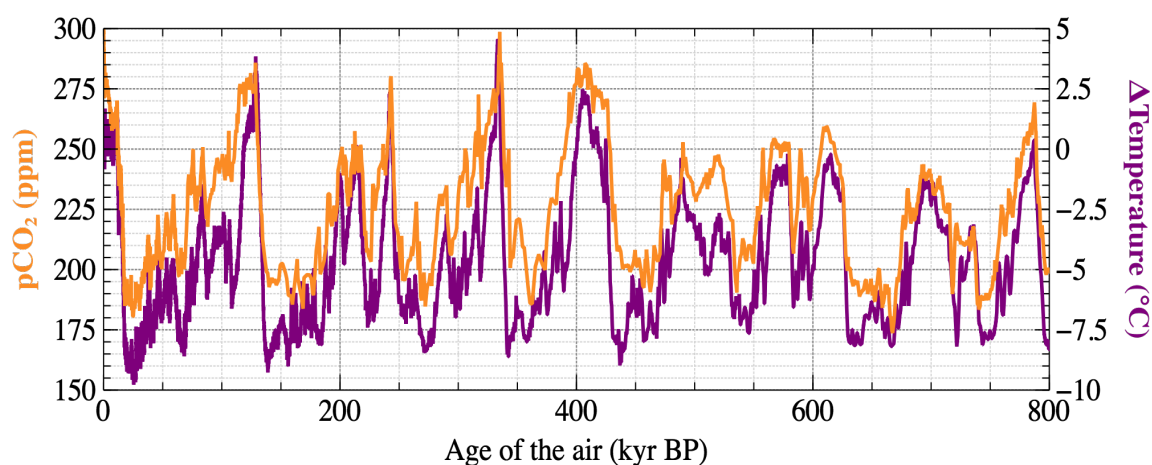


Figure I-1 – Variations de pCO₂ (orange) et de la différence de température en Antarctique par rapport à l'actuel (violet) des 800 ka d'après les mesures effectuées sur les carottes de glace. Les données de différentiel de températures sont issues de Parrenin et al. 2013. Les données de CO₂ proviennent de Bereiter et al. 2015.

reliées à des changements de paramètres orbitaux (Bazin et al. 2013).

2) Des mécanismes des cycles de glaciation du Pléistocène éclairés par les mesures de pCO₂

Les mesures de CO₂ dans les bulles d'air ont démontré le quasi-synchronisme des variations de pCO₂ et de températures antarctiques (obtenues à partir de mesures des isotopes du deutérium) au cours des derniers 800 ka (Lüthi et al. 2008; Jouzel et al. 2007; Parrenin et al. 2013, **Figure I-1**). Les deux enregistrements montrent en effet une cyclicité d'environ 100 ka. Ils sont également tous deux marqués par une forte asymétrie, avec une diminution « en rampe » des pCO₂ et des températures antarctiques d'environ 90 ka, suivie d'un retour abrupt (< 10 000 ans) vers leurs niveaux initiaux. Ces découvertes ont permis dans un premier temps d'appuyer l'hypothèse d'un contrôle des variations de pCO₂ sur les variations du volume de glace aux pôles. Depuis, en revanche, l'observation d'une désynchronisation récurrente des deux enregistrements a rouvert le débat sur les phénomènes à l'origine des cycles de glaciations.

Curieusement, malgré quarante années de recherches sur le sujet, il n'existe actuellement pas de consensus sur la cause des cycles glaciaires-interglaciaires. Du fait de leur périodicité de 100 000 ans, qui ressemble à celle de l'excentricité, la plupart des hypothèses mettent en cause le rôle des variations d'insolation sur la formation et la stabilité des calottes de glace, dans l'hémisphère nord notamment. Si les premières études faisaient l'hypothèse du rôle prépondérant des cycles d'excentricité de 100 ka sur ces oscillations (Hays, Imbrie, and Shackleton 1976), les études ultérieures se sont interrogées sur l'explication physique d'un tel forçage, ayant noté l'effet limité de l'excentricité sur le budget énergétique global de la Terre (Ganopolski and Calov 2011). Devant ce paradoxe, un grand nombre d'études a cherché à trouver un phénomène de rétroaction positif aux cycles d'excentricité qui permettrait d'augmenter son impact énergétique. Notamment, la compréhension des variations glaciaires-interglaciaires des pCO₂, et le rôle que pouvait avoir l'océan dans leur modulation, a longtemps semblé être la promesse de la compréhension des cycles de glaciation (Sigman and Boyle 2000; Archer et al. 2000; Omta et al. 2013). De ces différentes tentatives, un consensus s'est formé sur le rôle d'une réorganisation de la circulation océanique globale sur le rythme des variations de pCO₂. En particulier, il apparaît désormais qu'un stockage de CO₂ dans l'océan profond, par un arrêt de la ventilation de l'océan notamment, est responsable de la baisse des pCO₂ de 180 ppm

pendant les glaciations (Anderson et al. 2009; Skinner et al. 2010; J. Marshall and Speer 2012; Martínez-Botí et al. 2015). L'avancée et le retrait des calottes de glace serait quant à elle la cause de ces changements de circulation océanique.

Il apparaît donc que les variations de pCO₂ sont secondaires au développement et à l'effondrement des calottes de glace, ou qu'elles en sont uniquement le résultat. Les mesures de pCO₂ de carottes de glace ne permettent pas à elles seules d'illuminer le rôle des pCO₂ sur le climat passé. Premièrement, la durée de cet enregistrement d'exception est très limitée au regard du temps géologique. Son écourtement à 800 ka ne permet pas par exemple de rendre compte du rôle des pCO₂ dans l'allongement, observé dans les enregistrements de δ¹⁸O de foraminifères benthiques, des cycles glaciaires-interglaciaires de 41 000 ans à 100 000 ans qui s'est opérée il y a environ un million d'années (Tzedakis et al. 2017; Willeit et al. 2019). Cette transition mi-Pléistocène, qui est le sujet d'une copieuse littérature depuis l'établissement d'enregistrements globaux de δ¹⁸O_{benthique}, a souvent postulé qu'une baisse des pCO₂ avait été nécessaire à la formation de calottes glaciaires plus volumineuses qui la caractérise (Raymo 1997; Clark et al. 2006). Par ailleurs, pour les périodes qui sont couvertes par les enregistrements des carottes de glace, certaines études s'intéressent désormais aux différences d'évolution des pCO₂ de surface qui existent entre sites (Martínez-Botí et al. 2015). Ces études cherchent ainsi à identifier les sources et les puits pour le carbone atmosphérique et leur évolution au cours des cycles glaciaires-interglaciaires, afin de préciser le moteur des variations de pCO₂ et leur potentielle influence sur les cycles.

Ainsi, les études de reconstitution des pCO₂ au-delà de l'enregistrement des carottes de glace, et celles reconstruisant les variations de [CO₂ aq] dans l'océan de surface passent par la reconstruction indirecte des pCO₂. C'est parmi ces techniques de reconstructions, détaillées dans la sous-partie suivante, que s'inscrit notamment celle basée sur la géochimie des coccolithes que nous nous proposons d'étudier dans ce travail.

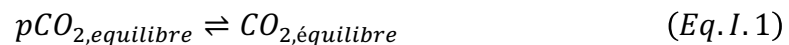
II) Estimations des pCO_2 par la reconstruction du système chimique des carbonates

Outre l'enregistrement direct que permettent les mesures de pCO_2 des carottes de glace, les autres méthodes de reconstruction du pCO_2 passent par des *proxies* : on mesure alors la réponse (chimique/physiologique/physique) d'un objet ou d'un organisme à un changement de CO_2 . Les carottes sédimentaires marines offrant des enregistrements continus sur des millions d'années, le développement récent des proxies s'est concentré sur l'utilisation d'archives marines pour estimer les concentrations en CO_2 passées.

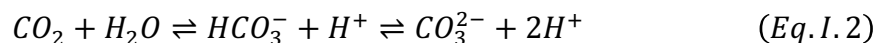
1) Effets d'un changement de pCO_2 sur la chimie des carbonates

Un changement de pCO_2 atmosphérique va avoir plusieurs conséquences sur la chimie de l'océan. La multiplicité des techniques de reconstruction des pCO_2 tient au fait que différentes archives vont enregistrer différents changements.

A l'équilibre, le CO_2 sous forme gazeuse peut se dissoudre dans une solution aqueuse et former du CO_2 dissous :



avec pCO_2 la pression partielle de CO_2 . La concentration en CO_2 dissous peut être retrouvée par la loi de Henry, qui établit une relation entre la pression partielle d'un gaz et sa concentration dans un solvant, pourvu notamment que la pCO_2 , la salinité et la température du milieu soient connues (Zeebe and Wolf-Gladrow 2001). De manière simplifiée, le CO_2 dissous dans l'eau de mer peut, à l'équilibre, se dissocier et former les espèces de carbone inorganique HCO_3^- (ion bicarbonate) et CO_3^{2-} (ion carbonate) de la façon suivante (en omettant l'acide carbonique) :



La concentration relative de ces espèces de carbone inorganique dans l'océan contrôle le pH (Zeebe and Wolf-Gladrow 2001).

De façon générale, connaissant la température et la salinité de l'eau de mer, il est donc possible de reconstruire une pCO_2 atmosphérique

- à partir de la concentration en CO_2 dissous du milieu.

- à partir de la concentration en espèces de carbone inorganique avec lesquelles elle est à l'équilibre et/ou du pH, pourvu que leur concentration relative soit connue.

Dans l'océan actuel, s'il est possible de mesurer directement la [CO₂] et le pH, il est en principe impossible de mesurer les concentrations en HCO₃⁻ et CO₃²⁻. En revanche, des techniques existent pour mesurer, d'une part, la somme des espèces de carbone inorganique, appelée Dissolved Inorganic Carbon (DIC) :

$$DIC = [CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (Eq. I. 3)$$

et, d'autre part, l'équilibre des charges dans l'eau de mer, l'alcalinité totale (TA), définie par :

$$TA = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] - [H^+] \quad (Eq. I. 4)$$

La connaissance de deux des six variables du système des carbonates que sont [CO₂], [HCO₃⁻], [CO₃²⁻], pH, DIC et TA permet de déduire les valeurs des quatre autres. Ce principe, valable pour le système actuel de la chimie des carbonates, l'est également pour les reconstructions de pCO₂ passées : la reconstruction pour une période de temps de deux paramètres du système des carbonates permet d'approximer la pCO₂ correspondante.

2) Utilisation de l'isotopie du bore pour la reconstruction du pH

La pCO₂ atmosphérique peut être déduite d'une estimation de pH, pourvu que le DIC ou le TA (ou, plus rarement, la [HCO₃⁻] ou la [CO₃²⁻]) soit approximé.

Depuis les années 1990, une série d'études s'attache à reconstruire les variations de pH, et par extension de pCO₂, à partir de la composition isotopique du bore des foraminifères. La méthode repose sur le constat que les foraminifères incorporent préférentiellement l'ion borate B(OH)₄⁻ par rapport à l'acide borique B(OH)₃ dans leur test calcitique (Vengosh et al. 1991; Rae 2018). L'ion borate et l'acide borique sont liés par une relation acido-basique : la proportion du bore de l'eau de mer présent sous une forme ou l'autre varie avec le pH de la solution (**Figure I-2-a**). Puisqu'il existe un fractionnement isotopique entre le B(OH)₄⁻ et le B(OH)₃, pour un δ¹¹B_{solution} donné, le δ¹¹B de chacune des espèces de bore dépend également du pH de la solution (**Figure I-2-b**). En particulier, lorsque le pH de la solution augmente, la concentration en B(OH)₄⁻ du milieu augmente,

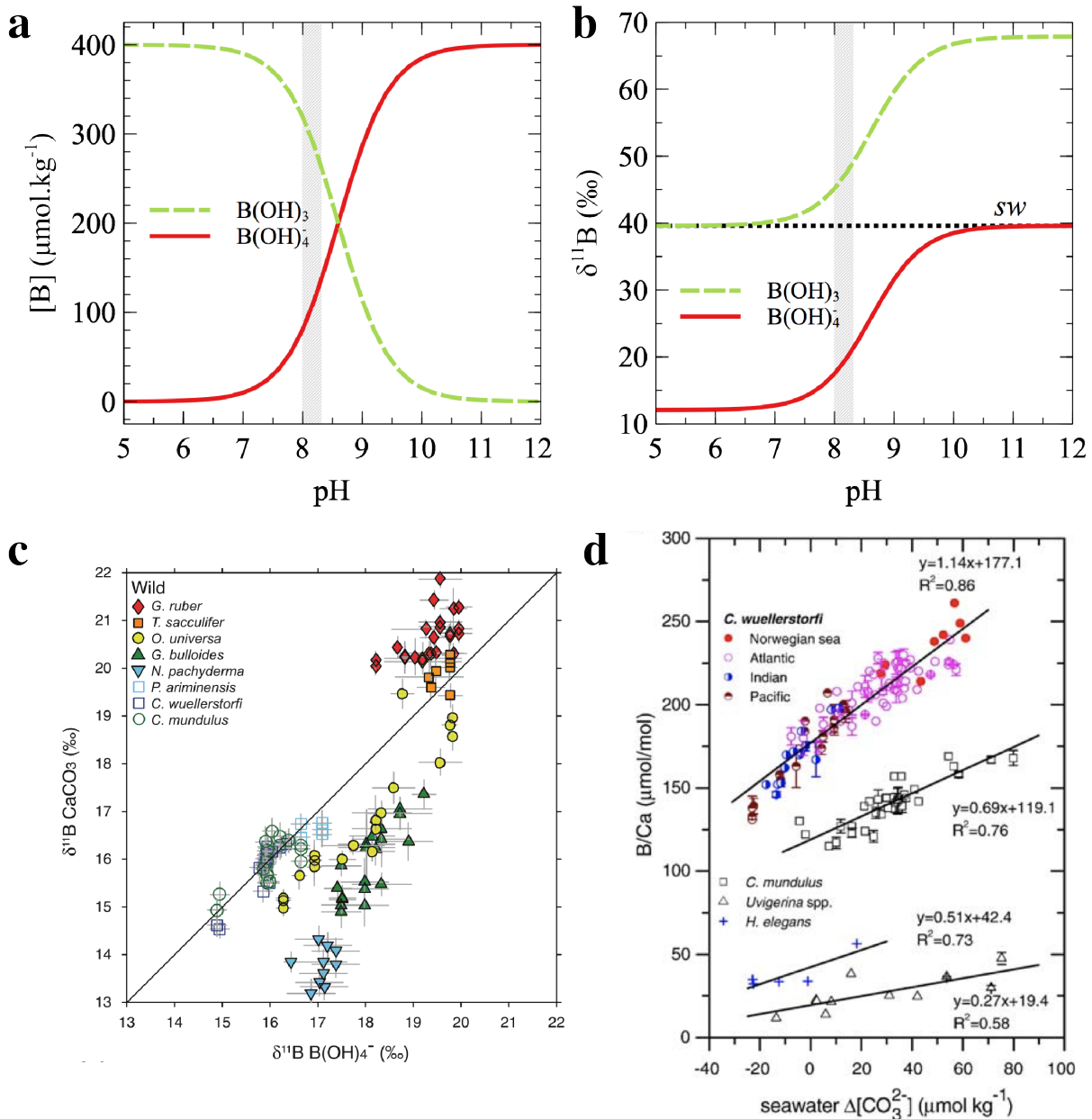


Figure I-2 – Principes de l'utilisation de la composition et de l'isotopie du bore dans les reconstructions du système chimique des carbonates. Concentration (a) et composition isotopique (b) de l'acide borique et de l'ion borate en fonction du pH. Les calculs ont été effectués en utilisant les équations d'équilibre des masses présentées dans Rae 2018 avec un pK_B de 8.6, un α_B de 1.0272‰ et un $\delta^{11}B_{\text{eau de mer}}$ de 39.61‰. La gamme de variations du pH actuel de l'eau de mer est indiquée en gris. c) Sensibilité de la composition isotopique du bore des tests de différentes espèces de foraminifères à un changement d'isotopie du milieu, dans des expériences de cultures. Figure de Rae et al. 2018 (voir les références dans l'article). Une augmentation du pH, qui crée une augmentation du $\delta^{11}B_{B(OH)_4^-}$, est susceptible d'être enregistrée par les foraminifères. d) Sensibilité du rapport B/Ca des tests de différents foraminifères aux variations de CO_3^{2-} dans le milieu de culture. Figure de Yu & Elderfield 2007.

ainsi que le $\delta^{11}B_{B(OH)_4^-}$ (Rae 2018 ; **Figure I-2-b**). Ainsi, les foraminifères incorporant principalement du $B(OH)_4^-$, le $\delta^{11}B_{\text{foraminifère}}$ augmente quand le pH de la solution augmente (Sanyal et al. 1995; Rae 2018). Les résultats obtenus sur des tests de foraminifères déposés

sur le fond marin confirment que la géochimie de la plupart des foraminifères planctoniques est sensible aux variations de pH (Henehan et al. 2016; Rae 2018 ; **Figure I-2-c**). En revanche, ces mêmes études montrent des écarts propres à chaque espèce entre le $\delta^{11}\text{B}_{\text{foraminifère}}$ et le $\delta^{11}\text{B}_{\text{B(OH)}_4^-}$ (**Figure I-2-c**). Elles attribuent ces écarts à des facteurs tels que l'activité photosynthétique ou calcifiante de symbiontes pour les espèces qui en portent (comme *Globigerinoides ruber*). Ces différences interspécifiques peuvent également être dues à l'afflux de CO₂ par le biais de la respiration qui peut déstabiliser le pH au site de la calcification chez des espèces telles que *Globigerina bulloides* (Hönisch et al. 2003).

Ainsi les études s'accordent sur l'importance d'utiliser des équations de calibration spécifiques à chaque espèce pour déduire le $\delta^{11}\text{B}_{\text{B(OH)}_4^-}$ du $\delta^{11}\text{B}_{\text{foraminifère}}$. Avec une estimation du $\delta^{11}\text{B}_{\text{eau de mer}}$, il est ensuite possible de déduire une mesure du pH de l'eau de mer, puis, avec des contraintes sur le DIC ou la TA, de donner une estimation du CO₂ aqueux (Rae 2018).

Parmi les biais liés à la technique de reconstruction des pCO₂ par les isotopes du bore figurent donc les incertitudes sur l'étendue du fractionnement isotopique entre l'acide borique et l'ion borate (Klochko et al. 2006), sur les mécanismes d'incorporation des espèces de bore par les foraminifères, ou encore sur l'évolution du $\delta^{11}\text{B}$ total de l'eau de mer au cours du temps. Enfin, une incertitude majeure consiste également en la difficile reproductibilité des résultats entre laboratoires (Rae et al. 2021). En effet, la mesure des isotopes du bore dans la calcite des foraminifères nécessite de passer par une étape d'extraction du bore de la matrice carbonatée, effectuée soit par chromatographie sur colonne soit par microsublimation, puis par une étape de spectrométrie de masse, effectuée soit par NTIMS (Negative Thermal Ionisation Mass Spectrometry), soit par MC-ICPMS (Multiple Collector – Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry). Enfin, de récentes études ont généré des mesures du $\delta^{11}\text{B}_{\text{foraminifère}}$ par des mesures *in situ* sur les tests par LA-ICPMS (Laser Ablation ICPMS) ou SIMS (Secondary Ionisation Mass Spectrometry) (Rae 2018). Finalement, une compilation de données de pH à partir de données d'isotopes du bore telle que celle publiée pour les 66 derniers millions d'années par Rae et al. 2021 (**Figure I-3**) se doit d'appliquer la fonction de transfert entre le $\delta^{11}\text{B}_{\text{foraminifère}}$ et le $\delta^{11}\text{B}_{\text{B(OH)}_4^-}$ spécifique à l'espèce de foraminifère étudiée et à la méthode de mesure employée. L'incertitude affichée pour les estimations du pH est de l'ordre de 0.018 (1 SD). Les incertitudes sur les pCO₂ dérivées de ces mesures de pH sont d'environ 23 ppm pour les derniers 15 Ma, et d'en moyenne 100 ppm pour les périodes antérieures (Rae et al.

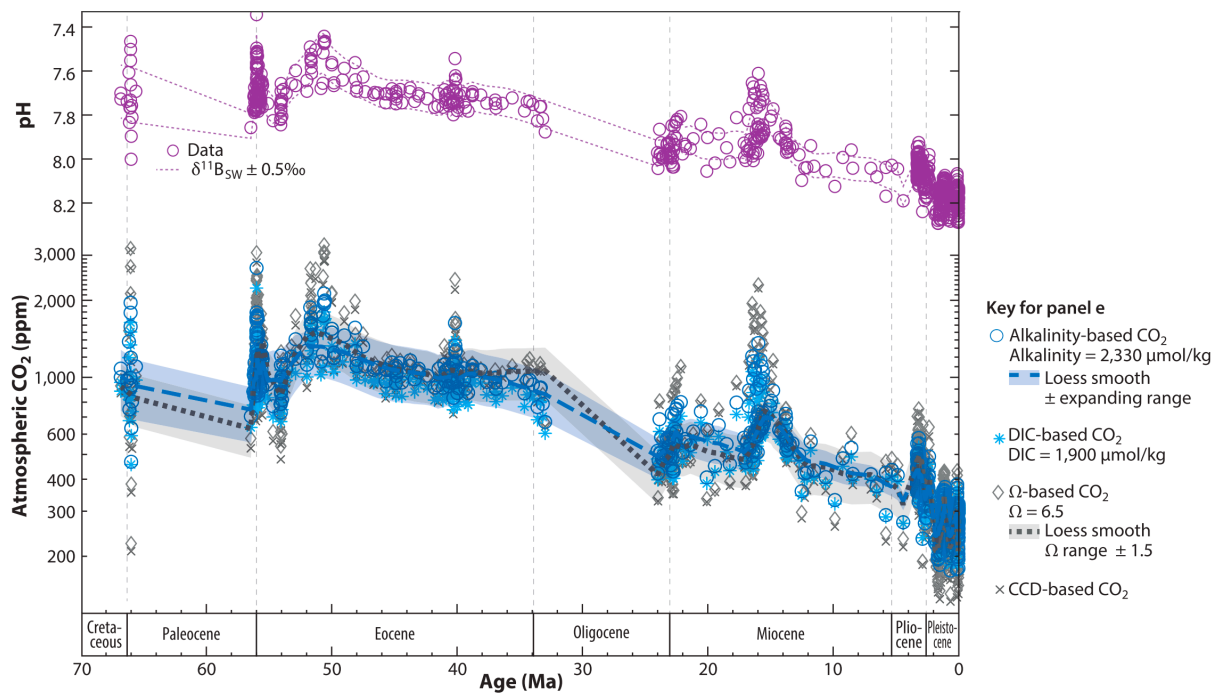


Figure I-3 – Evolution au long terme des pCO₂ obtenues par la composition isotopique des foraminifères planctoniques. Le $\delta^{11}\text{B}$ des tests de foraminifères permet dans un premier temps de quantifier le pH de l'eau de mer dans laquelle ils ont calcifié. Des estimations de DIC ou de TA dans un premier temps, puis de SST et de salinité de l'eau de mer dans un deuxième, permettent de remonter aux pCO₂ atmosphériques. Figure tirée de la compilation des données de Rae et al. 2021. Les variations de la profondeur de compensation des carbonates (CCD) et de la saturation en calcite Ω permettent de formuler des hypothèses de variations de TA au cours du temps et donnent ainsi une idée des erreurs sur les estimations de pCO₂ associées.

2021).

3) Utilisation du rapport B/Ca pour la reconstruction de la [CO₃²⁻] ambiante

Depuis quelques années, des études proposent d'utiliser le rapport B/Ca dans la calcite des foraminifères benthiques pour reconstruire la concentration en CO₃²⁻ de l'eau de mer (Yu and Elderfield 2007). Comme on l'a vu dans la partie précédente, les proportions relatives de [B(OH)₄⁻] et de [B(OH)₃] de l'eau de mer dépendent de son pH ; en particulier, la concentration en B(OH)₄⁻ augmente quand le pH de la solution augmente. Puisque les foraminifères incorporent pour l'essentiel du [B(OH)₄⁻], le rapport [B/Ca] mesuré dans les carbonates reflète en théorie le rapport [B(OH)₄⁻/HCO₃⁻] de l'eau de mer, qui dépend du pH.

Si la comparaison du rapport B/Ca dans les foraminifères benthiques prélevés dans des core-tops avec le pH ne s'est pas révélée concluante, ces études ont permis de mettre en évidence une relation empirique liant le rapport B/Ca des foraminifères et la concentration en CO₃²⁻ de l'eau de mer (Yu and Elderfield 2007 ; **Figure I-2-d**). Une étude

similaire portant sur les foraminifères planctoniques a également permis de mettre en évidence un lien entre le B/Ca des tests et le rapport $[B(OH)_4^-/HCO_3^-]$ de l'eau de mer, et donc avec le pH, après correction pour les SST (Yu, Elderfield, and Hönisch 2007). Il apparaît néanmoins que les calibrations obtenues sont propres à chaque espèce de foraminifère étudiée. Les raisons évoquées rappellent celles avancées pour les effets vitaux observés dans les isotopes du bore, notamment l'effet de la respiration, de la calcification, ou la présence de symbiotes, qui peuvent localement déstabiliser la chimie des carbonates autour de la cellule (Yu, Elderfield, and Hönisch 2007). Cette différence « d'effet vital » est observée également entre des espèces aux physiologies pourtant similaires, ce qui pose problème pour l'utilisation des calibrations de core-tops avec des espèces éteintes. Ainsi, les plus récentes études sur l'utilisation du B/Ca des foraminifères planctoniques privilégient non plus la mesure de la valeur absolue du B/Ca mais celle de sa *variation* au cours d'une période (Haynes et al. 2019). Le $\Delta[B/Ca]$ semble en effet proportionnel au $\Delta[B(OH)_4^-/HCO_3^-]$ de l'eau de mer, et ce de façon similaire chez au moins deux espèces portant des symbiotes, *T. sacculifer* et *O. universa*.

4) Reconstruction du CO₂ dissous par les alcénones

Depuis les années 1980, les sédimentologues relient le $\delta^{13}C$ de la fraction organique des sédiments à l'intensité de l'activité photosynthétique qui l'a produite (Arthur, Dean, and Claypool 1985). Les facteurs qui contrôlent l'intensité de la photosynthèse, tels que le niveau de CO₂ dans l'atmosphère ou l'intensité de la production primaire, sont donc susceptibles de contrôler le $\delta^{13}C$ de la matière organique.

Les années qui suivent voient émerger les expériences de cultures en laboratoire pour essayer de relier une valeur de $\delta^{13}C$ d'une molécule organique à la teneur en CO₂ du milieu dans lequel elle a été produite (Laws, Bidigare, and Popp 1997; Bidigare et al. 1997). Les études s'intéressent tout particulièrement aux alcénones, des molécules lipidiques produites par les haptophytes qui ont la particularité d'être très résistantes à l'altération dans la colonne d'eau et dans le processus de dépôt (Harvey 2000; N. R. Marshall et al. 2021). Elles démontrent qu'une augmentation de la concentration en CO₂ dissous du milieu favorise la photosynthèse chez les espèces du phytoplancton. La matière organique ainsi créée incorporant davantage les isotopes légers du carbone (¹²C), le $\delta^{13}C$ des alcénones aura tendance à diminuer quand la [CO₂] du milieu augmente. En pratique, on mesure chez les alcénones le ϵ_p , qui est une mesure du fractionnement isotopique entre cette matière

organique et le DIC :

$$\varepsilon_p = \delta^{13}C_{alcénones} - \delta^{13}C_{DIC} = \varepsilon_f - \frac{b}{[CO_{2(aq)}]} \quad (Eq. I.5)$$

où ε_f est le fractionnement isotopique maximal qui a lieu durant la photosynthèse (une valeur de 25‰ est généralement admise, Phelps et al. 2021) et b est la somme d'autres facteurs physiologiques pouvant influencer sur ε_p , notamment le taux de division cellulaire, la taille de la cellule ou encore la limitation en lumière (Bidigare et al. 1997; M. P. S. Badger et al. 2019; Stoll et al. 2019). L'équation I.5 montre qu'avec une mesure du $\delta^{13}C_{alcénones}$ et une estimation du $\delta^{13}C_{DIC}$ de l'océan de surface au moment de la calcification et du facteur b (que l'on peut approcher par des cultures en laboratoire ou par des données de core-tops), on peut donner une mesure de la $[CO_{2(aq)}]$ de l'océan de surface.

Cette technique présente donc l'avantage de donner directement une mesure de CO_2 dissous dans l'eau de mer, contrairement aux isotopes du bore par exemple qui ont recours à des estimations supplémentaires, sur le DIC ou la TA. C'est d'ailleurs par cette méthode que la première courbe de l'évolution au long terme des pCO_2 a été établie (Y. G. Zhang et al. 2013). Cependant, une série d'études plus récentes a remis en cause l'efficacité de cette technique de reconstruction, mettant en évidence notamment l'insensibilité de l'isotopie des alcénones aux faibles CO_2 ambiants qui biaise les reconstructions de pCO_2 lors des périodes glaciaires (M. P. S. Badger et al. 2019). Si une partie des études pointe du doigt l'effet des mécanismes de concentration du carbone (CCMs) auxquels peuvent avoir recours le phytoplancton dans des milieux à faible $[CO_2]$ (Stoll et al. 2019), une autre souligne plutôt la nécessaire réévaluation du paramètre b de l'équation I.5, et notamment de la sensibilité du $\delta^{13}C_{alcénones}$ aux changements couplés de taille et de division cellulaire (Y. G. Zhang et al. 2019; Y. G. Zhang, Henderiks, and Liu 2020). L'utilisation de calibrations empiriques du paramètre b a ainsi permis une reconstruction au long terme des pCO_2 plus précise que celle précédemment obtenue (Rae et al. 2021). Enfin, il convient également d'évaluer avec le moins de biais possibles le $\delta^{13}C_{DIC}$. Celui-ci est généralement déduit du $\delta^{13}C_{foraminifères}$ en prenant en compte un fractionnement isotopique constant entre le test du foraminifère et le DIC (Stoll et al. 2019). Cependant, des changements de fractionnement peuvent avoir lieu sous l'influence d'un changement de température ou d'alcalinité de l'eau de mer (Spero et al. 1997; Bemis et al. 2000), ce qui peut poser problème lors d'une reconstruction de pCO_2 sur une courte échelle de temps.

5) Du CO₂ dissous à la pCO₂ atmosphérique

Nous avons vu dans les sous-parties précédentes que l'utilisation des proxies ($\delta^{11}\text{B}$, B/Ca, ε_p) pour la reconstruction du CO₂ dissous de l'eau de mer nécessite de choisir minutieusement les paramètres de l'équation de transfert. La traduction des résultats de [CO_{2(aq)}] en pCO₂ correspondante est obtenue en appliquant la loi de Henry de solubilité d'un gaz, qui dépend des températures de surface de l'océan (SSTs) et, dans une moindre mesure, de la salinité de l'océan de surface (Zeebe and Wolf-Gladrow 2001).

Dans les faits, la plupart des études font l'hypothèse d'un équilibre entre la pCO₂ atmosphérique et le CO₂ aqueux de l'océan de surface. Cependant, d'importants écarts peuvent exister entre la pCO₂ de l'océan de surface calculée à partir des différents proxies décrits ci-dessus, et la pCO₂ atmosphérique. En effet, en raison des réactions acido-basiques affectant le CO₂ aqueux pour former les autres espèces de carbone inorganique de l'océan, le temps nécessaire au rééquilibrage complet des 40 premiers mètres de l'océan a été estimé à environ 6 mois (Sarmiento and Gruber 2006). La circulation des eaux de surface, poussées par les vents, ne permet pas ce rééquilibrage (Bakker et al. 2016). Ainsi par endroits (à l'équateur, au large du continent antarctique, etc.), la pCO₂ de l'océan de surface est supérieure à la pCO₂ atmosphérique : il agit dans ce cas comme une source de CO₂ pour l'atmosphère (**Figure I-4**). A l'inverse, l'océan agit comme un puits de CO₂ aux endroits où la pCO₂ de l'océan de surface est inférieure à la pCO₂ atmosphérique (*e.g.* aux hautes latitudes nord, etc., **Figure I-4**).

a) Distribution des flux air-océan de CO₂

La distribution actuelle de la [CO₂] dans l'océan, et les flux associés de ce gaz à l'interface océan-atmosphère, dépendent de processus physiques et biologiques, contrôlés par des changements océanographiques (Tans, Fung, and Takahashi 1990; T. Takahashi et al. 1997; Sarmiento and Gruber 2006). Le premier processus influant sur le différentiel air-océan de pCO₂ est celui de la pompe de solubilité (Sarmiento and Gruber 2006). La solubilité du CO₂ augmente lorsque la température du milieu aqueux baisse. Ainsi, les concentrations en CO₂ aqueux sont plus élevées lorsque les températures de surface sont plus faibles. L'incorporation de CO₂, par conséquent, devrait théoriquement être anti-corrélée avec le transfert de chaleur entre l'océan et l'atmosphère : lorsque les eaux de surface refroidissent rapidement aux hautes latitudes, elles incorporent du CO₂. Entraînées en profondeur par la circulation thermohaline, la capacité de stockage en CO₂ de ces eaux

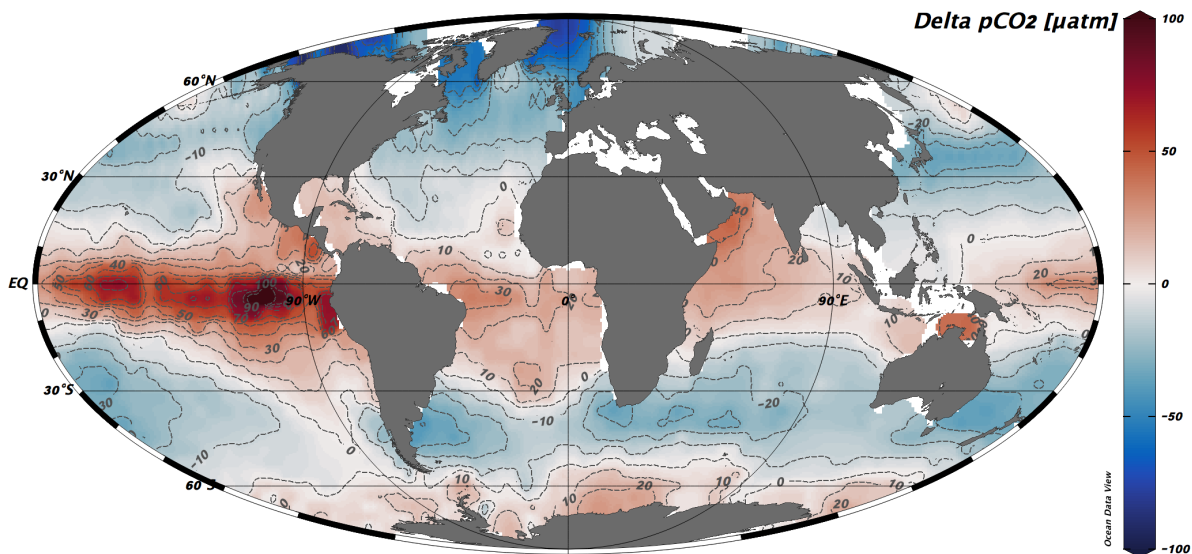


Figure I-4 – Flux air-océan de pCO₂. Les zones en bleu (rouge) indiquent les puits (sources) de pCO₂ atmosphérique sur Terre. Les sources de carbone pour l’atmosphère sont pour l’essentiel situées dans des zones de remontée des eaux de fonds riches en CO₂. A l’inverse, les puits de carbone correspondent à des zones de plongement des eaux de surface. Carte effectuée avec le logiciel ODV (Schlitzer, R., Ocean Data View, <http://odv.awi.de>, 2018) avec le jeu de données de Takahashi, Sutherland and Kozyr, 2011.

augmente avec la baisse des températures qui accompagne ce plongement. Lorsque ces eaux froides profondes et riches en CO₂ remontent à travers la pycnocline en régions d’upwelling, elles se réchauffent au contact avec l’atmosphère et auront tendance à dégazer du CO₂ (**Figure I-5**).

A ce premier processus s’ajoute celui de l’activité biologique dans l’océan. La lumière pénètre en moyenne dans les *ca.* 200 premiers mètres de l’océan, ce qui permet à une activité biologique de se développer dans cette couche superficielle. La production de matière organique consomme du CO₂ en agissant de façon limitée sur l’alcalinité du milieu, et constitue un puits net de carbone dans l’océan. La pompe biologique est la plus efficace là où les nutriments existent en quantités non limitantes. Son efficacité dans les eaux de surface est inverse à celle de la pompe de solubilité : elle est la plus active en domaine équatorial, où la circulation ramène les eaux profondes, donc riches en nutriment, à la surface, et où elle agit donc comme puits de CO₂ (**Figure I-5**). A l’inverse, aux hautes latitudes, les faibles températures de l’eau, le manque de luminosité l’hiver et la limitation en certains nutriments comme le fer, limitent le développement de l’activité biologique.

L’essentiel des flux de surface de CO₂ est contrôlé par la pompe de solubilité, à l’exception de l’océan austral (**Figure I-5**). Cette région est d’un intérêt particulier : l’inefficacité de la pompe biologique y empêche la consommation du CO₂ présent dans les

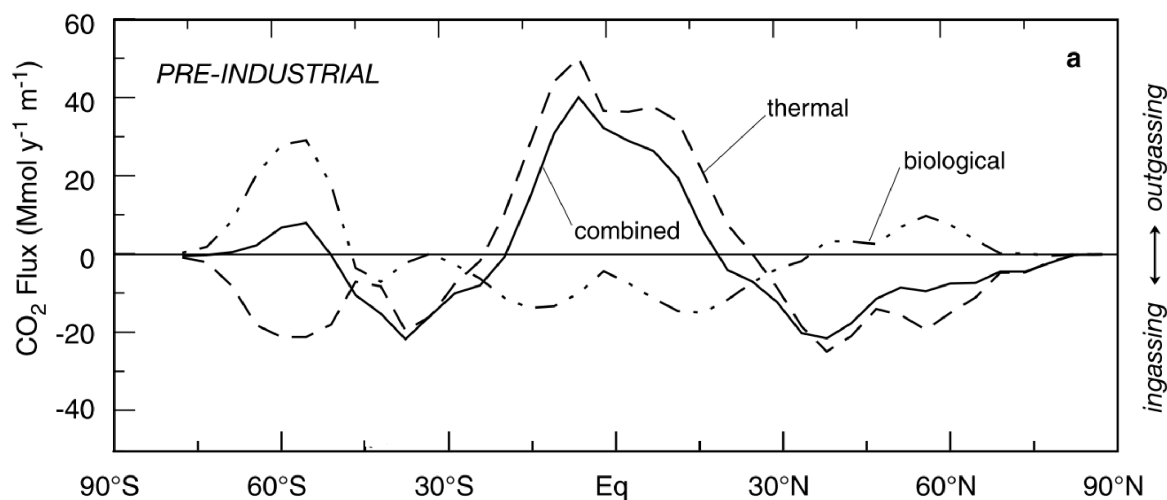


Figure I-5 – Flux de CO₂ modélisés pour l'océan de surface en fonction de la latitude. Les contributions des pompes principales de carbone (biologique et de solubilité) sont également figurées. Le flux total reflète davantage la composante thermique que biologique, à l'exception notable de l'océan austral, où la faiblesse de la pompe biologique conduit à un dégazage de CO₂ depuis l'océan vers l'atmosphère. Figure de Sarmiento et Gruber, 2006.

eaux profondes qui affleurent. Ces eaux riches en nutriments dégazent partiellement le CO₂ avant de replonger (Morrison, Frölicher, and Sarmiento 2014).

On évoquera enfin le rôle de la contre-pompe des carbonates sur le déséquilibre en CO₂ entre l'air et l'océan. En effet, le processus de calcification réduit davantage l'alcalinité du milieu qu'il ne réduit le DIC, ce qui diminue la capacité de l'océan à stocker le CO₂ (Volk and Hoffert 1985). Dans l'océan actuel, la contribution de la contre-pompe des carbonates au cycle du carbone est moins importante que celle des deux autres pompes, le CaCO₃ étant quatre à dix fois moins exporté que la matière organique de l'océan de surface vers l'océan profond (Murnane, Sarmiento, and Le Quéré 1999; Sarmiento et al. 2002). Toutefois, certaines études ont souligné le rôle qu'a pu avoir cette contre-pompe sur les concentrations en CO₂ dans l'océan de surface par le passé. En particulier, des données de l'océan austral au cours de la dernière déglaciation suggèrent qu'une augmentation de la disponibilité des nutriments a pu favoriser la contre-pompe des carbonates au détriment de la production de matière organique, créant un dégazage de CO₂ de l'océan de surface vers l'atmosphère (Duchamp-Alphonse et al. 2018).

b) Effets du déséquilibre air-océan sur les reconstructions de $p\text{CO}_2$

Il existe ainsi de larges écarts de composition chimique entre l'atmosphère et l'océan de surface. Il s'avère donc nécessaire de corriger les valeurs de $p\text{CO}_2$ obtenues des proxies par une valeur de différentiel $\Delta p\text{CO}_2$ pour obtenir la teneur en carbone de

l'atmosphère (Rae et al. 2021). Cependant, les reconstructions peuvent être considérablement biaisées par le fait que la valeur de ce différentiel a pu changer dans le temps. La sous-partie précédente a permis d'illustrer en effet que les flux air-océan de CO₂ sont liés à l'état de la circulation océanique globale d'une part, et à la vigueur de la pompe biologique de l'autre. Du fait de l'avancée et du retrait de calottes glaciaires massives au cours des cycles glaciaires-interglaciaires, des réorganisations importantes ont eu lieu dans la circulation océanique. Celles-ci ont entraîné des variations conséquentes du différentiel de pCO₂ air-océan : en utilisant les isotopes du bore, Martínez-Botí et al. 2015 montrent par exemple qu'au large de la côte péruvienne dans l'océan pacifique équatorial, la reprise de l'upwelling lors de la déglaciation produit un dégazage de près de 120 ppm, alors que le bilan de la région pendant la période glaciaire était quasiment nul. A l'inverse, la même étude montre que l'océan austral, dont le bilan actuel est proche de l'équilibre, a pu brièvement devenir une source de carbone pour l'atmosphère lors de la déglaciation.

Ainsi, les résultats de [CO₂] et de pCO₂ obtenus par les différents proxies doivent systématiquement être interprétés à la lumière de potentiels changements du différentiel océan-atmosphère. Ceci est d'autant plus important quand on étudie les variations de pCO₂ des cycles glaciaires-interglaciaires, puisque les changements de ce différentiel peuvent représenter plus de 100% des variations totales de pCO₂ à un même site.

CHAPITRE II. LES COCCOLITHES COMME
OUTILS DE RECONSTRUCTIONS DU CO₂

I) L'archive coccolithes

1) Présence dans le registre fossile

Les coccolithophoridés sont un groupe du phytoplancton appartenant au phylum des Haptophytes. Outre leur activité photosynthétique, ils ont la particularité au sein de ce phylum de produire un exosquelette de plaques de calcite appelées « coccolithes » (**Figure II-1**). Le groupe est apparu à la fin du Trias (Bown 1998), et devient l'un des premiers producteurs de calcite dans l'océan à la fin du Jurassique (Rost and Riebesell 2004). Les coccolithophoridés sont en effet présents dans la plupart des environnements marins, des hautes aux basses latitudes, et de la plateforme carbonatée à l'océan ouvert (Tyrrell and Merico 2004; O'Brien et al. 2013). La calcite faiblement magnésienne qui constitue leurs coccolithes, ainsi que la présence de films de matière organique qui les recouvrent, permettent à ces biominéraux de résister efficacement à la dissolution, à la fois dans la colonne d'eau et pendant l'enfouissement (Henriksen et al. 2004). Des études ont également souligné le rôle de ces films organiques pour empêcher la recristallisation de calcite sur les coccolithes pendant la diagenèse (Hassenkam et al. 2011). Ainsi les coccolithes constituent-ils de 20 à 80% du contenu total du carbonate des sédiments marins (Baumann, Böckel, and Frenz 2004).



Figure II-1 – Photographie MEB d'un coccolithophoridé de l'espèce *Gephyrocapsa oceanica* issu de cultures en laboratoire. La cellule est recouverte d'un squelette (coccosphère) de plaques de calcite (coccolithes) imbriquées. Dans le registre fossile, la coccosphère est très peu préservée ; seuls les coccolithes isolés sont retrouvés.

2) Ecologie des coccolithophoridés actuels

Il existe actuellement plus de 300 espèces de coccolithophoridés (Jordan and Chamberlain 1997). En tant qu'organismes photosynthétiques, les coccolithophoridés vivent et calcifient dans la zone photique. Historiquement, les coccolithophoridés sont considérés comme occupant une niche écologique intermédiaire entre celle des diatomées, qui se multiplient rapidement dans des environnements de haute énergie et de haute concentration en nutriments, et celle des dinoflagellés, dont la croissance est plus lente, et qui préfèrent des environnements stratifiés et pauvres en nutriments (Margalef 1978; Balch 2004). On trouvera notamment la plus grande concentration de coccolithophoridés aux endroits où la couche de mélange est la plus profonde, c'est-à-dire aux moyennes et aux hautes latitudes (Balch et al. 2018).

Contrairement aux foraminifères, les coccolithophoridés ne migrent pas dans la colonne d'eau au cours de leur cycle de vie : les observations de Okada and McIntyre en 1979 montrent que les assemblages de coccolithophoridés à 20m et 100m de profondeur sont similaires. En revanche, les assemblages de coccolithophoridés varient spatialement et temporellement, sous contrôle principal de la température (Andrew McIntyre and Bé 1967). Okada et McIntyre observent ainsi en 1979 dans l'ensemble de l'Atlantique nord que le maximum d'abondance de l'espèce majoritaire, *Emiliana huxleyi*, se fait aux mois les plus froids, à l'inverse des autres espèces présentes dans l'assemblage dont le pic d'abondance a lieu aux périodes de haute température de surface.

3) Physiologie des cellules

Il existe, pour la plupart des espèces présentes dans les océans actuels, des populations monospécifiques de coccolithophoridés maintenues en laboratoire. Celles-ci se prêtent bien à des expériences de culture en milieux contrôlés. Ainsi, les cycles de vie, la physiologie et la réponse des coccolithophoridés à des changements de paramètres environnementaux (luminosité, température, chimie des carbonates etc.) sont relativement bien contraints. De même, ces cultures permettent de témoigner des stratégies (de division cellulaire, de calcification, etc.) qui peuvent être adoptées par les différentes espèces de coccolithophoridés en fonction de leur environnement.

Les coccolithophoridés dépendent des différentes espèces de carbone dissous pour produire leur matière organique et leur calcite. Le carbone sous sa forme de CO₂ aqueux

est nécessaire à la cellule lors de la photosynthèse qui s'effectue dans le chloroplaste de la cellule. En revanche, la calcification dépend de l'incorporation des ions HCO_3^- depuis le réservoir intracellulaire vers la vésicule de calcification pour produire le CaCO_3 (Bach et al. 2013). La façon dont la cellule se procure ces différentes espèces de carbone reste assez mal contrainte. La plupart des études utilisent un modèle de diffusion passive du CO_2 à travers la membrane cellulaire, depuis le milieu de vie jusqu'aux différents réservoirs de carbone intracellulaire et notamment le chloroplaste et la vésicule de calcification (Stoll et al. 2019). A ces flux de CO_2 s'ajoutent ceux de HCO_3^- , qui entre dans la cellule par l'intermédiaire de transporteurs distincts appartenant à la famille SLC4, dont l'activité augmente en période de faible DIC (MacKinder et al. 2011; Bach et al. 2013).

Au pH de l'océan actuel, le HCO_3^- domine les autres espèces de carbone inorganique. Ainsi, toute variation du DIC ou du pH aura tendance à faire varier les concentrations en CO_2 aqueux plus que celles en HCO_3^- : à titre d'exemple, une diminution de 0.1 point de pH dans les conditions actuelles de l'eau de mer conduira à une augmentation de 5% de la concentration en HCO_3^- et de 32 % du CO_2 dissous. Ainsi les variations de chimie des carbonates ont une grande influence sur l'activité biologique des organismes reposant sur la disponibilité en CO_2 aqueux du milieu. L'accès de la cellule au CO_2 de l'environnement est limité par la diffusion lente du CO_2 aqueux dans l'eau de mer, et par la mauvaise efficacité de la protéine RubisCO nécessaire à l'activité photosynthétique de la cellule (M. R. Badger et al. 1998). La quasi-totalité des espèces du phytoplancton a évolué pour augmenter le nombre de molécules de CO_2 aux abords de la cellule et de la RubisCO, l'enzyme impliquée dans le processus de photosynthèse (Reinfelder 2011). Les différentes stratégies adoptées sont regroupées sous le terme de « CO_2 -concentrating mechanisms » (CCMs).

Chez les coccolithophoridés, l'existence de plusieurs stratégies de concentration du CO_2 aqueux est attestée. La première de ces stratégies fait appel à l'enzyme d'anhydrase carbonique (CA) qui permet la déshydratation du HCO_3^- en CO_2 , et qui peut exister à la fois à l'extérieur et à l'intérieur de la cellule (MacKinder et al. 2011). Une deuxième stratégie consiste à ce que les cellules puissent pomper activement le HCO_3^- de l'environnement. Des études sur l'espèce la plus répandue dans l'océan actuel, *Emiliania huxleyi*, ont montré tout d'abord que cette espèce incorporait des niveaux constants de CA à différentes concentrations de CO_2 aqueux (Rost et al. 2003), mais l'étude de Bach et al 2013 montre qu'elles ne l'utilisent qu'en cas de bas niveaux de CO_2 aqueux ($< 7.5 \mu\text{mol.kg}^{-1}$

¹). Les études de Keller and Morel 1999; Bach et al. 2013; Kottmeier, Rokitta, and Rost 2016b montrent qu'*Emiliana huxleyi* assimile aussi bien le CO₂ que le HCO₃⁻ et que ce transport d'ions HCO₃⁻ augmenterait avec la limitation en carbone (McClelland et al. 2017; Kottmeier, Rokitta, and Rost 2016a). Les études en revanche traitent très peu des autres espèces de coccolithophoridés. On estime généralement que les espèces ancestrales de type *Coccolithus pelagicus* ou *Calcidiscus leptoporus*, qui ont diamètre cellulaire plus élevé (de 3 à 10 µm), n'ont pas développé de CCMs au cours du temps. Elles restent ainsi limitées en carbone, surtout dans l'océan actuel.

II) Les effets vitaux

1) Présentation générale

Le processus de fractionnement isotopique entre une calcite inorganique et l'eau de mer depuis laquelle elle précipite est documenté par de nombreuses études en laboratoire. Parmi les résultats les plus utilisés figurent ceux de la thermo-dépendance du fractionnement des isotopes ¹⁸O et ¹⁶O entre de l'eau et la calcite précipitée synthétiquement, et notamment les équations proposées par Urey 1947, McCrea 1950 et plus récemment Kim and O'Neil 1997. Celles-ci ont servi de fondation à toute une série de reconstructions paléoenvironnementales (Emiliani 1955; Shackleton and Opdyke 1973). Le principe fondamental veut que pour des raisons thermodynamiques, une calcite précipitée à l'équilibre dans une eau de mer donnée incorpore plus d'atomes « légers » ¹⁶O que d'atomes « lourds » ¹⁸O quand la température augmente (**Figure II-2**).

Pour autant, les carbonates qui constituent l'archive sédimentaire sont dans leur immense majorité produites par des organismes marins vivant dans l'océan de surface, parmi lesquels les foraminifères et les coccolithophoridés. Dès les premières découvertes de la thermo-dépendance du fractionnement isotopique, les études cherchent à exploiter ces archives carbonatées pour reconstruire la température de l'eau de mer dans laquelle elles ont été formées (Shackleton and Opdyke 1977). Par la suite, il ressort de l'étude des tests de foraminifères prélevés dans la colonne océanique (Kahn 1979) ou déposés dans des pièges à sédiments (Erez and Honjo 1981) qu'à température égale, leur δ¹⁸O ne correspond pas au δ¹⁸O d'une calcite synthétisée en laboratoire. Ces études, ainsi que les résultats subséquents provenant de cultures *in vivo* de foraminifères montrent qu'il existe un

décalage systématique entre la composition isotopique de la calcite précipitée par les foraminifères dans des conditions de températures et d'eau de mer données, et celle de la calcite « inorganique » précipitée dans des conditions similaires (**Figure II-2**). Ce décalage est appelé « effet vital ». Pour autant, ces résultats indiquent que chez les foraminifères, l'effet vital reste constant pour une large gamme de températures (**Figure II-2**). Il semble donc possible de déduire, à partir d'une variation de $\delta^{18}\text{O}_{\text{foraminifère}}$, une variation de température de l'eau de mer.

On pourra toutefois évoquer que de récents résultats ont démontré l'influence d'un changement de pH et du taux de croissance des cristaux sur la relation de thermo-dépendance du fractionnement isotopique de l'oxygène dans les carbonates (Watkins et al. 2014). Ces résultats rappellent ceux de Spero et al. 1997 qui avaient déjà démontré la

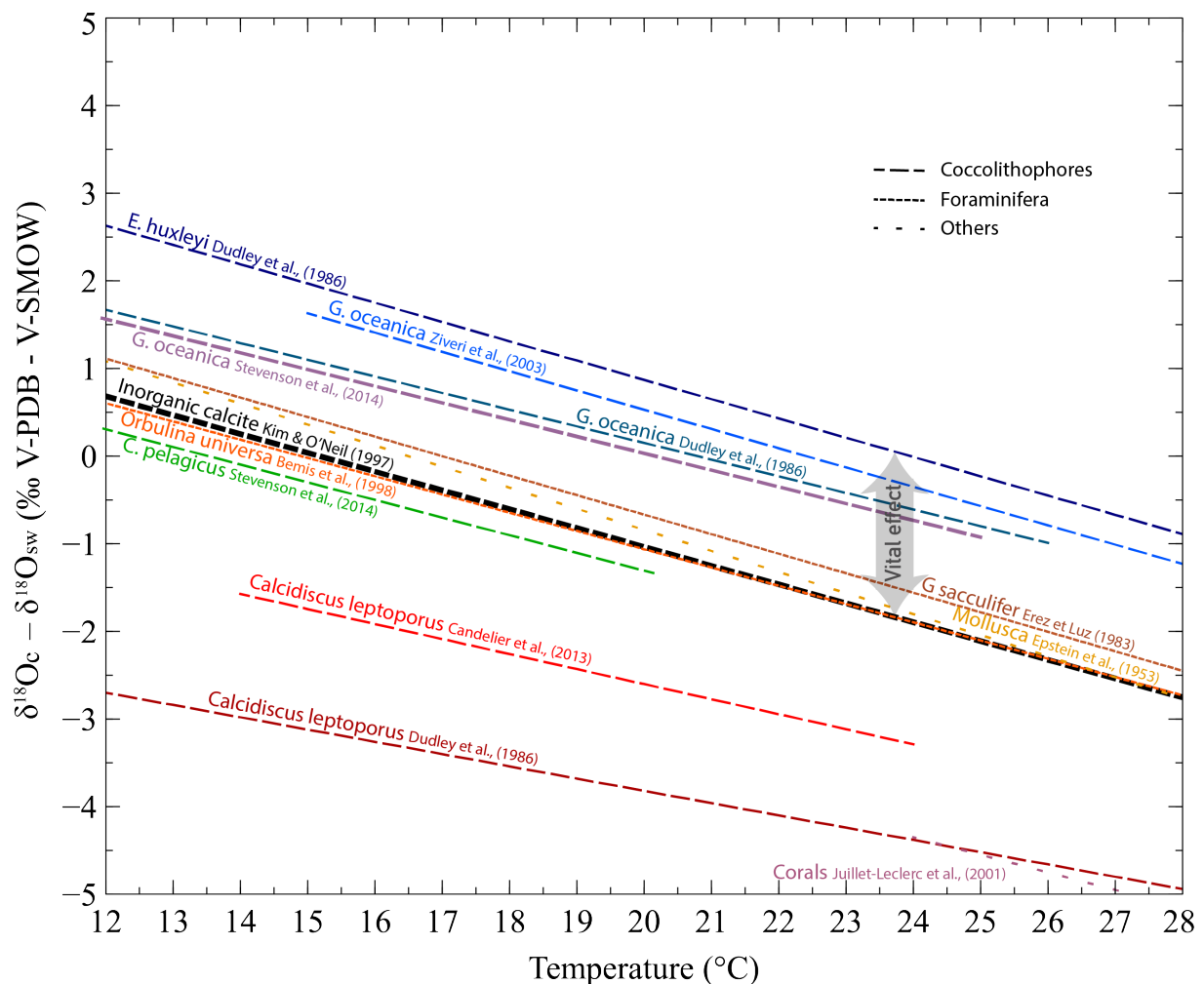


Figure II-2 – Relations de thermo-dépendance du fractionnement isotopique de de l'oxygène pour une calcite inorganique (Kim & O'Neil, 1997) et pour différents taxons actuels. Le décalage entre un taxon donné et la calcite inorganique est appelé « effet vital ». L'effet vital est moins prononcé chez les foraminifères que chez les coccolithophoridés. Figure modifiée d'après la thèse de Tremblin (2019).

nécessité de contraindre la concentration en CO_3^{2-} du milieu pour déduire la température de minéralisation du CaCO_3 des foraminifères.

Pour leur part, les coccolithophoridés ne précipitent pas non plus leur calcite à l'équilibre avec l'eau de mer ; leurs coccolithes présentent même un effet vital plus important que les foraminifères (**Figure II-2**). Une des raisons avancées pour l'amplitude de ce décalage est que, contrairement aux foraminifères qui précipitent leur calcite à l'extérieur de la cellule, les coccolithes sont formés dans une vésicule intracellulaire à partir d'un réservoir interne de carbone dont la composition géochimique diffère de celle de l'environnement de vie.

Alors qu'elles sont impossibles pour les foraminifères, les expériences de cultures sont aisées avec les coccolithophoridés et permettent en théorie de calibrer des paléothermomètres à partir de la calcite des coccolithes. Dans les faits, l'utilisation de l'archive coccolithes a été délaissée dans les études paléoclimatiques car certaines limitations rendaient son exploitation impossible. En effet, si les coccolithes sont généralement mieux préservés que les loges de foraminifères (Subhas et al. 2019), ils sont, du fait de leur taille micrométrique, difficiles à isoler individuellement. De plus, ils existent dans le registre sédimentaire dans des assemblages le plus souvent polyspécifiques, or l'existence d'une large gamme d'effets vitaux entre les coccolithes de différentes espèces (**Figure II-2**) complique l'enregistrement climatique.

La multiplication des études de culture des coccolithophoridés en laboratoire ces dernières années a néanmoins permis de contraindre certains mécanismes du fractionnement isotopique de l'oxygène et du carbone dans la calcite des coccolithes, et de déconvoluer en partie leur signal isotopique (Ziveri et al. 2003; Hermoso 2014).

2) Les effets vitaux en oxygène

a) Définition et description

On note :

$$\delta^{18}\text{O}_i = \left(\frac{\left(\frac{[^{18}\text{O}]}{[^{16}\text{O}]} \right)_i}{\left(\frac{[^{18}\text{O}]}{[^{16}\text{O}]} \right)_{\text{standard}}} - 1 \right) * 10^3 \quad (\text{Eq. II. 1})$$

la composition isotopique en oxygène d'une espèce chimique i d'intérêt.

Dans un milieu (comme l'eau de mer $-sw$) de composition isotopique connue $\delta^{18}O_{sw}$, la composition isotopique de la calcite « inorganique » $\delta^{18}O_{inorganique}$ est approximée par :

$$\delta^{18}O_{inorganique} = \frac{\exp\left(\frac{18030/T - 32.17}{1000}\right) * (\delta^{18}O_{sw} + 1000) - 1000 - 30.92}{1.03092} \quad (Eq. II. 2)$$

d'après la reformulation de Tremblin, Hermoso, and Minoletti 2016 de l'équation de Kim and O'Neil 1997, avec le $\delta^{18}O_{inorganique}$ en ‰ VPDB, T la température de l'eau de mer en K et $\delta^{18}O_{sw}$ la composition isotopique en oxygène de l'eau de mer en ‰ VSMOW. L'effet vital $EV_{oxygène}$ est défini comme :

$$EV_{oxygène} = \delta^{18}O_{coccolithe} - \delta^{18}O_{inorganique} \quad (Eq. II. 3)$$

Chez les petites cellules de type *Emiliania huxleyi* ou *Gephyrocapsa oceanica*, ces effets vitaux sont positifs : la calcite des coccolithes a une composition en isotopes de l'oxygène plus « lourde » que la calcite inorganique ($\delta^{18}O_{coccolithe} > \delta^{18}O_{inorganique}$; **Figure II-3** ; Hermoso 2014). A l'inverse, les cellules plus grosses, des espèces *Coccolithus pelagicus* et *Calcidiscus leptoporus* par exemple, présentent des effets vitaux presque nuls voire négatifs ($\delta^{18}O_{coccolithe} < \delta^{18}O_{inorganique}$), avec une composition isotopique en oxygène plus « légère » que la calcite inorganique.

b) Facteurs contrôlant les effets vitaux en oxygène des coccolithes

Pour expliquer la différence de composition isotopique en oxygène entre la calcite des coccolithes et la calcite inorganique, des études de culture en laboratoire mettent en avant l'effet du taux de prélèvement des ions HCO_3^- depuis le réservoir intracellulaire vers la vésicule calcifiante (Hermoso, Minoletti, et al. 2016). Le CO_2 aqueux qui rentre passivement dans la cellule se dissocie selon le pH en HCO_3^- dans le réservoir interne. L'équilibration isotopique de l'oxygène des espèces de carbone, en échange constant avec le H_2O du milieu, est longue : à l'équilibre, le CO_2 a une composition isotopique en oxygène plus positive que le HCO_3^- (et donc, par extension, de l'eau de mer ; $\delta^{18}O_{CO_2} > \delta^{18}O_{HCO_3^-}$), et le temps d'équilibration isotopique entre les deux espèces, à 25°C, est de l'ordre de 12h (Zeebe and Wolf-Gladrow 2001). Le HCO_3^- résultant de la dissociation du CO_2 garde

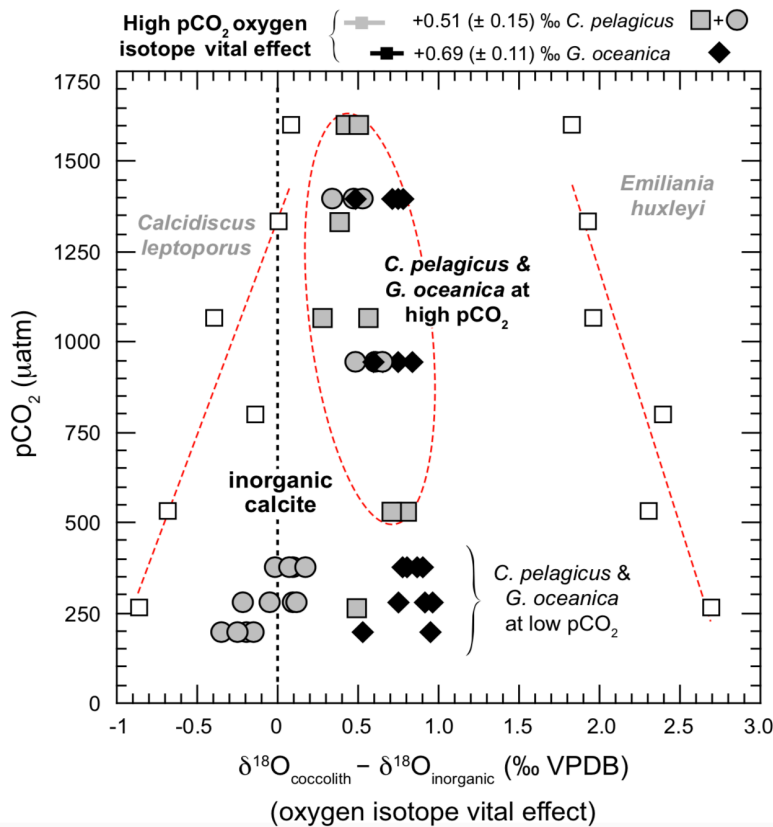


Figure II-3 – Effet d’un changement de [CO₂] sur l’effet vital en oxygène des coccolithes. Une augmentation des pCO₂ et, par extension, de la [CO₂] aqueuse, réduit l’écart de δ¹⁸O entre la calcite des coccolithes et une calcite inorganique théorique formée dans les mêmes conditions. Figure de Tremblin, Hermoso et Minoletti, 2016.

temporairement la signature isotopique positive de ce dernier. Ainsi la calcite des coccolithes, produite depuis un substrat HCO₃⁻, aura une composition d’autant plus positive que le temps de résidence des ions HCO₃⁻ dans le réservoir interne est court (Hermoso 2014; Hermoso, Minoletti, et al. 2016).

Ainsi les grosses cellules, comme *Coccolithus pelagicus*, dont le rapport surface sur volume est faible et qui n’auraient pas développé de CCMs au cours du temps, sont peu perméables à la [CO₂ aq] et sont limitées en carbone. Tandis que le carbone qu’elles incorporent est alloué en priorité à l’activité photosynthétique nécessaire à leur croissance, leur calcification se fait lentement, et le HCO₃⁻ nécessaire à la calcification a le temps de se rééquilibrer totalement ; sa composition isotopique est proche de l’équilibre. A l’inverse, des cellules comme *Emiliana huxleyi* qui sont petites et qui ont probablement recours aux CCMs, calcifient rapidement (un coccolithe est produit en deux heures lors d’une période lumineuse ; Westbroek, Young, and Linschooten 1989) ; l’équilibre isotopique entre les

différentes espèces de carbone dans le réservoir interne n'est pas atteint et l'effet vital est positif (**Figure II-3**). Les raisons de l'existence d'un effet vital négatif pour les cellules de *C. leptoporus* ne sont en revanche pas bien contraintes, et pourraient mettre en jeu l'existence d'un substrat différent pour la calcification, comme l'ion CO_3^{2-} , ou des effets cinétiques (Hermoso 2014; Ziveri et al. 2012).

c) Influence de la $[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$ sur les effets vitaux en oxygène

Si les expériences de culture montrent que l'effet vital pour une espèce de coccolithes varie peu avec la température, on observe qu'il varie pour une même espèce selon l'expérience de culture (**Figure II-2**). Des expériences de culture menées plus récemment ont montré que des changements du système des carbonates, et en particulier des changements de $[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$, modifient l'effet vital des coccolithophoridés les plus grosses en affectant la physiologie de la cellule (Ziveri et al. 2003; Rickaby, Henderiks, and Young 2010; Hermoso 2014).

Ainsi, les résultats de culture présentés dans Hermoso, Chan, et al. 2016) puis Tremblin, Hermoso, and Minoletti 2016 montrent qu'à $[\text{CO}_2]$ croissante, les effets vitaux en oxygène des coccolithophoridés diminuent globalement (**Figure II-3**). Pour les petites cellules comme *Emiliana huxleyi* et, dans une moindre mesure, *Gephyrocapsa oceanica*, davantage de DIC réduit la vitesse de prélèvement du HCO_3^- depuis le réservoir interne pour la calcification. Cela mène à une augmentation du temps d'équilibrage isotopique du HCO_3^- et réduit les effets vitaux. Chez *C. pelagicus*, dont la limitation en carbone favorise l'activité photosynthétique au détriment de la calcification, l'augmentation du DIC intracellulaire va de pair avec une augmentation de la calcification et une réduction du temps de résidence du HCO_3^- dans le réservoir interne (Hermoso, Chan, et al. 2016). Les effets vitaux deviennent positifs (**Figure II-3**).

3) Les effets vitaux en carbone

a) Définition et description

De façon analogue aux isotopes de l'oxygène, le $\delta^{13}\text{C}_i$ d'une espèce *i* est noté :

$$\delta^{13}\text{C}_i = \left(\frac{\left(\frac{[^{13}\text{C}]}{[^{12}\text{C}]} \right)_i}{\left(\frac{[^{13}\text{C}]}{[^{12}\text{C}]} \right)_{\text{standard}}} - 1 \right) * 10^3 \quad (\text{Eq. III. 4})$$

Alors que le $\delta^{18}\text{O}$ des sédiments carbonatés est utilisé historiquement comme un paléothermomètre, le $\delta^{13}\text{C}$ des sédiments est employé comme un indicateur de paléoproduktivité (Craig 1953; Broecker and Peng 1982) : la photosynthèse étant un processus incorporant davantage de ^{12}C que de ^{13}C dans la matière organique, le $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates augmente en période de forte production primaire.

La composition isotopique du carbone de la calcite précipitée à l'équilibre avec son environnement est d'environ :

$$\delta^{13}\text{C}_c = \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} + 1 \quad (\text{Eq. III. 5})$$

avec $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} = \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} + 0.3$ à un pH de 8.1 et $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} = \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} + 0.5$ à un pH de 8.8 (Romanek, Grossman, and Morse 1992; Bemis et al. 2000). De même que pour le système de l'oxygène, la calcite coccolithes n'est pas précipitée à l'équilibre avec le milieu de vie du coccolithophoridé, et présente un effet vital EV_{carbone} défini comme :

$$EV_{\text{carbone}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{coccolithe}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{inorganique}} \quad (\text{Eq. III. 6})$$

Les résultats de culture montrent comme pour l'oxygène des effets vitaux variables selon les espèces de coccolithophoridés cultivées (Ziveri et al. 2003; Rickaby, Henderiks, and Young 2010; Hermoso et al. 2014 ; **Figure II-4**). Les effets vitaux sont positifs pour les petites cellules et négatifs pour les plus grosses cellules.

b) Facteurs contrôlant les effets vitaux en carbone des coccolithes

La différence observée entre le $\delta^{13}\text{C}$ des coccolithes des grosses et petites cellules est expliquée dans la littérature par la limitation en carbone de la cellule : les petites cellules, moins limitées en carbone du fait de leur rapport surface/volume plus important, ont une activité photosynthétique plus importante que les grosses cellules. L'incorporation du CO_2 , de composition isotopique plus négative que le HCO_3^- , dans le chloroplaste appauvrit le réservoir interne en ^{12}C . Au sein même du chloroplaste, le $^{12}\text{CO}_2$ est incorporé de manière préférentielle dans la matière organique par l'enzyme Rubisco. Des fuites de CO_2 enrichi en ^{13}C depuis ce chloroplaste enrichissent à nouveau le réservoir interne de carbone en ^{13}C . Les coccolithes des petites cellules sont ainsi formés à partir d'un matériel plus « lourd » que celui des plus grosses cellules, et ont par conséquent un $\delta^{13}\text{C}$ plus élevé (Hermoso 2014).

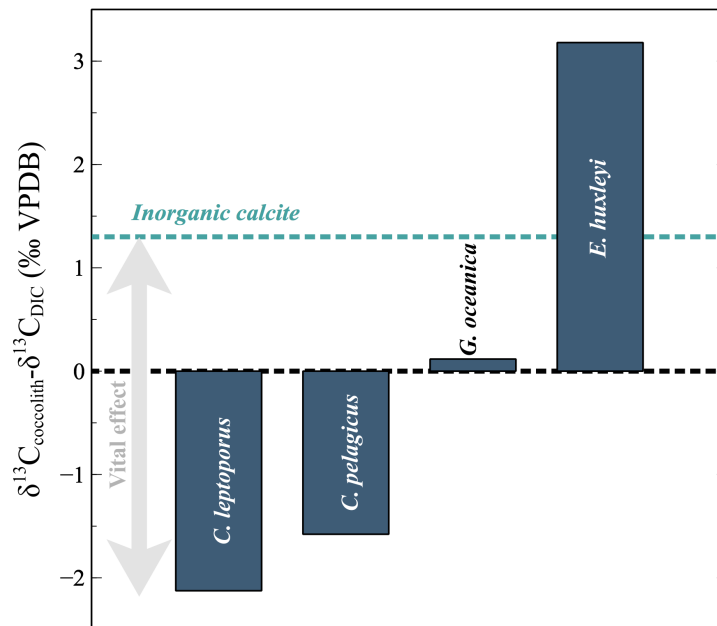


Figure II-4 – Composition isotopique du carbone des coccolithes pour différentes espèces de coccolithophoridés. Ces résultats de Ziveri et al., 2003 montrent notamment une discrimination par taille de cellule de la composition isotopique des coccolithes qu’elles produisent. Ainsi les plus petites cellules produisent des coccolithes au δ¹³C plus important que ceux produits par les grosses cellules.

Outre la disponibilité en CO₂ au site de la photosynthèse, d’autres facteurs contrôlent le δ¹³C des coccolithes :

- L’effet du taux de croissance (τ) des coccolithophoridés sur le signal isotopique de la calcite est connu depuis longtemps : la division cellulaire accroît la demande en carbone des cellules, et contribue à réduire la proportion de ce carbone allouée à la production de matière organique (Laws, Bidigare, and Popp 1997). Ainsi, un taux de division cellulaire important aura tendance à diminuer le δ¹³C des coccolithes et à accroître les effets vitaux des cellules (**Figure II-5**).
- Les résultats de modélisation cellulaire de McClelland et al. 2017 soulignent que des changements de production de calcite par rapport à une production de matière organique par cellule (PIC/POC) peuvent affecter le δ¹³C_{coccolithe}. Ainsi une augmentation du carbone alloué à la photosynthèse au détriment de la calcification (diminution du PIC/POC) favorise le stockage de ¹²C dans la matière organique et à l’inverse enrichit les coccolithes en ¹³C en l’absence de changement de [CO₂aq] (**Figure II-5**).
- Enfin, une activation des mécanismes de concentration du CO₂ peut également

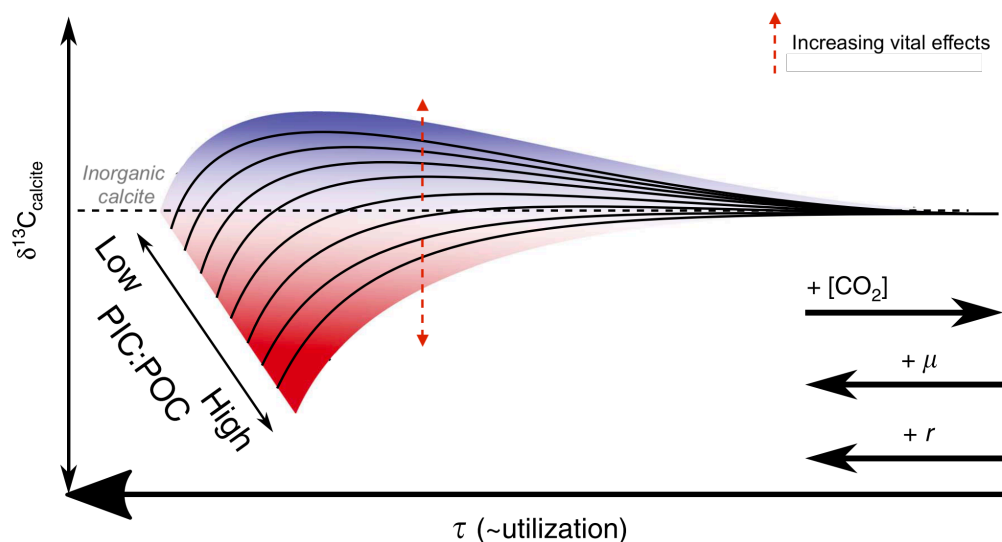


Figure II-5 – Facteurs influençant les effets vitaux en carbone des cellules de coccolithophoridés. Les effets vitaux en carbone des coccolithophoridés sont modulés par l'activité photosynthétique de la cellule : ils augmentent globalement lorsque l'utilisation du carbone par la cellule (τ) augmente. Ainsi une cellule avec un fort rayon (r), et un taux de division cellulaire (μ) élevé, aura besoin de davantage de CO_2 pour subvenir à ses besoins en carbone pour la production de calcite (PIC) et de matière organique (POC). De même, si la cellule accorde davantage de ce carbone à la production de calcite (augmentation du PIC:POC à τ constant), les effets vitaux en carbone de la cellule augmentent. Figure modifiée d'après McClelland et al. 2017.

avoir une influence sur le $\delta^{13}\text{C}$ des coccolithes (Stoll et al. 2019) : si ceux-ci promeuvent l'incorporation de HCO_3^- dans la cellule, ils sont susceptibles de modifier de façon potentiellement significative la signature isotopique du réservoir intracellulaire de carbone. Notamment, un apport plus important de HCO_3^- directement dans la cellule aura pour effet d'augmenter le $\delta^{13}\text{C}$ du réservoir intracellulaire et de biaiser les variations de $\delta^{13}\text{C}_{\text{coccolithe}}$ au cours du temps. De même, si ces mécanismes interviennent plus spécifiquement autour du chloroplaste pour favoriser l'apport en CO_2 pour la photosynthèse (MacKinder et al. 2011; Bach et al. 2013), ils peuvent favoriser l'incorporation du ^{12}C dans la matière organique formée par la cellule au détriment des coccolithes.

c) Effets du $[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$ sur les isotopes du carbone des coccolithes

Comme pour l'oxygène, la limitation de l'environnement en CO_2 a un impact sur la composition isotopique des coccolithes, notamment des coccolithophoridés de grosse taille pour lesquels cette limitation est plus importante. Ainsi pour *C. pelagicus*, davantage de CO_2 dans l'environnement conduit à une augmentation de la production de matière organique et de calcite plus importante que pour les plus petites cellules. L'augmentation

de l'activité photosynthétique conduit, selon le processus décrit plus haut, à la biominéralisation de coccolithes à $\delta^{13}\text{C}$ plus positif qu'à faible $[\text{CO}_2]$ (**Figure II-6**).

Pour les coccolithophoridés plus petits, notamment chez *G. oceanica* très présente au cours des cycles glaciaires-interglaciaires, une réduction de la limitation en carbone permettra également une augmentation du $\delta^{13}\text{C}_{\text{coccolithe}}$ et une réduction des effets vitaux, toutefois dans des proportions moins importantes que les changements affectant les grosses cellules (McClelland et al. 2017 ; **Figure II-6**).

III) Utilisation de la géochimie des coccolithes comme proxy du CO_2 – présentation de l'effet vital différentiel

1) Principe

Les expériences de culture des coccolithophoridés montrent que lorsque la concentration en CO_2 augmente dans le milieu, la différence entre le $\delta^{18}\text{O}$ (et le $\delta^{13}\text{C}$) de la calcite des coccolithophoridés et celui de la calcite inorganique tend à diminuer (**Figure II-3, Figure II-6, Figure A1**). De façon similaire, on remarque que la différence de $\delta^{18}\text{O}$ (et de $\delta^{13}\text{C}$) de la calcite des gros et des petits coccolithophoridés tend à diminuer (**Figure II-3, Figure II-6**). Il semble ainsi possible, à l'inverse, de traduire une différence de

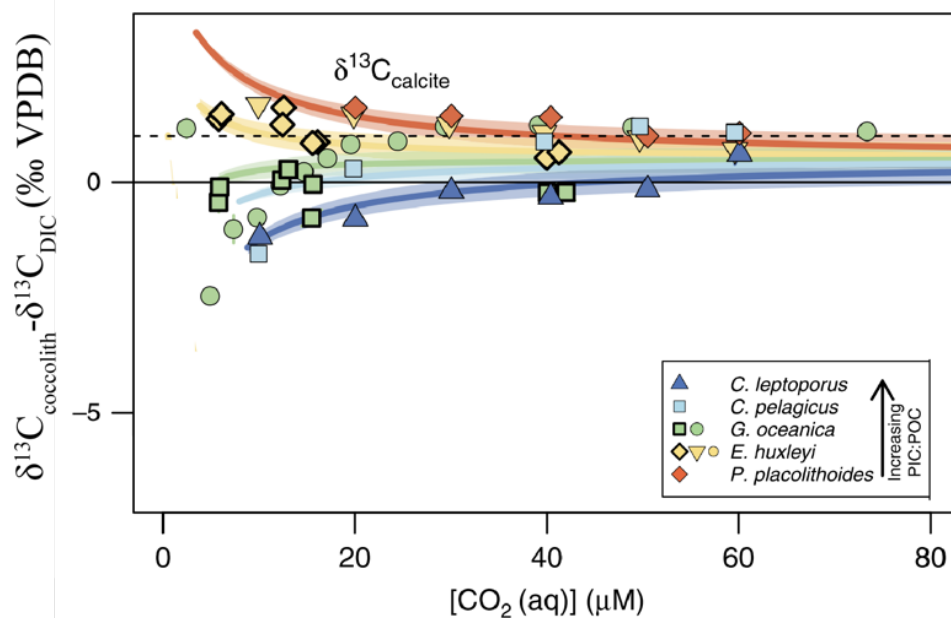


Figure II-6 – Effet de la $[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$ sur les effets vitaux en carbone des coccolithes. Un allègement de la limitation en carbone augmente la signature isotopique en carbone des gros coccolithes ; il a moins d'impact sur les petites cellules qui sont moins impactées par la limitation en carbone du milieu du fait de leur plus grand rapport surface/volume. Figure de McClelland et al. 2017.

composition isotopique entre les coccolithes de grosses et de petites espèces (ou effet vital différentiel) en un degré de limitation de carbone, voire de la lier à une concentration théorique de CO₂ aqueux.

Dans le registre fossile, la coccosphère des coccolithophoridés, c'est-à-dire le squelette de la cellule, n'est que rarement préservée ; on retrouve la plupart du temps dans les sédiments les coccolithes isolés. L'information sur la taille de la cellule n'est donc pas préservée directement. Une étude de Henderiks 2008 montre cependant que pour de grandes échelles de temps, la taille des coccolithes dans les sédiments est proportionnelle à la taille de la cellule pour la plupart des familles de coccolithophoridés dans le registre fossile. Cette observation sert de base aux études paléoenvironnementales décrites ci-dessous.

2) Etudes publiées sur l'utilisation du $\delta^{13}\text{C}_{\text{coccolithe}}$

Bolton et Stoll en 2013 montrent que jusqu'au Miocène supérieur, le $\delta^{13}\text{C}$ des gros et des petits coccolithes (et donc, par extension, le $\delta^{13}\text{C}$ des gros et petits coccolithophoridés qui les ont produits) était similaire, et que depuis cette période, la signature isotopique des coccolithes de tailles différentes est distincte. L'étude attribue cette « émergence des effets vitaux » interspécifiques à un seuil critique de concentration en CO₂ atmosphérique en-deçà duquel les différentes espèces de coccolithophoridés mettent en place des stratégies différentes d'acquisition du carbone du milieu. Hermoso et al. 2020 font également le constat de l'apparition d'un écart de $\delta^{13}\text{C}$ entre gros et petits coccolithes, qu'ils placent vers 15 Ma. Ils attribuent cette apparition des « effets vitaux différentiels » à la chute des pCO₂ qui a lieu au cours de la transition climatique du Miocène (MCT).

En 2016, Tremblin, Hermoso et Minoletti appliquent les résultats de culture et une équation liant le DIC à la différence de $\delta^{13}\text{C}$ entre les coccolithes des espèces *Coccolithus pelagicus* et *Gephyrocapsa oceanica* pour reconstruire une courbe des pCO₂ au cours du Paléocène au site équatorial ODP 925. Ils utilisent pour cela une différence de $\delta^{13}\text{C}$ entre des coccolithes de taille comprise entre 3 et 5 μm et des coccolithes de taille comprise 5 et 8 μm .

L'utilisation du $\delta^{13}\text{C}_{\text{coccolithe}}$ pour les reconstructions des pCO₂ de l'océan de surface est toutefois limitée par la difficulté d'isoler la part du signal isotopique due à des variations de [CO₂]. En effet, le $\delta^{13}\text{C}$ de la calcite des coccolithes dépend, nous l'avons vu, de

l'intensité de l'activité photosynthétique de la cellule. Nous avons évoqué plus haut les facteurs (taux de division cellulaire τ , rapport PIC/POC, CCMs) qui s'ajoutent à la seule teneur en CO_2 de l'océan pour contrôler le $\delta^{13}\text{C}_{\text{coccolithe}}$. Certaines études mettent en cause ces facteurs pour expliquer l'absence de forte corrélation entre les effets vitaux en carbone et la $[\text{CO}_2]$ qu'elles observent. Ainsi Jin et al. 2018 expliquent l'absence de corrélation entre les effets vitaux en carbone mesurés dans les coccolithes du genre *Gephyrocapsa* et le CO_2 dans l'Océan Pacifique par un effet du taux de croissance des cellules. Stoll et al. 2019 pour leur part proposent une activité des CCMs accrue durant les périodes glaciaires pour expliquer l'apparente insensibilité du $\delta^{13}\text{C}$ de la matière organique produite par les Haptophytes pendant ces périodes à faible $[\text{CO}_2]$.

3) Etudes publiées sur l'utilisation du $\delta^{18}\text{O}_{\text{coccolithe}}$

L'étude de Hermoso 2016 sur le cas spécifique des derniers 400 ka montre que les variations de la composition isotopique en oxygène de la calcite d'un assemblage constitué essentiellement de *Gephyrocapsa* suivent la succession de périodes glaciaires et interglaciaires. Les coccolithes de cette espèce de petite taille présentent des effets vitaux plus importants en période glaciaire, lorsque les pCO_2 sont faibles, qu'en période interglaciaire ; les variations sont donc en accord avec les résultats de culture.

Cette hypothèse est remise en cause par l'étude de Jin et al. 2018 qui ne constatent pas de corrélation entre les effets vitaux en oxygène des *Gephyrocapsa* et le CO_2 ambiant depuis les derniers 400 ka. Ils notent cependant une augmentation significative du $\delta^{18}\text{O}$ des coccolithes à mesure que le taux de division cellulaire (τ) augmente, qu'ils attribuent à un plus faible temps de rééquilibrage entre le CO_2 et le HCO_3^- . Si leur étude souffre du manque d'une référence inorganique fiable à laquelle comparer le $\delta^{18}\text{O}_{\text{coccolithe}}$, elle souligne le potentiel effet d'une augmentation des effets vitaux en oxygène quand l'utilisation du carbone pour la division cellulaire augmente.

CHAPITRE III. MATERIEL ET METHODES

I) Présentation de la carotte MD95-2037

La carotte sédimentaire MD95-2037 (37°05'N, 32°02'W) a été collectée au large des Açores lors de la campagne IMAGES 101 de 1995 à bord du *Marion Dufresne II*. Le fond marin est situé, à cette localisation, à 2630 m de profondeur. La longueur totale de la carotte est de 36 m, les 20 premiers mètres couvrant les derniers 300 ka environ. La carotte est constituée pour l'essentiel de boue carbonatée (coccolithophoridés et foraminifères), avec des teneurs en CaCO₃ de 75% en moyenne (Boelaert 1998).

1) Hydrologie et conditions en surface associées

Le site MD95-2037 est situé au nord du Courant des Açores (AC), une branche du Courant Nord Atlantique (NAC) (Cavaleiro et al. 2018 ; **Figure III-1**). Ce courant est associé à un front thermo-halin majeur, le Front des Açores (AzF) : au sud de celui-ci, les eaux du gyre subtropical sont caractérisées par une forte stratification et une faible production primaire (Lévy et al. 2005; Schwab et al. 2012). Au nord de ce front, où se situe le site, les eaux sont stratifiées pendant l'été, la production primaire y est donc limitée. L'hiver en revanche, la profondeur de la couche de mélange s'approfondit. Ceci permet

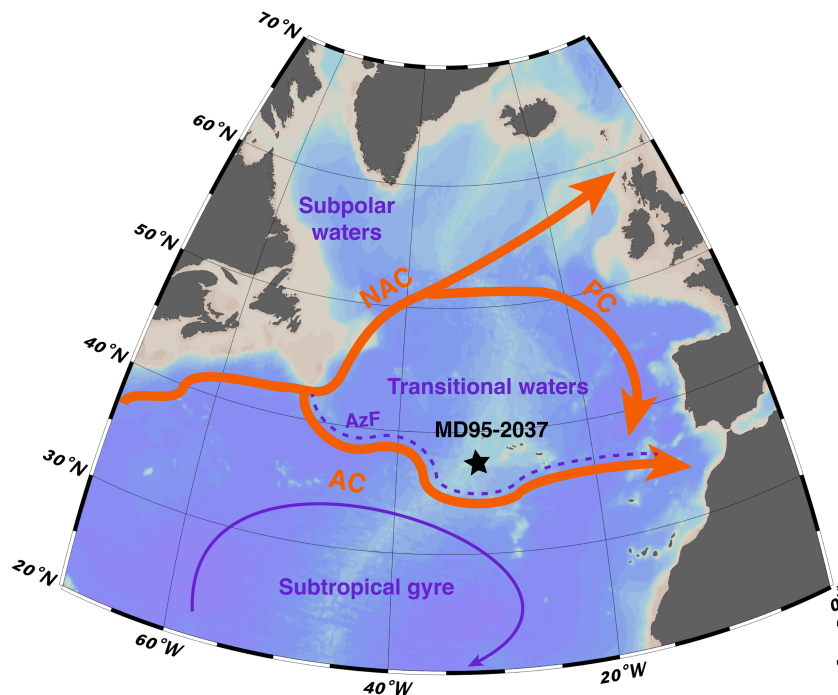


Figure III-1 – Localisation de la carotte MD95-2037 et principaux courants de surface associés. NAC : North Atlantic Current, PC : Portugal Current, AC : Azores Current, AzF : Azores Front. Fond de carte fait avec le logiciel ODV (Schlitzer, R., Ocean Data View, <http://odv.awi.de>, 2018).

l'afflux de nutriments dans les eaux de surface et la formation d'un bloom de production primaire au printemps (février-avril, **Figure III-2 – A**). Si ce phénomène est particulièrement marqué à des latitudes supérieures à 40°N (Lévy et al. 2005), il concerne également le site MD95-2037.

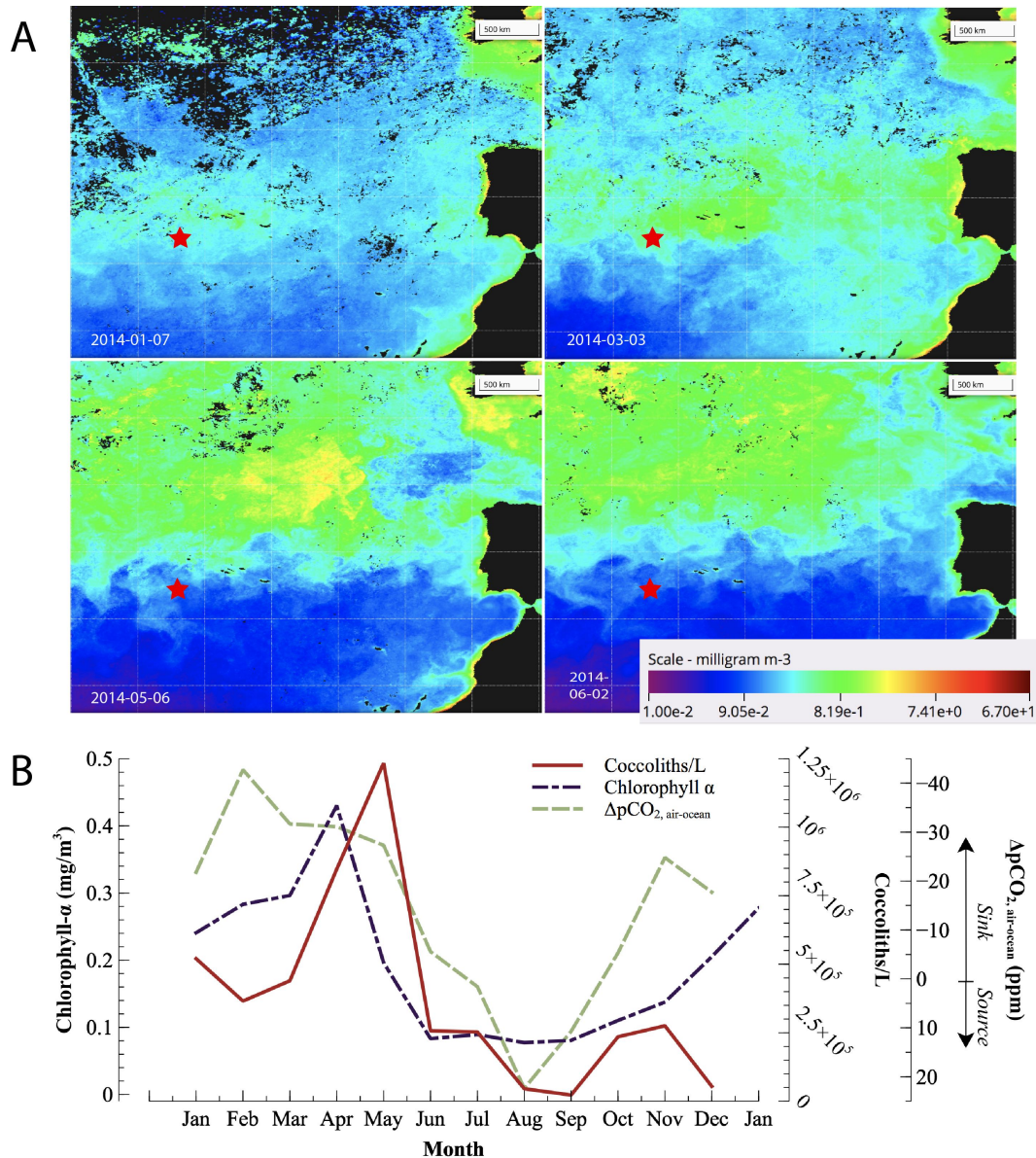


Figure III-2 – Variabilité saisonnière de la production primaire au site MD95-2037. A) Images satellites de la concentration en chlorophylle a pour l'année 2014 disponibles sur le portail de <https://www.oceancolour.org/>. Version 5.0 (Sathyendranath et al. 2021). L'étoile rouge marque la localisation du site MD95-2037. De haut en bas et de gauche à droite les images sont datées des mois de janvier, mars, mai et juillet. B) Trait plein : variations de la concentration en cocolithes dans les 10 premiers mètres de l'océan de surface au large de l'île de Terceira dans les Açores (moyenne par mois entre 2010 et 2014 (Narciso et al. 2016)). Trait mixte : Variations de la concentration en chlorophylle a pour une zone couvrant 31.308-33.281°W et 36.29-38.04°N (même référence qu'en A). Tiretés : différentiel océan-atmosphère en pCO₂ à 36°N, 32.7°W pour l'année 1995 (Taro Takahashi, Sutherland, and Kozyr 2011).

Ce phénomène a des conséquences sur le différentiel de pCO₂ océan-atmosphère. L'océan de surface au site MD95-2037 agit en moyenne comme un puits de 14 ppm de CO₂ pour l'atmosphère. Ce différentiel varie en fonction des saisons (**Figure III-2 – B**) : en hiver, l'action combinée de la pompe biologique et de la solubilité accrue du CO₂ du fait de la baisse des températures crée un puits de 40 ppm à la localisation actuelle du site. En été, la très faible production primaire et le réchauffement des eaux crée une source de CO₂ pour l'atmosphère de l'ordre de 20 ppm.

2) Changements environnementaux dans l'Atlantique de moyenne latitude pendant les cycles glaciaires-interglaciaires du Pléistocène

Les études évoquent des changements importants d'hydrologie dans l'océan atlantique de moyenne latitude au cours du Pléistocène (Martin-Garcia et al. 2018; Naafs et al. 2013; Cavaleiro et al. 2018; Stein et al. 2009). Les conditions varient de façon significative entre périodes glaciaires et interglaciaires : lors des maxima glaciaires, les températures plus basses sont probablement à l'origine de l'inhibition de la production primaire dans l'océan Atlantique des pôles jusqu'à 45°N (Lototskaya and Ganssen 1999; De Vernal et al. 2005), où les températures ont pu être jusqu'à 10°C plus faibles qu'à l'actuel (Pflaumann et al. 2003). En revanche, une large littérature atteste d'une production primaire accrue pendant les périodes glaciaires et les événements de Heinrich aux latitudes inférieures à 45°N depuis au moins la fin du Pliocène (Naafs et al. 2010). Ces résultats proviennent de l'étude d'assemblages de foraminifères (Schiebel et al. 2002), d'assemblages de coccolithes (Schwab et al. 2012; Amore et al. 2012), de concentration en alcénones dans les sédiments (J. Villanueva et al. 2001; Naafs et al. 2010; Cavaleiro et al. 2018), ou encore de marqueurs chimiques comme la concentration en baryum (Schwab et al. 2012) ou en strontium des carbonates (Cavaleiro et al. 2018). L'hypothèse privilégiée pour expliquer ce phénomène met en cause la contraction du gyre subtropical (**Figure III-1**) et l'avancée simultanée du front des Açores vers le sud, probablement du fait de vents d'ouest plus vigoureux. Ceci aurait poussé les zones de haute production primaire visibles en **Figure III-2 – A** vers le sud en période glaciaire.

II) Modèle d'âge de la carotte MD95-2037

Au-delà de 40 ka, âge à partir duquel les datations au ^{14}C ne sont plus fiables, la datation de carottes sédimentaires du Plio-Pléistocène se fait par la corrélation de signaux géochimiques de la carotte avec ceux d'une autre archive climatique mieux datée. Dans le cas du site MD95-2037, le modèle d'âge original de la carotte a été établi par comparaison du signal $\delta^{18}\text{O}$ du foraminifère benthique *C. wuellerstorfi* avec celui de la carotte de référence SU9008 (Boelaert 1998). Le modèle d'âge de la carotte SU9008 avait été calé sur l'enregistrement benthique de la carotte RC11-120 au sud de l'Océan Indien, daté par la méthode du « *orbital tuning* » en 1987 par Martinson et al. L'erreur moyenne sur l'âge absolu rapportée par Martinson et al. 1987 sur la carotte RC-11-120 était de ± 5 ka. Ce premier modèle d'âge illustre les difficultés à établir de manière précise la chronologie des événements abrupts qui ont lieu à l'échelle globale lors d'une déglaciation. Depuis, des modèles plus précis de *tuning* orbital ont permis d'affiner la datation des signaux géochimiques de certaines carottes sédimentaires (dans l'Atlantique Nord en particulier, le $\delta^{18}\text{O}$ benthique de la carotte MD95-2042 par exemple sert désormais de référence). D'autre part, le développement de *stacks* de $\delta^{18}\text{O}$ de spéléothèmes continus sur de longs intervalles et datés à l'uranium-thorium (Hellstrom 2006) a ouvert la voie à des datations relatives de plus haute précision pour les carottes marines, à condition que les variations environnementales enregistrées par les spéléothèmes (généralement, la température ou la pluviométrie) soient bien comparables aux variables environnementales disponibles pour la carotte (Govin et al. 2015).

De façon générale, Govin et al. 2015 soulignent l'intérêt d'adapter la méthode de calage à la situation de la carotte marine étudiée. Ils recommandent ainsi de ne comparer le $\delta^{18}\text{O}$ benthique d'une carotte marine qu'à une courbe de référence obtenue dans le même bassin océanique, afin d'éviter les biais liés aux changements de conditions hydrographiques qui impactent également le $\delta^{18}\text{O}$ benthique (la température des eaux de fond, le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau). De même, bien que l'enregistrement des SSTs obtenu à partir des carottes de glace présente l'avantage d'avoir une incertitude absolue de moins de 2 ka pendant le dernier interglaciaire (dans le cas du modèle AICC2012 ; Govin et al. 2015), leur alignement à un enregistrement de SST marin est déconseillé en dehors des hautes latitudes, au-delà desquelles leur synchronisme n'est plus démontré. Finalement, aux basses et moyennes latitudes, Govin et al. 2015 recommandent la comparaison des signaux

de SSTs marins aux signaux des spéléothèmes les plus proches, dans le cas où les changements hydrographiques affectant l'un sont bien équivalents à ceux affectant l'autre.

1) Données disponibles pour les masses d'eau profondes

Pour la carotte MD95-2037, le premier modèle d'âge avait été établi avec des signaux géochimiques de masses d'eau profondes. Depuis 1998, de nouvelles courbes de références existent pour le $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères benthiques. C'est le cas notamment du *stack* benthique global de 2005 par Lisiecki et Raymo puis de sa version mise à jour en 2016 (Lisiecki and Stern 2016, **Figure III-3**). Cette dernière étude établit un enregistrement de $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthique}}$ régional par bassin étudié, suite à la mise en évidence d'une désynchronisation des événements isotopiques dans les différents bassins pouvant atteindre près de 4 ka. Le *stack* benthique du bassin profond nord-atlantique a été établi en alignant dans un premier temps le signal $\delta^{18}\text{O}$ planctonique de la carotte MD95-2042 au large de la

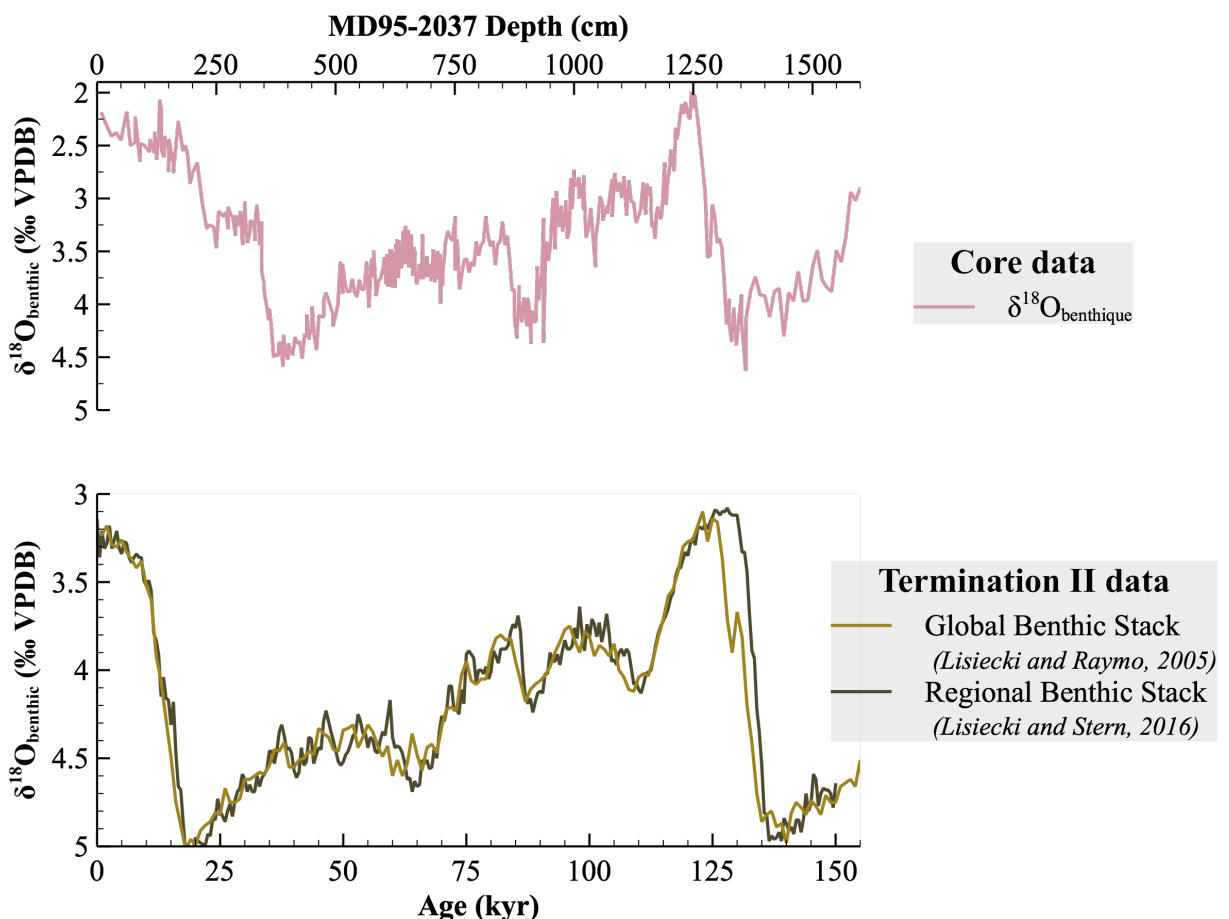


Figure III-3 – Données de profondeur pour la carotte MD95-2037 (haut) et enregistrements de référence (bas). Les données de $\delta^{18}\text{O}$ benthique pour le site proviennent de la thèse de Boelaert, 1998. Ces données peuvent ensuite être alignées au *stack* benthique régional de Lisiecki et Stern, 2016. Noter l'axe inversé du $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthique}}$.

péninsule ibérique au $\delta^{18}\text{O}$ modélisé des carottes de glace du Groenland calé sur les enregistrements des spéléothèmes chinois, puis en calant 164 enregistrements benthiques de l'Atlantique à celui du site MD95-2042, pour une résolution finale de ± 250 ans.

2) Données disponibles pour les masses d'eau en surface

Nous disposons pour la carotte MD95-2037 de données de $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères planctoniques *G. bulloides* provenant de l'étude de Boelaert 1998, d'une résolution d'environ 10 cm sur l'intervalle étudié, avec un pas d'échantillonnage de 3 cm durant l'interglaciaire (**Figure III-4**). Nous disposons également de données de températures de surface (SSTs) obtenues par la méthode UK'37 de Calvo et al. 2001 d'une résolution de 10 cm. Les données de SSTs et de $\delta^{18}\text{O}_{\text{bulloides}}$ sont dans l'ensemble concordantes sur l'intervalle de la Terminaison II. Les deux enregistrements témoignent en particulier d'un réchauffement en deux parties lors de la déglaciation, avec une forte diminution des températures centrée sur 1300 cm que l'on peut associer à l'événement de Heinrich 11. On note en revanche un décalage entre les deux enregistrements, avec une hausse des températures enregistrée par les alcénones qui commence avant le réchauffement dont témoigne le $\delta^{18}\text{O}_{\text{G. bulloides}}$ (**Figure III-4**), et se termine avant également. On retrouve par ailleurs cette caractéristique dans les enregistrements UK'37 et $\delta^{18}\text{O}_{\text{planctonique}}$ du site MD95-2042 (Govin et al. 2015). Pour expliquer les différences entre ces deux enregistrements, Govin et al. 2015 évoquent la probable influence du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer sur le signal isotopique des foraminifères, qui peut masquer le signal de SST. L'étude rappelle également que des incertitudes persistent quant à la profondeur de calcification des foraminifères et sur la saisonnalité et le transport des alcénones. D'autres études attribuent ce découplage des enregistrements de $\delta^{18}\text{O}_{\text{G. bulloides}}$ et de SSTs à une incursion d'eaux de fonte dans l'océan atlantique au cours de la Terminaison II (Bajo et al. 2020).

Depuis 2005, il existe un enregistrement continu de $\delta^{18}\text{O}$ d'une stalagmite italienne provenant de Antro del Corchia (43°59'N, 10°13'E), une grotte du système karstique des Alpes apuanes (Drysdale et al. 2005). L'enregistrement de 2005 est constitué de 237 mesures de $\delta^{18}\text{O}$ sur une stalagmite (CC5) de 31.8 cm de long. 24 datations par la méthode $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ont permis, via une technique d'inférence bayésienne, d'établir un modèle d'âge validé ensuite par une méthode de Monte Carlo. La comparaison du signal de $\delta^{18}\text{O}$ et des variations du taux de croissance obtenu par le modèle d'âge permettent à Drysdale et al. 2005 d'affirmer que la stalagmite étudiée enregistre essentiellement des variations de

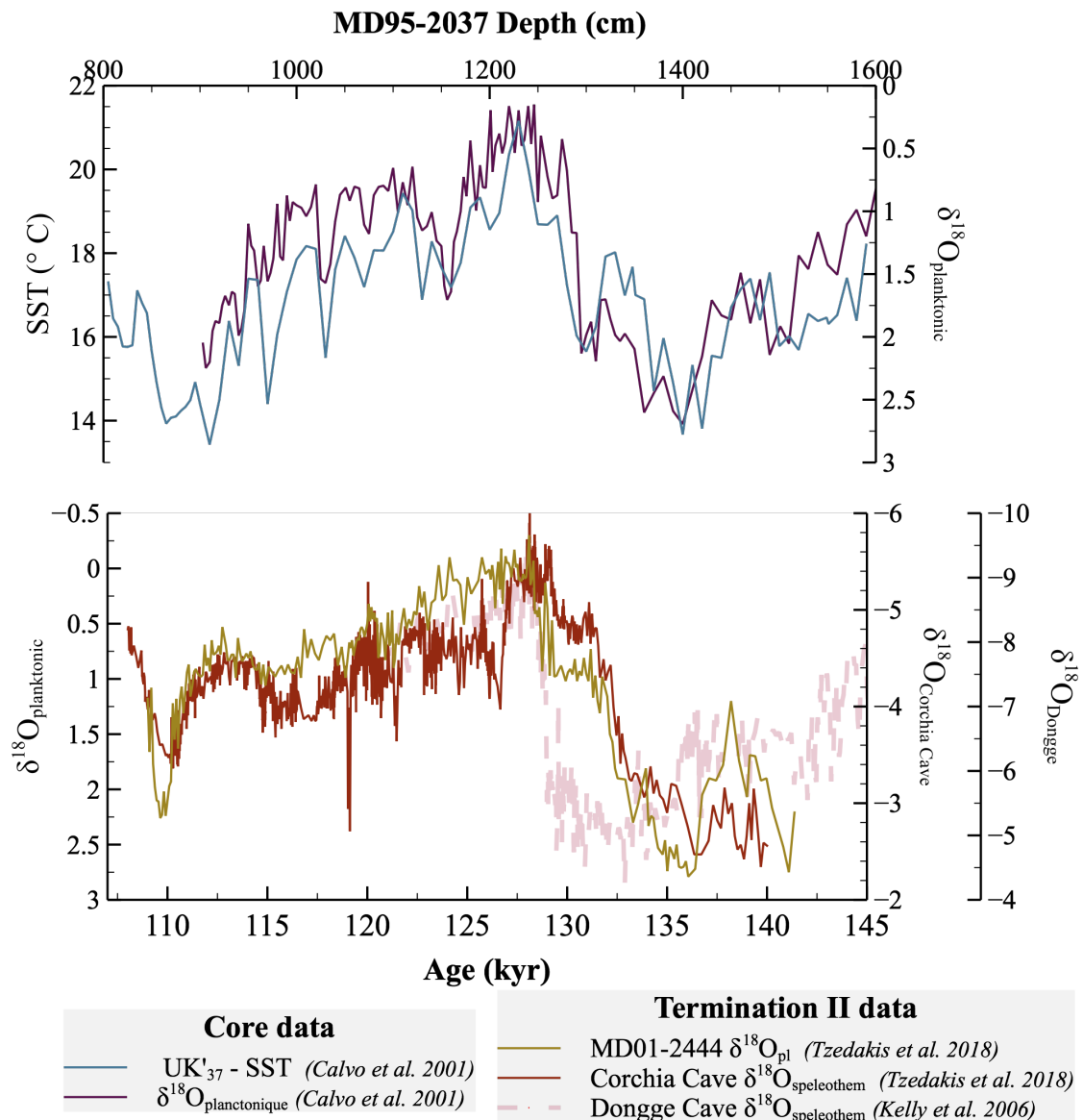


Figure III-4 – Données de surface disponibles pour la carotte MD95-2037 (haut) et enregistrements de référence (bas). L’alignement des données isotopiques des carottes marines aux données isotopiques des spéléothèmes a notamment été employé pour caler temporellement la carotte MD01-2444 par Tzedakis et al. 2018. Noter l’axe inversé des différents enregistrements de $\delta^{18}\text{O}$. A titre de comparaison, nous avons également ajouté l’enregistrement isotopique d’un spéléothème de la grotte de Dongge (Chine) de Kelly et al. 2006.

pluviométrie au cours de la Termination II, et est donc sensible à une combinaison de changements de SSTs et de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$. Ceci permet par exemple à Tzedakis et al. 2018 d’employer le stack des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ de la grotte de Corchia comme référence pour aligner l’enregistrement $\delta^{18}\text{O}$ planctonique du site MD01-2444 au large de la marge ibérique (**Figure III-4**).

3) Méthodologie suivie

Dans un premier temps, nous calons l'enregistrement benthique du site MD95-2037 au *stack* benthique régional du bassin nord-atlantique avec le logiciel Analyseries (Paillard, Labeyrie, and Yiou 1996). Le calage temporel au niveau de la Terminaison II est ensuite affiné en alignant le signal planctonique (de meilleure résolution que le signal de température) du site MD95-2037 avec les données de $\delta^{18}\text{O}$ de la grotte de Corchia (**Figure III-5**). Nous associons tout d'abord l'initiation de la déglaciation traduite par une augmentation abrupte du $\delta^{18}\text{O}_{\text{bulloïdes}}$ avec celle observée dans l'enregistrement de Corchia à 136 ka, en accord avec l'augmentation observée par Martrat et al. 2014 à 135 ± 2.5 ka dans l'enregistrement de $\delta^{18}\text{O}_{\text{bulloïdes}}$ dans le bassin d'Alboran. Nous associons ensuite le pic interglaciaire de $\delta^{18}\text{O}_{\text{bulloïdes}}$ observé à 129 ka dans le $\delta^{18}\text{O}_{\text{spéléothème}}$, et enfin l'importante excursion négative du $\delta^{18}\text{O}_{\text{spéléothème}}$ à 110 ka.

4) Modèle d'âge obtenu

Avec ce calage temporel, l'enregistrement des SSTs montre qu'un premier réchauffement a lieu à notre site entre 139 ka et 134 ka. Entre 134 et 132 ka (± 0.8), on observe une baisse des températures, puis une reprise du réchauffement jusqu'à 126 ± 1.4 ka, en accord avec les reconstructions pour le site MD95-2042 (Govin et al. 2015). Le minimum de $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthique}}$ est quant à lui atteint vers 130 ± 0.6 ka, en accord avec le *stack* benthique de l'Atlantique nord profond (Lisiecki and Stern 2016).

La baisse des températures observée peu avant la fin de la période glaciaire intervient pendant la période identifiée comme étant l'événement de Heinrich par Govin et al. 2015 entre 135 et 129 ka. Le site MD95-2037 étant situé aux marges de la ceinture à IRD (Rasmussen, Thomsen, and Moros 2016), c'est par une baisse des températures que l'on place les événements de Heinrich dans l'océan atlantique de moyenne latitude (Salgueiro et al. 2010; Deaney, Barker, and Van De Flierdt 2017).

Avec ce modèle d'âge nous obtenons un taux de sédimentation post compaction environ égal à 13 cm/ka dans l'océan glaciaire (G), qui décroît fortement à 129 ka pour atteindre lors de du dernier interglaciaire (LIG) des valeurs de 4.5 cm/ka, avant d'augmenter progressivement de nouveau en fin d'intervalle vers des valeurs de 6 cm/ka (**Figure III-6**). Ces taux de sédimentation sont de l'ordre de ceux obtenus pour le site

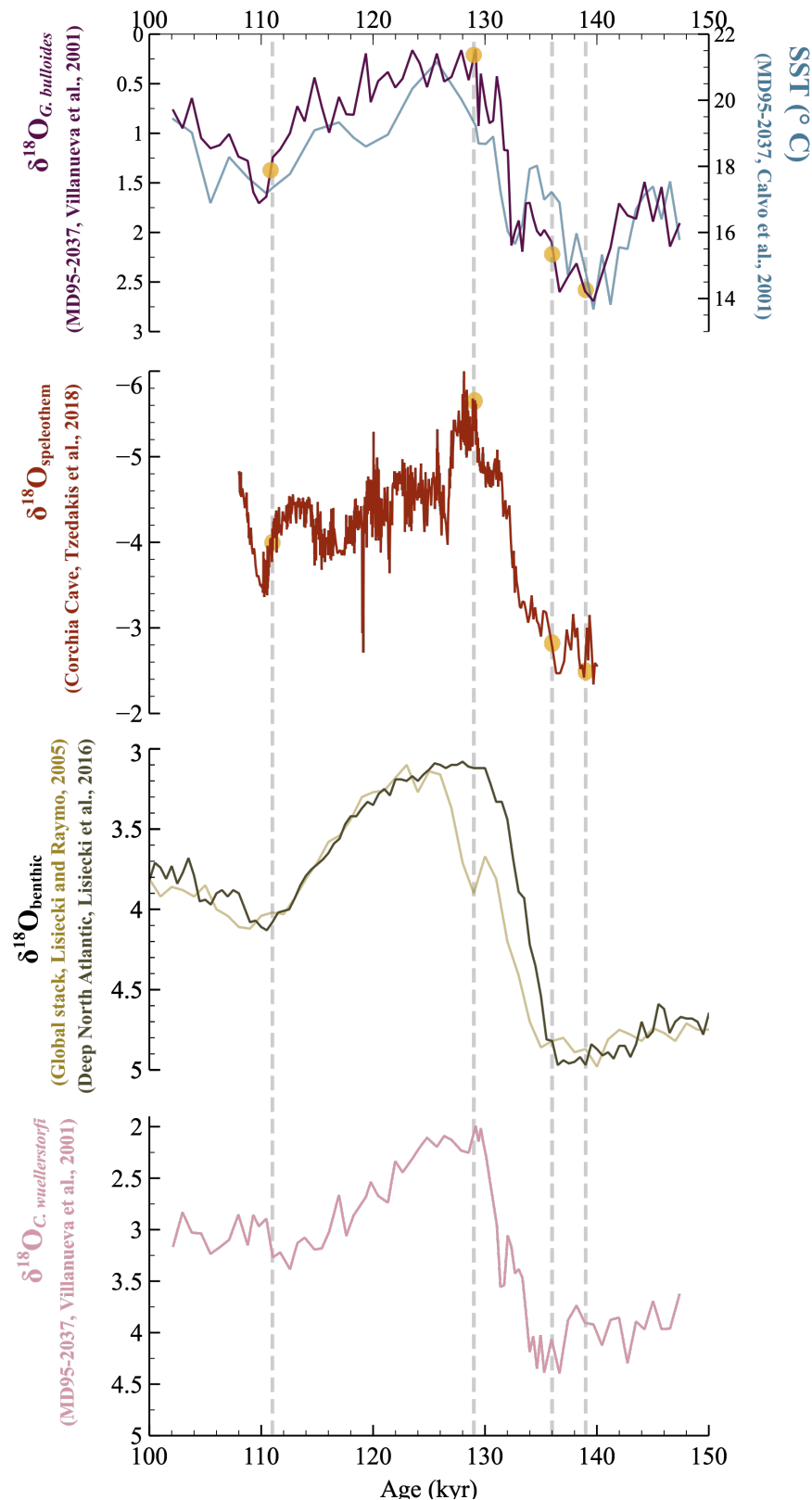


Figure III-5 – Points de calage choisis pour le modèle d'âge du site MD95-2037. Les données de $\delta^{18}\text{O}_{benthique}$ ont tout d'abord été alignées avec le stack benthique régional de Lisiecki et Stern, 2016. Le calage temporel a ensuite été affiné en alignant le $\delta^{18}\text{O}$ de *G. bulloides* à celui de la grotte de Corchia, dont l'enregistrement isotopique composite a été obtenu par Tzedakis et al. 2018. Voir le texte pour la méthodologie détaillée.

U1313 proche du site MD95-2037 pendant le Pliocène (Naafs et al. 2010). A titre de

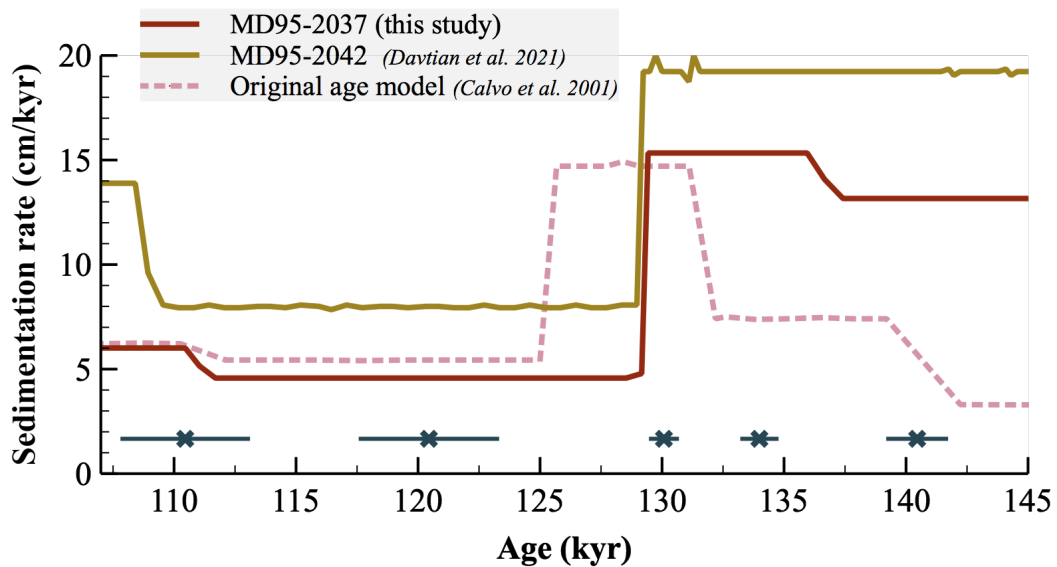


Figure III-6 – Taux de sédimentation associé au modèle d’âge du site MD95-2037. Sont aussi représentées les incertitudes liées au modèle d’âge (croix).

comparaison, cette chute du taux de sédimentation est également une caractéristique du modèle d’âge publié récemment pour le site MD95-2042 sur la marge ibérique (Davtian et al. 2021).

5) Incertitudes liées au modèle d’âge

Les incertitudes liées au calage de l’enregistrement du $\delta^{18}\text{O}_{\text{bulloïdes}}$ à l’enregistrement des spéléothèmes sont : (1) l’incertitude d’alignement entre les deux enregistrements comparés, (2) l’incertitude liée à la résolution de l’enregistrement de référence, (3) l’incertitude liée à la résolution de l’enregistrement calé, et (4) l’erreur de datation de l’enregistrement de référence. En calculant la racine carrée de la somme au carré des différentes erreurs de calage, nous obtenons l’incertitude d’âge combinée pour nos échantillons (Govin et al. 2015), qui néglige l’incertitude d’âge liée aux potentiels décalages naturels entre les phénomènes enregistrés par l’enregistrement du $\delta^{18}\text{O}_{\text{bulloïdes}}$ et l’enregistrement des spéléothèmes. Les incertitudes obtenues (**Figure III-6**) sont maximales pour les échantillons de la fin de l’ère glaciaire et de la dernière initiation glaciaire, c’est-à-dire au début et à la fin de l’enregistrement des spéléothèmes où l’erreur d’alignement est importante. Les âges sont mieux contraints à la déglaciation et au dernier interglaciaire, là où la résolution du $\delta^{18}\text{O}_{\text{bulloïdes}}$ est plus importante et où l’erreur d’alignement l’est moins. L’incertitude d’âge ainsi obtenue est d’environ 3 ka pendant la période glaciaire (*ca.* 140 ka) et en fin d’intervalle pendant l’initiation glaciaire (débutant

vers 118 ka). Elles sont d'environ 0.8 ka pendant l'événement de Heinrich et pendant l'interglaciaire.

III) Analyses sur sédiments bruts

1) Analyses XRF de Sr/Ca sur la carotte

Les analyses de Sr/Ca sur des populations de coccolithes ont été proposées comme *proxies* du taux de croissance des coccolithophoridés, et, par extension, de la paléoproduction primaire (Stoll and Schrag 2000). Ce proxy repose sur l'hypothèse que la calcite des coccolithes incorpore davantage de strontium lorsque le taux de calcification augmente, qui varie lui-même en fonction du taux de croissance des cellules.

Les mesures du rapport Sr/Ca de la carotte ont été effectuées à l'aide d'un analyseur portable à fluorescence X (XRF) Niton XL3t-900s de chez Thermo Scientific. Nous avons choisi un pas d'échantillonnage de 2 cm. Les données obtenues sont des fractions massiques de strontium et de calcium. A partir de ces données, le rapport Sr/Ca est obtenu de la façon suivante :

$$Sr/Ca_{coccolithes} [mmol/mol] = \frac{Sr (wt. \%)}{Ca (wt. \%)} \times \frac{M_{Ca}}{M_{Sr}} \times 1000 \quad (Eq. III. 1)$$

Avec M_{Ca} et M_{Sr} la masse molaire du calcium et du strontium, respectivement de 40.08 et 87.62 g/mol.

Des études ayant montré un contrôle de la température sur l'incorporation du strontium dans la matrice des microfossiles, il existe des fonctions de transfert permettant d'isoler le signal du taux de croissance dans les valeurs de Sr/Ca. Ce Sr/Ca « résiduel » peut être calculé avec la formule de Stoll et al. 2002 sur des cultures de *Gephyrocapsa oceanica* :

$$Sr/Ca_{résiduel} = Sr/Ca_{coccolithes} - 0.0636 * SST - 1.3944 \quad (Eq. III. 2)$$

ou avec la formule de Mejía et al. 2014 calculée à partir de données de cultures et destinée aux assemblages multi-spécifiques (avec *H. carteri*, *C. leptoporus*, *C. braarudii* et *G. oceanica* notamment) :

$$Sr/Ca_{résiduel} = Sr/Ca_{coccolithes} - 0.0501 * SST - 1.7053 \quad (Eq. III. 3)$$

2) Analyses de CaCO₃

Des analyses du contenu en CaCO₃ de seize échantillons de la période d'étude ont été effectuées par la méthode gazométrique de Müller and Gastner 1971 qui consiste à mesurer avec un manomètre Bourdon le CO₂ total émis par la digestion d'un échantillon par de l'acide chlorhydrique, qui peut être directement lié à la concentration en CaCO₃ de l'échantillon. Il est nécessaire au préalable d'établir une gamme d'étalonnage en mesurant le CO₂ émis par la digestion d'échantillons de CaCO₃ pur (Carlo Erba) de différentes masses. Les erreurs associées à cette méthode sont de $\pm 1\%$ sur le pourcentage de CaCO₃ dans l'échantillon (Müller and Gastner 1971).

IV) Analyses sur fractions microséparées

1) Protocole de microséparation et préparation des frottis

Les boues calcaires qui composent la carotte MD95-2037 sont composées d'un mélange hétérogène de particules carbonatées biogènes. Il s'agit pour la plupart de tests de foraminifères et de coccolithes. Le matériel non carbonaté inclut des argiles et du quartz détritique. Le protocole de microséparation vise à obtenir, depuis l'échantillon brut, des fractions purifiées en coccolithes.

Dans un premier temps, environ 2 à 3 grammes de chaque échantillon ont été mis en suspension dans une solution d'eau déminéralisée neutralisée par ajout de NaOH (pH supérieur à 7). Le matériel en suspension est tamisé à 160 μm afin d'isoler les plus gros composants. Si des agrégats persistent sur le tamis, le matériel en suspension est introduit dans une cuve à ultrasons de 35 kHz (20 secondes à 20% de la puissance afin de ne pas briser les tests de foraminifères) puis re-tamisé. Une fois la fraction grossière isolée du reste des composants, le reste du sédiment en suspension est ensuite soumis à une série de microfiltrations selon le protocole décrit par Minoletti, Hermoso and Gressier, 2009 : le sédiment en suspension est introduit dans un tube en pyrex au bout duquel est fixé une membrane en polycarbonate Millipore de porosité au diamètre contraint (**Figure III-7**). Cette membrane vibre dans une cuve à ultrasons. Tandis que le matériel carbonaté déposé sur la membrane est récupéré, le matériel en suspension est passé à travers une nouvelle membrane, de plus petite porosité. Nous avons procédé à six étapes de filtrations pour les échantillons du site MD95-2037, à 20, 12, 8, 5, 3 et enfin 2 μm .

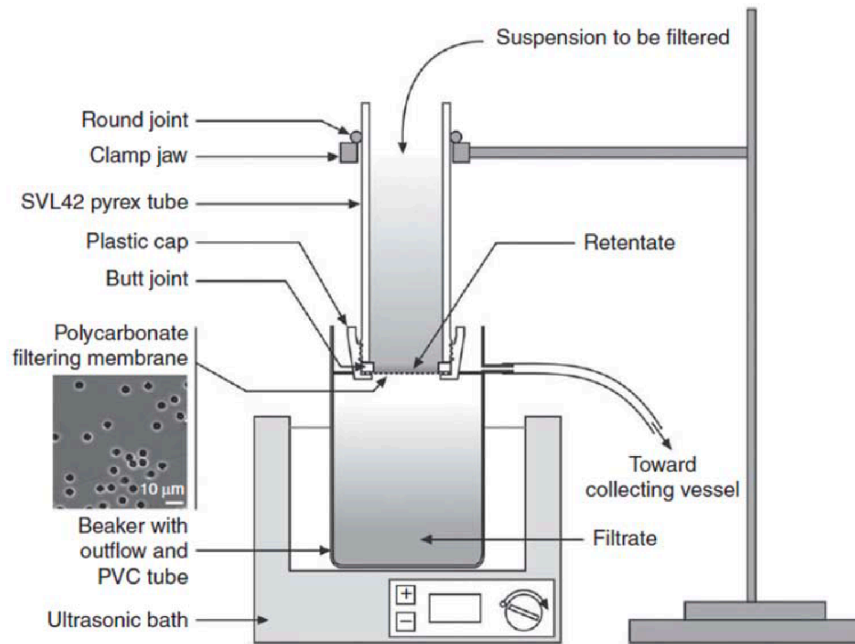


Figure III-7 : Dispositif de microséparation des sédiments suspension (Minoletti, Hermoso and Gressier, 2009). Le sédiment en suspension est passé à travers une succession de membranes en polycarbonate de porosité au diamètre contraint vibrant dans une cuve à ultrasons. Ce dispositif permet d'isoler les composants du sédiment initial dans des fractions de diamètre contraint.

Ce protocole nous permet d'isoler huit fractions par échantillon : une fraction $> 160 \mu\text{m}$ qui concentre des foraminifères, une fraction de composants compris entre 20 et 160 μm qui concentre également des foraminifères de plus petite taille. Les fractions de taille inférieure sont susceptibles de concentrer des coccolithes : 12-20 μm , 8-12 μm , 5-8 μm , 3-5 μm , 2-3 μm et enfin $< 2 \mu\text{m}$. Afin de s'assurer de la qualité de la filtration et avant de procéder à la suivante, un frottis du matériel récolté sur la membrane est réalisé : une partie du matériel est diluée dans un tube Eppendorf de 1.5 mL avec de l'eau déminéralisée et neutralisée ; environ 100 μL de ce matériel dilué est apposé sur une lame mince puis recouvert d'une lamelle fixée avec de la colle UV NOA 61 de Norland Products Inc et observé en microscopie optique. Au terme du processus de filtration, les fractions purifiées en coccolithes sont concentrées dans des coupelles en verre puis séchées.

2) Analyses isotopiques

Pour chaque fraction étudiée, entre 45 et 80 μg de poudre ont été prélevés et insérés dans le dispositif automatisé de préparation des échantillons carbonatés Kiel IV Carbonate de Thermo ScientificTM. Les échantillons sont digérés sous vide à l'acide orthophosphorique. Le CO_2 issu de la réaction est purifié dans un système automatisé de

piégeage et envoyé vers le spectromètre de masse Delta V de Thermo Scientific™. Les mesures isotopiques sont ensuite normalisées au NBS 19 (Paul, Skrzypek, and Fórizs 2007), dont au moins six échantillons sont analysés par série. La précision de l'analyse isotopique par série est obtenue en calculant l'écart-type sur les analyses des échantillons NBS-19 : elle est au maximum de 0.02‰ pour le $\delta^{13}\text{C}$ et de 0.07‰ pour le $\delta^{18}\text{O}$ sur l'ensemble des séries.

3) Etudes au microscope électronique à balayage

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont pour but de vérifier l'état de préservation des coccolithes des fractions microséparées. Elles permettent également de contraindre plus spécifiquement les assemblages de coccolithes obtenus dans chaque fraction. Contrairement aux frottis effectués sur les fractions en suspension, les fractions choisies pour les observations au MEB sont préparées à partir des fractions à coccolithes sèches. Une pointe de matériel est remis en suspension dans de l'eau déminéralisée et neutralisée au HNO_3^- , passé aux ultrasons pendant 20 secondes afin de défaire les agrégats, et apposé sur une membrane Millipore en polycarbonate (47 mm de diamètre, pores de de 1.2 μm de diamètre) maintenue sous vide par une rampe de filtration Millipore. Une fois sèche, une partie de la membrane est apposée sur du ruban adhésif conducteur en carbone, fixée sur un plot et métallisé au carbone. Les observations ont été effectuées à Sorbonne Université sur un Zeiss Supra 55 VP.

4) Quantification des effets vitaux des coccolithes

L'effet vital est défini comme l'écart de composition (isotopique, chimique, etc.) entre un biominéral formé par un organisme et une référence inorganique. Dans le cas de notre étude, il s'agit d'un effet vital isotopique mesuré dans une calcite biominéralisée. Comme présenté dans le Chapitre II, l'effet vital des coccolithes est donc défini comme la différence de $\delta^{18}\text{O}$ (ou de $\delta^{13}\text{C}$) entre la calcite des fractions purifiées en coccolithes et la calcite inorganique théorique.

En pratique, on trouve peu de minéraux de calcite non biogénique dans les sédiments. La connaissance de $\delta^{18}\text{O}_{\text{inorganique}}$ ou de $\delta^{13}\text{C}_{\text{inorganique}}$ est pourtant nécessaire à la plupart des reconstructions paléoclimatiques basée sur l'étude de biominéraux (paléothermométrie avec le $\delta^{18}\text{O}$, paléobarométrie avec le $\delta^{13}\text{C}$). Ainsi dans la plupart des cas les études utilisent-elles la composition isotopique des foraminifères pour déduire une

mesure de la composition isotopique de la référence inorganique (Pearson 2012; Jin et al. 2018; Stoll et al. 2019). Cette démarche s'appuie sur des expériences d'élevages en laboratoire de différentes espèces, dont certains résultats sont par exemple représentés en (Figure II-2).

Pour notre étude, nous avons déduit une mesure du $\delta^{18}\text{O}_{\text{inorganique}}$ et du $\delta^{13}\text{C}_{\text{inorganique}}$ des enregistrements de $\delta^{18}\text{O}$ et de $\delta^{13}\text{C}$ du foraminifère planctonique *Globigerina bulloides* disponibles pour la période (Villanueva et al. 2001). Cette démarche suppose que :

- les coccolithophoridés calcifient dans la même masse d'eau que *G. bulloides*
- l'effet vital de *G. bulloides* est suffisamment contraint par des expériences de laboratoire

Des expériences à température variable de Bemis et al. 1998 il ressort que l'effet vital en oxygène de *G. bulloides* n'est pas dépendant de la température, et que l'écart de composition entre $\delta^{18}\text{O}_{G. bulloides}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{inorganique}}$ est constant et égal à 0.52 :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{inorg}} = \delta^{18}\text{O}_{G.bulloides} + 0.52 \quad (\text{Eq. III. 4})$$

Avec $\delta^{18}\text{O}_{G. bulloides}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{inorganique}}$ exprimés en ‰ VPDB. De même, il ressort de l'expérience de Bemis et al. 2000 que l'effet vital en carbone de *G. bulloides* est quant à lui dépendant de la température. Ils proposent :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{inorg}} = 0.11 \times T + 2.07 + \delta^{13}\text{C}_{G.bulloides} \quad (\text{Eq. III. 5})$$

avec $\delta^{13}\text{C}_{G. bulloides}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{inorganique}}$ exprimés en ‰.

L'effet vital absolu est ensuite calculé par :

$$\Delta^{18}\text{O}_{\text{abs}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{coccolith}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{inorg}} \quad (\text{Eq. III. 6})$$

et par :

$$\Delta^{13}\text{C}_{\text{abs}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{coccolith}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{inorg}} \quad (\text{Eq. III. 7})$$

avec $\Delta^{18}\text{O}_{\text{abs}}$ et $\Delta^{13}\text{C}_{\text{abs}}$ en ‰ VPDB.

5) Quantification des effets vitaux différentiels des coccolithes

Nous avons décrit dans le chapitre précédent comment des études de cultures en laboratoire (Hermoso 2014), de modélisation cellulaire (McClelland et al. 2017) et sur carottes marines avaient souligné le contrôle de la concentration en CO₂ dissous sur l'effet vital absolu des coccolithes. En particulier, des différences de limitation en carbone entre les petites et grosses cellules semblent expliquer l'écart de composition isotopique mesurée dans leurs coccolithes. A l'inverse, l'écart de composition isotopique entre gros et petits coccolithes (ou effet vital différentiel) est susceptible d'être relié à un niveau de [CO₂] dans le milieu (Hermoso, Chan, et al. 2016).

Afin de tester cette hypothèse, nous nous proposons d'étudier la variation au cours du temps des effets vitaux différentiels. En particulier, nous regarderons la différence de composition isotopique exprimée par les différentes fractions purifiées en coccolithes obtenues à partir du protocole de microséparations. Les effets vitaux différentiels sont définis par :

$$\Delta^{18}\text{O}_{\text{diff}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{petits coccolithes}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{gros coccolithes}} \quad (\text{Eq. III. 8})$$

et par :

$$\Delta^{13}\text{C}_{\text{diff}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{petits coccolithes}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{gros coccolithes}} \quad (\text{Eq. III. 9})$$

avec $\Delta^{18}\text{O}_{\text{diff}}$ et $\Delta^{13}\text{C}_{\text{diff}}$ en ‰ VPDB.

V) Courbe de référence de CO₂ aqueux

Les expériences de culture en laboratoire et de modélisation numérique ont démontré le rôle de la disponibilité en CO₂ dissous dans le milieu sur l'expression des effets vitaux des coccolithes (Rickaby, Henderiks, and Young 2010; Hermoso, Minoletti, et al. 2016; Hermoso, Chan, et al. 2016; McClelland et al. 2017). Nous établissons pour cette étude une courbe théorique de variation de la [CO₂] au cours de la Terminaison II, afin de la comparer aux variations des effets vitaux au cours de la même période.

A partir des enregistrements de pCO₂ des carottes de glace antarctiques, il est possible de déduire un CO₂ à l'équilibre avec l'atmosphère, pourvu que la température de l'eau de surface (SST) et sa salinité soient connues (Zeebe and Wolf-Gladrow 2001, **Figure**

III-8). Nous avons réalisé le calcul des $[\text{CO}_2]$ avec le package « seacarb » disponible pour R (<https://CRAN.R-project.org/package=seacarb>) en utilisant les constantes K_1 et K_2 de Lueker, Dickson, and Keeling 2000 et à partir de données de pCO_2 , SSTs et de salinité (et leur incertitudes associées) décrites ci-dessous. L'erreur (1σ) sur le calcul de la $[\text{CO}_2]$ est obtenue en utilisant un module du même package R par 10 000 simulations de Monte Carlo.

1) Enregistrement de pCO_2

Depuis 1999 et la publication de la première courbe de pCO_2 des carottes de glace (Petit et al. 1999), les enregistrements de pCO_2 se sont étendus pour couvrir 800 ka (Lüthi et al. 2008). La combinaison des enregistrements des différents sites de carottage et la mise à jour des modèles d'âge (voir Chapitre 1) a également permis d'établir une courbe composite des variations de pCO_2 depuis 800 ka (Bereiter et al. 2015), que nous avons utilisée comme référence pour cette étude (**Figure III-8**). Les enregistrements des pCO_2 de l'Antarctique sont considérés comme représentatifs de la pCO_2 globale avec une résolution d'environ 750 ans. L'erreur associée à la mesure est, selon Petit et al. 1999, de ± 3 ppm.

2) Enregistrement des températures de surface

Les estimations de température proviennent des mesures UK'_{37} effectuées sur les échantillons de la carotte (Calvo et al. 2001) à une résolution d'environ 10 cm pour la période considérée (**Figure III-8**). Cette méthode utilise le rapport d'insaturation des alcénones comme proxy des SSTs (Herbert 2003). La méthode UK'_{37} est généralement considérée comme fiable pour les régions comprises entre 60°S et 60°N (Herbert 2003; Filippova et al. 2016). Les études montrent toutefois une tendance à la surestimation des températures lorsque l'abondance des $\text{C}_{37:4}$ dépasse 5% dans le sédiment (Calvo, Grimalt, and Jansen 2002). Si Stein et al. 2009 notent que les concentrations de $\text{C}_{37:4}$ augmentent dans les sédiments glaciaires par rapport aux interglaciaires au site U1313 proche du site MD05-2037, celles-ci ne dépassent pas les 5%.

Pour cette étude nous prenons une erreur de $\pm 1.2^\circ\text{C}$ sur les SSTs (Conte et al. 2006). Pour les gammes de pCO_2 et de SSTs considérées, cette incertitude crée en moyenne une incertitude de ${}_{-0.18}^{+0.41} \mu\text{mol.kg}^{-1}$ de CO_2 .

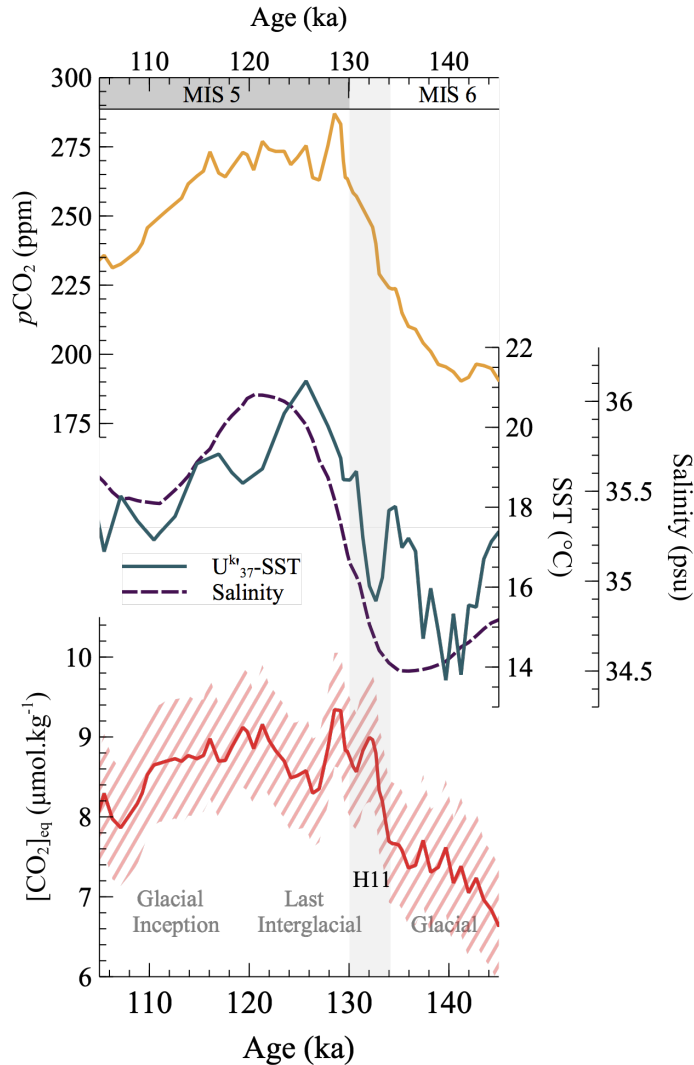


Figure III-8 – Evolution du CO₂ dissous au site MD95-2037 au cours de la Termination II. Les données de pCO₂ proviennent de Bereiter et al. 2015, les données de températures de Calvo et al. 2001, et la courbe de salinité a été construite à partir du stack benthique de Lisiecki et Raymo, 2005. L'erreur moyenne sur le CO₂ est représentée en traits diagonaux rouges (1 SD). Voir le texte pour le détail de la méthode.

3) Courbe de salinité

A l'inverse des SSTs, peu de proxies existent pour l'heure pour reconstruire les variations de salinité. A partir de l'étude d'assemblages de dinoflagellés, De Vernal et al. 2005 estiment que la salinité dans l'océan de surface au large de la péninsule ibérique a augmenté de 1.5 psu au cours de la dernière déglaciation. Ils attribuent cette plus faible salinité dans l'océan glaciaire nord atlantique à une décharge d'eau douce au printemps plus importante qu'à l'actuel mais posent néanmoins la question de la fiabilité des résultats qu'ils obtiennent. En appliquant la méthodologie décrite par Gray and Evans 2019, nous

calquons les variations de salinité entre l'océan glaciaire et interglaciaire (de 34.5 à 36 psu au cours de la déglaciation) sur la courbe de changement du niveau marin au cours de la période obtenue par Spratt and Lisiecki 2016 à partir de l'enregistrement $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthique}}$ (**Figure III-8**). Nous considérons pour les calculs une erreur de ± 1 psu en salinité. Cette très large incertitude, qui reflète le peu de contraintes qui existent sur les changements de salinité au cours d'une déglaciation, a toutefois une importance limitée sur le calcul du CO_2 : une erreur de ± 1 psu conduit à une erreur de $\pm 0.09 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ de $[\text{CO}_{2\text{aq}}]$.

4) Evolution de la $[\text{CO}_2]$ au cours de la déglaciation

Nous obtenons une courbe de CO_2 dissous qui présente les valeurs les plus faibles pendant la période glaciaire (autour de $7 \mu\text{mol.kg}^{-1}$), et les valeurs les plus importantes pendant l'interglaciaire (un maximum de $9.34 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ est atteint 128.5 ± 0.8 ka). Le CO_2 dans l'océan de surface au site MD95-2037 augmente ainsi de $2.34 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ pendant la déglaciation. Cela représente une augmentation relative de 30% qui ne peut être négligeable pour la production primaire dans un environnement soumis à une forte limitation en CO_2 . L'erreur moyenne sur la $[\text{CO}_2]$ est de $0.74 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ (1SD). On note que l'enregistrement de $[\text{CO}_2]$ diffère de l'enregistrement de pCO_2 notamment au moment de l'événement de Heinrich : en effet, le refroidissement important dont fait l'objet l'Atlantique de moyenne latitude mène à une solubilisation de CO_2 importante. Cela contribue à créer un pic de CO_2 dissous qui n'apparaît pas dans l'enregistrement antarctique.

CHAPITRE IV. RESULTATS

I) Analyses sur échantillons bruts de la carotte

1) Calcimétrie

Le contenu en CaCO_3 varie de 68 à 89 % sur l'ensemble de la période d'étude (**Figure IV-1**). Ces variations sont corrélées ($R^2 = 0.83$) à celles de la réflectance mesurée à bord (Bassinot and Labeyrie 1996). Ainsi l'étude de ces deux enregistrements révèle que la fin de la période glaciaire est marquée par deux baisses successives du contenu en CaCO_3 , dont la deuxième coïncide avec l'événement de Heinrich 11. Les teneurs en carbonates augmentent à la fin de cet événement froid pour atteindre des valeurs élevées de % CaCO_3 (85-90 %), qui se maintiennent lors de l'initiation de la dernière période glaciaire.

2) Variations du rapport Sr/Ca de la carotte

Les rapports Sr/Ca obtenus sur la carotte s'échelonnent de 1.65 à 2.37 $\text{mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**Figure IV-2**). Malgré un protocole de mesure différent (ici : avec un pistolet XRF), ces valeurs sont comparables aux valeurs de Sr/Ca obtenues pour la Terminaison II au large de l'Afrique du Sud par Mejía et al. 2014 (1.72-2.24 mmol/mol), qui utilisent une méthode chimique par voie humide dérivée du protocole décrit dans Stoll and Ziveri 2002.

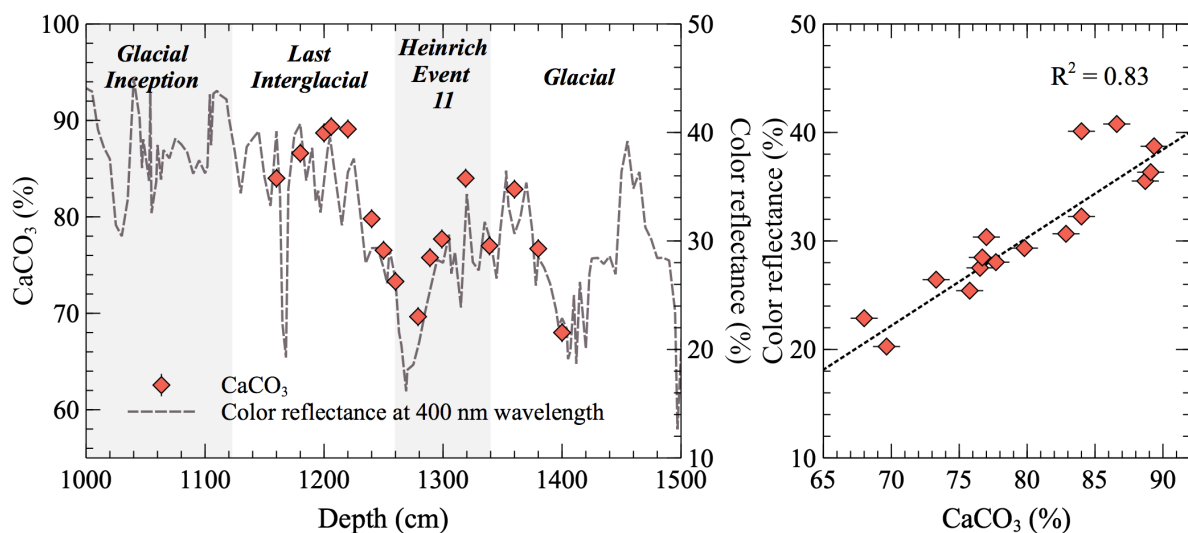


Figure IV-1 – Variation du contenu en CaCO_3 du sédiment brut au cours de la période d'étude. Les valeurs obtenues par la digestion des échantillons dans de l'acide chlorhydrique (losanges sur la figure de gauche) sont fortement corrélées ($R^2 = 0.83$) aux valeurs de réflectance à la longueur d'onde de 400 nm obtenues à bord de la mission océanique (tiretés).

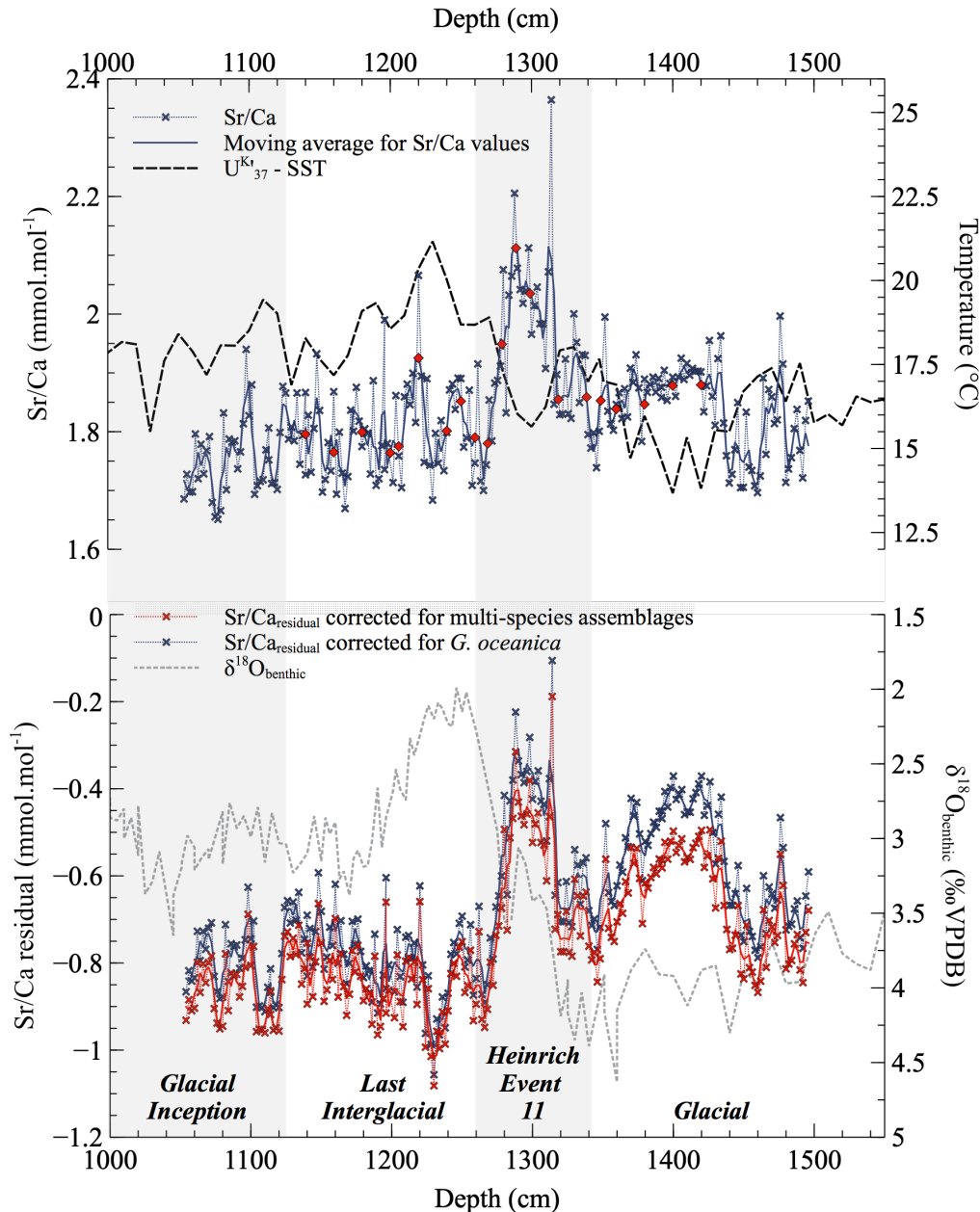


Figure IV-2 – Variations du rapport Sr/Ca (haut) et du Sr/Ca_{résiduel} (bas) au cours de la Terminaison II. Haut : sont indiqués en rouge les échantillons pour lesquels nous avons obtenu des fractions purifiées en coccolithes. Les données de SSTs proviennent de Calvo et al. 2001. Panneau du bas : variations du Sr/Ca_{résiduel} calculées d'après le Sr/Ca et des SSTs par le biais de l'équation propre à *Gephyrocapsa oceanica* de Stoll et al. 2002 (bleu) et par celle de Mejía et al. 2014 (rouge) pour un assemblage polyspécifique. Valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthique}}$ de Boelaert 1998.

Les expériences de culture en laboratoire sur des coccolithophoridés ayant montré qu'une augmentation de la température pouvait favoriser (sans effet du taux de division cellulaire) l'incorporation du strontium dans la matrice carbonatée (Stoll et al. 2002), il est nécessaire de corriger ce rapport pour prendre en compte l'effet de la température (voir Matériels et Méthodes) pour isoler le signal du taux de division cellulaire des cellules. Les valeurs pour le Sr/Ca_{résiduel} ainsi obtenues sont comprises entre -1.06 et -0.11 mmol/mol

après application de l'équation spécifique à *Gephyrocapsa oceanica* (Stoll et al. 2002), et entre -1.08 et -0.19 mmol/mol lorsqu'on applique l'équation pour un assemblage polyspécifique (Mejía et al. 2014). Au vu de l'accord entre les résultats obtenus en appliquant les équations de l'une ou l'autre étude, et de la nature polyspécifique de l'assemblage de coccolithes du sédiment brut (**Figure IV-3**), le reste de la description du $Sr/Ca_{\text{résiduel}}$ porte sur les résultats obtenus à partir de l'équation de Mejía et al. 2014.

Les valeurs de $Sr/Ca_{\text{résiduel}}$ sont globalement plus élevées lors de la période glaciaire (avec des valeurs de -0.67 mmol/mol en moyenne en excluant l'événement de Heinrich) que lors de l'interglaciaire et de l'initiation glaciaire (avec une moyenne combinée de -0.85 mmol/mol). L'événement de Heinrich en fin de période glaciaire est marquée par une hausse du $Sr/Ca_{\text{résiduel}}$ (-0.60 mmol/mol en moyenne).

II) Fractions microséparées

1) Assemblages par fraction microséparée

A partir des échantillons bruts (**Figure IV-3**), le protocole de microséparation permet d'isoler quatre fractions riches en coccolithes (**Figure IV-4**). Les composants



Figure IV-3 – Photographie d'un échantillon brut du site MD95-2037 observé au microscope optique. Echantillon de l'événement de Heinrich 11 (H11) (130.1 ka).

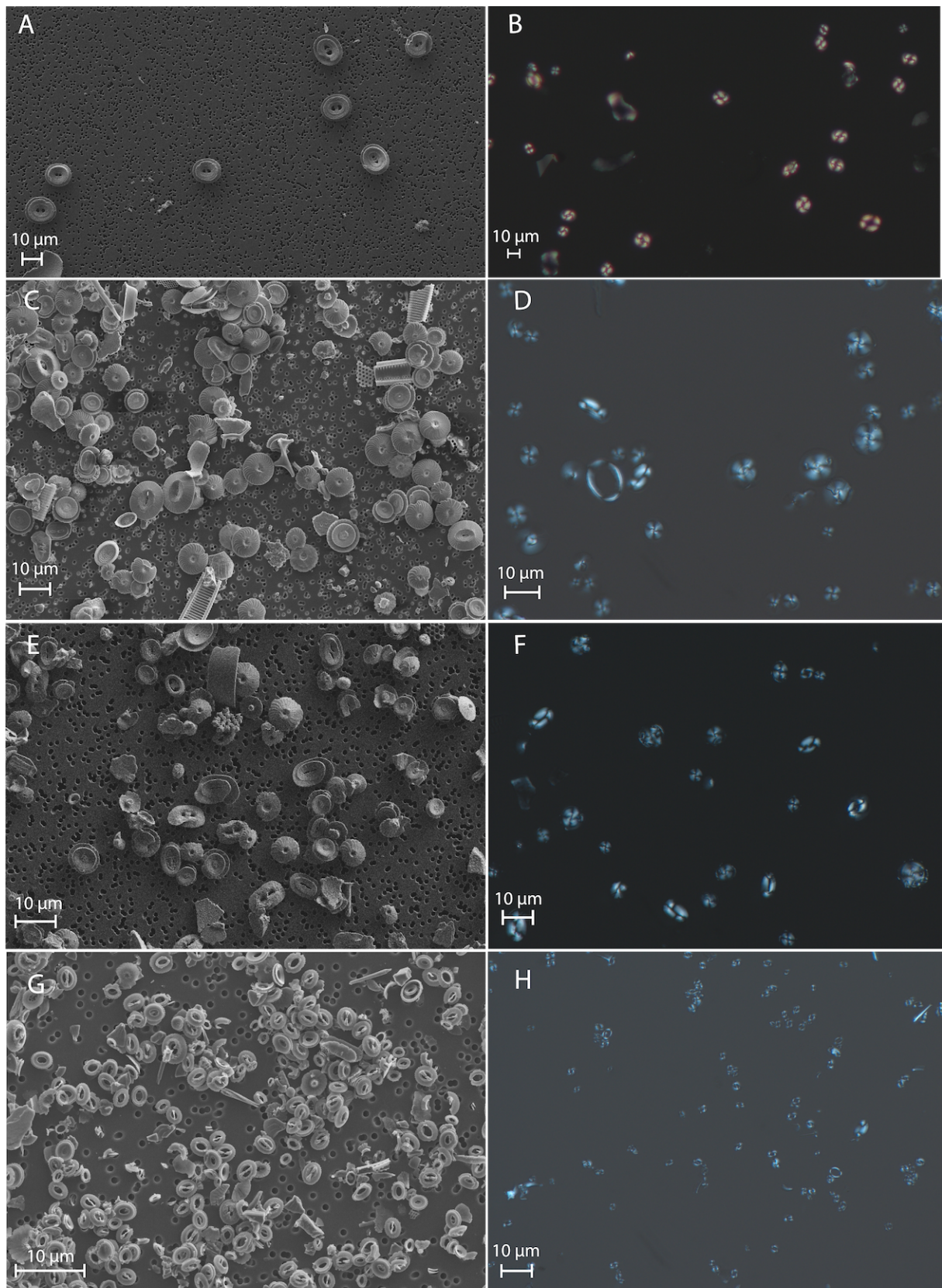


Figure IV-4 – Fractions purifiées en coccolithes obtenues au terme du processus de microséparation (imagerie MEB à gauche, microscopie optique à droite). Fraction 8-12 µm : A : glaciaire (139.7 ka), B : événement de Heinrich H11 (131.3 ka). Fraction 5-8 µm : C : glaciaire (135.9 ka), D : initiation glaciaire (114.8 ka). Fraction 3-5 µm : E : glaciaire (139.7 ka), F : H11 (132 ka). Fraction 2-3 µm : G : initiation glaciaire (110.5 ka), H : glaciaire (138.2 ka). Voir texte pour la description détaillée.

majoritaires des fractions comprises entre 8 et 12 µm sont les gros coccolithes de l'espèce

Coccolithus pelagicus et les fragments de foraminifères. Sont également présents dans la plupart des échantillons les coccolithes des espèces *Calcidiscus leptoporus* et *Scyphosphaera apsteinii*, des calcisphères produites par des dinoflagellés calcaires de la famille Thoracosphaeraceae et des foraminifères juvéniles. Plus rarement, on y trouve des coccolithes des genres *Pontosphaera* et *Syracosphaera*.

Les fractions comprises entre 5 et 8 μm sont dominées par des coccolithes de *Calcidiscus leptoporus*, *Coccolithus pelagicus* et *Helicosphaera carteri* et, en moindre quantité, des fragments de foraminifère. Des fragments de calcisphères ainsi que des coccolithes des genres *Pontosphaera*, *Syracosphaera* et *Rhabdosphaera* sont également présents en quantités réduites dans la plupart des échantillons.

Les fractions entre 3 et 5 μm sont dominées par des coccolithes des espèces *Helicosphaera carteri*, *Calcidiscus leptoporus* et du genre *Gephyrocapsa*. On y trouve également des fragments de foraminifère et de calcisphères, et des coccolithes des genres *Pontosphaera* et *Rhabdosphaera*.

Enfin, les fractions comprises entre 2 et 3 μm sont très largement dominées par des coccolithes du genre *Gephyrocapsa*. Les autres composants de ces fractions incluent des fragments de coccolithes plus gros (appartenant souvent à l'espèce *Calcidiscus leptoporus*), ainsi que des coccolithes des genres *Helicosphaera* et *Rhabdosphaera*. Les observations au MEB permettent par ailleurs de rendre compte de variations dans les assemblages de *Gephyrocapsa* au cours de la période d'étude, que traduisent des changements couplés de la longueur des coccolithes et de l'angle que forme le pont avec cet axe (**Figure IV-5**). Si notre échantillonnage MEB ne permet pas de définir avec précision l'évolution de la proportion des différents morphotypes dans l'assemblage total des *Gephyrocapsa*, il permet d'identifier que les assemblages sont dominés par des coccolithes avec des angles de ponts très réduits et de longueur globalement supérieure à 2.2 μm lors de la période glaciaire en début d'intervalle et lors de l'initiation glaciaire en fin d'intervalle (**Figure IV-4 – G**, **Figure IV-6 – B**). Les échantillons de la fraction 2-3 μm couvrant l'évènement de Heinrich sont quant à eux composés d'une proportion importante de coccolithes de longueur et d'angle de pont importants (**Figure IV-6 – A**). Au vu de ces éléments, on peut attribuer avec précaution les coccolithes des échantillons glaciaires et fin d'interglaciaire à *Gephyrocapsa muellare* (*Gephyrocapsa* Cold dans la terminologie de Bollmann 1997), et les gros coccolithes des échantillons de l'évènement de Heinrich à *Gephyrocapsa oceanica*

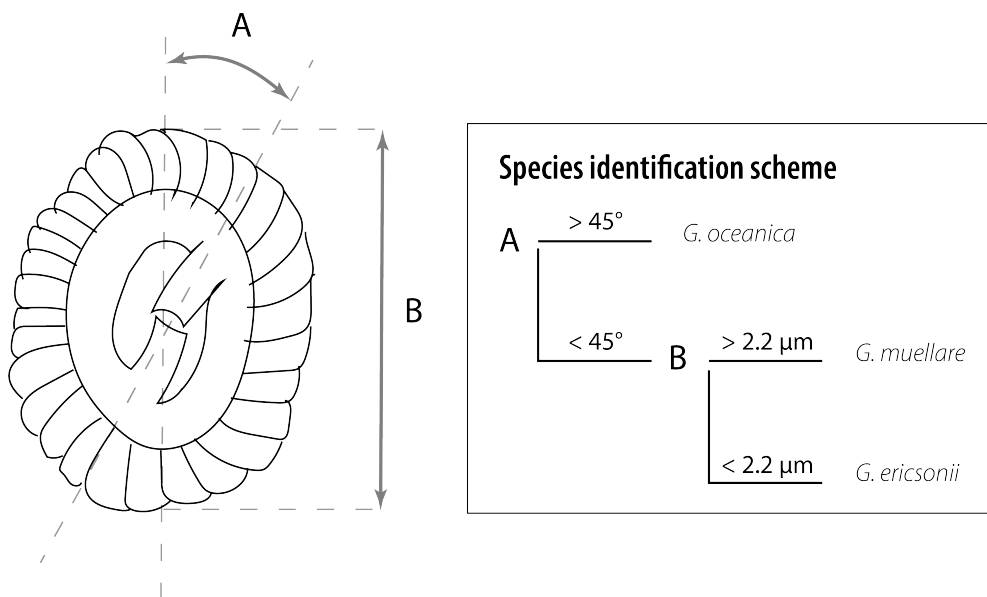


Figure IV-5 – Critères morphologiques des coccolithes permettant de distinguer trois morpho-espèces de *Gephyrocapsa* fréquemment présentes dans les sédiments pléistocènes. Cette classification se fait à partir de deux critères : l'angle que forme le pont avec le grand axe du coccolithe (A), et la longueur du coccolithe (B). Figure reprise de Bollmann 1997. Classification de McIntyre, Bé et Roche 1970.

(*Gephyrocapsa* Larger), trouvé dans des environnements à forte productivité (Bollmann 1997).

2) Pureté des fractions à coccolithes

Nous cherchons à isoler la signature isotopique des coccolithes selon leur taille. Ainsi la présence dans les échantillons de composants calcitiques d'autre nature que les coccolithes est susceptible de biaiser le signal de la fraction étudiée.

Les sources de pollution des fractions varient en fonction de la fraction étudiée. La fraction 8-12 μm dominée par *C. pelagicus* est affectée comme décrit plus haut par la présence de fragments de foraminifères, ainsi que par des foraminifères juvéniles entiers. La présence de kystes de dinoflagellés calcaires dans l'échantillon peut également biaiser le signal isotopique de la calcite des fractions. Ainsi sont à exclure de l'analyse les fractions comprises entre les cotes 1180 cm (114,8 ka, initiation de la glaciation) et 1269 cm (130,7 ka, fin de l'évènement de Heinrich), dans lesquelles les *C. pelagicus* sont présents en quantité réduite voire nulle au profit de kystes de dinoflagellés et de fragments de foraminifères.

De même, les fractions 5-8 μm et 3-5 μm sont affectées par la présence de fragments

de foraminifères, dans des proportions cependant beaucoup moins importantes que la fraction 8-12 μm : des comptages ($n = 150$ en moyenne) effectués sur sept fractions 5-8 μm de la période étudiée montrent qu'au maximum, les fragments de foraminifères représentent 10% des composants des fractions.

Si pour leur part les fractions comprises entre 2 et 3 μm sont composées quasi exclusivement de coccolithes ($> 95\%$), elles sont en revanche composées en partie par des fragments provenant de coccolithes des fractions supérieures susceptibles de compliquer notre analyse (**Figure IV-6**). Les proportions de cette pollution varient en fonction de la période considérée : les coccolithes de taille supérieure à 3 μm (ou leurs fragments) représentent 15% des coccolithes identifiés dans les fractions pendant la période glaciaire. Ce pourcentage peut augmenter jusqu'à 35% pendant l'événement de Heinrich, au cours duquel des fragments de coccolithes des espèces *H. carteri* et *C. leptoporus* sont notamment présents dans l'assemblage (**Figure IV-6 – A**). Les images MEB permettent toutefois de rendre compte du fait que ces coccolithes sont pour la plupart entiers dans la fraction 2-3 μm : si la fraction n'enregistre pas un signal pur en « *Gephyrocapsa* », il est toujours possible qu'elle enregistre un signal isotopique de « petites cellules ». Nous discutons dans la partie de Discussion V.II.5 d'une possible correction pour prendre en compte les changements d'assemblage dans la fraction 2-3 μm afin d'isoler un signal « *Gephyrocapsa* » pour l'ensemble de la période d'étude.

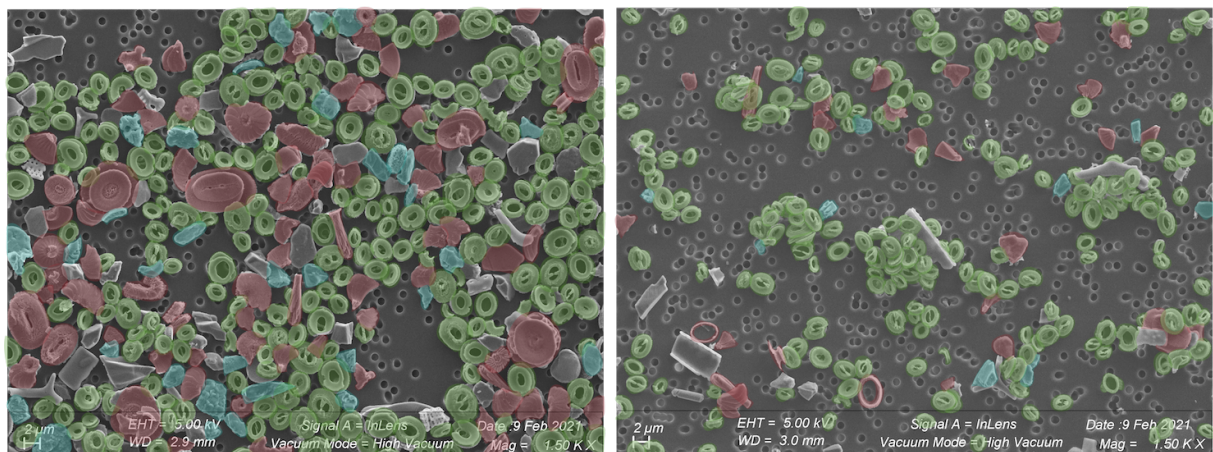


Figure IV-6 – Images MEB présentant la pureté en *Gephyrocapsa* des fractions 2-3 μm . Sont représentés en vert les coccolithes du genre *Gephyrocapsa*, en rouge les coccolithes produits par d'autres espèces, en bleu le reste des composants carbonatés (fragments de dinoflagellés, foraminifères, coccolithes non identifiés, etc.) (A) Echantillon de l'événement de Heinrich (133.9 ka) ; (B) échantillon glaciaire (135.9 ka). Pour l'échantillon A, les coccolithes non-*Gephyrocapsa* représentent 35% de la surface totale des composants colorés, contre 15% pour l'échantillon B.

3) Préservation des coccolithes

Les observations MEB permettent de rendre compte de la bonne préservation des coccolithes des différentes fractions (**Figure IV-7**). Tout d'abord il existe peu de signes de la dissolution qui peut affecter les coccolithes en cas de diagénèse tardive (Adelseck, Geehan, and Roth 1973) : les bords des boucliers des coccolithes sont rectilignes, l'aire centrale de *Syracosphera pulchra* est préservée (**Figure IV-7 – E**), les boucliers distaux des *Gephyrocapsa* ne présentent pas de fentes de dissolution qui peuvent apparaître entre les cristaux (**Figure IV-7 – A/C**). Les ponts des *Gephyrocapsa* sont conservés dans la grande majorité des cas. Enfin, les deux boucliers proximaux et distaux de *Calcidiscus leptoporus* sont le plus souvent solidaires quand ils ne sont pas présents sous forme de fragments (**Figure IV-7 – F/G**), signe supplémentaire qu'ils sont peu affectés par la dissolution (Langer, Nehrke, and Jansen 2007). De plus, on observe peu de recristallisations sur les coccolithes : les cristaux de *Rhabdosphaera clavigera* sont bien marqués et ne présentent pas de signe de patine (**Figure IV-7 – B**) ; chez *Calcidiscus leptoporus*, ni les boucliers distaux, ni l'espace entre les deux boucliers, ni enfin le tube ne sont très affectés par des surcroissances de calcite (**Figure IV-7 – F/G**).

4) Résultats isotopiques des fraction purifiées

a) Distribution par fraction

Les compositions isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ et le $\delta^{13}\text{C}$ sont des différentes fractions riches en coccolithes sont distinctes les unes des autres (**Figure IV-8**). Dans le système isotopique de l'oxygène, les fractions entre 3 et 5 μm et 5 et 8 μm ont un $\delta^{18}\text{O}$ similaire (respectivement compris entre -0.98 et 1.60 ‰ et -1.01 et 1.70 ‰). La fraction comprise entre 8 et 12 μm présente un $\delta^{18}\text{O}$ moins négatif, compris entre -0.35 et 2.29 ‰). Cette fraction est celle dont le $\delta^{18}\text{O}$ est le plus proche de celui de *G. bulloides* (0.33 ‰ de différence en moyenne). Enfin, la fraction comprise entre 2 et 3 μm a le $\delta^{18}\text{O}$ le plus positif, avec des valeurs comprises entre -0.07 et 3.47 ‰. Cette fraction présente la composition isotopique en oxygène la plus proche de celle de la calcite inorganique théorique (de 0.68 à 3.21) calculée à partir du $\delta^{18}\text{O}_{G. bulloides}$ (**Eq. III.4**).

Dans le système isotopique du carbone, les valeurs des fractions 8-12 μm et 5-8 μm sont proches : elles sont respectivement comprises entre -2.59 et -2.03 ‰ et entre -2.36 et -1.50 ‰ (**Figure IV-8**). La fraction 3-5 μm a un $\delta^{13}\text{C}$ moins négatif (de -1.66 à -0.63 ‰).

Dans ce système, c'est cette fraction qui a la composition isotopique la plus proche de celle

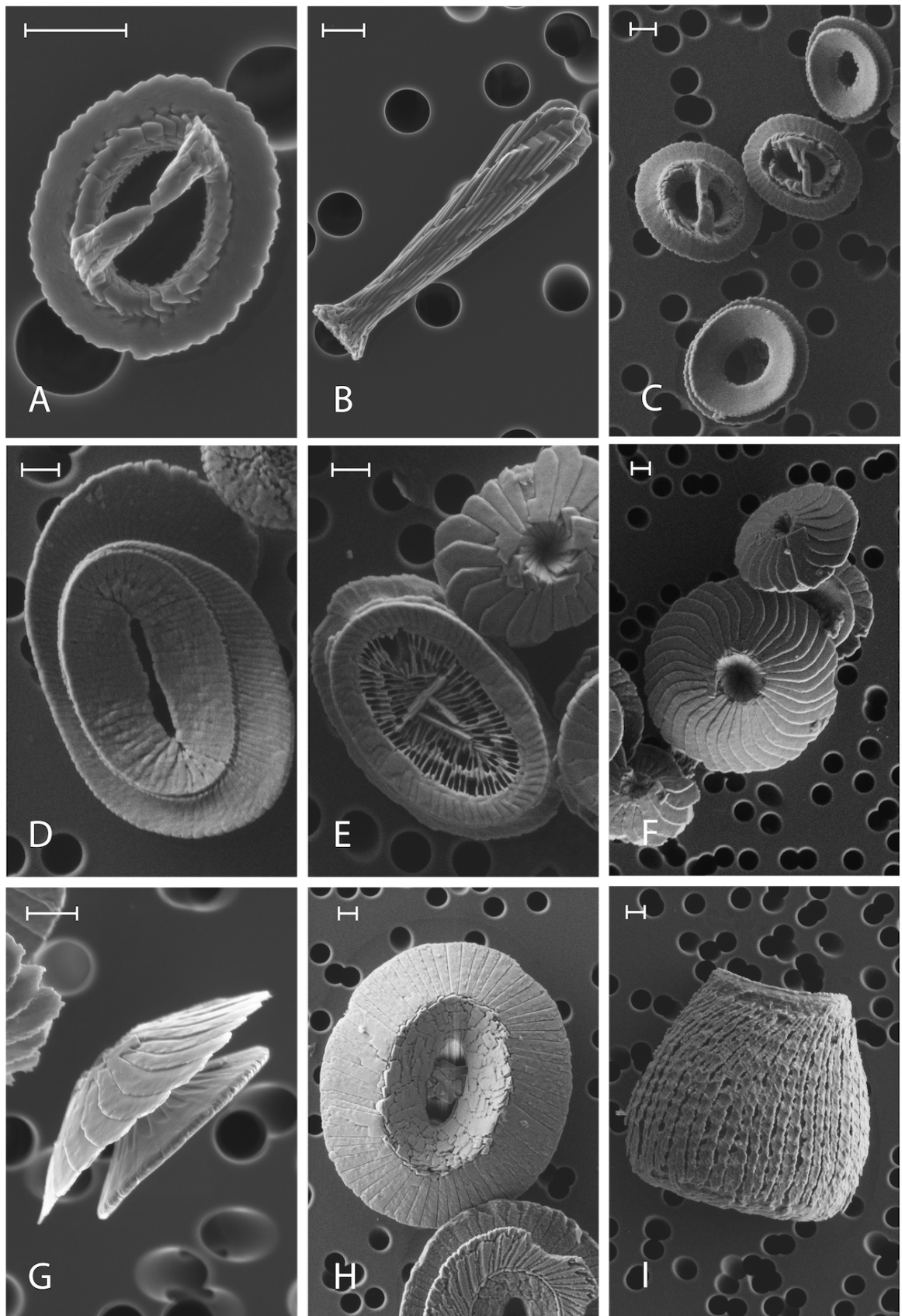


Figure IV-7 – Coccolithes individuels imagés par microscopie électronique à balayage. La barre d'échelle est de 1 μm pour toutes les images. (A) *Gephyrocapsa muellare*, fraction 2-3 μm , 139.7 ka ; (suite page suivante)

(suite de la légende de la page précédente) (B) *Rhabdosphaera clavigera*, fraction 2-3 μm , 139.7 ka, (C) Genre *Gephyrocapsa*, fraction 3-5 μm , 123.5 ka ; (D) *Helicosphaera carteri*, fraction 3-5 μm , 139.7 ka ; (E) *Syracosphaera pulchra*, fraction 3-5 μm , 139.7 ka ; (F, G) *Calcidiscus leptoporus*, fraction 5-8 μm , 123.5 ka ; (H) *Coccolithus pelagicus*, fraction 8-12 μm , 139.7 ka ; (I) *Scyphosphaera apsteinii*, 8-12 μm , 139.7 ka. L'absence de recristallisation entre les deux boucliers des coccolithes et la faible dissolution des boucliers atteste du très bon état de préservation des coccolithes du site MD95-2037 au cours de la période d'étude.

de *G. bulloides*, dont les valeurs sont comprises entre -0.51 et -0.67 ‰. Enfin, la fraction 2-3 μm a le $\delta^{13}\text{C}$ le plus positif, avec des valeurs comprises entre -0.14 et 1.70 ‰. L'ensemble de ces fractions présente une composition isotopique très inférieure au $\delta^{13}\text{C}$ de la calcite inorganique calculé à partir de la composition isotopique de *G. bulloides* (**Eq. III.5**).

b) Evolution au cours du temps

Toutes les fractions isotopiques présentent les valeurs les plus élevées en début d'intervalle pendant la période glaciaire, puis une diminution de plus de 2.50 ‰ jusqu'à environ 123 ka. Au-delà de 123 ka, le $\delta^{18}\text{O}$ des fractions augmente de nouveau. Ces tendances suivent très largement l'évolution du $\delta^{18}\text{O}$ de *G. bulloides* et de la calcite inorganique, dont la diminution au cours de la déglaciation peut être attribuée aux effets conjoints d'une hausse de la température et d'une diminution du $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ (Kim and O'Neil 1997; Rohling 2013) (**Figure II-2**). Dans le détail cependant, on note que l'écart de $\delta^{18}\text{O}$ entre les fractions varie avec le temps. Ainsi le plus petit écart est trouvé pendant l'événement de Heinrich (avec un écart-type du $\delta^{18}\text{O}$ des différentes fractions de 0.35 ‰), et qu'il reste plus faible sur l'ensemble de l'interglaciaire que sur le reste de la période d'étude.

Le $\delta^{13}\text{C}$ des fractions à gros coccolithes (3-5 μm , 5-8 μm et 8-12 μm) connaissent une évolution similaire au cours de l'intervalle : stable pendant la période glaciaire, le $\delta^{13}\text{C}$ de ces fractions connaît une légère hausse (0.5 à 0.67 ‰ selon la fraction) pendant l'événement de Heinrich. Il diminue ensuite jusqu'à 122 ka puis, dans le cas des fractions 3-5 μm et 5-8 μm , connaît une nouvelle légère hausse en fin d'intervalle. Cette évolution est assez semblable, à la fois en termes de sens et d'amplitude des variations, à celle de *G. bulloides* (et, par extension, de la calcite inorganique). A l'inverse, le $\delta^{13}\text{C}$ de la fraction 2-3 μm connaît une forte diminution lors de la fin de la période glaciaire et pendant l'événement de Heinrich (-1.84 ‰). Comme les autres fractions (quoiqu'avec une plus forte amplitude), la fin de l'intervalle est marquée par une diminution du $\delta^{13}\text{C}_{2-3\mu\text{m}}$ lors de

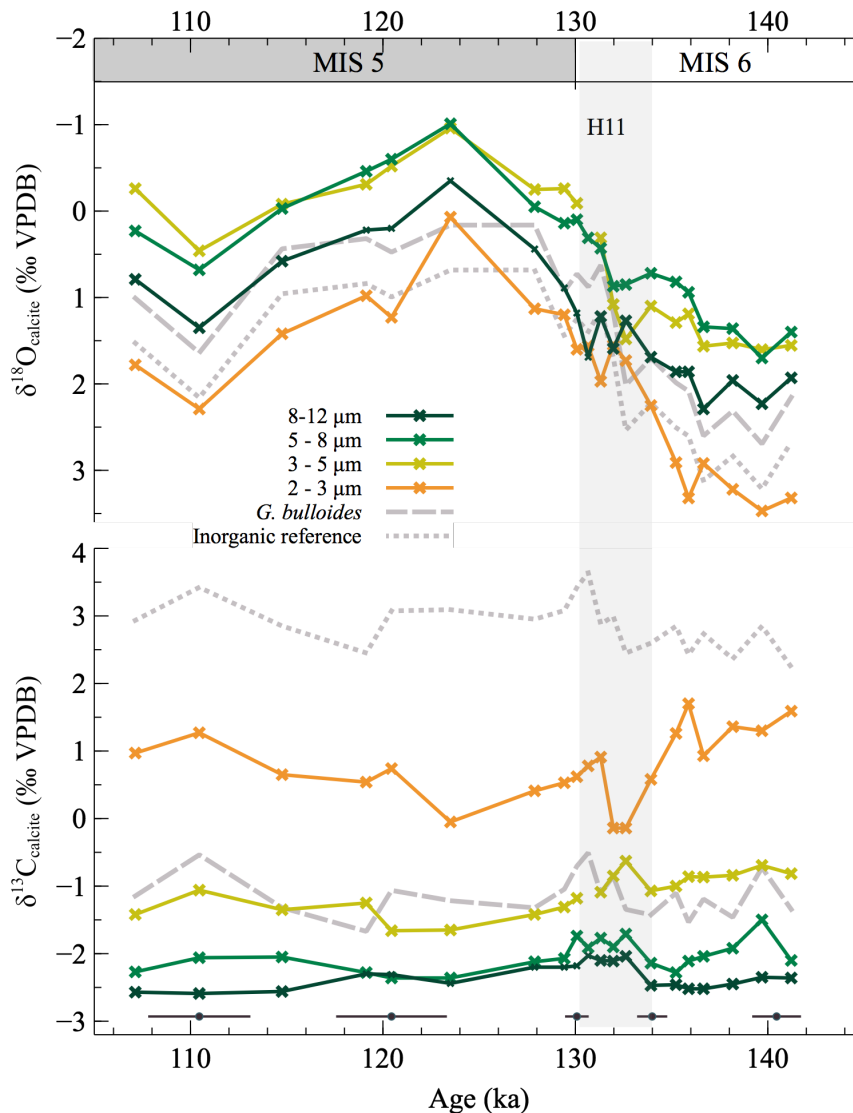


Figure IV-8 – Résultats isotopiques bruts en $\delta^{18}\text{O}$ (haut) et $\delta^{13}\text{C}$ (bas) pour les fractions purifiées en coccolithes au cours de la Terminaison II. Sont également figurés l'évolution de la composition isotopique des foraminifères planctoniques *G. bulloides* (tiretés) de Villanueva et al., 2001, depuis laquelle nous avons dérivé la composition isotopique de la calcite inorganique (pointillés, voir Méthodes pour le détail des calculs). Les incertitudes relatives au modèle d'âge sont figurées au bas de la figure (marron). Prendre note de l'axe inversé du $\delta^{18}\text{O}$ pour faire apparaître l'augmentation de température au cours de la déglaciation. Les fractions 8-12 μm caractérisées par une très faible concentration en *C. pelagicus* signalées par des marqueurs plus petits.

l'interglaciaire et d'une augmentation lors de l'initiation glaciaire.

5) Distribution de l'effet vital absolu par fraction et comparaison avec les données de cultures

La description des résultats ci-dessus fait apparaître des similitudes entre les variations isotopiques des fractions purifiées en coccolithes et la référence inorganique calculée à partir des foraminifères. Toutefois, ces résultats montrent également que les

organismes marins ne calcifient pas à l'équilibre avec leur milieu. Nous avons détaillé en début de manuscrit comment l'écart entre la composition isotopique des coccolithes et la référence inorganique (ou effet vital) pouvait témoigner de paramètres chimiques du milieu.

a) Système isotopique de l'oxygène

Dans le système isotopique de l'oxygène, les fractions 3-5 μm (riche en coccolithes de *C. leptoporus*/*H. carteri*) et 5-8 μm (riche en *C. leptoporus*) ont une composition isotopique inférieure à celle de la calcite inorganique. Elles ont des gammes d'effets vitaux similaires, allant respectivement de -1.79 à -0.61 ‰ et de -1.78 à -0.72 ‰ (**Figure IV-9**). Ce sont de plus les fractions dont le $\delta^{18}\text{O}$ est le plus éloigné de celui de la calcite inorganique (grand effet vital). La fraction riche en *C. pelagicus* affiche un effet vital négatif et plus réduit que celui des fractions contenant des *C. leptoporus* (entre -1.26 et 0.29 ‰). Enfin, la fraction riche en coccolithes du genre *Gephyrocapsa* affiche l'effet vital le plus réduit, ainsi que le plus positif (-0.80 à 0.82 ‰).

Il ressort de la comparaison de ces données avec celles issues de culture à $[\text{CO}_2]$ « quaternaire » ($\approx 10 \mu\text{mol.kg}^{-1}$), que les fractions 3-5 μm et 5-8 μm présentent un effet vital comparable à celui de *C. leptoporus* en cultures monoclonales, et que la fraction 2-3 μm présente un effet vital comparable à celui mesuré pour *G. oceanica*. En revanche, la fraction 8-12 μm , pourtant riche en *C. pelagicus*, a un effet vital éloigné de celui affiché par *C. pelagicus* en culture (différence d'environ 1 ‰).

b) Système isotopique du carbone

Dans le système isotopique du carbone, les fractions 8-12 μm riche en *C. pelagicus* et 5-8 μm riche en *C. leptoporus* présentent un effet vital similaire et très négatif (avec des gammes de valeurs de -6.02 à -4.49 ‰ et de -5.55 à -4.16 ‰ respectivement). Ce sont les fractions dont la composition isotopique est la plus éloignée de celle de la calcite inorganique théorique (**Figure IV-9**). La fraction 3-5 μm riche en *C. leptoporus* et *H. carteri* présente un effet vital moins négatif, allant de -4.74 à -3.07 ‰. Enfin, la fraction 2-3 μm a l'effet vital le plus réduit et le moins négatif, allant de -3.66 à -0.66 ‰.

De façon générale, les effets vitaux calculés pour les fractions purifiées en coccolithes sont inférieurs à ceux mesurés en culture pour les coccolithes qui les composent. Ainsi les fractions 3-5 μm et 5-8 μm riches en *C. leptoporus* présentent un effet

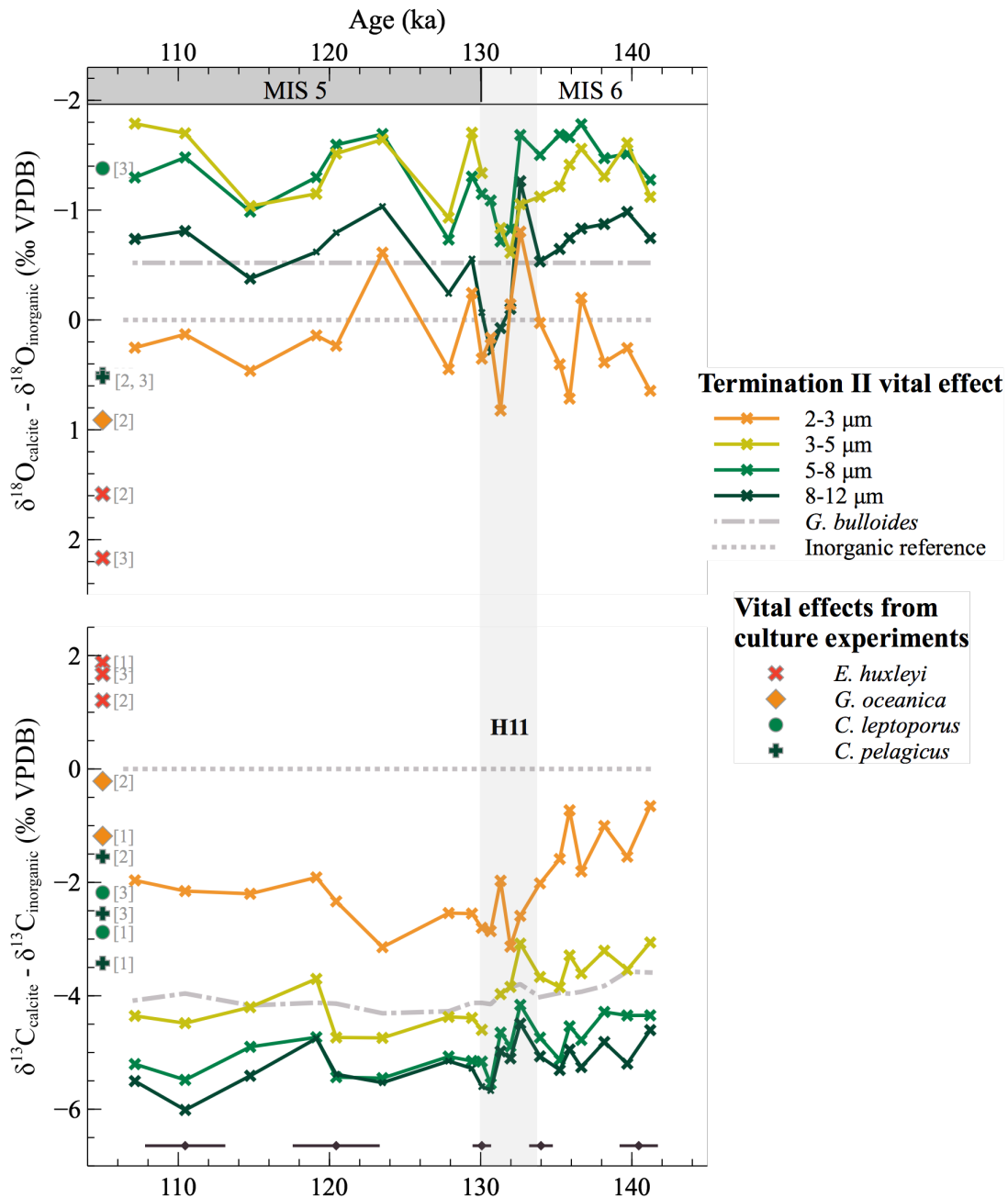


Figure IV-9 – Effets vitaux absolus pour chaque fraction purifiée en coccolithes. Sont également affichés les effets vitaux obtenus dans des expériences de culture de coccolithophoridés en laboratoire provenant de [1] Ziveri et al. 2003, [2] McClelland et al. 2017, [3] Hermoso, Chan, et al. 2016. Les effets vitaux des références [2] et [3] ont été obtenus pour environ $10 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ de $[\text{CO}_{2\text{aq}}]$. Les fractions 8-12 μm caractérisées par une importante pollution sont signalés par des marqueurs plus petits. Les incertitudes relatives au modèle d'âge sont figurées au bas de la figure (marron).

vital qui, en moyenne, est inférieur de respectivement 1.4 ‰ et 2.4 ‰ à celui de *C. leptoporus* mesuré en culture (**Figure IV-9**). De façon similaire, on trouve un écart de composition de 1.4 ‰ entre le $\delta^{13}\text{C}_{G. oceanica}$ mesuré en culture et l'effet vital moyen calculé pour la fraction 2-3 μm . Enfin, la fraction 8-12 μm riche en *C. pelagicus* présente un écart d'effet vital d'environ 2.7 ‰ avec les *C. pelagicus* cultivés en laboratoire (**Figure IV-9**).

c) Evolution au cours du temps des effets vitaux en oxygène et en carbone

Pour les fractions 3-5 μm , 5-8 μm et 8-12 μm , les effets vitaux en oxygène sont dans l'ensemble importants dans l'océan glaciaire jusqu'à 132.5 ka, puis faibles jusqu'à 128 ka, avant de connaître une nouvelle augmentation en fin d'intervalle. Pour la fraction 2-3 μm les effets vitaux oscillent autour des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite inorganique. Ils sont globalement négatifs pendant la période glaciaire et en période d'initiation glaciaire, et positifs pendant la période interglaciaire.

Pour l'ensemble des fractions on trouve que l'écart entre le $\delta^{13}\text{C}_{\text{coccolithe}}$ et le $\delta^{13}\text{C}_{\text{inorganique}}$ est le plus réduit en début d'intervalle lors de la période glaciaire. Les écarts les plus importants sont trouvés pendant l'événement de Heinrich dans le cas de la fraction 2-3 μm . Dans le cas des fractions plus grosses, il faut attendre la période interglaciaire pour atteindre les plus importantes valeurs d'effet vital. Pour l'ensemble des fractions on observe une réduction des effets vitaux en fin d'intervalle, après 123 ka.

6) Effets vitaux différentiels

Des résultats d'assemblages et de composition isotopique présentés ci-dessus, il ressort que les coccolithes des fractions 5-8 et 2-3 μm présentent un signal isotopique analogue à ceux obtenus en culture pour *Calcidiscus leptoporus* et *Gephyrocapsa sp.* Respectivement, à des $[\text{CO}_2]$ similaires. Ainsi la comparaison du $\delta^{18}\text{O}$ et du $\delta^{13}\text{C}$ de ces deux fractions permet d'approcher l'effet vital différentiel dans un environnement naturel. L'effet vital différentiel est ainsi défini comme l'écart de composition isotopique entre les fractions 5-8 et 2-3 μm :

$$\Delta^{18}\text{O}_{\text{petit-gros}} = \delta^{18}\text{O}_{2-3 \mu\text{m}} - \delta^{18}\text{O}_{5-8 \mu\text{m}} \quad (\text{Eq. IV. 1})$$

et :

$$\Delta^{13}\text{C}_{\text{petit-gros}} = \delta^{13}\text{C}_{2-3 \mu\text{m}} - \delta^{13}\text{C}_{5-8 \mu\text{m}} \quad (\text{Eq. IV. 2})$$

avec $\Delta^{18}\text{O}_{\text{diff}}$ et $\Delta^{13}\text{C}_{\text{diff}}$ en ‰ VPDB.

Les résultats obtenus pour la Terminaison II au site MD95-2037 montrent tout d'abord que l'écart de composition isotopique entre petits et gros coccolithes est le plus important (dans le système carbone et oxygène) en début d'intervalle pendant la période glaciaire (**Figure IV-10, Figure IV-11**) : $\Delta^{18}\text{O}_{\text{diff}}$ et $\Delta^{13}\text{C}_{\text{diff}}$ atteignent leur valeur maximale

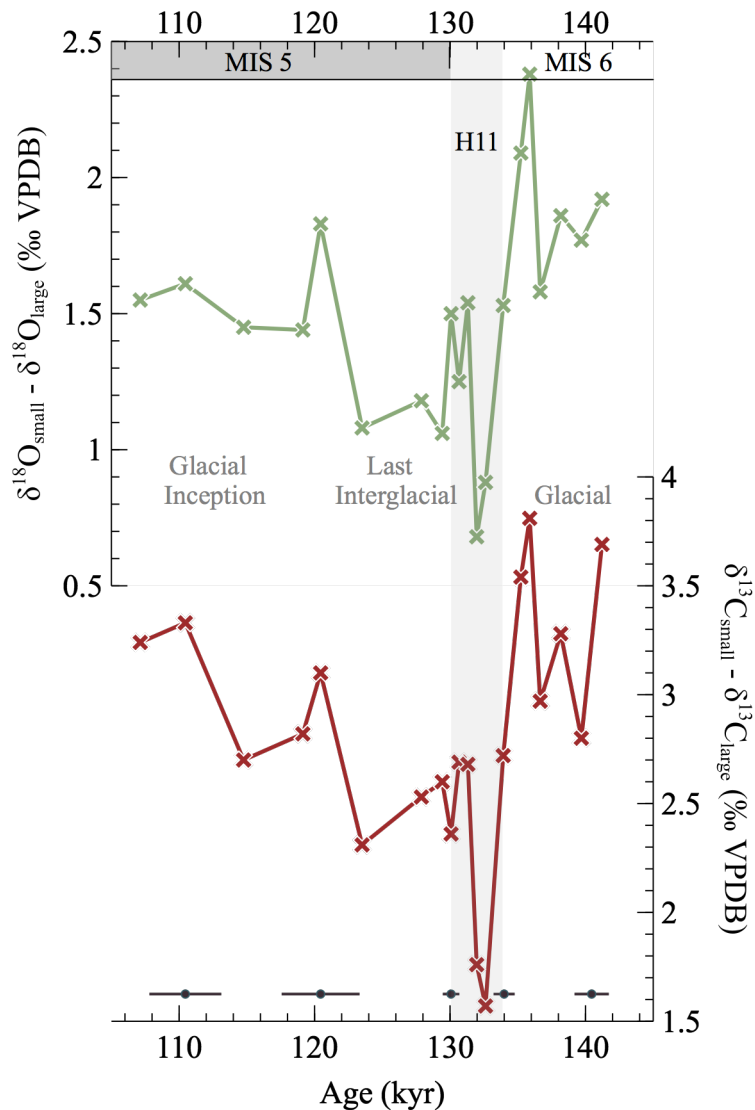


Figure IV-10 – Evolution des effets vitaux différentiels au cours de la Terminaison II. Les fractions comparées sont celles comprises entre 5 et 8 μm (large) et 2-3 μm (small). Les incertitudes liées au modèle d'âge sont indiquées par des points violets.

(respectivement de 2.38 ‰ et 3.81 ‰) à 135.9 ± 1.2 ka. L'effet vital différentiel est minimal pendant l'événement de Heinrich : $\Delta^{18}\text{O}_{\text{diff}}$ est de 0.68 ‰ à 132 ± 0.8 ka et $\Delta^{13}\text{C}_{\text{diff}}$ est de 1.57 ‰ à 132.6 ± 0.8 ka. Au cours de la période interglaciaire, l'écart de composition isotopique entre petits et gros coccolithes augmente progressivement à nouveau. Toutefois, il faut attendre l'initiation glaciaire à la fin de l'intervalle (< 123 ka) pour retrouver des valeurs d'effets vitaux différentiels de l'ordre de ceux de la période glaciaire (**Figure IV-10**).

Il apparait finalement que les effets vitaux différentiels en carbone et en oxygène co-varient fortement au cours de la Terminaison II (**Figure IV-11**). Ceci suggère que leurs

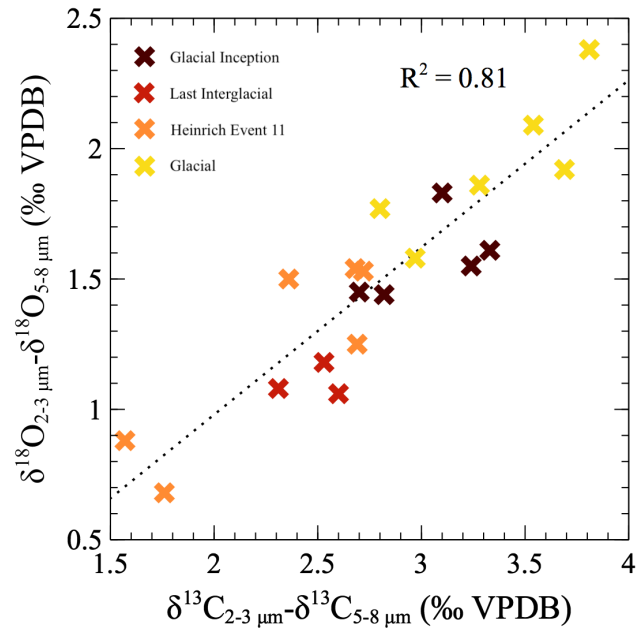


Figure IV-11 – Comparaison des effets vitaux différentiels en carbone et oxygène à travers la Terminaison II. Le coefficient de régression important (0.81) entre le $\Delta^{18}\text{O}_{\text{diff}}$ et le $\Delta^{13}\text{C}_{\text{diff}}$ suggère qu'un même contrôle physiologique ou environnemental est à l'origine de leurs variations.

variations respectives sont probablement contrôlées par le même facteur environnemental ou physiologique. C'est ce que nous nous proposons d'étudier dans la discussion qui suit.

CHAPITRE V. CONTROLES PHYSIOLOGIQUES
ET ENVIRONNEMENTAUX SUR LES EFFETS
VITAUX DES COCCOLITHES AU COURS DE LA
TERMINAISON II

I) [ARTICLE] Parallel between the isotopic composition of coccolith calcite and carbon levels across Termination II: Developing a new paleo-CO₂ probe *

Camille Godbillot¹, Fabrice Minoletti¹, Franck Bassinot², Michaël Hermoso³

¹Institut des Sciences de la Terre de Paris (UMR 7193 IStEP), CNRS, Sorbonne Université, 75005 Paris, France

²Laboratoire des Sciences de l'Environnement et du Climat (UMR 8212 LSCE), CEA, CNRS, Université Versailles Saint Quentin, 91191, Gif sur Yvette, France

³Laboratoire d'Océanologie et de Géosciences (UMR 8187 LOG), Université du Littoral Côte d'Opale, CNRS, Université de Lille, 62930 Wimereux, France

1) Résumé en français

Des résultats présentés ci-dessus, il apparaît qu'il existe une ségrégation de la composition isotopique en oxygène et en carbone par taille des coccolithes. Les différences de $\delta^{18}\text{O}$ et de $\delta^{13}\text{C}$ entre coccolithes de différentes tailles (ou « effets vitaux différentiels ») sont assimilables aux écarts observés dans les expériences de culture en laboratoire entre coccolithes de tailles analogues. Ces différences isotopiques ont été liées à des différences de disponibilité en CO₂ entre les petites cellules : les petites cellules, dont le rapport surface/volume est relativement élevé, sont moins affectées par la limitation en carbone du milieu que les grosses cellules, et peuvent ainsi fixer du carbone sous forme de matière organique ou de calcite de façon plus efficace. Dans les expériences de culture, une augmentation de la concentration en CO₂ dans le milieu de vie réduit la différence isotopique entre les coccolithes produits par les petites et grosses cellules.

Au cours de la Terminaison II, une période caractérisée par une hausse des pCO₂ atmosphériques, la différence de composition isotopique en oxygène et en carbone exprimée par les gros et les petits coccolithes (ou effet vital différentiel) diminue significativement. Par ailleurs, le fort coefficient de régression ($R^2 = 0.80$) entre les effets vitaux différentiels en oxygène et en carbone suggère qu'un facteur commun est à l'origine

* Référence : Godbillot, C., Minoletti, F., Bassinot, F., and Hermoso, M.: Parallel between the isotopic composition of coccolith calcite and carbon levels across Termination II: Developing a new paleo-CO₂ probe, *Clim. Past Discuss.* [preprint], <https://doi.org/10.5194/cp-2021-76>, in review, 2021.

de cette diminution. Dans l'article présenté ci-dessous, accepté pour publication dans *Climate of the Past*, nous proposons que l'augmentation de la $[\text{CO}_{2\text{aq}}]$, que nous déduisons des pCO_2 des carottes de glace, et qui est corrélée à la diminution des effets vitaux différentiels des coccolithes, est à l'origine de cette évolution. Dans la première version du manuscrit, nous proposons l'utilisation des effets vitaux différentiels comme *proxy* pour les concentrations passées de CO_2 dans l'océan de surface. Le processus de révision a permis de nuancer ce propos et de montrer que le modèle de régression entre la $[\text{CO}_2]$ et les effets vitaux différentiels bénéficierait, d'une part, d'une meilleure connaissance des autres facteurs influençant les effets vitaux différentiels (le taux de division cellulaire en particulier), et d'autre part d'estimations plus précises de la $[\text{CO}_{2\text{aq}}]$ prenant notamment en compte le différentiel air-océan de pCO_2 .

2) Abstract

Beyond the pCO_2 records provided by ice core measurements, the quantification of atmospheric CO_2 concentrations and changes thereof relies on proxy data, the development of which represents a foremost challenge in paleoceanography. In the paleoceanographic toolbox, the coccolithophores occupy a notable place, as the magnitude of the carbon isotopic fractionation between ambient CO_2 and a type of organic compounds that these photosynthetic microalgae synthesize (the alkenones) represents a relatively robust proxy to reconstruct past atmospheric CO_2 concentrations during the Cenozoic. The isotopic composition of coeval calcite biominerals found in the sediments and also produced by the coccolithophores (the coccoliths) have been found to record an ambient CO_2 signal through culture and sediment analyses. These studies have, however, not yet formalized a transfer function that quantitatively ties the isotopic composition of coccolith calcite to the concentrations of aqueous CO_2 , and, ultimately, to atmospheric CO_2 levels. Here, we make use of a micro-separation protocol to compare the isotopic response of two size-restricted coccolith assemblages from the North Atlantic to changes in surface ocean CO_2 during Termination II (*ca.* 130-140 ka). Performing paired measurements of the isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$) of relatively large and small coccoliths provides an isotopic offset that can be designated as a "differential vital effect". We find that the evolution of this offset follows that of aqueous CO_2 concentrations computed from the ice core CO_2 curve and an independent temperature signal. We interpret this biogeochemical feature to be the result of converging carbon fixation strategies between large and small cells as the

degree of carbon limitation for cellular growth decreases across the deglaciation. We are therefore able to outline a first-order trend between the coccolith differential vital effects and aqueous CO₂ in the range of Quaternary CO₂ concentrations. Although this study would benefit from further constraints on the other controls at play on coccolith geochemistry (growth rate, air-sea gas exchange, etc.), this test of the drivers of coccolith $\Delta\delta^{13}\text{C}$ and $\Delta\delta^{18}\text{O}$ in natural conditions is a new step in the development of a coccolith paleo-CO₂ probe.

3) Introduction

Reconstructing the changes of atmospheric pCO₂ levels over geological timescales has been one of the major challenges in paleoenvironmental research for the last forty years (Neftel et al. 1982; Broecker 1982; Pagani 2013). In particular, due to its effects as a greenhouse gas, atmospheric pCO₂ is believed to have exerted a first-order control on the temperature changes at the Earth's surface that occurred over the Phanerozoic (Berner 1990). On shorter timescales, analyses of the concentrations of CO₂ of air bubbles trapped in Quaternary ice cores, which have provided relatively direct pCO₂ estimates, have exemplified the synchronicity of pCO₂ and glacial-interglacial changes (Petit et al. 1999). Beyond 800 kyrs, however, estimates of atmospheric pCO₂ rely on more indirect proxies, mainly derived from the marine sedimentary record (Broecker 2018). The alkenone ϵ_p proxy uses the magnitude of the carbon isotopic fractionation between algal lipids produced by certain haptophytes and ambient CO₂ to derive CO₂ concentrations (see review by Pagani 2013). Other proxies alternatively derive the levels of aqueous CO₂ from a set of parameters of ocean carbonate chemistry. This is the case of the foraminifera boron isotope proxy, which aims at reconstructing values for surface ocean pH (Sanyal et al. 1995; Foster 2008) and can further be used to derive surface ocean CO₂ (Shao et al. 2019). The 45-million-year record of atmospheric pCO₂ (Y. G. Zhang et al. 2013) and its 66-million-year update (Rae et al. 2021) are a flagship outcome of the ϵ_p and boron proxies in published literature and have yielded invaluable insights into the quantitative forcing of CO₂ decline on Earth cooling during the Cenozoic.

The coccolithophores, the same primary producers that synthesize the alkenones, also operate the intracellular biomineralization of calcite material, the coccoliths (Volkman et al. 1980). The geochemistry of these calcareous nannofossils, albeit ubiquitous in marine sediments since the Jurassic (de Vargas et al. 2007), has been overall set aside in

paleoclimate reconstructions. This is due, in part, to the large biologically-induced offset between coccolith $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ compositions and that of inorganic calcite (or “vital effect”) which hinders their use as traditional $\delta^{18}\text{O}$ paleo-thermometers (Dudley et al. 1986). Recent evidence has, however, shed light on the potential for the coccoliths to record past CO_2 concentrations. Numerical methods, with quantitative constraints stemming from culture data, have provided a valuable understanding on the factors dictating the magnitude of the vital effect (Rickaby, Henderiks, and Young 2010; Bolton and Stoll 2013; Hermoso, Minoletti, et al. 2016; Hermoso, Chan, et al. 2016; McClelland et al. 2017). Collectively, these studies have shown that differences in the metabolic rates of the coccolithophores, in particular photosynthesis and calcification, can be put forward to explain the range of vital effects measured in coccolith calcite, in particular between different coccolithophore species. In turn, the rates of photosynthesis and calcification, which therefore dictate the coccolith vital effect, are dependent on the availability of CO_2 in the environment, on cell size and growth rate, on the ratio of the production of calcite relative to organic matter and on the possible expression of CO_2 concentrating mechanisms (CCMs). As a notable corollary, the magnitude of coccolith vital effects decreases under conditions of increasing medium CO_2 (Hermoso, Chan, et al. 2016). Beyond the culture flasks of the laboratory, this result is also observed in datasets from the geological record: A global decrease in surface ocean CO_2 is believed to explain for instance why the magnitude of the vital effects of coccoliths extracted from marine sediments has increased since the late Miocene (Bolton and Stoll 2013; Hermoso et al. 2020). On shorter geological timescales, variations in vital effects have been observed throughout glacial-interglacial cycles (Jin et al. 2018), and tentatively linked to changes in surface ocean CO_2 (Hermoso 2016). Using the inverse approach, attempts at deriving Eocene-Oligocene CO_2 concentrations from the vital effects of fossil coccoliths using transfer functions from culture data were successful in reproducing the pCO_2 curves obtained using the alkenone and boron paleobarometers (Tremblin, Hermoso, and Minoletti 2016).

Overall, data from the sedimentary record concord with results of culture experiments and numerical modelling as to the role of CO_2 on the isotopic composition of coccolith calcite for both the carbon and oxygen isotope systems. Discrepancies exist, however, between culture results, where CO_2 concentrations can be controlled, and sedimentary data. A core-top study for instance revealed that the oxygen vital effects of Noelaerhabdaceae coccoliths from sediment samples differed from close-living relatives in

culture experiments (Hermoso et al. 2015). A number of methodological caveats indeed hinder the comparison of culture and sedimentary data. This includes the fact that results are obtained exclusively on monoclonal populations grown in light and nutrient-replete environments, the short duration of culture experiments, which leaves little time for cells to adapt (Lohbeck, Riebesell, and Reusch 2012), and the very few datasets available for vital effect sensitivity to changing CO₂ concentrations in low CO₂ environments (< 10 μmol.kg⁻¹).

Despite recent efforts in culture and sedimentary studies, a transfer function for the emerging coccolith vital effect-CO₂ proxy is lacking. Here, we study the isotopic response of a natural assemblage of coccoliths to changes in surface ocean CO₂ during the late Pleistocene. We isolate coccoliths of different size fractions from carbonate oozes of the mid-latitude North Atlantic core MD95-2037. We measure their specific isotopic composition, and study their departures from an inorganic reference – this offset being termed ‘absolute vital effect’ thereafter. We further explore the link between the expression and magnitude of the vital effects and the hypothesized forcing of CO₂, which we derive from the atmospheric pCO₂ curves available for the interval (Bereiter et al. 2015). Specifically, we focus on Termination II (130-140 ka), during which global atmospheric pCO₂ levels increased by 80 ppm (equivalent to a 1.7 μmol.kg⁻¹ increase in CO₂ aq). We pay specific attention to the control of environmental forcing on the isotopic composition of coccolith micro-assemblages differing in taxonomy and size, thus exploring a ‘differential vital effect’. In this study, we aim to push forward the use of this differential vital effect, *i.e.* the isotopic offset between coccoliths of different sizes, as a CO₂ probe throughout the Cenozoic Era.

4) Material and Methods

a) Measurements of coccolith isotopic compositions

- **Ocean study site & age model**

Sediment samples are from the North Atlantic core MD95-2037 (37°05’N, 32°02’W, 2630 m depth) that was retrieved during the IMAGES expedition in 1995 (Bassinot and Labeyrie 1996). The core is located north of the Azores Current (AC), a branch of the North Atlantic Current (NAC) (**Figure V-1**). It also lies north of the Azores Front (AzF), which separates the stratified and low-productivity surface waters of the

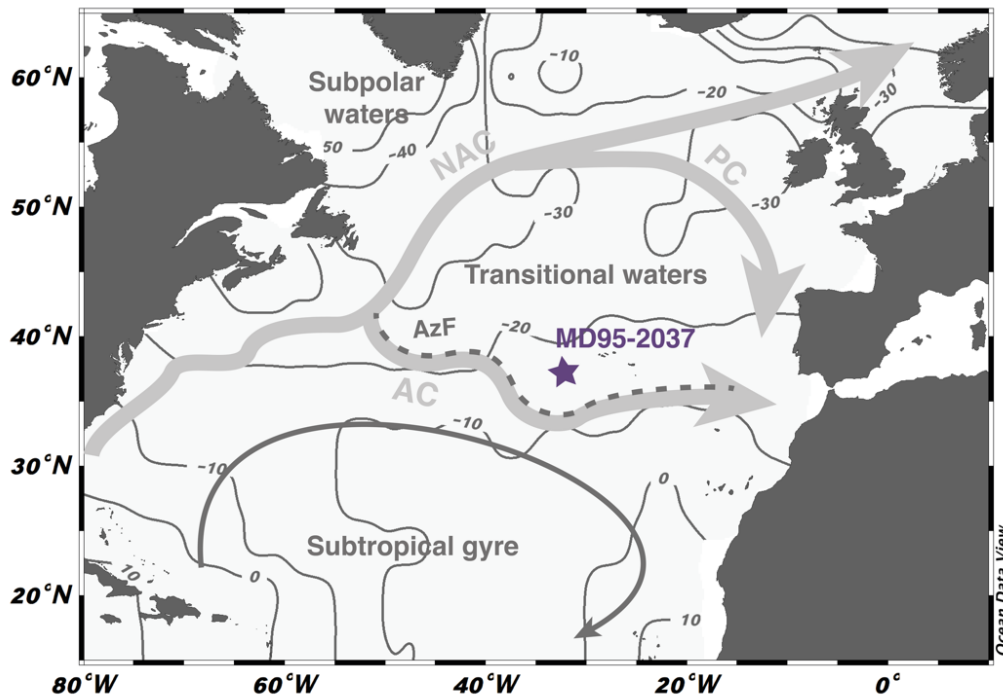


Figure V-1 – Location and hydrological settings of core MD95-2037. The core lies north of the Azores Current (AC) and the associated Azores Front (AzF), a branch of the North Atlantic Current (NAC). It is located in the transitional waters delimited to the north by the Portugal Current (PC). Site location overlays a map of mean annual $\Delta p\text{CO}_2$ (in ppm, Takahashi et al 2011) compiled with the Ocean Data View software (Schlitzer, 2018, <http://odv.awi.de>). Regions with positive (negative) values are sources (sinks) for atmospheric CO_2 .

subtropical gyre in the South from the higher primary productivity region in the North where the winter mixed-layer is deeper (Lévy et al. 2005). The surface water mass is currently located in a region in relative equilibrium with respect to atmospheric CO_2 and aqueous CO_2 exchanges (**Figure V-1**). Previous studies at the site have established $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ curves for the benthic foraminifera species *Cibicides wuellerstorfi* and the planktonic species *Globigerina bulloides* (Villanueva et al. 2001). Together with productivity records from alkenone abundances (Villanueva et al. 2001) and UK_{37} -derived sea surface temperature (SST) records (Calvo et al. 2001), these studies have highlighted the large environmental changes that occurred in the surface ocean across Termination II in this region. This includes a 7°C increase in sea surface temperatures between the glacial maximum and full interglacial conditions, and the southward migration of the Arctic front, which, during glacial intervals, may have progressed as far South as 50°N , with implications on the stratification of the water column and the renewal of nutrients to the surface ocean (Pflaumann et al. 2003; Naafs et al. 2010; X. Zhang et al. 2017).

We established a new age model for site MD95-2037 over Termination II (**Figure**

C1), using the more recent reference records (such as the benthic $\delta^{18}\text{O}$ composite stacks, Lisiecki and Raymo 2005; Lisiecki and Stern 2016) developed since the last model for the site over Termination II was published (Villanueva et al. 2001). The benthic $\delta^{18}\text{O}$ signal from *Cibicides wuellerstorfi* was first aligned to the regional benthic stack for the Deep North Atlantic by (Lisiecki and Stern 2016) using the Analyseries software (Paillard, Labeyrie, and Yiou 1996). The age model was then refined by aligning the *Globigerina bulloides* $\delta^{18}\text{O}$ signal for site MD95-2037 to the stacked Corchia Cave $\delta^{18}\text{O}$ record (Tzedakis et al. 2018), as both records are expected to reflect the changes in surface temperature and ice volume that occurred across this latitudinal band (Drysdale et al. 2005). As done by Govin et al. 2015, we evaluated the accuracy of the age model by calculating the quadratic sum of the individual uncertainties deriving from i) matching errors on Analyseries; ii) the resolution of the aligned record; and iii) the dating error of the reference speleothem $\delta^{18}\text{O}$ ages. The resulting age uncertainties at our site are approximately 3 kyrs at the beginning of the interval of study during the Glacial (*ca.* 140 ka) and at the end of the interval comprising the Last Glacial Inception (*ca.* 118 ka; Calov et al. 2005). They are more modest (approx. 0.8 kyrs) during Heinrich Event 11 (H11) and the Last Interglacial (LIG).

- **Purifying coccolith fractions from core sediment samples.**

Sediments from the studied sections of core MD95-2037 consist of calcareous nanofossil oozes with a carbonate content ranging from 73 to 89%. Purified coccolith fractions were obtained for the interval of study (~100-145 ka) at a sampling resolution of ~20 cm at the beginning and end of the interval, and ~10 cm across Heinrich Event 11 and Termination II. We applied the separation protocol described in Minoletti et al., 2009 based on a cascade of microfiltering steps eased by gentle ultrasonic treatment. About 2g of core sediments were suspended in neutralized deionized water and sieved through a 20 μm nylon mesh to isolate the coarse fraction, while the <20 μm filtrate (fine fraction) was sequentially filtered through polycarbonate membranes of 12, 8, 5, 3 and 2 μm nominal apertures. Smear slides were prepared from the retentates of each membrane. This was done to check the granulometry and the purity of the fractions using a Zeiss Axio Imager M1 optical microscope fitted with a circular polarizer at Sorbonne Université, Paris. From the observations made on the microscope, we selected the 5-8 μm fraction where *Calcidiscus* spp. coccoliths made up 60 to 70% of the total content, and the 2-3 μm size class where

Gephyrocapsa spp. coccoliths made up 60 to 85% of the content. These fractions were further run for isotopic analysis. Additional fine-scale observations were made using scanning electron microscopy (Zeiss Supra 55VP at Sorbonne Université) on both size fractions to check for the preservation state of the coccoliths (**Figure C2**). For all samples, we found preservation to be good, with sparse etching and no significant overgrowth of calcite.

- **Isotopic analyses.**

Between 50-80 μg of microseparated sample residues were collected for each level for both size fractions studied and introduced inside a Kiel IV Carbonate Device. The carbonate fraction was digested in ortho-phosphoric acid at 70°C, the resulting CO_2 gas was purified and run in a Delta V Advantage IRMS by Thermo Scientific for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ analysis at Sorbonne Université. Values were calibrated relative to the Vienna Pee Dee Belemnite (\textperthousand VPDB) via the NBS-19 international standard. Standard errors (1σ), which are calculated by running a minimum of six samples of NBS-19 per series of analyses, are $\pm 0.05\text{\textperthousand}$ for $\delta^{13}\text{C}$ and $\pm 0.1\text{\textperthousand}$ for $\delta^{18}\text{O}$ values.

- b) Quantification of the coccolith vital effects*

Coccolithophores produce their coccoliths out of isotopic equilibrium relative to the environment in which they live (Dudley et al. 1986). As our working hypothesis is that the magnitude of the vital effect in fossil coccolith calcite conveys a pCO_2 signal, it is necessary to quantify this biologically-induced isotopic phenomenon in the fossil record and to study how its magnitude evolved with a changing (CO_2) environment.

- **Absolute vital effects**

Absolute vital effects are defined as the departure between the isotopic composition of the coccoliths and a theoretical inorganic calcite grown in the same conditions of temperature and isotopic composition of the medium. Previous studies have used the foraminiferal record to derive pseudo-inorganic values for the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ compositions of calcite (Hermoso 2016; Jin et al. 2018; Stoll et al. 2019; Hermoso et al. 2020), as it is possible to hand-pick individuals and apply species-specific transfer functions between foraminifera test calcite and inorganic calcite (Pearson 2012). It must be stressed that such a biogeochemical framework heavily relies on the fact that coeval coccolithophores and planktonic foraminifera have a similar ecology (thus record the properties of the same water

mass) and that foraminiferal calcite has a known and constant vital effect during the investigated time slice. Due to their relatively small vital effects and both spatially-limited and shallow living environments (Rebotim et al. 2017), foraminifera species such as *Globigerinoides ruber* and *Orbulina universa* can be regarded as adequate substrates to derive the inorganic reference. In this study, in the absence of these specific foraminifera species in the sediments, we attempt to derive the carbon isotopic composition of inorganic calcite $\delta^{13}\text{C}_{\text{inorg}}$ (in ‰ VPDB) from the composition of *Globigerina bulloides* planktonic foraminiferal calcite (Villanueva et al. 2001) using the equation in Bemis et al. 2000:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{inorg}} = 0.11 \times T + 2.07 + \delta^{13}\text{C}_{\text{bulloides}} \quad (\text{Eq. V. 1})$$

where T is the temperature in °C and $\delta^{13}\text{C}_{\text{bulloides}}$ is expressed in ‰ VPDB. Note here that the temperature effect on the *G. bulloides* vital effect is negligible (0.71‰) over the range of temperature change (7°C) at site MD95-2037 across Termination II, when compared to the $\delta^{13}\text{C}$ fluctuations observed for the coccolith fractions (see **Results** section). The offset between *G. bulloides* and inorganic calcite $\delta^{13}\text{C}$, which is at least 3‰, is among the largest measured for foraminifera species, a feature that studies attribute to higher metabolic rates (Kahn and Williams 1981; Bemis et al. 2000).

On the other hand, the oxygen isotope vital effect for *G. bulloides* is more restricted and is not dependent on temperature, with a reported value relative to inorganic calcite (sensu Kim and O'Neil 1997) equal to -0.52‰ (Bemis et al. 1998). We therefore calculated the inorganic reference $\delta^{18}\text{O}_{\text{inorg}}$ as follows:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{inorg}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{bulloides}} + 0.52 \quad (\text{Eq. V. 2})$$

with $\delta^{18}\text{O}_{\text{inorg}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{bulloides}}$ both expressed in ‰ VPDB.

From the above, we can tentatively calculate the absolute vital effects of coccoliths:

$$\Delta^{13}\text{C}_{\text{abs}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{coccolith}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{inorg}} \quad (\text{Eq. V. 3})$$

and

$$\Delta^{18}\text{O}_{\text{abs}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{coccolith}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{inorg}} \quad (\text{Eq. V. 4})$$

with $\delta^{13}\text{C}_{\text{coccolith}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{coccolith}}$ the isotopic compositions of either the *Gephyrocapsa*-rich 2-3 μm or the *Calcidiscus*-rich 5-8 μm fractions (in ‰ VPDB).

Coccolithophore cell size exerts a major control on the expression and magnitude of vital effects in coccolithophore organic compounds (alkenones) and calcite biominerals (coccoliths) (Popp et al. 1998; Hermoso 2014). Studies of fossil coccoliths, together with results from numerical and culture experiments (Bolton and Stoll 2013; Hermoso, Minoletti, et al. 2016; McClelland et al. 2017; Hermoso et al. 2020), have shown that the degree of utilization of carbon from the internal pool tends to become more uniform between large and small cells when carbon limitation decreases in the environment, as does their composition in $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$. Under replete ambient CO_2 concentrations, the demand in carbon for the metabolism is satisfied by the supply also for the largest species, despite their smaller surface-to-volume ratio. Thus, between carbon limited- and carbon-replete conditions, the magnitude of the vital effect of a coccolith is a function of the concentration of CO_2 and of its size.

- **Differential vital effects**

We quantify these differential vital effects (noted as the $\Delta_{\text{small-large}}$ notation) as the isotopic offsets between coccoliths differing in size, a measure directly linked to the size of the cell that produced them (Henderiks 2008). Here, they are calculated as the difference in $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ compositions between the *Gephyrocapsa*-rich 2-3 μm and the *Calcidiscus*-rich 5-8 μm fractions.

$$\Delta^{13}\text{C}_{\text{small-large}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{Gephyrocapsa-rich}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{Calcidiscus-rich}} \quad (\text{Eq. V. 5})$$

and

$$\Delta^{18}\text{O}_{\text{small-large}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{Gephyrocapsa-rich}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Calcidiscus-rich}} \quad (\text{Eq. V. 6})$$

with all fraction $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ expressed in ‰ VPDB.

A foremost advantage of using an isotopic offset between two “coccolith” signals is that it is not influenced by the possible biases introduced by the calculation of the isotopic composition of inorganic calcite (including temperature and the possible vital effects affecting foraminifera $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$). Therefore, only the measurement of the isotopic composition of two coccolith fractions of distinct sizes is needed.

c) Input CO_2 values used for our calibration of the coccolith vital effects

The surface ocean is in constant chemical exchange with the atmosphere with

respect to CO₂. When the air and the ocean are at equilibrium, aqueous CO₂ concentrations can be computed directly from atmospheric pCO₂ via Henry's Law, provided that sea surface temperatures (SSTs) and salinity are known (Zeebe and Wolf-Gladrow 2001). We used the pCO₂ data from the Antarctic ice cores (Bereiter et al. 2015) to calculate equilibrium concentrations in aqueous CO₂ for site MD95-3037 over Termination II in the mixed-layer water mass, where coccolithophores thrive (Winter et al. 2002). SST estimates are taken from the alkenone-derived UK_{37'} record for the core by Calvo et al. 2001, which documents an increase from 13 to 21°C across Termination II. Salinity estimates at our site were obtained following the method of Gray and Evans 2019 by scaling the maximum salinity changes (around +1.5 psu in the glacial ocean relative to modern salinity at our site; De Vernal et al., 2005) with the sea level curve published by Spratt and Lisiecki, 2016. Salinity varies from 34.5 during the glacial to 36 during the interglacial. Calculations of the concentration of aqueous CO₂ were made using the “seacarb” package in R (<https://CRAN.R-project.org/package=seacarb>) with K₁ and K₂ constants from Lueker et al., 2000. Error estimates (1SD) for [CO₂] were obtained by running 10,000 Monte Carlo simulations with the following uncertainties: ice core pCO₂ ± 3 ppm (Petit et al. 1999), and a conservative estimate of salinity of ± 1 psu. We considered a ± 1.2°C error on SST estimates (Conte et al. 2006). The UK_{37'} paleothermometer is overall considered to yield reliable estimates of past surface sea surface temperatures (Herbert 2003). An overestimation of UK_{37'}-derived SSTs might arise in particular when C_{37:4} alkenone abundances exceed 5%, which generally occurs in locations with freshwater inputs (Calvo, Grimalt, and Jansen 2002). Above this threshold, the UK_{37'}-SST relationship breaks down. Here, while C_{37:4} alkenones are indeed found in larger concentrations during glacials than during interglacials at the nearby U1313 site, their concentration does not exceed 5% (Stein et al. 2009).

5) Results & Discussion

a) *Size controls on coccolith vital effects*

The relatively small coccoliths of the *Gephyrocapsa*-dominated 2-3 μm fractions exhibit δ¹³C values that span from -0.14 to 1.70‰ (**Figure V-2**). Larger coccoliths from the *Calcidiscus*-dominated 5-8 μm fractions exhibit more negative (“lighter”) δ¹³C compositions ranging from -1.50 to -2.36‰. This 1.5 to 3‰ difference in δ¹³C between the

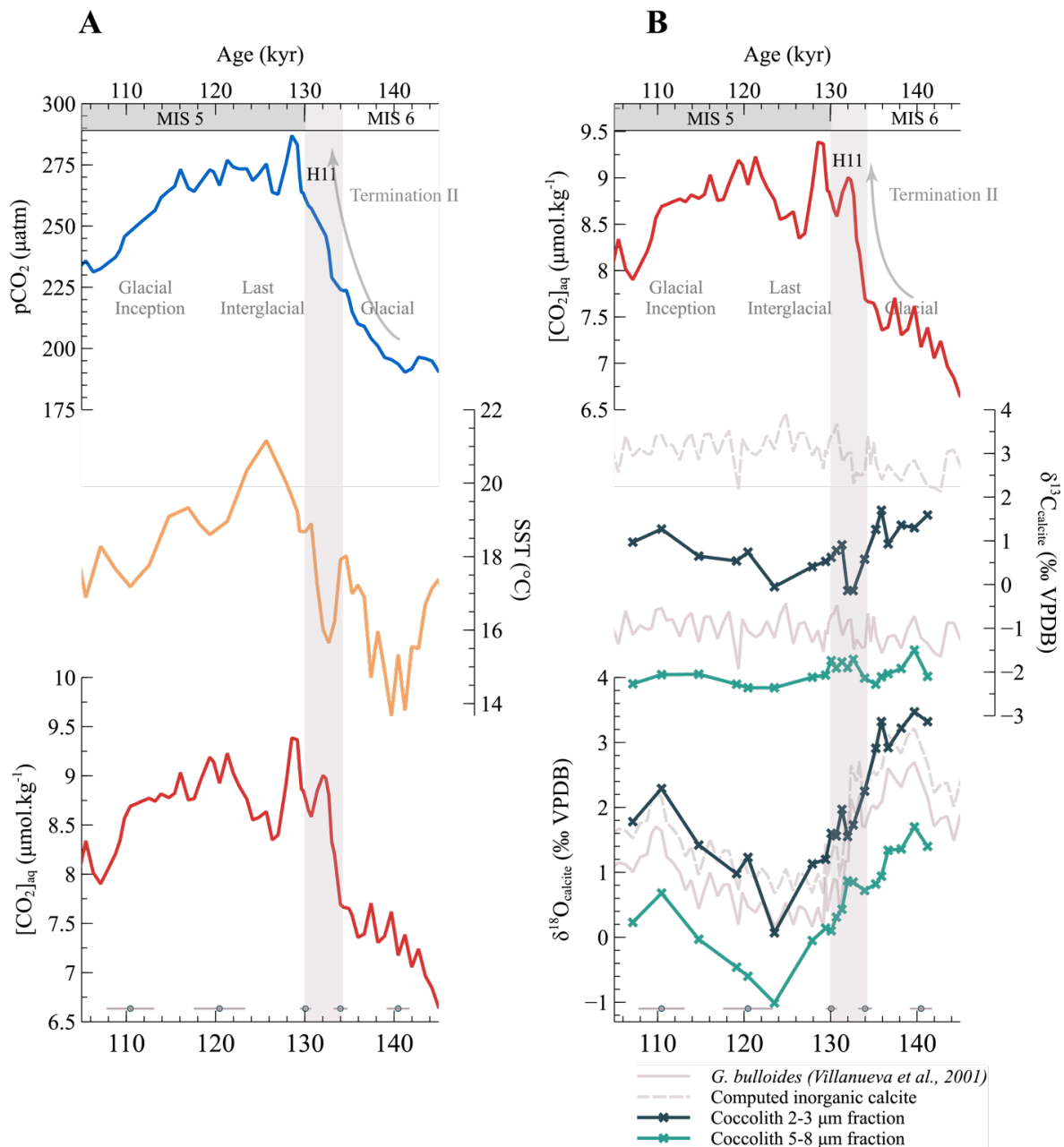


Figure V-2 – Deglacial changes in the isotopic composition of coccolith size fractions, sea surface temperatures and aqueous CO₂ concentrations. Panel A: the aqueous CO₂ curve is derived from the ice core pCO₂ (Bereiter et al. 2015) and sea surface temperature (SST) records from Calvo et al., 2001 (see Methods section). Panel B: changes in coccolith δ¹³C and δ¹⁸O per size fraction considered across the interval. Also reported are the values of the isotopic composition of foraminifera *G. bulloides* calcite (Villanueva et al, 2001) from which we tentatively derived values for the δ¹³C and δ¹⁸O of inorganic calcite (see Methods section). Age uncertainties over the interval of study are shown (bottom grey points).

isotopic compositions of the small versus the large coccoliths confirms previously observed biogeochemical data from culture experiments between *Gephyrocapsa* and *Calcidiscus* strains (Ziveri et al. 2003; Hermoso 2014), and the observations made in sedimentological studies (Bolton and Stoll 2013).

For the oxygen isotope system, the $\delta^{18}\text{O}$ composition of the *Gephyrocapsa* fraction ranges from 0.07 to 3.47‰, while that of the *Calcidiscus* fraction is consistently more negative across the interval, ranging from -1.01 to 1.70‰. As for the carbon system, this 1.5‰ offset is within the range of the isotopic differences between cultured *Gephyrocapsa* and *Calcidiscus* coccoliths, where the $\delta^{18}\text{O}$ of *Gephyrocapsa* coccolith calcite is typically 1 to 2‰ more positive than inorganic calcite, and 2 to 3‰ more positive than *Calcidiscus* coccolith calcite (Ziveri et al. 2003; Candelier et al. 2013; Hermoso, Minoletti, et al. 2016).

Culture and numerical experiments have attributed the large isotopic difference in both carbon and oxygen systems between *Gephyrocapsa* and *Calcidiscus* coccoliths to the different strategies of carbon acquisition between coccolithophore cells of different sizes. In the carbon system on the one hand, small cells are less sensitive to limitations in the diffusive supply of CO_2 to the cell due to a relatively larger surface-to-volume ratio than larger cells (Popp et al. 1998; Burkhardt, Riebesell, and Zondervan 1999). This enables small cells to fix more carbon through photosynthesis, and in turn, they produce coccoliths from a remaining internal carbon pool with a more positive (“heavier”) $\delta^{13}\text{C}$ composition than larger cells (McClelland et al. 2017). On the other hand, the factors driving the array of oxygen vital effects amongst strains are not so well constrained. There is compelling evidence that coccoliths are isotopically mineralized from HCO_3^- ions that are pumped from the intracellular carbon pool into the coccolith vesicle (N. Nimer, Brownlee, and Merrett 1994; Brownlee and Taylor 2004). It has been hypothesized that the degree of equilibration between CO_2 and water molecules inside the intracellular carbon pool sets the amplitude of the coccoliths’ vital effect (Hermoso, Minoletti, et al. 2016). Hence small cells, which calcify more quickly than large cells, source HCO_3^- that has maintained the original “heavy” $\delta^{18}\text{O}$ composition of the CO_2 diffused through the cell membrane, and ultimately produce coccoliths with a more positive $\delta^{18}\text{O}$ than large cells.

Overall, coccolith $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ across Termination II confirm the size-dependence of isotopic signals observed in culture and numerical experiments. In this next part, we will try and establish how these isotopic compositions compare to the inorganic reference computed from the isotopic composition of foraminiferal tests in the sedimentary record, since, in culture and numerical experiments, the magnitude of coccolith vital effects has been tied to the degree of carbon limitation in the medium (Rickaby, Henderiks, and Young 2010; Hermoso 2014; Hermoso, Godbillot, and Minoletti 2020).

b) Controls on absolute coccolith vital effects

As shown in **Figure V-3**, both coccolith size fractions exhibit very negative $\delta^{13}\text{C}$ compositions relative to the computed values for inorganic calcite. The small 2-3 μm coccolith fraction lies 1 to 3‰ below inorganic calcite, while the offset is around -5‰ for the larger 5-8 μm fraction (**Figure V-3**). This offset is reduced in the oxygen system: The 2-3 μm fraction has a $\delta^{18}\text{O}$ composition close to that of inorganic calcite (an approximate +0.2‰ offset), while the 5-8 μm fraction exhibits a mean +1.3‰ offset relative to inorganic calcite (**Figure V-3**).

Taking the foraminifera-derived inorganic reference at face value, it thus appears that the magnitude of $\Delta^{13}\text{C}_{\text{abs}}$ for both size fractions is much larger than those observed for cultured coccoliths. In culture experiments, *Gephyrocapsa* typically displays an absolute vital effect in carbon and oxygen between -1 and 0‰ and between 1.0 and 1.3‰, respectively. *Calcidiscus* coccolith calcite typically lies 0.5 to 2‰ below inorganic calcite in both carbon and oxygen systems (Hermoso 2014; Hermoso, Chan, et al. 2016; McClelland et al. 2017). We suggest that these differences result from the calculation of the inorganic reference from foraminifera isotopic records. Most empirical equations from culture experiments linking the isotopic composition of foraminifera tests to that of inorganic calcite are tested under changing medium temperature (Bemis et al. 2000, 1998). In the present study specifically, the use of the isotopic composition of *Globigerina bulloides* to estimate the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of inorganic calcite is additionally hindered by the large uncertainties surrounding this foraminifera's vital effect and its life cycle within the water column. *Globigerina bulloides* indeed has one of the largest vital effects among foraminifera: the isotopic composition of its test lies respectively 4‰ and 0.5‰ below that of inorganic calcite in the carbon and oxygen systems in the surface ocean (Kahn and Williams 1981), an array of values consistent with results from culture experiments (Bemis et al. 1998, 2000) (**Figure V-3**). The -4‰ offset in the carbon system is however reduced to 2‰ at a 100 m depth where this species thrives (Kahn and Williams 1981). Similarly, the offset in the oxygen system varies from 0.5‰ to 1.5‰ in the first 100 m (Kahn and Williams 1981). As large uncertainties persist as to the calcification depth of this foraminifera, which migrates down the water column during its life cycle (Blanc and Bé 1981), we are unable to derive a reliable and accurate measurement of the isotopic composition of inorganic calcite from *G. bulloides*. Thus overall, we deem the uncertainties

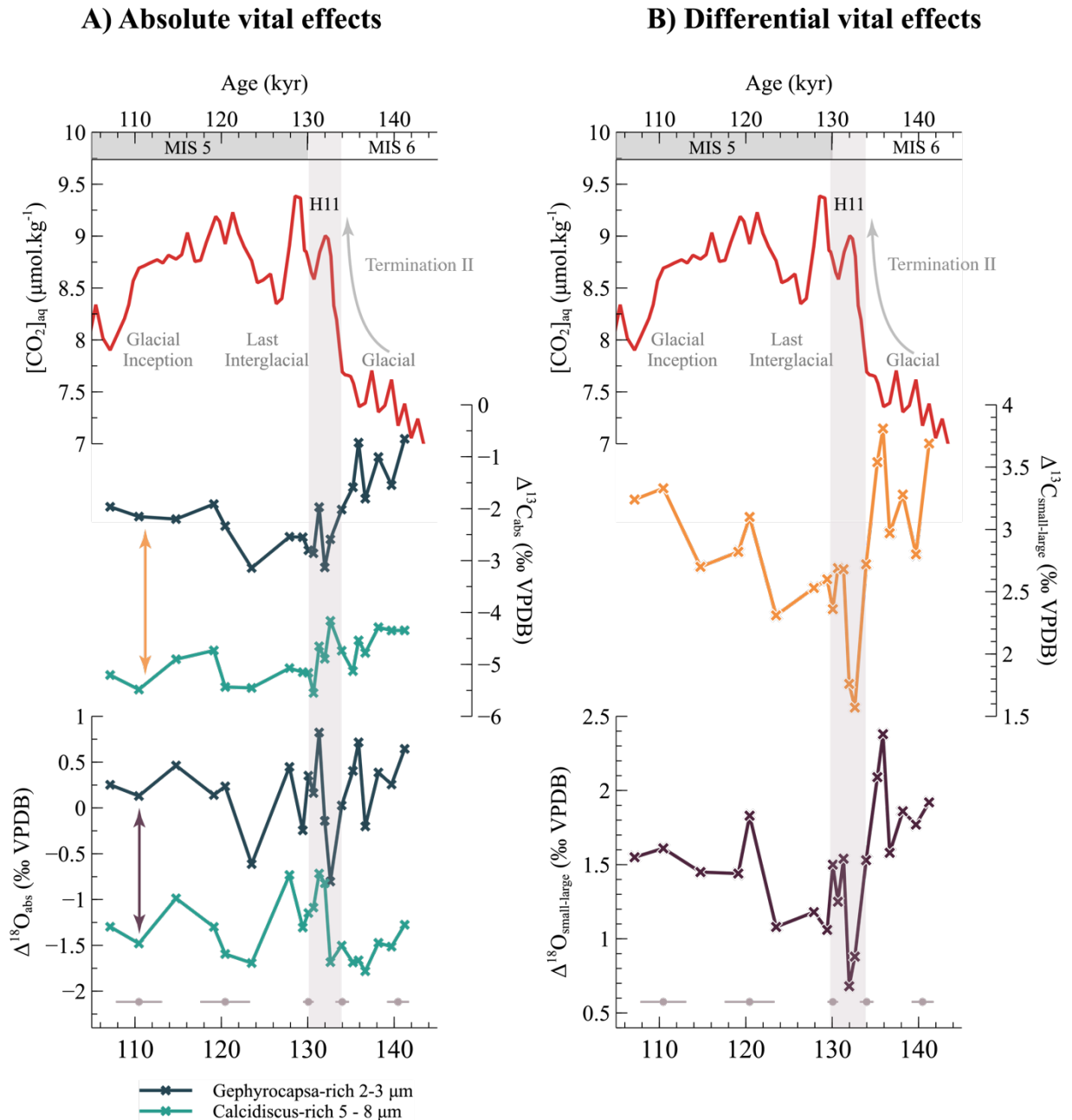


Figure V-3 – Expression of the coccolith vital effects, both absolute (A) and differential (B), across Termination II. A: the magnitude of the coccolith absolute vital effect seems to be dependent on coccolith size. Arrows in panel A represent the differential vital effects represented in the associated panel B: the differential vital effect in both carbon and oxygen isotopes is less marked during the interglacial with high aqueous CO₂ concentrations than during the glacial maximum.

surrounding the computation of absolute coccolith vital effects from the foraminifera data too large to interpret their changes across the interval.

c) Controls on differential coccolith vital effects

Having highlighted the different biases affecting the interpretation of absolute vital effect results in this study, we choose to focus the rest of our interpretations on the

differential vital effects, which do not require the computation of an inorganic reference. Several studies in the geological record (Bolton and Stoll 2013; Tremblin, Hermoso, and Minoletti 2016; Hermoso et al. 2020) indeed suggest their variations carry an environmental signal, which we propose to test and quantify below.

- **Covariation of differential vital effects across the interval of study**

In this study, coccoliths from the *Gephyrocapsa* 2-3 μm fraction exhibit more positive vital effects for both carbon and oxygen than the larger coccoliths throughout the interval (a mean of 2.8‰ and 1.5‰, respectively; **Figure V-3**). This, as detailed above, is within the range of the vital effect differences observed in culture experiments between *Gephyrocapsa* and *Calcidiscus* strains. Interestingly, the isotopic offset between both size fractions is not constant through time. In detail, the largest offset for both carbon and oxygen vital effects is found at the beginning of the interval in the glacial ocean (at 3.81 and 2.38‰ respectively). Both $\Delta^{13}\text{C}_{\text{small-large}}$ and $\Delta^{18}\text{O}_{\text{small-large}}$ generally decrease across the deglaciation. They reach a minimum during the cold Heinrich Event 11 (1.57 and 0.68‰, respectively). Relatively steady during the Last Interglacial, the $\Delta^{13}\text{C}_{\text{small-large}}$ and $\Delta^{18}\text{O}_{\text{small-large}}$ increase at the onset of the last glaciation. Over the entire interval, $\Delta^{13}\text{C}_{\text{small-large}}$ and $\Delta^{18}\text{O}_{\text{small-large}}$ display a regression coefficient (r^2) of 0.80 and a p -value $< 10^{-7}$: When the difference in $\delta^{13}\text{C}$ between small and large coccolith size fractions increases, the offset in their $\delta^{18}\text{O}$ increases as well. Similar results were obtained by Bolton and Stoll 2013; Hermoso et al. 2020 in the fossil record in two case studies spanning intervals of the Miocene. They argue that an environmental parameter, namely CO_2 , is at the origin of the variations of both carbon and oxygen differential vital effects.

- **Controls of CO_2 on carbon and oxygen differential vital effects**

Coccolithophores rely on available aqueous CO_2 in the surface ocean to fix carbon both through photosynthesis and calcification (Hein and Sand-Jensen 1997; Monteiro et al. 2016). The $\Delta^{13}\text{C}_{\text{small-large}}$ and $\Delta^{18}\text{O}_{\text{small-large}}$ offsets show a statistically significant correlation with changes in the ambient CO_2 concentrations ($r^2 = 0.44$, $p < 10^{-2}$ and $r^2 = 0.51$, $p < 10^{-3}$, respectively; **Figure V-4**). When the CO_2 content increases in the surface ocean, the isotopic offset between large and small coccoliths decreases. The relationship with atmospheric $p\text{CO}_2$ as recorded in the Antarctic ice cores is not as significant, however, with a r^2 of 0.27 ($p = 0.02$) between coccolith $\Delta^{13}\text{C}_{\text{small-large}}$ and ice core $p\text{CO}_2$, and a r^2 of 0.37 ($p < 0.01$) with $\Delta^{18}\text{O}_{\text{small-large}}$ (**Figure C3**). The largest decoupling between atmospheric and

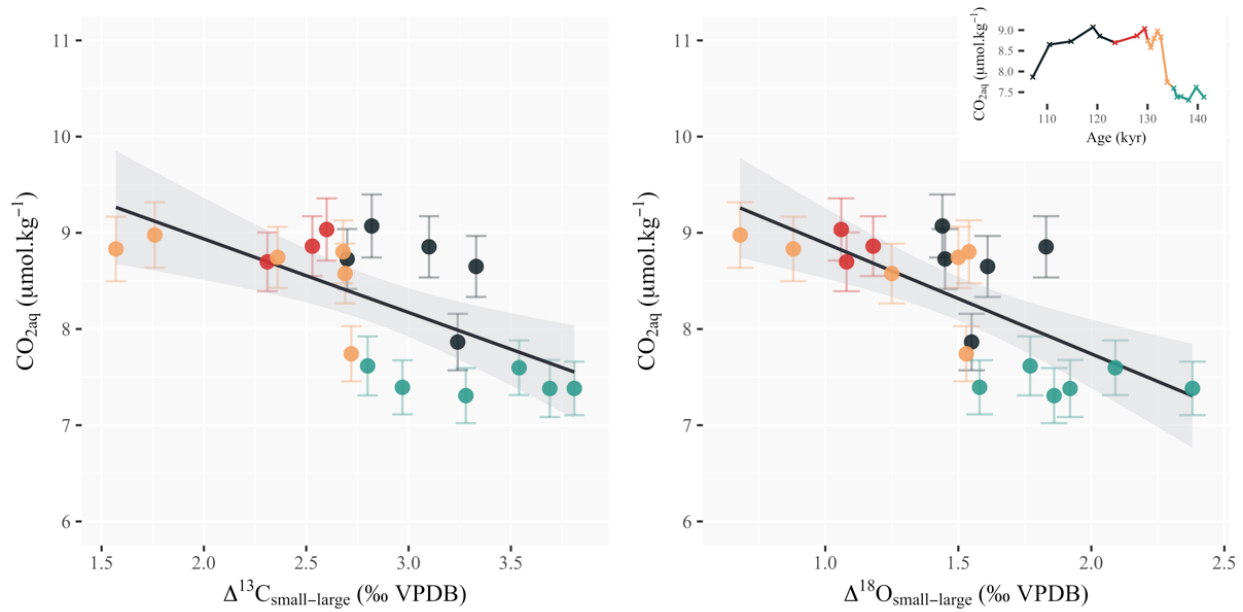


Figure V-4 – Scatter plots of the differential vital effects in carbon and oxygen vs. aqueous CO₂ concentration. $\Delta^{13}\text{C}_{\text{small-large}}$ and $\Delta^{18}\text{O}_{\text{small-large}}$ correlate with changes in the ambient CO₂ concentrations ($R^2=0.44$, $p < 10^{-2}$ and $R^2 = 0.51$, $p < 10^{-3}$ respectively). Data points are colored according to the time period considered: the glacial maximum (green), Heinrich Event 11 (orange), the interglacial (red) and glacial inception (black). Inset are the surface ocean CO₂ concentrations across the deglaciation (calculations are detailed in the Material and Methods section).

oceanic CO₂ over the interval occurs during Heinrich Event 11. This marked cold event in the mid-latitude North Atlantic (Jiménez-Amat and Zahn 2015; Deaney, Barker, and Van De Flierdt 2017) leads to a short-lived event of increased pCO₂ solubility and thus increased aqueous CO₂ concentrations (*ca.* 9 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$). This peak in oceanic CO₂ levels, which does not appear in the global atmospheric pCO₂ record, coincides with the lowest magnitudes of differential coccolith vital effects across the interval.

Culture and numerical studies offer insight into the way that changes in CO₂ concentrations drive the variations in the difference in $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of small versus large cells (Bolton and Stoll 2013; Hermoso, Chan, et al. 2016; McClelland et al. 2017). In the modern ocean, phytoplankton cells experience CO₂ limitation (Hein and Sand-Jensen 1997; Reinfelder 2011). This is especially the case for the larger cells, which are less permeable to ambient CO₂ due to a small surface-to-volume ratio (Popp et al. 1998). Culture studies have demonstrated that when CO₂ concentrations in the culture medium increase, increasing photosynthetic carbon fixation in large cells drives their coccolith $\delta^{13}\text{C}$ towards “heavier” values, thereby reducing the $\Delta^{13}\text{C}_{\text{small-large}}$ (Hermoso, Chan, et al. 2016; McClelland et al. 2017). In the oxygen system, the reduction of $\Delta^{18}\text{O}_{\text{small-large}}$ under conditions of increasing CO₂ is explained by an increase in the equilibration time of HCO₃⁻

with CO₂ in small cells, due to a larger supply of CO₂ from the environment into the intracellular pool. As a result, their coccolith δ¹⁸O evolves towards “lighter” values, similar to that of large coccoliths.

In agreement with culture results, both Δ¹³C_{small-large} and Δ¹⁸O_{small-large} scale inversely with CO₂ changes over the interval. A standard OLS regression models yields the following relationship between coccolith differential vital effects and aqueous CO₂ for aqueous CO₂ concentrations below 10 μmol.kg⁻¹ (Eqs. 7 and 8, for the carbon and oxygen isotopic systems, respectively):

$$CO_2 (\pm 0.51) = -0.76 \times \Delta^{13}C_{small-large} + 10.47 \quad (Eq. V. 7)$$

$$CO_2 (\pm 0.48) = -1.15 \times \Delta^{18}O_{small-large} + 10.04 \quad (Eq. V. 8)$$

with CO₂ in μmol.kg⁻¹, and Δ¹³C_{small-large} and Δ¹⁸O_{small-large} in ‰ VPDB. Compared to the CO₂ ranges tested in culture experiments (typically 1 to 5 times present-day concentrations; Rickaby et al., 2010; Bach et al., 2013; Hermoso et al., 2016b), the range of the increase in surface ocean aqueous CO₂ at site MD95-2037 corresponding to the atmospheric pCO₂ change throughout Termination II is arguably small in absolute values (1.9 μmol.kg⁻¹ at core MD95-2037). However, the rise from 7.3 to 9.2 μmol.kg⁻¹ represents a 25% relative increase in CO₂ over the deglaciation in a very carbon-limited ocean, and is thus likely to trigger a strong response in coccolith metabolic rates. This is evident in **Figure V-5**, which shows that the sensitivity of coccolith differential vital effects to the measured changes in CO₂ in our study is twice as large as the one derived from the datasets of Bolton et al., 2012 for the Late Miocene on similar coccolith size fractions (see **Table C1** for details on the datasets used).

The largest change in carbon and oxygen differential vital effects occurs at the end of MIS 6, from the onset to the peak of Heinrich Event 11 centred around 132 ka. In the glacial (G) ocean, during the Last Interglacial (LIG) and the Glacial Inception (GI), differential vital effects display a variability that does not seem to correspond to a change in CO₂ levels (**Figure V-4**). This might be due to either i) processes other than CO₂ affecting coccolithophore calcification and photosynthesis and thus vital effects (*i.e.* growth rate, carbon concentrating mechanisms) or ii) a disequilibrium between atmosphere and seawater CO₂ concentrations. These points are discussed below.

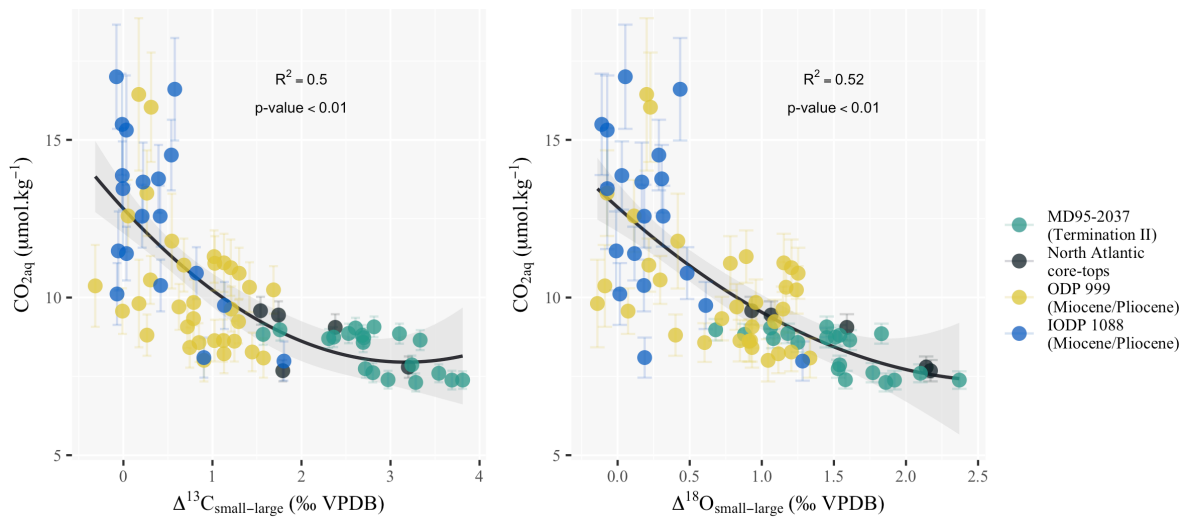


Figure V-5 – Coccolith differential vital effect sensitivity to changes in aqueous CO₂ since the Miocene. Differential vital effects are more important in the Late Pleistocene and modern-day ocean than during the Miocene. The correlation between aqueous CO₂ and differential vital effects in carbon ($R^2 = 0.5$) or oxygen ($R^2 = 0.52$) suggests that an increase in carbon limitation might be responsible for the observed change. Coccolith vital effect datasets are from (Bolton, Stoll, and Mendez-Vicente 2012) for the Miocene and Pliocene, and Candelier et al. 2013 and Hermoso et al. 2015 for the North Atlantic core-tops. The pCO₂ records used to compute aqueous CO₂ for the Miocene and Pliocene datasets are from Rae et al., 2021. SST data for site 1088 are from Herbert et al. 2016. For site 999 we took the composite SST record from Rae et al., 2021, as no SST dataset spanned the whole of the differential vital effect record for site 999. Core-top CO₂ concentrations were calculated using a pre-industrial pCO₂ of 280 ppm and SST data from WOA13 (Locarnini et al. 2013).

- **Impact of coccolithophore physiology changes on differential vital effects**

The direct comparison of coccolith differential vital effects to CO₂ concentrations can be complicated by the influence of a number of physiological factors affecting the geochemistry of the coccolithophores. In addition to the cellular surface-to-volume ratio and supply of carbon in the form of CO₂ already mentioned above, coccolith vital effects are also dependent on growth rate (μ), and the possible presence of CO₂ concentrating mechanisms (CCMs).

At a given [CO₂], larger division rates increase the demand of the cell for carbon (Popp et al. 1998). Larger division rates might therefore increase coccolith vital effects in the absence of any change of [CO₂]. However, modeling and culture results reveal an inverse relationship linking cell size (thus surface/volume ratio) and growth rate (Huete-Ortega et al. 2012; Aloisi 2015), which suggests that any change in growth rate is theoretically compensated by a change in cell size. If across the interval there is nevertheless a shift towards coccolithophore assemblages with larger growth rates within

a given size fraction, this could reduce the efficiency of coccolithophore photosynthesis and calcification. Specifically, an increase in growth rate with no observable change in cell size could explain why $\Delta^{13}\text{C}_{\text{small-large}}$ and $\Delta^{18}\text{O}_{\text{small-large}}$ increase between the LIG and GI despite similar $[\text{CO}_2]$ (**Figure V-5**). The records of surface productivity during Termination II report however that coccolithophore productivity likely decreased over the studied interval. Indeed surface productivity at the location of core MD95-2037 is believed to have been more elevated during glacial times (Naafs et al. 2010; Schwab et al. 2012; Cavaleiro et al. 2018). Studies attribute this glacial increase in primary productivity to a southward migration of the Azores Front during glaciations as a probable response to increasing westerly and/or trade winds (Villanueva et al. 2001; Naafs et al. 2010). The displacement of the Azores Front back to its present-day location during deglaciations could limit coccolithophore growth rates during interglacials, and explain why vital effects generally decrease over the Termination II. However, studies suggest that variations in surface productivity (and thus, coccolithophore growth rates) occurred on millennial timescales in the midlatitude North Atlantic (Villanueva et al. 2001; Schwab et al. 2012). The alkenone concentrations available at this site over Termination II (Villanueva et al. 2001), a proxy for coccolithophore growth rate changes, account for these rapid changes. However, they are uncorrelated to coccolithophore differential vital effects (**Figure C3**). Including alkenone concentrations in Eqs. 7 and 8 relating coccolith differential vital effects to aqueous CO_2 does not lead to better regression coefficients. Overall, this suggests that growth rate changes are not responsible for the observed discrepancies between $\Delta^{13}\text{C}_{\text{small-large}}$, $\Delta^{18}\text{O}_{\text{small-large}}$ and $[\text{CO}_2]$.

In addition to growth rate changes, the presence of CO_2 concentrating mechanisms (CCMs) can also affect the sensitivity of the vital effect to changing CO_2 concentrations. These mechanisms, which might include the excretion of carbonic anhydrase (CA) or dissolved inorganic carbon transporters (Reinfelder 2011), increase the carbon supply, either from the environment to the cell, or from the cytoplasm to the chloroplast. Over our interval of study, the presence of CCMs in coccolithophores of both coccolith size fractions might explain why some $\Delta^{13}\text{C}_{\text{small-large}}$ and $\Delta^{18}\text{O}_{\text{small-large}}$ values of the glacial maximum are low, despite low ambient CO_2 . Previous studies have invoked the presence of CCMs to explain why the transfer function established for the alkenone ϵ_p -barometer is not suitable for periods with low surface ocean CO_2 levels such as glacial maxima (Stoll et al. 2019; M. P. S. Badger et al. 2019). Here, only a fraction of the $\Delta^{13}\text{C}_{\text{small-large}}$

large and $\Delta^{18}\text{O}_{\text{small-large}}$ data points in the low- CO_2 surface ocean lie aside the general trend, indicating no threshold value below which coccolithophore inducible CCMs might be upregulated. This is compatible with observations from culture experiments performed on *Emiliana huxleyi* that report that CCMs are upregulated in the cell when $[\text{CO}_2]$ falls below $7.5 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ in the medium (Bach et al. 2013). It is also compatible with results from other culture experiments which find no CCM upregulation in *Gephyrocapsa* cells in conditions of carbon limitation (N. A. Nimer, Iglesias-Rodriguez, and Merrett 1997). Moreover, under the standing hypothesis, CCM upregulation must impact both photosynthesis and calcification rates in order to explain why glacial values for both $\Delta^{13}\text{C}_{\text{small-large}}$ and $\Delta^{18}\text{O}_{\text{small-large}}$ lie off the general trend, respectively. However, previous gene sequencing and modelling studies suggest that cellular CCM upregulation acts predominantly at the chloroplast level to boost photosynthesis, with little effect on calcification (Bach et al. 2013). On the whole, we deem the presence of CCMs to be unlikely across the interval.

d) Impact of air-sea gas exchange on $[\text{CO}_2]$ calculations

The surface ocean CO_2 values calculated from the ice core atmospheric pCO_2 records and alkenone UK_{37} cover two discrete ranges of carbon levels that do not overlap: A “glacial” CO_2 range centered around $7.5 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ and an “interglacial” CO_2 range centered around $9 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ (**Figure V-5**). Coccolith differential vital effects, on the other hand, paint a more nuanced picture over the interval, with no notable gap in values over the interval in either $\Delta^{13}\text{C}_{\text{small-large}}$ or $\Delta^{18}\text{O}_{\text{small-large}}$. Having exposed in the previous section the different uncertainties affecting coccolith differential vital effects, we review below the potential biases likely to affect the reconstruction of the $[\text{CO}_2]$ figures, and therefore the input values of our calibration.

The largest uncertainty when deriving surface ocean CO_2 values from atmospheric CO_2 arises from the chemical disequilibrium existing at the air-sea interface. In the modern ocean, surface ocean CO_2 concentrations might lie as high as 100 ppm yearly above atmospheric pCO_2 in equatorial regions or as low as -50 ppm in the Arctic (Taro Takahashi, Sutherland, and Kozyr 2011). The range of air-sea disequilibrium is more restricted in the mid-latitude North Atlantic. To the north of the Azores Front, the existence of a deep winter mixed layer enables the cycling of nutrient at the surface and promotes primary productivity, leading surface CO_2 to be slightly lower than atmospheric CO_2 . This disequilibrium promotes the dissolution of atmospheric CO_2 in the surface ocean, creating

a 15 ppm yearly sink for global pCO₂ at site MD95-2037. Coccolith-derived [CO₂] would indicate a value of ~ 0.8 μmol.kg⁻¹ (around 20 ppm) below those computed from ice core pCO₂ records during the glacial inception. This is equivalent to the disequilibrium at the site in today's "glacial inception" surface ocean. However, the existence of the 15 ppm sink cannot account for the coccolith-derived [CO₂] values of the glacial maximum. Instead, when taking coccolith [CO₂] at face value, surface ocean conditions exceed ice core pCO₂ by 20 ppm in the glacial ocean.

There is compelling evidence that air-sea pCO₂ disequilibrium ($\Delta p\text{CO}_2$) varied in the past (Skinner et al. 2010; Martínez-Botí et al. 2015; Skinner et al. 2017). In the specific case of site MD95-2037, the probable changes in the position of the Azores Front discussed above are likely to have altered the air-sea CO₂ fluxes across the deglaciation. On a global scale, data from boron isotopes, for instance, reveal that a widespread outgassing event, produced by the renewed upwelling of carbon-rich deep waters, enriched the surface ocean by as much as 60 ppm relative to the atmosphere over the last deglaciation (Shao et al. 2019). The existence of a high surface ocean CO₂ event at the onset of deglaciations had previously been hypothesized and put forward to explain the higher than expected ϵ_p measured during glacial maxima observed in the equatorial Pacific (Jasper et al. 1994). While the composite $\Delta p\text{CO}_2$ plot obtained by Shao et al. 2019 cannot account for regional disparities, the existence of an outgassing event could explain the 20 ppm excess of glacial coccolith-derived CO₂ relative to the Antarctic record. An alternative hypothesis might include a weakening of the soft-tissue pump relative to the carbonate counter pump during the glacial maximum (Duchamp-Alphonse et al. 2018), leading to the formation of an oceanic pCO₂ source to the atmosphere. This could result from a stronger stratification of the water column during glacial maxima caused by the expansion of polar (melt)waters as low as 50°N (Villanueva et al. 1998; Pflaumann et al. 2003). The poor renewal of surface ocean nutrient concentration during the glacial maximum (Skinner et al. 2010), together with low glacial SSTs, may have weakened the biological pump. At the same time, both modelling and sedimentological results suggest that coccolithophore calcification spiked during glacial maxima in the midlatitude North Atlantic (Beaufort et al. 2011; Omta et al. 2013). This may have strengthened the carbonate counter pump, and made the mid-latitude North Atlantic glacial ocean a weak source for atmospheric carbon immediately before the deglaciation.

A change in the value of air-sea disequilibrium over the deglaciation can thus

provide a likely explanation for the discrepancies between the ice core pCO₂ and coccolith vital effect records across the deglaciation. This bias is common to the different pCO₂ proxies calibrated using ice core data, because the extent of the change in the disequilibrium, which remains difficult to quantify, can, in all likelihood, represent up to half of the atmospheric pCO₂ changes across a deglaciation.

6) Conclusions

The paleobiogeochemical records presented in this study throw light on the nature of the factors forcing both the isotopic composition of the coccoliths and the magnitude of the vital effects in relatively small versus large coccoliths. We take advantage of the major and well constrained pCO₂ rise that occurs over the penultimate deglaciation between 140 and 130 kyrs to study the response of the differential coccolith vital effects to ambient CO₂ levels. We validate results from previous culture and numerical experiments, in that the difference between the isotopic composition between small and large coccolith size fractions responds to a forcing exerted by the availability of CO₂, which sustains both cellular photosynthesis and calcification. This study outlines the “low CO₂” endmember of a more general transfer function tying the differential coccolith vital effects ($\Delta^{13}\text{C}_{\text{small-large}}$ and $\Delta^{18}\text{O}_{\text{small-large}}$) to an ambient CO₂ concentration, applicable to periods such as Pleistocene glacial-interglacial cycles. However, a more detailed record of the oceanographic and primary productivity changes that occur over the deglaciation is needed before this relationship can be defined beyond a first order trend. This work sets the foundations for the use of coccolith differential vital effects to extend the ice core pCO₂ records into Quaternary time periods of particular interest. This includes target intervals such as the Mid-Pleistocene Transition (*ca.* 1250-700 ka), over which no ice-derived CO₂ record currently exists, and during which variations in atmospheric pCO₂ concentrations are believed to have caused the changes of the glacial-interglacial pace from 40 to 100-kyr-cyclicity.

II) Apport des données Sr/Ca à la compréhension des effets vitaux

1) Objectif de l'étude

Dans la partie précédente nous avons évoqué le rôle que pouvait avoir le taux de division cellulaire des coccolithophoridés sur l'expression de l'effet vital. Il existe peu de méthodes permettant de reconstituer, à partir du registre fossile, ce taux de division cellulaire (μ). Pour le site MD95-2037, nous disposons des variations des concentrations d'alcénones dans les sédiments au cours de la Terminaison II (Villanueva et al. 2001), que nous avons utilisées notamment pour montrer que celles-ci ne permettaient ni d'améliorer la corrélation entre les effets vitaux différentiels et le $[\text{CO}_2_{\text{aq}}]$, ni de se substituer à ce dernier (**Figure C3**). Depuis la publication des résultats de concentrations d'alcénones, de nouvelles méthodes ont été proposées pour reconstruire les variations du taux de division cellulaire des coccolithes au cours du temps. Il s'agit notamment de la mesure du $\delta^{88/86}\text{Sr}$ (Stevenson et al. 2014) des coccolithes, et de la mesure du rapport Sr/Ca mesuré soit dans des fractions purifiées en coccolithes (Jin et al. 2018; Cavaleiro et al. 2020), soit sur roche totale (Billups, Rickaby, and Schrag 2004). Parmi ces méthodes, la mesure du rapport Sr/Ca est très largement utilisée. Quand elle est appliquée sur roche totale avec un pistolet XRF, les résultats sont notamment très rapides à acquérir. C'est cette méthode que nous nous proposons d'utiliser afin de comparer les résultats de Sr/Ca aux effets vitaux exprimés par les coccolithes.

Utilisé pour reconstruire les variations du taux de division cellulaire des coccolithophoridés, le rapport Sr/Ca de la calcite des coccolithes est par extension employé pour reconstruire la production primaire dans l'océan de surface (Stoll et al. 2002). L'utilisation de ce proxy repose pour l'essentiel sur des données empiriques de cultures en laboratoire (Stoll and Schrag 2000; Rickaby et al. 2002; Langer et al. 2006; M. N. Müller et al. 2021) qui montrent une relation persistante entre le rapport Sr/Ca et le taux de division cellulaire des souches de coccolithophoridés cultivées. Plus récemment, des expériences sur des coccolithes de carottes sédimentaires ont montré que le rapport $\text{Sr}/\text{Ca}_{\text{résiduel}}$ des coccolithes augmentait lorsque la proportion de *Globigerina bulloides* dans l'assemblage de foraminifères augmentait, et lorsque la proportion des coccolithes de l'espèce *Florisphaera profunda* diminuait dans l'assemblage, deux indices d'une production primaire accrue (Mejía et al. 2014) en dehors des zones profondes riches en chlorophylle (DCM).

L'objectif de cette partie est d'identifier un potentiel contrôle du taux de division cellulaire sur les effets vitaux des coccolithes au cours de la période d'étude. Pour cela nous étudions dans un premier temps les variations du rapport Sr/Ca dans les sédiments du site MD95-2037 au cours de la Terminaison II. Nous comparons ensuite ces variations aux effets vitaux différentiels des coccolithes.

2) Moteurs possibles des changements du Sr/Ca au cours de la Terminaison II

a) Variations d'assemblages

Parmi les facteurs contrôlant potentiellement le rapport Sr/Ca des sédiments figurent une augmentation des coccolithes des genres *Scyphosphaera* et *Pontosphaera* des sédiments. En effet, des études de culture en laboratoire ont montré que ces genres avaient la particularité de sur-concentrer le strontium dans le réseau de leur calcite, indépendamment de changements de leur taux de division cellulaire (Hermoso et al. 2017). Dans le cas des sédiments de la carotte MD95-2037, les coccolithes appartenant à ces genres sont concentrés dans les fractions 8-12 et 5-8 μm . Nos observations des frottis n'ont pas permis de mettre en lumière des augmentations de la proportion des coccolithes de *Scyphosphaera* et de *Pontosphaera* dans l'assemblage au cours de la Terminaison II. De même, les périodes à fort $\text{Sr/Ca}_{\text{résiduel}}$ ne correspondent pas à des périodes pour lesquelles les fractions 8-12 et 5-8 μm , qui concentrent l'essentiel des coccolithes de ces genres pendant l'intervalle d'étude, sont davantage représentées dans la masse totale des échantillons. Des variations d'assemblage ne sont donc pas à l'origine des variations de Sr/Ca au cours de la période d'étude.

b) Variations du taux de calcification

Pour une calcite non biogène, le rapport Sr/Ca dépend du taux de précipitation de la calcite (Tesoriero and Pankow 1996; Tang, Köhler, and Dietzel 2008). De façon similaire, les études expliquent l'augmentation du rapport Sr/Ca résiduel dans la calcite des coccolithes par l'augmentation du taux de calcification de la cellule (Stoll and Schrag 2000; Mejía et al. 2018). En revanche, il apparaît que le coefficient de partitionnement du Sr est bien supérieur dans la calcite des coccolithes que dans une calcite non biogène (Rickaby et al. 2002). Les mécanismes exacts de l'incorporation du Sr dans la calcite des coccolithes restent cependant assez mal contraints. Les études s'accordent sur le fait que le Sr^{2+} n'est

pas vital au fonctionnement de la cellule, et qu'il est introduit passivement à travers la membrane cellulaire par les transporteurs de Ca^{2+} qu'il peut remplacer dans le réseau de la calcite (M. N. Müller et al. 2011). Pour Rickaby et al. 2002, l'augmentation du Sr dans la calcite des coccolithes à fort taux de calcification peut s'expliquer 1) par un transport moins sélectif du Sr^{2+} par rapport au Ca^{2+} par les protéines depuis le cytosol jusque dans la vésicule de calcification lorsque le taux de pompage des ions augmente, ou 2) par une nécessaire augmentation du flux de Ca^{2+} depuis l'environnement extracellulaire vers le cytosol quand la calcification augmente, tandis que la sélectivité contre le Sr^{2+} devient moins importante.

Le taux de calcification des cellules serait donc plus élevé en période glaciaire qu'en période interglaciaire au site MD95-2037 (**Figure V-6**). Pour expliquer pourquoi ce plus fort taux de calcification est anti-corrélé au % CaCO_3 ($R = -0.41$, $p < 0.01$), Cavaleiro et al. 2018, à partir de données de Sr/Ca obtenues sur des fractions à coccolithes par ICP-AES, évoquent le rôle de la ventilation de la colonne d'eau dans l'océan nord-atlantique de moyenne latitude par des eaux de fond du sud. Si l'apport en nutriments pourrait expliquer une augmentation du taux de calcification chez les coccolithophoridés, la richesse en CO_2 de ces eaux favoriserait la préservation de la matière organique tout en promouvant la dissolution des carbonates. Cette hypothèse n'est par contre pas étayée par les observations au MEB des coccolithes des fractions, où l'on constate peu d'indices de dissolution de la calcite (**Figure IV-7**). Alternativement, cette baisse du % CaCO_3 pourrait être due à un apport détritique plus important pendant la période glaciaire, déjà observé dans l'atlantique nord par McIntyre, Ruddiman, and Jantzen 1972; Stein et al. 2009. Cette hypothèse est corroborée par le rapport K/Ca que l'on mesure pour la carotte (**Figure D1**). Ce rapport, qui est avancé comme un proxy du détritisme (Davies, Lamb, and Roberts 2015; Kylander et al. 2011), est plus élevé pendant la période glaciaire en temps de forts taux de sédimentation, ainsi que, dans une moindre mesure, par les rapports Ti/Ca.

c) Variations du taux de division cellulaire

Les études utilisent généralement le rapport Sr/Ca comme indicateur de la production primaire dans la colonne d'eau (Stoll and Schrag 2000; Mejía et al. 2018). Elles s'appuient pour cela sur les études qui associent une augmentation du taux de calcification par cellule des coccolithophoridés à une augmentation conjointe du taux de division cellulaire (μ) (Rickaby et al. 2002; Stoll and Ziveri 2004), une coévolution dont témoignent

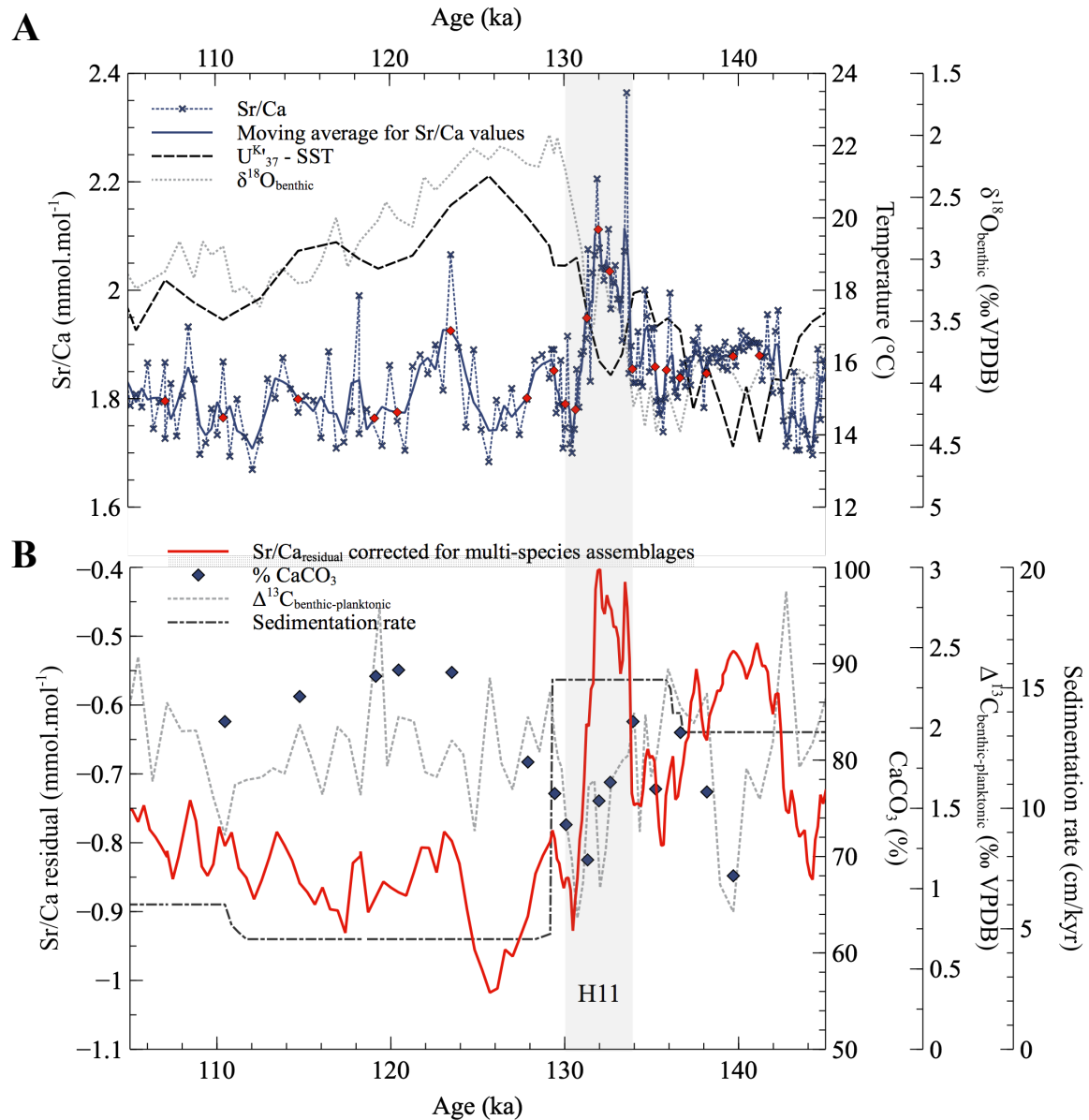


Figure V-6 – Facteurs contrôlant les variations de Sr/Ca au cours de la Termination II. A) Signal de Sr/Ca brut dans les sédiments ; signal de $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthic}}$ (*Cibicides wuellerstorfi*) au site MD95-2037 de Villanueva et al. 2001 ; résultats de SST au site MD95-2037 de Calvo et al. 2001. B) Sr/Ca_{residual} prenant en compte les effets de la température sur l'incorporation du Sr dans un carbonate, d'après la formule de Mejia et al. 2014 ; le $\Delta^{13}\text{C}_{\text{benthic-planktonic}}$ exprime ici l'écart de $\delta^{13}\text{C}$ entre *C. wuellerstorfi* et *G. bulloides* d'après les résultats de Boelaert, 1998.

par exemple des études de cultures en laboratoire (Balch, Fritz, and Fernandez 1996). Il apparait de plus que dans les assemblages naturels, le rapport Sr/Ca mesuré dans les coccolithes augmente avec le nombre de coccosphères exportées depuis l'océan de surface (Auliaherliaty et al. 2009). Ces résultats suggèrent que le rapport Sr/Ca reflète le taux de division cellulaire des coccolithophoridés.

Ici, quelques indices suggèrent que le rapport Sr/Ca_{residual} peut être utilisé comme

un proxy de la paléo-productivité de surface. En particulier, les valeurs de Sr/Ca_{résiduel} (**Figure V-6**) sont anticorrélées avec les variations du $\Delta^{13}\text{C}_{\text{benthique-planctonique}}$ au cours de la période d'étude ($R = -0.23$, $p < 0.05$). Ce différentiel est utilisé usuellement comme proxy de la stratification des eaux. On considère en effet traditionnellement que les foraminifères ont un effet vital peu prononcé et que le $\delta^{13}\text{C}$ de leur test retranscrit fidèlement le $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ de la masse d'eau dans laquelle ils calcifient. Dans l'océan actuel, le stockage préférentiel du ^{12}C dans la matière organique par l'activité biologique dans l'océan de surface et sa reminéralisation en profondeur créent un gradient décroissant de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ avec la profondeur dans les différents bassins (Kroopnick 1985). Ainsi la réduction de l'écart de $\delta^{13}\text{C}$ entre les foraminifères planctoniques et benthiques est interprétée comme reflétant une meilleure ventilation de la colonne d'eau (Duplessy et al. 1988; Siani et al. 2013). Au site MD95-2037, la ventilation de la colonne d'eau (et l'apport en nutriments des eaux de fond qui l'accompagne) est corrélée à la production primaire (voir présentation du site d'étude au Chapitre III). La corrélation, bien que faible, entre le Sr/Ca_{résiduel} et le $\Delta^{13}\text{C}_{\text{benthique-planctonique}}$ suggère ainsi que ces deux signaux peuvent être considérés comme des proxies de la production primaire.

3) Variations de la production primaire dans l'Atlantique de moyenne latitude au cours de la Terminaison II

a) Influence du courant nord-Atlantique

Les valeurs de Sr/Ca_{résiduel} sont plus importantes en période glaciaire (G) qu'en période interglaciaire (LIG) et d'initiation glaciaire (GI) (t-test : $p < 0.001$ dans les deux cas ; **Figure V-7**). Elles sont indissociables entre la période glaciaire et l'événement de Heinrich (HE). Par ailleurs, l'étude de l'assemblage des fractions 8-12 μm montre une disparition des coccolithes de l'espèce *Coccolithus pelagicus* peu après la déglaciation vers 130 ka. Cette absence de *C. pelagicus* est également observée par Schwab et al. 2012 dans les assemblages de coccolithes au large des Açores environ 6 ka après la déglaciation. Ils associent la présence de cette espèce dans l'assemblage à des conditions d'afflux d'eaux froides et riches en nutriments en provenance du nord. L'ensemble de ces observations semble ainsi indiquer des conditions de production primaire accrue dans l'océan de surface glaciaire au site MD95-2037, du fait d'un apport en nutriments plus important. Ce phénomène a déjà été évoqué dans la littérature pour des sites compris environ entre 38°N et 40°N (Stein et al. 2009; Naafs et al. 2010; Schwab et al. 2012; Cavaleiro et al. 2018). La

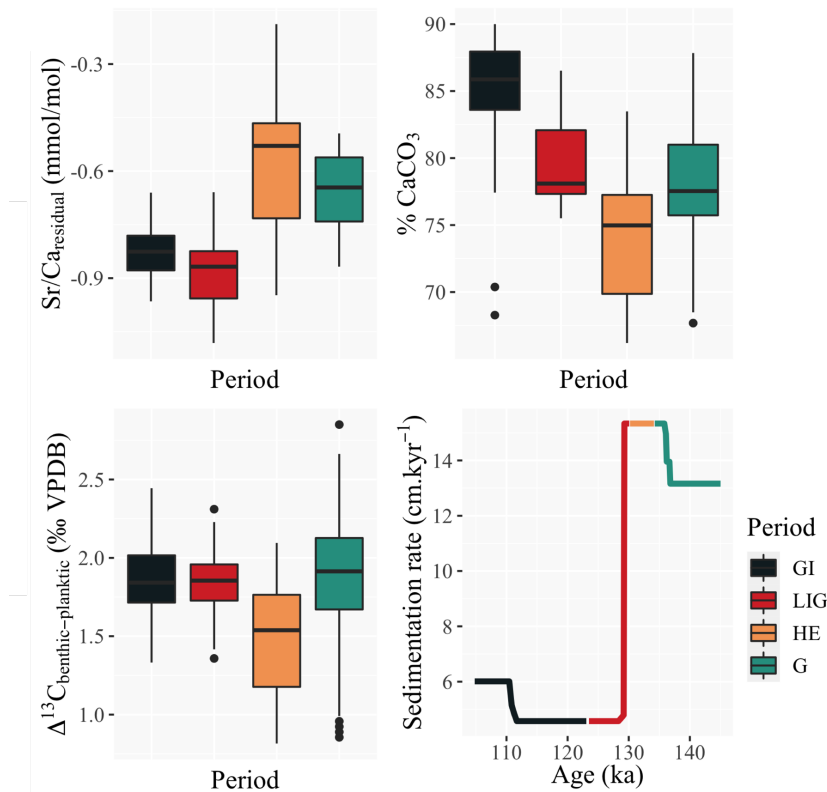


Figure V-7 – Comparaison du rapport de Sr/Ca avec les autres proxys de sédimentation disponibles pour la Terminaison II. Boîtes à moustache de la distribution des données en fonction des périodes d'études définies *a priori*. Les données de $\text{Sr}/\text{Ca}_{\text{résiduel}}$ et de $\Delta^{13}\text{C}_{\text{b-p}}$ sont les mêmes que pour la figure V-1 ; le % CaCO_3 a été obtenu en appliquant la relation de transfert au signal de réflectance à 400 nm (Figure IV-1). A titre de comparaison, nous y faisons également figurer les résultats de taux de sédimentation dérivés du modèle d'âge pour la période d'étude.

plupart des études y voient le résultat d'une migration du front des Açores vers le sud (et du courant nord-Atlantique associé, **Figure V-8**) pendant les périodes glaciaires, résultant d'une avancée vers le sud du front polaire et/ou d'une intensification des vents d'ouest responsables de la profondeur de la couche de mélange au nord du courant des Açores (Volkov and Fu 2011). Elles évoquent également une potentielle fertilisation de l'océan de surface pendant les périodes glaciaires par des poussières provenant du Sahara, qui promouvrait la production primaire en surface (Stein et al. 2009).

Nos données de $\text{Sr}/\text{Ca}_{\text{résiduel}}$ montrent que, dans un océan de surface globalement plus productif pendant les périodes glaciaires, il existe une variabilité à plus petite échelle, avec notamment un épisode de production primaire plus importante centrée autour de 140 ka. Ainsi les variations de production primaire ne suivent pas strictement les cycles glaciaires-interglaciaires (**Figure V-6**). Cette observation rejoint celle de Villanueva et al. 2001 qui, en notant des variations opposées de production primaire entre le site MD95-2037 et le site plus septentrional SU90/08 (43°N), font l'hypothèse d'une variation spatiale

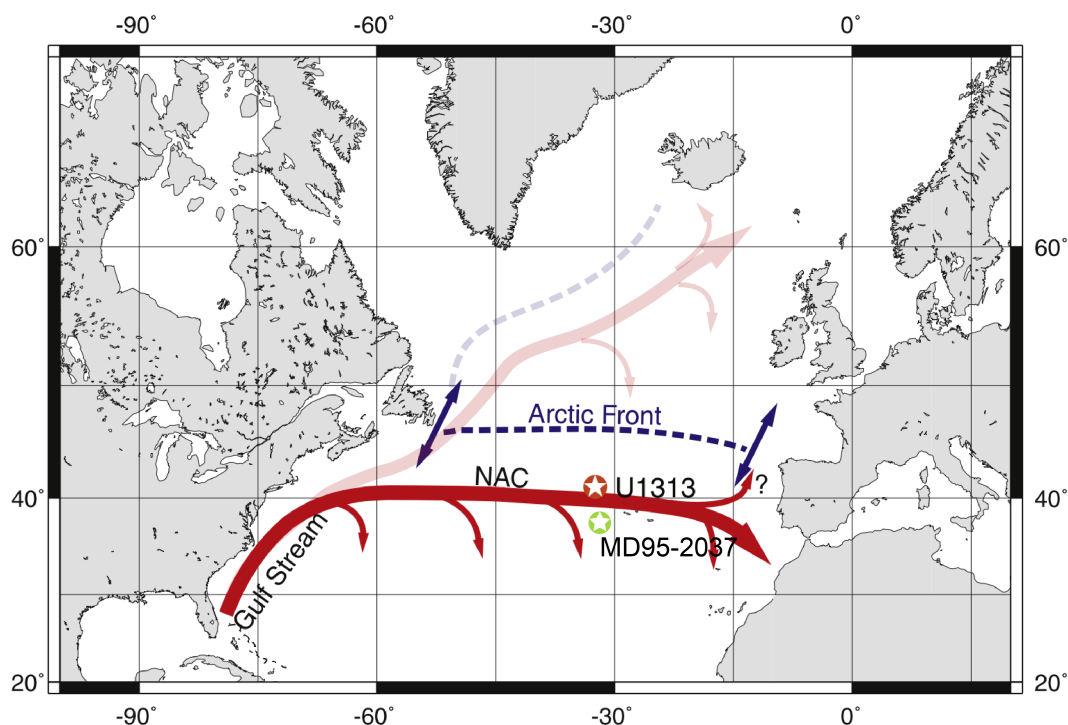


Figure V-8 – Représentation schématique de la position du courant nord-Atlantique (NAC) pendant les périodes de sévères glaciations. Des études de taux d'accumulation des alcénones et de Ba/Ti suggèrent que le front arctique et les courants associés (le courant nord-atlantique par exemple ainsi que ses ramifications comme le courant des Açores) ont pu migrer vers le sud pendant les périodes de glaciations sévères par rapport à sa position durant les interglaciaires (en transparence). Ces mouvements sont attestés depuis la fin du Pliocène. Figure modifiée d'après Naafs et al. 2012.

d'une bande de production primaire (actuellement comprise entre 45 et 55°N) qui migrerait à des échelles de temps d'environ 20 000 ans.

b) Un pic de productivité lors de l'événement de Heinrich

L'événement de Heinrich à notre site apparaît comme un épisode de production primaire accrue, au moins de la magnitude de celle de l'océan de surface en période glaciaire (**Figure V-6, Figure V-7**). Ces résultats contrastent avec ceux des modélisations paléocéanographiques et d'autres proxies de paléoprodutivité (Meniel et al. 2008; Stein et al. 2009), qui prévoient qu'une décharge d'eau douce dans l'océan atlantique nord accentue la stratification de la colonne d'eau et réduirait sa ventilation. La forte productivité lors de l'événement de Heinrich ne peut pas être expliquée par des biais de SSTs sur le calcul du $Sr/Ca_{résiduel}$: en période de fort apport détritique en effet, les SSTs peuvent être surestimées par la méthode UK'_{37} (voir Méthodes). Une surestimation des SSTs conduirait au contraire à une sous-évaluation du $Sr/Ca_{résiduel}$ et donc de la production primaire dans la colonne d'eau.

D'autres indices viennent de plus étayer la thèse d'une production primaire élevée

au site MD95-2037 lors de l'événement H11. Tout d'abord, c'est lors de l'événement de Heinrich que le $\Delta^{13}\text{C}_{\text{b-p}}$, qui est anticorrélé au degré de ventilation de la colonne d'eau, est le plus réduit (**Figure V-7**). Nous notons également davantage de coccolithes attribués à la morpho-espèce *Gephyrocapsa oceanica* dans la fraction 2-3 μm au cours de l'événement de Heinrich (**Figure IV-6**), que Bollmann 1997 associe à un environnement de forte production primaire. Ainsi nos résultats concordent avec ceux de Schwab et al. 2012 qui notent également une hausse de la production primaire dans les Açores au cours de l'événement de Heinrich 1 (16 ka). Ils expliquent les différences par une trop faible résolution des modèles biogéochimiques, qui ne seraient pas en mesure de représenter les variations temporelles du courant des Açores, et les changements de production primaire dans l'océan de surface qui en découleraient.

c) Des variations de production primaire enregistrées par l'isotopie des petits coccolithes : une référence inorganique plus fiable que le $\delta^{13}\text{C}_{\text{G. bulloides}}$?

Nous revenons dans cette sous-partie sur le problème évoqué dans la première partie de Discussion de la définition d'une référence inorganique fiable pour le calcul des effets vitaux des coccolithophoridés. En particulier, il apparaît dans les résultats isotopiques bruts des fractions microséparées que les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ de la fraction 2-3 μm sont plus variables que celle de la fraction 5-8 μm (**Figure IV-8**). Or, l'hypothèse d'un contrôle du CO_2 aqueux sur l'effet vital différentiel des coccolithes suppose que, dans le système isotopique du carbone, ce soit la fraction 5-8 μm qui soit davantage sensible à une diminution de la limitation en CO_2 (McClelland et al. 2017). En effet, du fait de leur grande taille, et par extension de leur faible rapport surface/volume, ces cellules sont plus sensibles aux variations de CO_2 dissous du milieu.

Dans l'océan de surface actuel, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ est fortement lié au degré de production primaire (Kroopnick 1985). Le $\text{Sr}/\text{Ca}_{\text{résiduel}}$ étant un proxy du taux de division cellulaire, et donc de la production primaire, sa comparaison avec le $\delta^{13}\text{C}_{2-3 \mu\text{m}}$ peut permettre de résoudre le paradoxe apparent des résultats bruts. En omettant les points liés au pic de l'événement de Heinrich 11 (traités plus bas), il existe une corrélation de $R = 0.63$ entre le $\delta^{13}\text{C}$ de la fraction 2-3 μm et le $\text{Sr}/\text{Ca}_{\text{résiduel}}$ (**Figure V-9**), contre 0.48 avec celui de la fraction 5-8 μm . Ainsi il semble possible d'affirmer qu'à la différence du $\delta^{13}\text{C}$ de *G. bulloides*, le $\delta^{13}\text{C}$ de la fraction 2-3 μm permet de retranscrire fidèlement les variations du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ au cours de la Terminaison II.

4) Impact du taux de division cellulaire sur la relation de transfert entre le CO₂ dissout et les effets vitaux différentiels

Nous en venons désormais à l'impact d'un changement du taux de division cellulaire sur les **équations V.7** et **V.8** liant le CO₂ aqueux aux effets vitaux différentiels présentées dans la première partie de la Discussion. Chez les coccolithophoridés, des changements de taux de division cellulaire, dont témoignent les variations de Sr/Ca, ont un impact sur l'expression des effets vitaux absolus de leur calcite (Laws, Bidigare, and Popp 1997; Hermoso 2015; McClelland et al. 2017). Ici nous étudions si les variations du taux de division cellulaire, via la mesure du rapport Sr/Ca des coccolithes, peuvent expliquer une part des différences observées entre les variations de CO₂ et les effets vitaux différentiels des coccolithes.

Il ressort de nos résultats que l'écart de composition isotopique entre les fractions 2-3 μm et 5-8 μm des coccolithes ($\Delta^{18}\text{O}_{\text{diff}}$ et $\Delta^{13}\text{C}_{\text{diff}}$) n'est pas globalement corrélé aux variations de Sr/Ca_{résiduel} qui témoignent des variations du taux de division cellulaire dans l'océan de surface ($R = -0.12$, $p\text{-value} = 0.63$ pour l'oxygène, $R = -0.23$, $p\text{-value} = 0.32$ pour le carbone, **Figure V-10**). Ce résultat global masque toutefois celui d'une corrélation entre les effets vitaux différentiels et le Sr/Ca_{résiduel} lorsque les deux points à fort Sr/Ca_{résiduel}

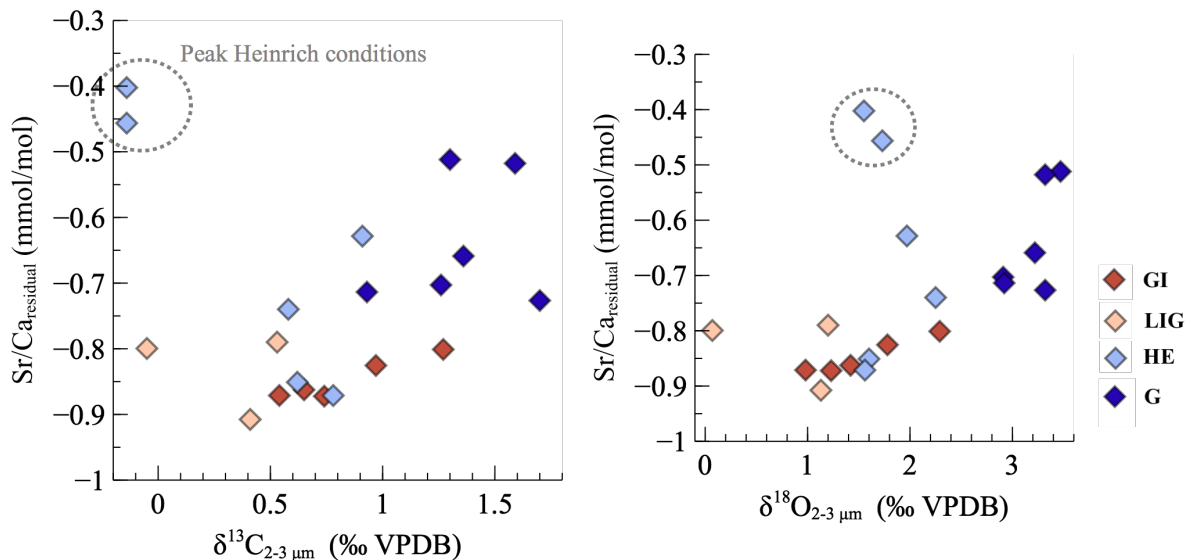


Figure V-9 – Comparaison de l'enregistrement de Sr/Ca_{résiduel} à la signature isotopique de la fraction à *Gephyrocapsa sp.* La corrélation entre le $\delta^{13}\text{C}$ de la fraction et le Sr/Ca_{résiduel} suggère que le $\delta^{13}\text{C}_{2-3\ \mu\text{m}}$, au même titre que le Sr/Ca_{résiduel}, enregistre les variations du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ de l'océan de surface. La corrélation similaire que l'on trouve entre le $\delta^{18}\text{O}$ de la fraction 2-3 μm et le Sr/Ca_{résiduel} peut être attribuée à la thermo-dépendance du fractionnement isotopique du premier et de celle du coefficient de partage du second.

de l'événement H11 sont omis : on passe alors à une corrélation positive et (faiblement) significative entre les paramètres étudiés ($R = 0.50$, $p = 0.03$ dans le cas de l'oxygène et $R = 0.41$, $p = 0.09$ dans celui du carbone). Ainsi les périodes de forte production primaire comme la période glaciaire sont associées à un écart de composition isotopique important entre fractions micro-séparées des coccolithes (**Figure V-10**). L'inverse est vrai pour les périodes de faible production primaire comme l'interglaciaire et l'initiation glaciaire, marquées par de faibles effets vitaux différentiels.

Hormis les points liés au pic de l'événement de Heinrich (traités dans les prochaines sous-parties), ces résultats suggèrent que de forts taux de division cellulaire contribuent globalement chez les coccolithophoridés à une fixation de carbone organique et inorganique moins efficace. Ceci rejoint les résultats de culture et de modélisation, qui montrent une réduction de la production cellulaire (en grammes/cellule) de matière organique (POC) et de calcite (PIC) lorsque les taux de division cellulaire sont importants (Rau, Riebesell, and Wolf-Gladrow 1996; McClelland et al. 2017; Stoll et al. 2019). En effet, pour une concentration en CO_2 du milieu donnée, un accroissement du taux de division cellulaire, dû à un afflux renouvelé de nutriments par exemple, augmente le besoin de la cellule en carbone. En réduisant la part de carbone allouée à la production de POC et

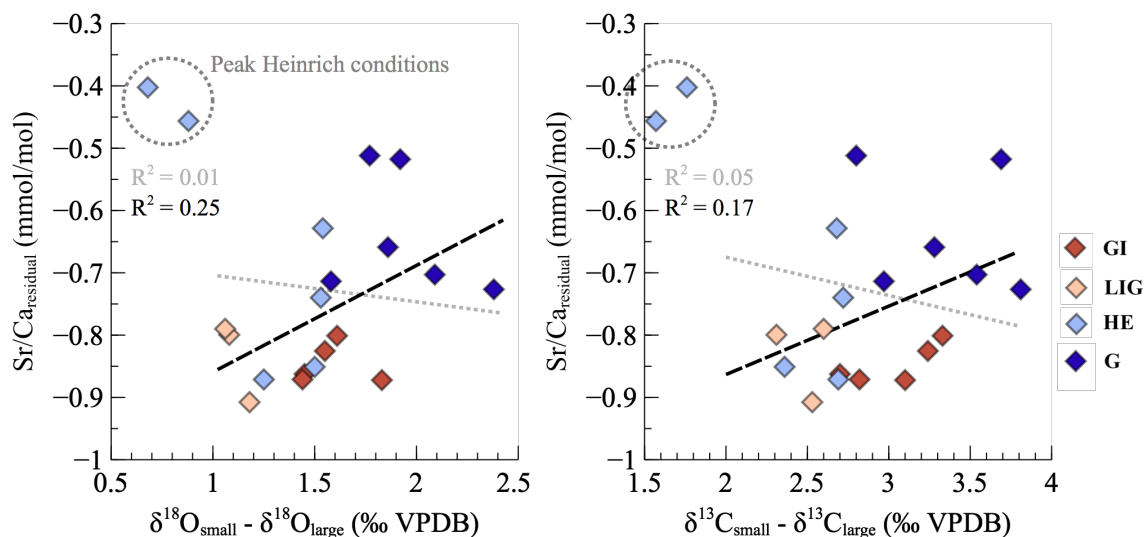


Figure V-10 – Effet du Sr/Ca sur les effets vitaux des coccolithes. En pointillés sont représentées les régressions linéaires entre le taux de division cellulaire dont témoigne le rapport $\text{Sr}/\text{Ca}_{\text{résiduel}}$ et l'écart isotopique entre les fractions 2-3 μm et 5-8 μm . En gris : pour tout le jeu de données ; en noir : quand les points correspondant au pic de conditions froides de l'événement de Heinrich sont omis. Dans le second cas, on trouve des coefficients de corrélation faibles mais significatifs. Ce jeu de données suggère qu'une augmentation du taux de division cellulaire réduit la capacité de la cellule à fixer le carbone, sous forme de matière organique ou sous forme de calcite.

de PIC, une augmentation du taux de division cellulaire augmente les effets vitaux des coccolithophoridés.

Ces résultats suggèrent ainsi une légère influence du taux de division cellulaire sur les effets vitaux différentiels des coccolithophoridés, qui peut expliquer en partie les écarts entre le CO₂ théorique et les effets vitaux différentiels constatés dans la première partie de cette discussion. La prise en compte de l'effet du taux de division cellulaire sur les effets vitaux produit, en excluant les points de H11 identifiés plus haut, un modèle qui permet de mieux rendre compte du CO₂ présent dans l'océan de surface que la seule prise en compte des effets vitaux différentiels (**Figure V-11**). Deux nouvelles équations peuvent ainsi être présentées :

$$CO_2 (\pm 0.4253) = -0.9186 \times \Delta^{18}O_{small-large} - 2.4865 * Sr/Ca_{residual} + 7.814$$

(Eq. V. 9)

$$CO_2 (\pm 0.4321) = -0.6717 \times \Delta^{13}C_{small-large} - 2.7542 * Sr/Ca_{residual} + 8.1938$$

(Eq. V. 10)

avec le CO₂ en μmol.kg⁻¹, les effets vitaux différentiels en ‰ VPDB et le Sr/Ca_{résiduel} en mmol.mol⁻¹. Les R² respectifs de ces régressions sont de 0.6319 et 0.6321 respectivement, et les p-values associées sont < 0.001 dans les deux cas.

On note que ces nouvelles équations ne permettent pas de réconcilier complètement les fortes valeurs de CO₂ aqueux reconstruites pour la période glaciaire et, *a contrario*, les faibles CO₂ aqueux de l'initiation glaciaire, avec la courbe de CO₂ théorique déduite des enregistrements de carottes (**Figure V-11**). Les autres facteurs évoqués en première partie de discussion, tels qu'un équilibre de CO₂ océan-atmosphère variant au cours de la période, peuvent toutefois être invoqués pour expliquer ces différences.

5) Cas particulier de l'événement de Heinrich : des outliers ?

Les fractions 2-3 μm du pic de conditions froides de l'événement de Heinrich ont un signal géochimique à part (**Figure V-9**, **Figure V-10**). Contrairement aux autres niveaux étudiés, ces deux fractions n'enregistrent pas les variations du δ¹³C_{DIC}. Ou bien, ce signal est masqué par d'autres facteurs. L'analyse des assemblages suggère qu'une partie du signal de ces fractions 2-3 μm peut être affecté par la présence de gros coccolithes dans

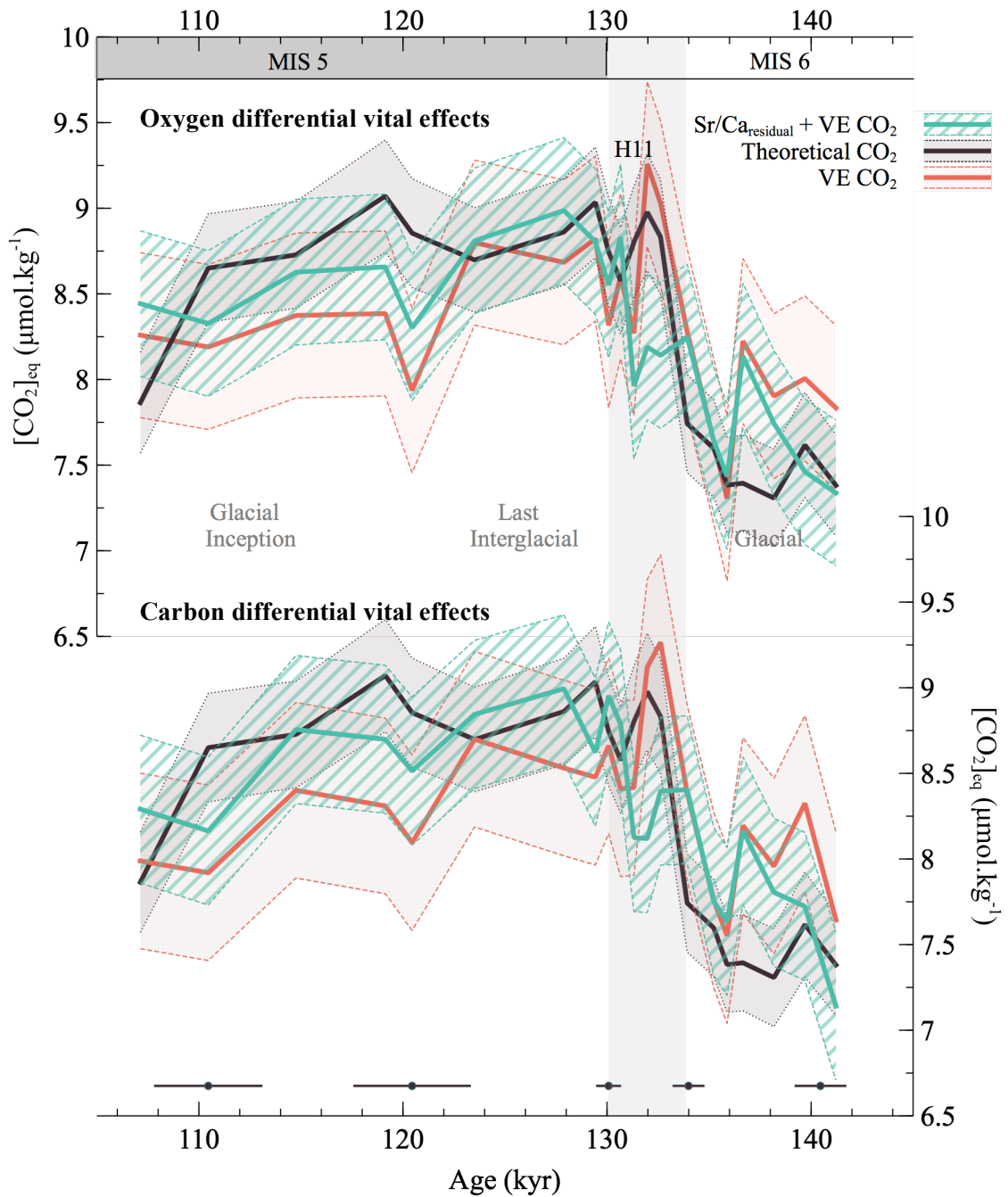


Figure V-11 – Reconstructions des CO₂ aqueux pour la Termination II. En noir : reconstructions théoriques du CO₂ aqueux à partir des données des carottes de glace antarctiques (Bereiter et al. 2015) et de SSTs (Calvo et al. 2002). En rouge : les reconstructions à partir de la fonction de transfert entre les effets vitaux différentiels et le CO₂ aqueux (**Equations V.7 et V.8**). En vert : reconstructions de CO₂ à partir des effets vitaux différentiels *et* du taux de division cellulaire dont témoigne le Sr/Ca_{résiduel} (**Equations V.9 et V.10**).

l'assemblage (**Figure IV-6**), en particulier des espèces *Helicosphaera carteri* et *Calcidiscus leptoporus*. Dans cette dernière partie, nous nous intéressons à une possible correction des variations d'assemblage sur les signaux géochimiques des échantillons correspondant au pic de l'événement de Heinrich.

Pour ces fractions, on pourra tenter de recalculer un signal isotopique théorique de fraction purifiée en « *Gephyrocapsa* » : on considèrera alors qu'une part de leur signal isotopique brut peut être attribué à la présence de coccolithes de la fraction 3-5 µm dans l'assemblage. Le signal isotopique $\delta^{13}\text{C}_{2-3\ \mu\text{m, corrigé}}$ est calculé par un bilan de masse comme suit :

$$\delta^{13}\text{C}_{2-3\ \mu\text{m, corrigé}} = \frac{\delta^{13}\text{C}_{2-3\ \mu\text{m, brut}} - X * \delta^{13}\text{C}_{3-5\ \mu\text{m, brut}}}{1 - X} \quad (\text{Eq. V. 11})$$

Avec X la part des coccolithes de *C. leptoporus* dans l'échantillon 2-3 µm (entre 0 et 1 non compris). A titre d'exemple X vaut 0.35 pour l'échantillon présenté en **Figure IV-6 – A** et 0.15 pour l'échantillon présenté en **Figure IV-6 – B**. Nous appliquons la même formule pour obtenir la composition en $\delta^{18}\text{O}_{2-3\ \mu\text{m, corrigé}}$ de la fraction 2-3 µm.

Nous appliquons un X de 0.35 pour les deux points correspondant à l'événement de Heinrich et recalculons les $\delta^{13}\text{C}_{\text{corrigé}}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{corrigé}}$ (**Figure V-12 – A/B**) que nous comparons au rapport Sr/Ca (**Figure V-12 – C/D**), ainsi qu'un effet vital différentiel corrigé $\Delta^{13}\text{C}_{\text{diff, corrigé}}$ et $\Delta^{18}\text{O}_{\text{diff, corrigé}}$ que nous comparons au CO_2 aqueux (**Figure V-12 – E/F**). Les résultats montrent que la présence de gros coccolithes dans l'assemblage 2-3 µm pour l'événement de Heinrich ne permet pas d'expliquer totalement le très fort Sr/Ca que l'on observe pour ces fractions. Cependant, la prise en compte d'une possible pollution des fractions par la présence de plus gros coccolithes permet d'obtenir des coefficients de régression plus importants entre le CO_2 et les effets vitaux différentiels.

D'autres hypothèses pour expliquer la signature isotopique brute de ces deux fractions pourraient inclure l'invasion de l'océan de surface au site MD95-2037 par une masse d'eau aux faibles $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$. Toutefois, on ne retrouve pas ces minima de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ dans le signal isotopique bruts des autres fractions purifiées en coccolithes, qui pourtant ont été biominéralisées dans des masses d'eau à la chimie identique (**Figure IV-8**). Une dernière option consisterait à prendre en compte pour le calcul du $\delta^{13}\text{C}_{\text{corrigé}}$, non plus le pourcentage en surface occupé par les gros coccolithes, mais une mesure approximative du volume qu'ils représentent. Ceci pourrait se faire au moyen des « facteurs de forme » k_s proposés pour plusieurs espèces par Young and Ziveri 2000, qui permet de relier par exemple la longueur du coccolithe de chaque espèce à son volume.

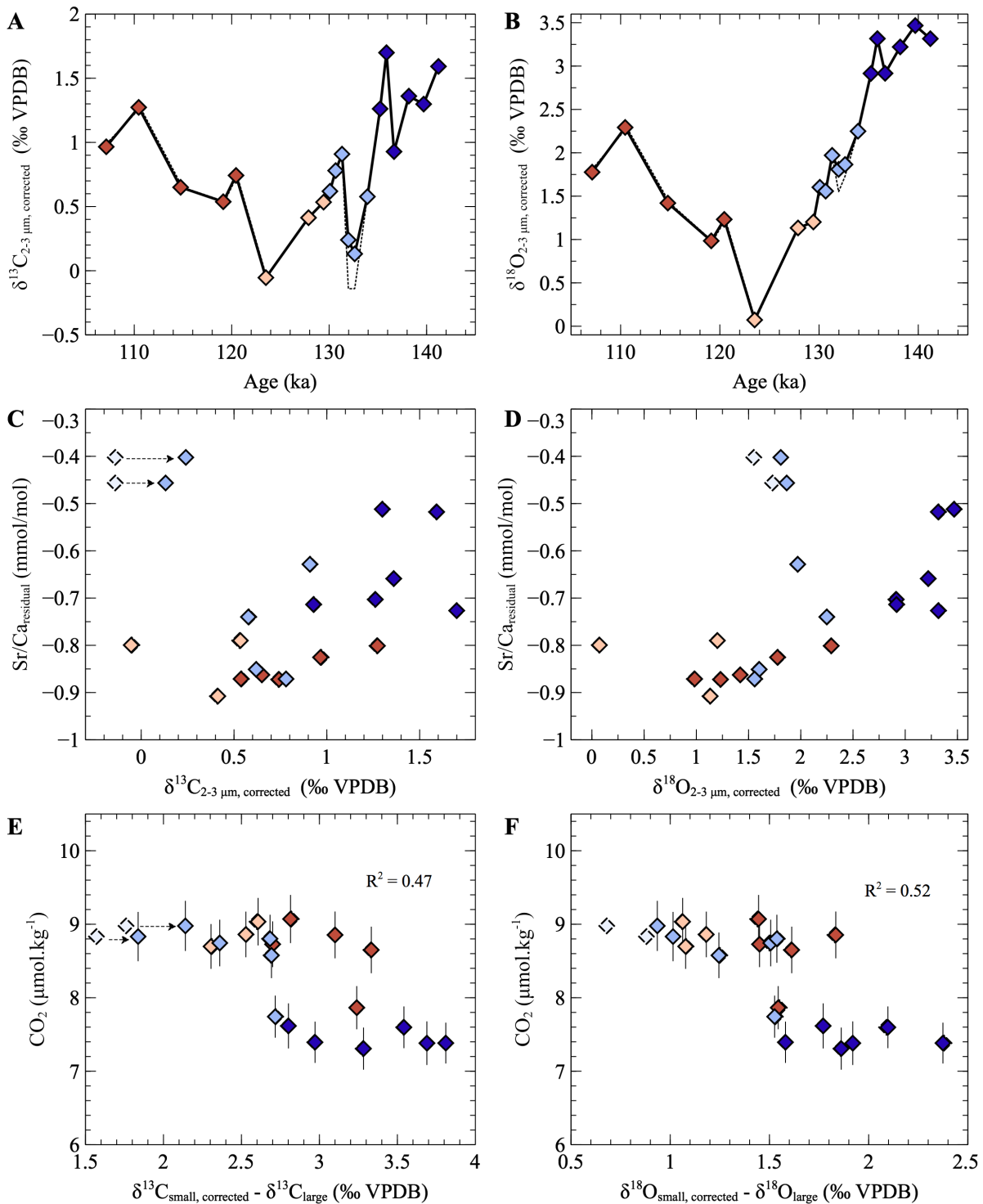


Figure V-12 – Correction du signal isotopique de la fraction 2-3 μm de l'événement de Heinrich pour le carbone (gauche) et l'oxygène (droite). A/B : le signal corrigé de la fraction 2-3 μm en considérant une pollution à 35% de gros fragments. La ligne en pointillés indique les valeurs brutes de la fraction, avant correction. C/D : comparaison du signal corrigé obtenu avec le rapport Sr/Ca. Les losanges aux contours pointillés représentent la donnée brute avant correction. E/F : Impact de la correction du signal isotopique de la fraction 2-3 μm sur la calibration générale proposée en première partie de Discussion.

CONCLUSION DE LA PARTIE

Les résultats principaux de cette partie sur le $\text{Sr}/\text{Ca}_{\text{résiduel}}$ montrent ainsi :

- Que la production primaire au site MD95-2037 était plus importante lors de la période glaciaire que lors de la période interglaciaire, probablement du fait de la position plus méridionale du front des Açores pendant les périodes glaciaires, un résultat attesté par la littérature.
- Que la fonction de transfert entre le CO_2 aqueux et les effets vitaux différentiels est améliorée par la prise en compte des changements de taux de division cellulaire. Cela nous permet de proposer une nouvelle fonction, associant une valeur de CO_2 à un effet vital différentiel et à une valeur de $\text{Sr}/\text{Ca}_{\text{résiduel}}$.

CHAPITRE VI. RECONSTRUCTION DES
 $p\text{CO}_2$ DE LA TRANSITION MI-PLÉISTOCÈNE

I) Objectifs de l'étude

La première partie de la Discussion (Chapitre V-I) a permis de montrer que l'écart de composition isotopique entre les coccolithes formés par des coccolithophoridés de petit et grand diamètre cellulaire était relié, au premier ordre, à la concentration en CO₂ du milieu. Nous avons montré comment cette relation pouvait être formalisée sous la forme d'une fonction de transfert applicable au Pléistocène, permettant de déduire un niveau de CO₂ dissous à partir d'une mesure de l'effet vital différentiel des coccolithes. Nous nous proposons en particulier d'examiner comment ce différentiel de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{18}\text{O}$ entre coccolithes a varié au cours de la « transition mi-Pléistocène » (MPT). La MPT est une période clé de changement climatique dans l'histoire de la Terre, qui marque l'émergence des cycles glaciaires-interglaciaires de 100 ka. Il n'existe pas encore de consensus sur la cause de cette transition (Berends et al. 2021) ; des reconstructions de pCO₂ permettraient en particulier de confirmer ou d'infirmer certaines des hypothèses avancées.

1) Mécanismes probables à l'origine de la MPT

La MPT a d'abord été mise en évidence dans l'enregistrement de $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthique}}$ de plusieurs localités atlantiques et pacifiques ; elle désigne la transition entre 1250 et 800 ka au cours de laquelle des cycles glaciaires-interglaciaires symétriques et d'une récurrence de 41 ka environ évoluent vers des cycles asymétriques de plus grande amplitude d'environ 100 ka (**Figure VI-1 – C/D** ; Pisias and Moore 1981). Ce changement d'amplitude de $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthique}}$ correspond notamment à la mise en place de calottes glaciaires plus volumineuses, d'une épaisseur équivalente à 50 m de chute de niveau marin supplémentaire par rapport aux cycles de 40 ka (Clark et al. 2006). Cette mise en place aurait eu lieu, selon les études, de façon abrupte autour de 900 ka (Mudelsee and Schulz 1997). Ce changement de $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthique}}$ correspond également à une baisse des températures des eaux de fond de 1.2°C (Clark et al. 2006). Plus généralement, cette transition est marquée par une perturbation des températures de surface, de la production carbonatée, et des courants océaniques (Ruddiman et al. 1989; Raymo, Oppo, and Curry 1997 ; **Figure VI-1 – E**).

Si les cycles de 41 ka peuvent être expliqués par des variations d'obliquité, qui exerce le plus fort contrôle sur l'insolation aux hautes latitudes (A. L. Berger 1978; W. H. Berger and Jansen 1994), la cause de l'expression de cycles de 100 ka est moins bien comprise. Bien qu'ils soient globalement corrélés avec les cycles d'excentricité de 100 ka

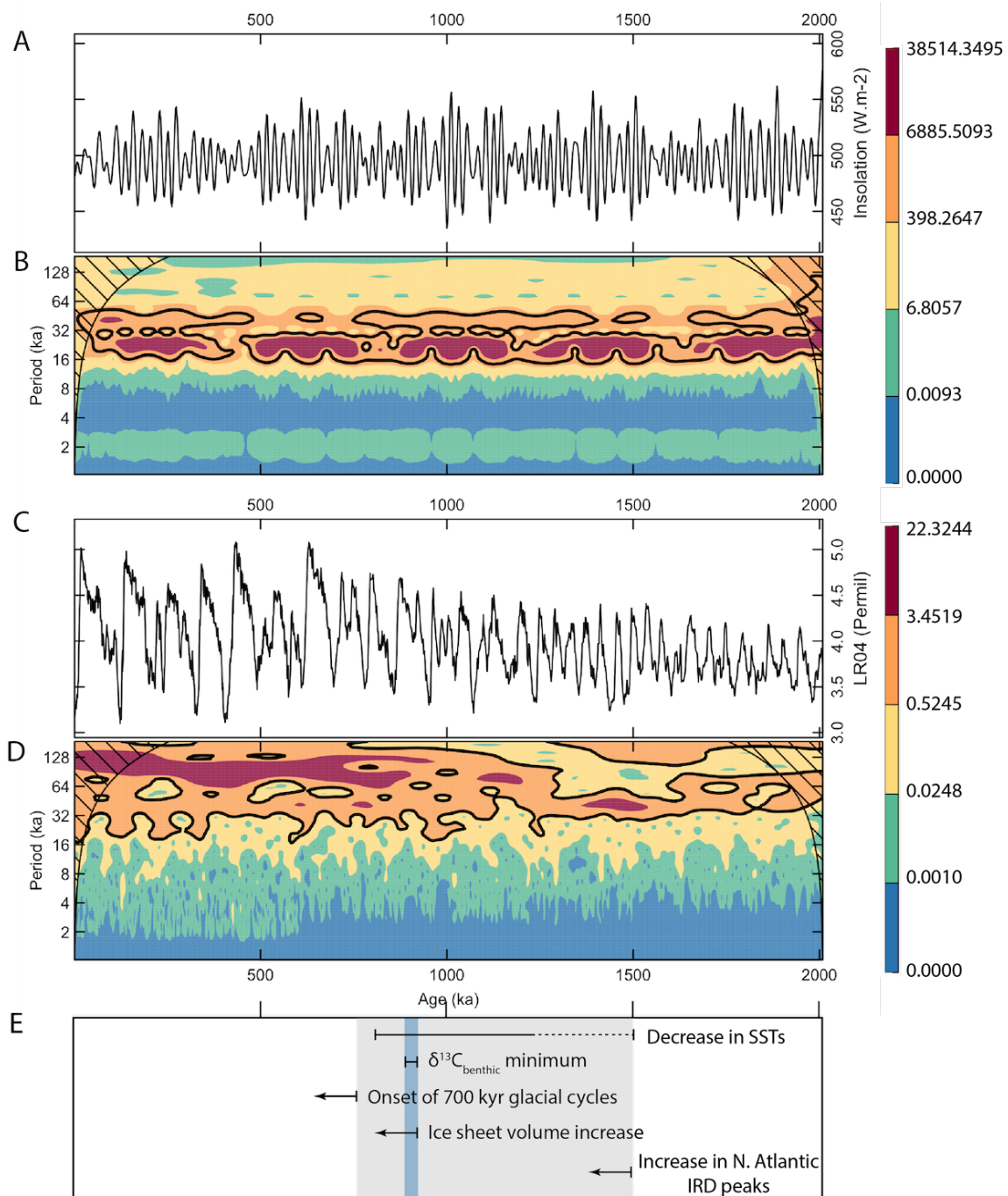


Figure VI-1 – Evolution climatique au cours de la MPT. A/B) Variations d’insolation à 65°N de Laskar et al. 2004 et diagramme temps-fréquence associé. Le code couleur correspond à la puissance². C/D) variations du $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthique}}$ extrait de la compilation de Lisiecki et Raymo 2005 et diagramme temps-fréquence associé. E) Changements climatiques dont atteste la littérature : la période couvrant la MPT (selon sa définition la plus large) est grisée. Le « 900-ka event » est indiqué en bleu. La diminution des SSTs au début de la MPT est attestée par Hodell et Channell 2016 et McClymont et al. 2013. L’augmentation des calottes glaciaires vers 900 ka (attestée par une diminution du $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthique}}$) observée par Mudelsee et Schulz 1997 précède la mise en place des cycles de 100 ka (*ibid.*). Le minimum de $\delta^{13}\text{C}_{\text{benthique}}$ observé par Raymo, Oppo et Curry 1997 et Clark et al. 2006 traduisent, selon les auteurs, un transfert important de matière organique depuis les continents jusqu’à l’océan, suite à la baisse soudaine du niveau marin. Les diagrammes temps-fréquence ont été créés avec le package dplR disponible sur R (Bunn et al. 2021).

(Hays, Imbrie, and Shackleton 1976), il apparaît que l’expression de l’excentricité ne

devient pas dominante dans les cycles d'insolation au cours de la MPT (**Figure VI-1**, Imbrie et al. 1993). Ceci mène les premiers observateurs à faire l'hypothèse qu'au cours de la MPT, les cycles de glaciation passent d'une réponse linéaire aux changements d'obliquité à une réponse globalement non linéaire aux cycles d'excentricité (Ruddiman et al. 1989; Imbrie et al. 1993). Les enregistrements de $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthique}}$ établis par la suite démontrent que la durée des cycles de glaciations de la fin du Pléistocène est en réalité d'environ 80 ou 120 ka, suggérant que les déglaciations restent contrôlées par les variations d'obliquité et de précession après la MPT (Raymo 1997; Maslin and Ridgwell 2005; Huybers 2011; Tzedakis et al. 2017; Bajo et al. 2020).

On considère ainsi généralement qu'au cours de la transition mi-Pléistocène, le système climatique franchit un seuil qui permet aux calottes d'accumuler davantage de glace qu'avant la transition (Raymo, Oppo, and Curry 1997; Tzedakis et al. 2017). Deux hypothèses sur la nature de ce seuil sont régulièrement avancées :

Dans le premier cas, le seuil consisterait en un refroidissement de l'océan de surface, ou des eaux de fonds. Celui-ci permettrait notamment à des calottes plus stables de se former, et de ne pas se disloquer au maximum d'insolation suivant (Tziperman and Gildor 2003; Berends et al. 2021). Un refroidissement agirait notamment sur la rétroaction glace-albédo (Curry, Schramm, and Ebert 1995) : à mesure qu'une calotte glaciaire se forme, une couche de neige, puis de glace, se dépose dans la toundra environnante. La plus forte réflectivité de la neige et de la glace diminue localement les températures et permet à la calotte de se développer davantage (Berends et al. 2021). Il existe également une rétroaction positive entre l'élévation de la calotte glaciaire, permise par un refroidissement, et la quantité de fonte qui l'affecte (Levermann and Winkelmann 2016; Berends et al. 2021), qui permet notamment à une calotte de glace de gagner en volume.

Sans refroidissement, la création d'une calotte glaciaire plus volumineuse pourrait être le résultat de l'érosion du régolithe, un résidu d'altération qui a notamment la propriété d'augmenter la vitesse de glissement des calottes glaciaires (Willeit et al. 2019). Erodé au-delà d'un seuil, il exposerait un substrat cristallin à fort coefficient de friction. Une calotte glaciaire qui se développerait sur ce substrat aurait donc tendance à gagner en volume (Clark and Pollard 1998).

2) Rôle des pCO₂

Des changements de pCO₂ interviennent dans la plupart des modèles expliquant la MPT. En particulier, une baisse des pCO₂ à long terme est avancée pour expliquer le refroidissement nécessaire à la mise en place d'une calotte glaciaire plus volumineuse à partir de 900 ka (Clark et al. 2006). D'autres modèles ont montré que de faibles concentrations en CO₂ dans l'atmosphère (< 260 ppm) étaient nécessaires pour introduire une réponse non linéaire des glaciations aux variations d'insolation, et donc pour obtenir notamment des cycles de 100 ka (Ganopolski and Calov 2011; Willeit et al. 2019).

Il n'existe pas pour l'heure d'enregistrement de pCO₂ provenant des carottes de glace qui couvre la MPT. Les deux principales reconstructions indirectes des pCO₂ pour la période proviennent du proxy du δ¹¹B des foraminifères (**Figure VI-2** ; Hönisch et al. 2009; Chalk et al. 2017). Ces résultats ont notamment mis en évidence que l'écart de pCO₂ entre les périodes glaciaires et interglaciaires a augmenté depuis la MPT de plus de 30 ppm. Plus précisément, les résultats des deux études indiquent que si la pCO₂ maximale des interglaciaires est semblable avant et après la MPT, les pCO₂ glaciaires ont quant à elles diminué depuis la MPT d'environ 40 ppm (Chalk et al. 2017). Selon les auteurs, l'explication tient à une plus importante fertilisation en fer par un apport de poussière dans l'océan austral pendant les périodes glaciaires. Cela permettrait notamment à la pompe biologique de se développer dans cette région lors des périodes glaciaires, et donc de stocker plus efficacement le CO₂ sous forme de matière organique.

Dans cette partie, nous appliquons la calibration définie en première partie de Discussion aux effets vitaux différentiels mesurés dans des fractions purifiées en

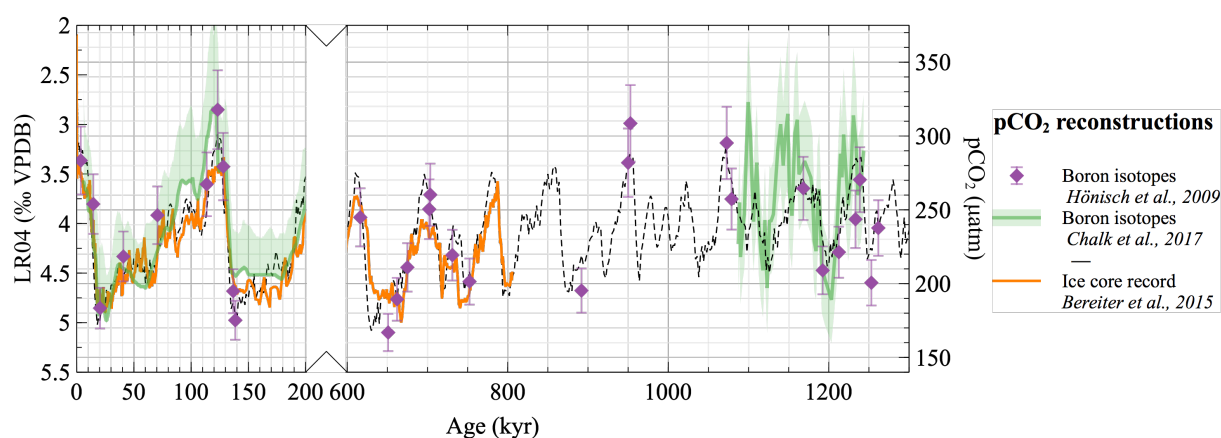


Figure VI-2 – Données de pCO₂ disponibles pour la MPT. Les données provenant des isotopes du bore permettent de prolonger l'enregistrement des carottes de glace antarctiques. Le stack benthique de Lisiecki et Raymo 2005 est indiqué en pointillés noirs.

coccolithes. Nous obtenons des pCO₂ pour la période couvrant la MPT (d'environ 1300 à 745 ka), ce qui permet notamment :

- D'étudier si l'augmentation du volume de glace sur la calotte peut être attribuée à des variations de pCO₂ : il s'agira alors de comparer les changements du niveau marin aux variations de pCO₂, et notamment d'étudier si les variations de plus petite amplitude du niveau marin (dont témoigne le $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$) qui caractérisent le Pléistocène inférieur sont reflétées dans l'enregistrement de pCO₂.
- D'identifier l'éventuelle baisse des pCO₂ qui pourrait expliquer un refroidissement global et la mise en place de calottes glaciaires plus volumineuses.
- D'étudier les tendances de pCO₂ entre périodes glaciaires et interglaciaires étudiées séparément, et notamment de déterminer si la transition vers des conditions glaciaires plus sévères qui caractérise la MPT se retrouve dans le registre de pCO₂.

II) Matériels et méthodes

1) Présentation du site

a) *Description des sédiments*

Les échantillons proviennent du site IODP U1313 foré au printemps 2005. Le site IODP U1313 est situé dans l'océan atlantique de moyenne latitude (41.00°N, 32.57°W, **Figure VI-3**), sur la marge ouest de la ride médio-atlantique, à une profondeur de 3426 m (Channell et al. 2006). Les sédiments sont composés de nannofossiles calcaires (30-90%), d'argiles (0-35%), de calcite détritique (0-30%), de quartz détritique (0-20%) ; des spicules d'éponges, des foraminifères et des radiolaires, chacun présent en quantité inférieure à 10%, complètent l'assemblage brut (Channell et al. 2006).

Le site se situe à la même localisation que le site DSDP 607 foré en 1983. Les archives sédimentaires de ce site permettent l'étude des changements océanographiques de surface et de profondeur de l'Atlantique de moyenne latitude du Miocène à nos jours.

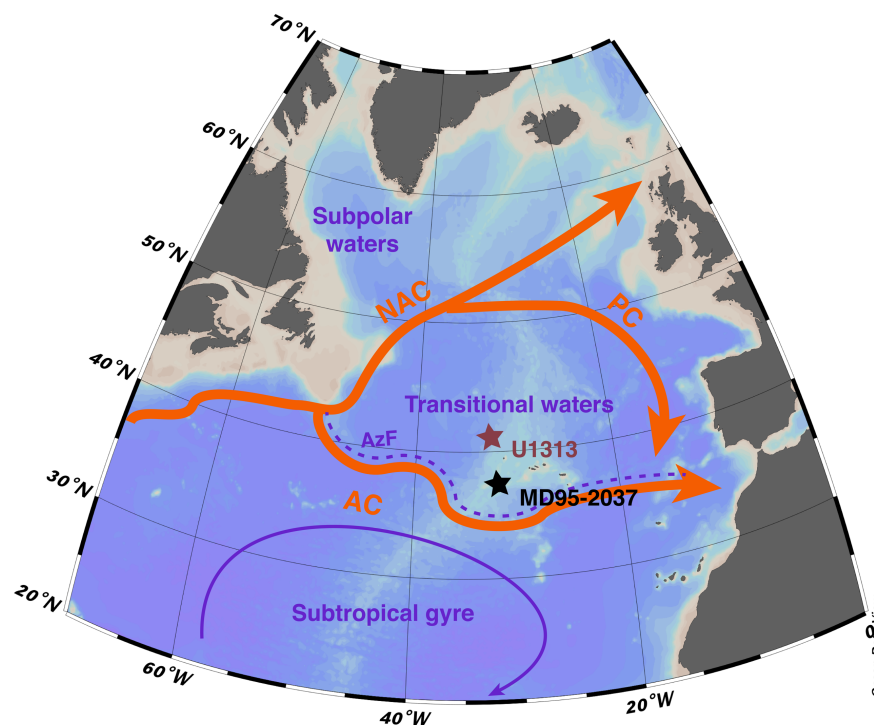


Figure VI-3 – Situation géographique du site IODP U1313. Pour la description de l’hydrologie de surface, se référer à la partie Matériels et Méthodes de ce manuscrit. Le site est situé dans des masses d’eau similaires à celles du site MD95-2037 qui a été étudié pour la calibration du proxy coccolithe- CO_2 dans la partie précédente.

b) Modèle d’âge pour le site U1313

Le modèle d’âge pour le site IODP U1313 a récemment été repris par Naafs et al. 2012. Jusqu’à 1 Ma, les auteurs ont conservé le modèle d’âge initial établi en alignant la courbe de réflectance (fonction au premier ordre de la lithologie) au stack de $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthique}}$ de Lisiecki and Raymo 2005. Les pics de % CaCO_3 sont ainsi associés aux interglaciaires. Inversement, les faibles teneurs en CaCO_3 sont associées aux périodes glaciaires, au cours desquelles l’apport détritique était plus important. Les auteurs justifient cette approche en soulignant le modèle d’âge similaire qu’obtiennent Bolton et al. 2010 pour le Pliocène supérieur au site U1313, obtenu en alignant directement le $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthique}}$ du site U1313 au stack benthique. Ils notent également l’accord de leur modèle d’âge avec les bioévénements (Naafs et al. 2012). Pour les périodes plus récentes que 1 Ma, les auteurs notent une possible désynchronisation des événements de surface (dont témoigne la réflectance) et de profondeur (dont témoigne le $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthique}}$), à l’image de ce que l’on observe pour la Terminaison II au site MD95-2037 dont le site U1313 est proche (**Figure V-6**). Ainsi pour la période, le modèle d’âge combine des données de $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthique}}$ et de réflectance pour

rendre compte du délai des variations de la réflectance par rapport au $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthique}}$. Le taux de sédimentation obtenu pour le site varie entre 2 et 6 cm/ka pour la transition mi-Pléistocène. Ses changements sont décorrélés des variations glaciaires-interglaciaires dont témoigne le stack benthique.

2) Protocole de microséparation et analyses isotopiques

Nous appliquons le protocole de microséparation (décrit dans la sous partie IV du Matériel et Méthodes) à des échantillons du site U1313 figurant dans la liste de ceux utilisés par Naafs et al. 2012 pour dresser les variations de SSTs du Pliocène à l'actuel. Nous sélectionnons dans cette liste 50 échantillons couvrant la transition mi-Pléistocène entre 1300 et 750 ka. Les échantillons sont situés dans la biozone à nannoplancton NN19. Le pas d'échantillonnage moyen est de 50 cm, correspondant à une durée d'environ 11 ka. Il est à noter que pour les échantillons les plus récents de notre échantillonnage (entre 750 et 800 ka), il existe un enregistrement de pCO₂ des carottes de glace antarctique (Bereiter et al. 2015), auquel nous pourrions comparer nos résultats de pCO₂ calculés à partir de la biogéochimie des coccolithes.

Pour ce site, nous passons les échantillons successivement à travers un tamis de 160 μm , une toile avec une ouverture de maille à 20 μm , et enfin des membranes avec des tailles de pores de 8, 5, 3 et 2 μm . Nous obtenons ainsi, à partir de chacun des 50 échantillons couvrant la MPT, sept fractions de sédiments au diamètre restreint. Nous prélevons, à partir des fractions 5-8 μm , 3- 5 μm et 2-3 μm , environ 80 μg de sédiment pour analyses isotopiques (voir Matériels et Méthodes). Les valeurs isotopiques obtenues sont exprimées en ‰ VPDB après standardisation des valeurs à partir du standard international NBS19.

En complément de l'étude des frottis et afin d'étudier l'état de préservation des coccolithes dans les fractions, nous avons effectué des observations au microscope électronique à balayage (MEB) selon le protocole décrit dans la partie Matériels et Méthodes. Des plans plus larges des fractions ont été obtenus avec un MEB de paillasse FlexSEM 1000 II de Hitachi.

3) Calcul des effets vitaux différentiels

Les effets vitaux différentiels sont obtenus, comme pour le site MD95-2037, en calculant la différence entre la composition isotopique de la fraction comprenant des petits coccolithes (entre 2 et 3 μm de petit axe) et celle comprenant les gros coccolithes (entre 5

et 8 μm) (voir **équations III.8 et III.9**) Le choix de ne considérer l'écart qu'entre ces deux fractions (et donc de négliger celui qu'elles pourraient avoir respectivement avec la fraction 3-5 μm) est ici justifié par le besoin de pouvoir comparer les mêmes fractions que pour la Terminaison II. De plus, le choix de comparer les deux fractions purifiées en coccolithes les plus éloignées en taille permet de maximiser les écarts isotopiques, et ainsi de maximiser la sensibilité de cet outil.

4) Calcul des CO_2 aqueux et des pCO_2 atmosphériques

Avec les équations de calibration présentées en première partie de discussion de ce manuscrit, il est possible de recalculer une valeur de CO_2 aqueux à partir de l'effet vital différentiel en carbone, et une seconde à partir de l'effet vital différentiel en oxygène (voir **équations V.7 et V.8**). Nous dérivons ensuite pour chaque échantillon de la MPT une valeur de pCO_2 atmosphérique correspondant à chaque valeur de CO_2 aqueux. Ce calcul fait l'hypothèse que les concentrations en CO_2 dans l'océan de surface et dans l'atmosphère sont à l'équilibre. Nous utilisons pour cela le package « seacarb » disponible sous R (<https://CRAN.R-project.org/package=seacarb>) avec les constantes détaillées dans la partie Matériels et Méthodes. Nous utilisons également les données de températures issues de mesures de UK'_{37} pour le site provenant de Naafs et al. 2012, et une salinité de 36 psu (une valeur proche des conditions actuelles au site selon De Vernal et al. 2005). Les erreurs sur la pCO_2 ont été calculées en effectuant 10 000 simulations de Monte Carlo avec une incertitude de ± 0.51 et $\pm 0.48 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ pour les valeurs de CO_2 dérivées respectivement des effets vitaux différentiels en carbone et en oxygène. Nous considérons également une erreur de $\pm 1.2^\circ\text{C}$ pour les températures de surface alcénones (Conte et al. 2006), et une très large erreur de ± 1 psu en salinité qui a toutefois une importance limitée sur le calcul du CO_2 : une erreur de ± 1 psu conduit à une erreur de $\pm 0.09 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ de $[\text{CO}_{2\text{aq}}]$.

5) Traitement statistique

A partir du protocole décrit ci-dessus, nous obtenons les variations de la composition isotopique ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) de fractions purifiées en coccolithes au cours de la MPT. De ces compositions isotopiques, nous déduisons des variations de $\text{CO}_{2\text{aq}}$ et de pCO_2 pour la période couvrant la MPT. Afin d'identifier des tendances dans nos séries temporelles, nous utilisons le programme SiZer (Chaudhuri and Marron 1999). Ce programme teste si les tendances sont significativement différentes de l'hypothèse nulle d'une « absence de tendance ». Il applique au jeu de données considéré une série de

régressions locales à différentes bandes passantes, et teste pour chacune de ces courbes si la n^{ième} dérivée est statistiquement positive, négative, ou peut-être égale à zéro. Les résultats de ce package, présentés dans les **Annexes G1** et **G2**, permettent d'illustrer par une carte de couleur les tendances significatives des différents enregistrements (compositions isotopiques, pCO₂, etc.) à différentes échelles de temps : en violet, les cas où aucune tendance n'est détectée ; en rouge, une tendance croissante ; en bleu, une tendance décroissante. De par la durée de l'intervalle d'étude et la résolution de notre échantillonnage, ce programme nous permet d'obtenir une idée des tendances de nos enregistrements sur des durées comprises entre 65 000 et 300 000 ans.

En plus de ces analyses sur jeu de données total, et afin d'étudier plus précisément comment les cycles glaciaires-interglaciaires sont affectés au cours de la MPT, nous classons nos échantillons dans les catégories « glaciaire », « déglaciation », « interglaciaire » et « initiation glaciaire ». Ces catégories sont définies à partir des listes de transitions glaciaires/interglaciaires renseignées par Lisiecki and Raymo 2005. Les échantillons dont l'âge correspond à une limite glaciaire/interglaciaire ± 5 ka sont catégorisés comme « déglaciation », tandis qu'à ± 5 ka d'une transition interglaciaire/glaciaire, les échantillons sont classés comme « initiation glaciaire ». Ces deux types de catégories ne sont pas étudiées individuellement. Nous obtenons ainsi N = 23 échantillons pour les périodes glaciaires, et N = 19 pour les périodes interglaciaires.

6) Calcul de la sensibilité des calottes glaciaires et des variations du forçage radiatif dues aux changements de CO₂

Afin de préciser le lien entre l'augmentation du volume de glace sur les calottes et les changements de pCO₂, on peut calculer le changement de forçage radiatif lié à un changement de CO₂, et le comparer aux variations du niveau marin relatif (Chalk et al. 2017).

Nous quantifions le changement de forçage radiatif lié aux variations de pCO₂ selon l'équation :

$$\Delta R_{CO_2} = \alpha * \ln \frac{CO_2}{CO_2^0} \quad (Eq. VI. 1)$$

avec $\alpha = 5.35 \text{ W.m}^{-2}$ et $CO_2^0 = 278 \text{ } \mu\text{atm}$, de Myhre et al. 1998 et utilisée par Chalk et al. 2017. Ces variations de forçage radiatif sont ensuite comparées aux changements de

niveau marin relatif de Stap et al. 2016.

III) Résultats

1) Fractions obtenues

Le protocole de microséparation nous a permis d'extraire, pour chacun des échantillons couvrant la transition mi-Pléistocène, trois fractions purifiées en coccolithes. Entre 5 et 8 μm , les fractions sont dominées par des coccolithes du genre *Calcidiscus leptoporus* sur la majorité de l'intervalle (**Figure VI-4**). Une première étude des frottis réalisés à partir des fractions indique qu'entre 1080 et 920 ka (± 5 ka), l'assemblage évolue pour être dominé davantage par des coccolithes de la famille Noelaerhabdaceae, probablement des espèces *Pseudoemiliana lacunosa* et du groupe d'espèces *Reticulofenestra pseudumbilicus*. Les autres composants des fractions 5-8 μm incluent les coccolithes des espèces *Helicosphaera carteri* et *Coccolithus pelagicus*, ainsi que des coccolithes du genre *Pontosphaera* (des espèces *P. discopora* et *P. multipora*) (**Figure VI-4**).

Entre 3 et 5 μm , la fraction est globalement dominée par des coccolithes de la famille des Noelaerhabdaceae au cours de la période d'étude. De l'étude des frottis, il semble possible d'associer plus précisément ces coccolithes aux genres *Pseudoemiliana* et *Reticulofenestra* (tube très biréfringent, aire centrale ouverte, et pour *Pseudoemiliana* : existence de fentes sur le bouclier distal). Les coccolithes de l'espèce *Calcidiscus leptoporus* sont présents sur l'ensemble de l'intervalle, et deviennent dominants dans l'assemblage entre 850 et 820 ka. Les coccolithes de l'espèce *Helicosphaera carteri* et du genre *Pontosphaera* sont également présents dans les fractions 3-5 μm .

Enfin, entre 2 et 3 μm , la fraction est constituée à plus de 60% de coccolithes de la famille des Noelaerhabdaceae (**Figure VI-4**), des genres *Pseudoemiliana*, *Reticulofenestra* et *Gephyrocapsa*. Les images MEB permettent d'identifier plus spécifiquement que les assemblages pré-MPT sont dominés par des coccolithes des espèces *Pseudoemiliana lacunosa* et du groupe d'espèces *Reticulofenestra pseudumbilicus*. Au cours de l'intervalle d'étude, la part des coccolithes de la famille *Gephyrocapsa* croît dans l'assemblage, ainsi que la part des petits coccolithes de l'espèce *Reticulofenestra producta*. Au-delà des changements généraux d'assemblages que l'on peut constater au cours de la

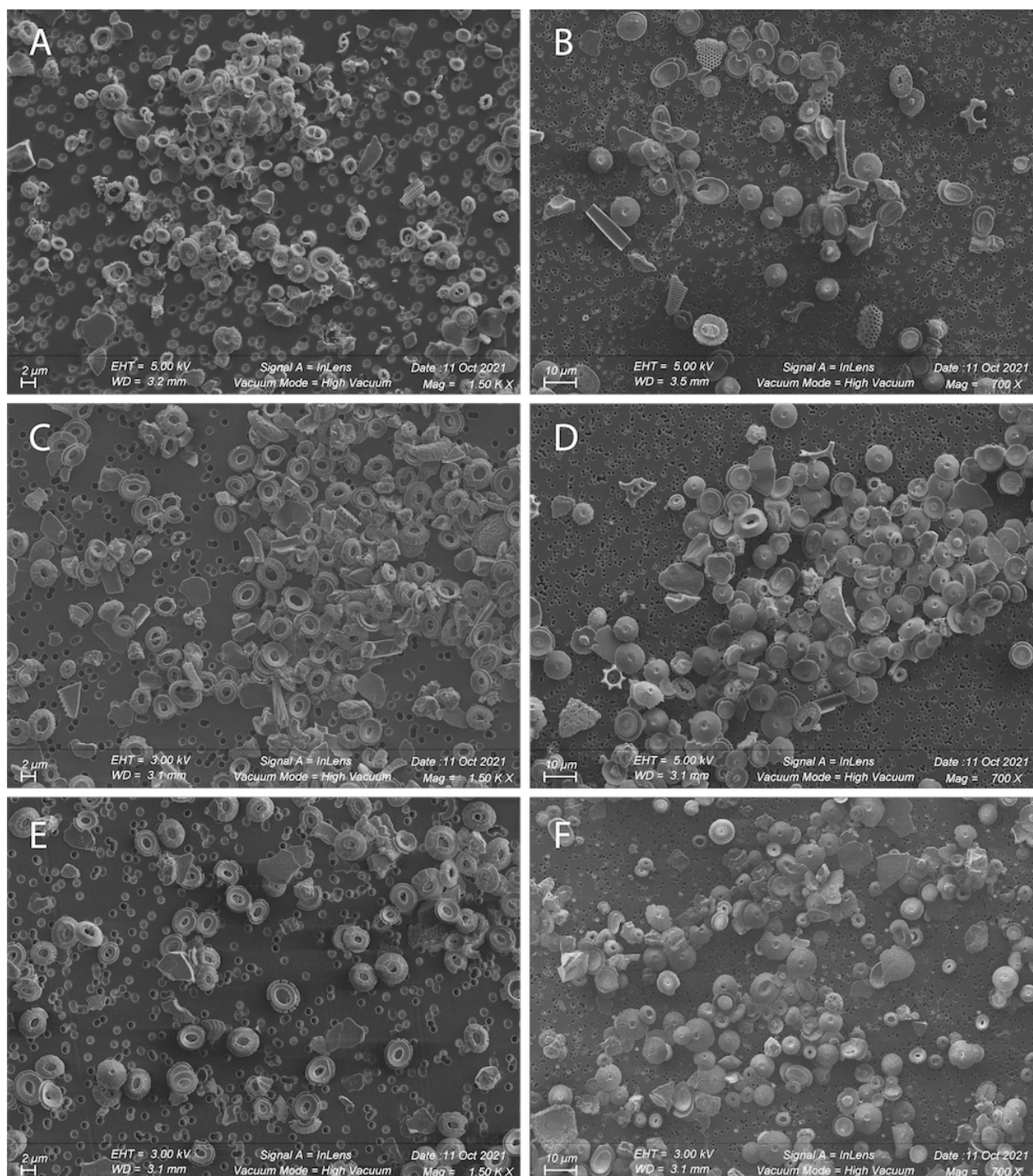


Figure VI-4 – Images MEB des fractions 2-3 μm (gauche) et 5-8 μm (droite) obtenues après application du protocole de microséparation aux sédiments du site U1313. A et B : échantillon interglaciaire (846.7 ka). C et D : échantillon glaciaire (882.8 ka). E et F : échantillon d’initiation glaciaire (1223.6 ka).

période d’étude, les images MEB indiquent également que des changements d’assemblage peuvent avoir lieu entre les périodes glaciaires et interglaciaires (**Figure VI-4**). Ainsi l’assemblage glaciaire du MIS 22 (**Figure VI-4 – C**) est constitué majoritairement de coccolithes de *Pseudoemiliana lacunosa*. Les coccolithes du genre *Gephyrocapsa* du MIS 22 sont caractérisés par un petit axe d’une longueur de 3 μm en moyenne (**Figure E1**) avec un angle de pont supérieur à 45°C par rapport au grand axe, ce qui permet de les classer

parmi la morpho-espèce *G. oceanica*. L'assemblage de coccolithes de l'assemblage interglaciaire qui suit (MIS 21) est quant à lui composé de *P. lacunosa*, mais également d'une proportion plus importante de coccolithes du genre *Gephyrocapsa* (**Figure VI-4 – A**). Parmi ceux-ci, deux types de morpho-espèces semblent coexister : outre *G. oceanica* décrit ci-dessus, l'assemblage est également composé de coccolithes du genre *Gephyrocapsa* avec un diamètre moyen légèrement inférieur à 2 μm (**Figure E2**), une aire centrale réduite, et un pont formant un angle réduit ($< 40^\circ$) avec le grand axe du coccolithe. Ce morphotype peut être attribué à celui de *Gephyrocapsa Minute* de Bollmann 1997. Ce morphotype a par la suite été rattaché aux morpho-espèces *G. aperta* (Bollmann and Klaas 2008) ou à l'espèce *G. ericsonii* (Bendif et al. 2015). Par ailleurs dans cet assemblage interglaciaire, on retrouve de nombreux de coccolithes de *Reticulofenestra producta*.

2) Pureté et préservation des fractions à coccolithes pour le site U1313

a) Pureté des fractions

Les sources de pollution du signal isotopique des coccolithes par fraction sont globalement similaires à celles identifiées pour la Terminaison II au site MD95-2037. Ainsi les fractions 5-8 μm , et, dans une moindre mesure, les fractions 3-5 μm , sont principalement affectées par la présence de fragments de foraminifères et de cristaux de calcite non biogéniques. Nous avons vérifié l'ensemble des frottis effectués pour ces fractions pour nous assurer que les coccolithes constituaient au minimum 70% de la masse de la calcite des fractions.

De même que pour le site MD95-2037, les fractions 2-3 μm sont davantage affectées par la présence de fragments de gros coccolithes dans l'assemblage (**Figure VI-5**). Si la plupart des échantillons présentent une pureté en coccolithes de la famille Noelaerhabdaceae supérieure à 80% (en surface totale et non en masse de calcite), d'autres échantillons peuvent présenter une « contamination » par des coccolithes de l'espèce *C. leptoporus* dont la taille est plus importante que celle des Noelaerhabdaceae (**Figure VI-5 – A**). Il apparaît que pour ces échantillons, les boucliers de *C. leptoporus* sont entiers et non pas présents sous formes de fragments. Ces *C. leptoporus* de petite taille sont ainsi susceptibles d'avoir toute leur place dans une fraction 2-3 μm , dont la taille moyenne est relativement variable d'un échantillon à un autre (**Figure E1**). Toutefois, pour les échantillons dont le signal isotopique est possiblement affecté par la présence de coccolithes de taille supérieure, nous testons la robustesse des tendances observées en

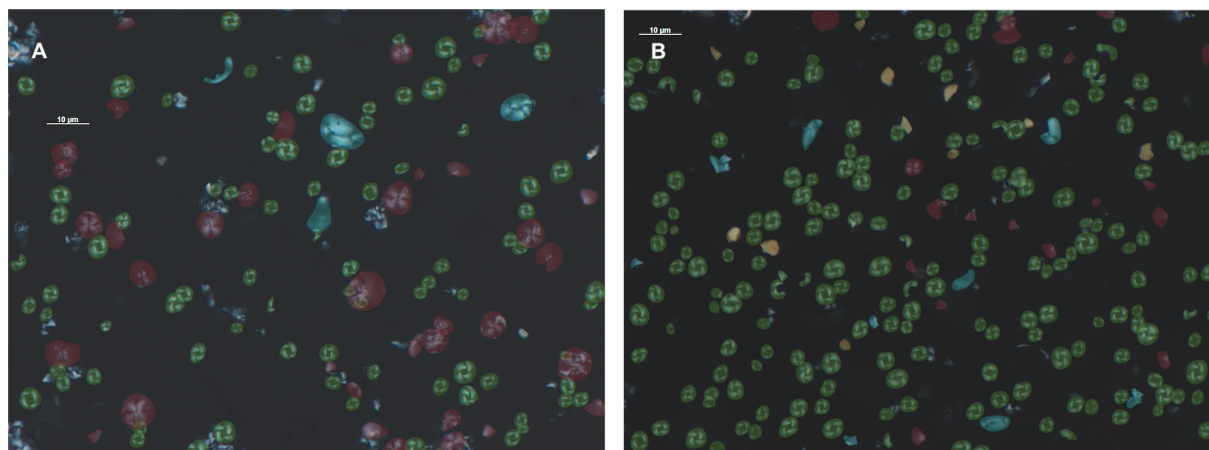


Figure VI-5 – Photographies de frottis effectués à partir des fractions 2-3 µm purifiées en coccolithes. A), échantillon glaciaire (MIS 32, 1094.3 ka). B) échantillon glaciaire (MIS 32, 1098.7 ka). Un détourage de couleur a été appliqué pour illustrer la nature du grain considéré : en vert, les coccolithes de la famille Noelaerhabdaceae (des genres *Pseudoemiliana*, *Reticulofenestra* et *Gephyrocapsa* confondus). En rouge, les coccolithes (et fragments de coccolithes) de l'espèce *Calcidiscus leptoporus*. En bleu, les autres éléments de calcite biogénique (coccolithes, foraminifères), et enfin en orange, la calcite de nature non biogénique. Dans l'échantillon A, les coccolithes de *C. leptoporus* représentent près de 45% de la surface totale des grains, contre environ 7% pour l'échantillon B. Inversement, les coccolithes de la famille Noelaerhabdaceae représentent 50% de la surface des grains de l'échantillon A et 85% de celle de l'échantillon B.

appliquant une correction au signal isotopique : nous considérons dans ce cas qu'une part de leur signal isotopique brut peut être attribué à la présence de coccolithes de la fraction 3-5 µm et appliquons l'équation V.11.

b) Préservation des coccolithes

Il existe peu de signes de dissolution des coccolithes : les boucliers proximaux et distaux des coccolithes de *C. leptoporus* sont dans leur grande majorité solidaires l'un de l'autre (**Figure VI-4**). Les ponts des coccolithes de *Gephyrocapsa* sont préservés (**Figure VI-6**) ; les bords des coccolithes sont rectilignes ; l'aire centrale de *P. discopora* en **Figure VI-6 –D** est préservée. L'ensemble de ces observations suggère que la dissolution est faible. Par ailleurs, les recristallisations sur les coccolithes sont rares. Ainsi la préservation des coccolithes dans les fractions étudiées est globalement très bonne.

3) Résultats isotopiques bruts

a) Isotopes du carbone

On retrouve dans l'isotopie du carbone la ségrégation par taille qui avait été observée au site MD95-2037 lors de la Terminaison II (**Figure VI-7**). La fraction 2-3 µm a la composition isotopique la plus « lourde » avec des valeurs de δ¹³C comprises entre

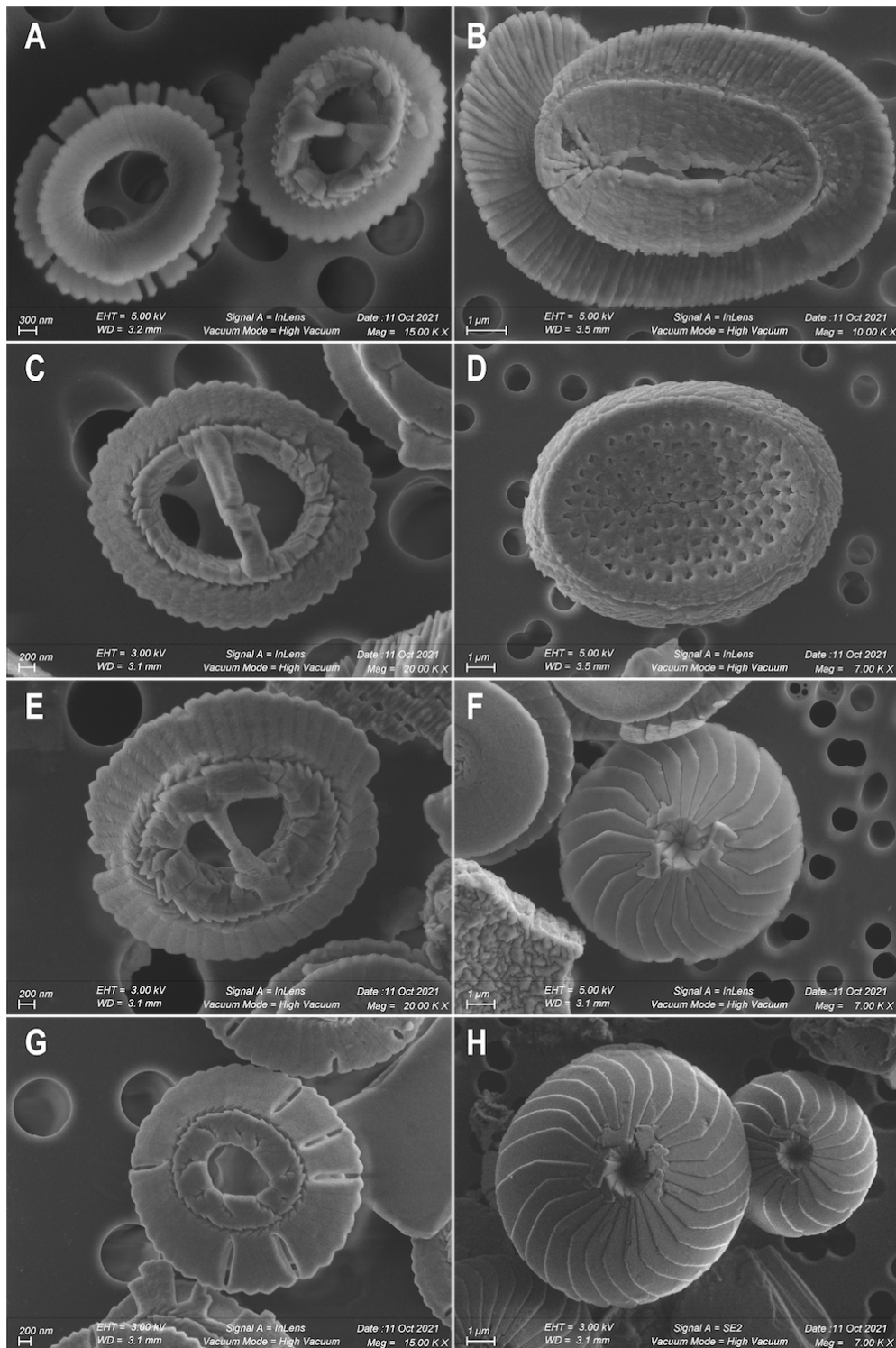


Figure VI-6 – Images MEB de coccolithes individuels des fractions 2-3 μm (gauche) et 5-8 μm (droite) pour la transition mi-Pléistocène. A/B/D : échantillon interglaciaire (846.7 ka) ; C/F : échantillon glaciaire (882.8 ka) ; E : échantillon interglaciaire (956.6 ka) ; G/H : échantillon de l'initiation glaciaire (1223.6 ka).

0.01 et 2.23 ‰ VPDB. Les valeurs minimales sont de 0.93 ‰ si l'on prend en compte une part de 50% dans l'assemblage de coccolithes issus de la fraction 3-5 μm . La fraction 3-5 μm présente des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ inférieures à celles de la fraction 2-3 μm sur l'ensemble de

la période, et comprises entre -1.51 et 1.51 ‰. Enfin la fraction 5-8 µm a les valeurs de δ¹³C les plus négatives, comprises entre -2.22 et -0.01 ‰. Si les valeurs de δ¹³C de la fraction 2-3 µm sont stables à travers l'intervalle (**Figure G1**), celles des fractions 3-5 µm et 5-8 µm connaissent une augmentation significative entre environ 1100 et 1050 ka. Après une stabilisation des valeurs, le δ¹³C de ces fractions décroît à partir d'environ 950 ka (**Figure G1**).

Au-delà de ces tendances générales, on retrouve des tendances propres aux périodes considérées : ainsi les valeurs interglaciaires de δ¹³C des trois fractions décroissent globalement pendant l'intervalle d'étude. Les périodes glaciaires sont quant à elles marquées par une augmentation significative du δ¹³C des fractions 3-5 et 5-8 µm entre *ca.* 1000 et 1100 ka, et une diminution vers 900 ka. Les valeurs glaciaires de la fraction 2-3 µm sont stables à travers l'intervalle.

b) Isotopes de l'oxygène

La fraction 2-3 µm présente les valeurs de δ¹⁸O les plus « lourdes » parmi les fractions purifiées à coccolithes, avec des valeurs comprises entre 1.13 et 3.10 ‰ VPDB (**Figure VI-7**). La fraction 5-8 µm présente les valeurs de δ¹⁸O les plus « légères », comprises entre -0.73 et 1.89 ‰. La fraction 3-5 µm présente des valeurs intermédiaires, comprises entre -0.11 et 2.64 ‰. On note que ces valeurs sont distinctes et supérieures d'environ 1 ‰ par rapport à celles de la fraction 5-8 µm pendant la transition mi-Pléistocène jusqu'à 900 ka. Au-delà de 900 ka, les valeurs de δ¹⁸O_{3-5 µm} sont confondues avec le δ¹⁸O de la fraction 5-8 µm, à l'image de ce que l'on retrouvait pour la Terminaison II (**Figure VI-7**).

Les variations du δ¹⁸O_{2-3 µm} sont globalement stables pour l'intervalle de temps considéré, même si on observe une brève diminution autour de 1200 ka (**Figure G1**). Cette diminution apparaît dans les enregistrements interglaciaires et glaciaires considérés indépendamment. On note en outre que les valeurs glaciaires du δ¹⁸O_{2-3 µm} augmentent significativement à partir de 1000 ka environ. Les valeurs de δ¹⁸O de la fraction 5-8 µm diminuent en début d'intervalle jusqu'à 1200 ka ; elles augmentent ensuite entre 1100 et 900 ka environ. Les valeurs interglaciaires diminuent significativement en début d'intervalle, tandis que les valeurs glaciaires augmentent significativement sur toute la période couvrant la MPT.

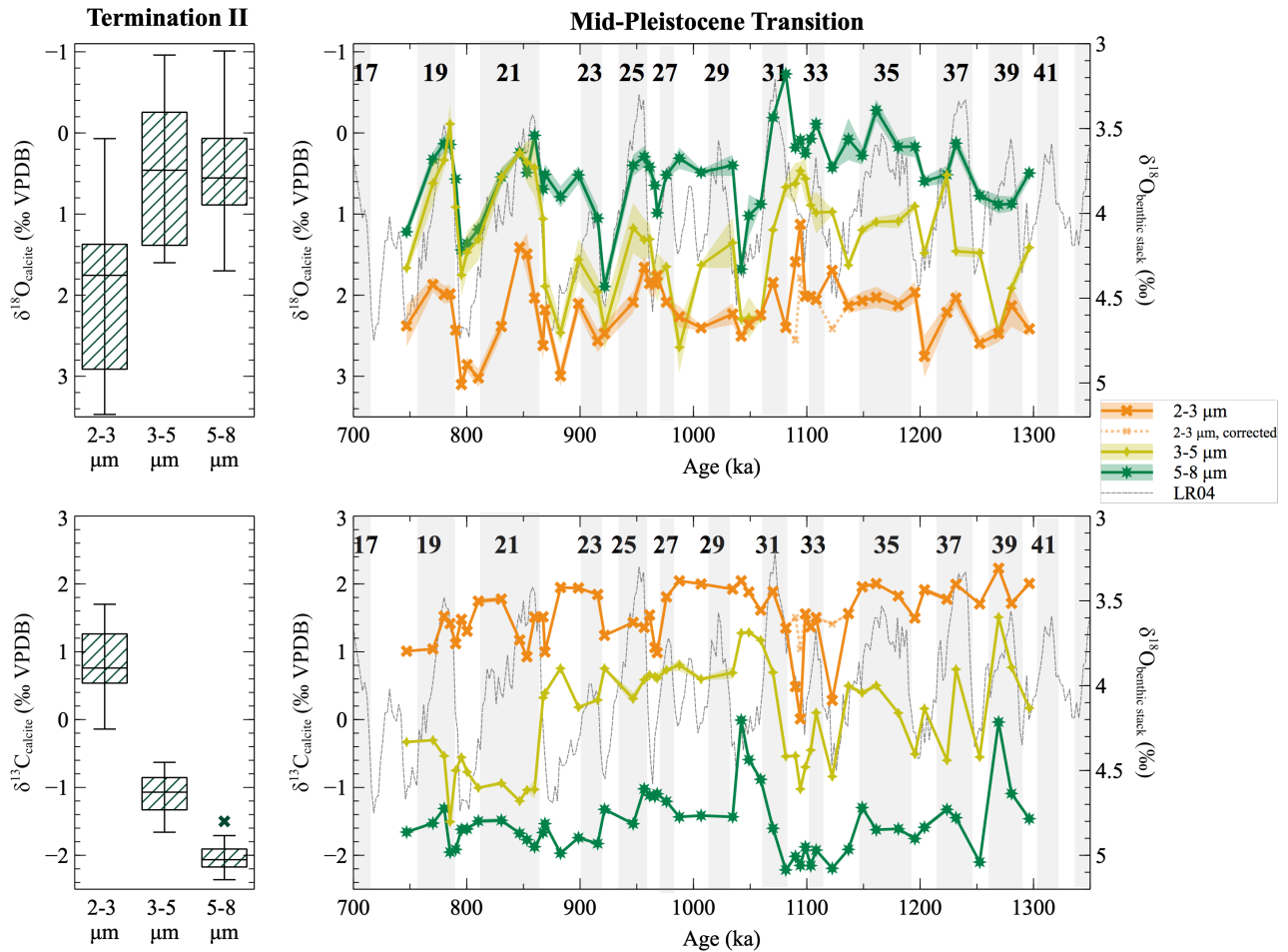


Figure VI-7 – Résultats isotopiques bruts pour le site U1313 au cours de la Transition Mi-Pléistocène. A titre de comparaison, nous indiquons dans un panneau à gauche la distribution des valeurs isotopiques par fraction micro-séparée obtenues pour la Termination II au site MD95-2037. Sont également représentés en pointillés les résultats isotopiques des fractions 2-3 μm une fois « corrigés » si on estime que 50% de l'assemblage est constitué de coccolithes de la fraction 3-5 μm .

4) Effets vitaux différentiels

Nous étudions l'évolution du différentiel de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{18}\text{O}$ entre la fraction 2-3 μm et 5-8 μm (**Figure VI-8**). Pour le site U1313, nous étudions donc le différentiel isotopique entre la fraction dominée par les petits coccolithes de la famille Noelaerhabdaceae (des genres *Gephyrocapsa*, *Reticulofenestra* et *Pseudoemiliana*) et la fraction dominée par les coccolithes du genre *Calcidiscus*.

Les effets vitaux différentiels en oxygène varient de 0.58 à 3.12 ‰ (**Figure VI-8 – A**), une gamme de variation similaire à celle obtenue pour la Termination II au site MD95-2037 (**Figure VI-8 – B**). De même, les effets vitaux différentiels en carbone varient de 2.05 à 3.92 ‰ (**Figure VI-8 – C**), et se situent dans la gamme des valeurs obtenues pour la

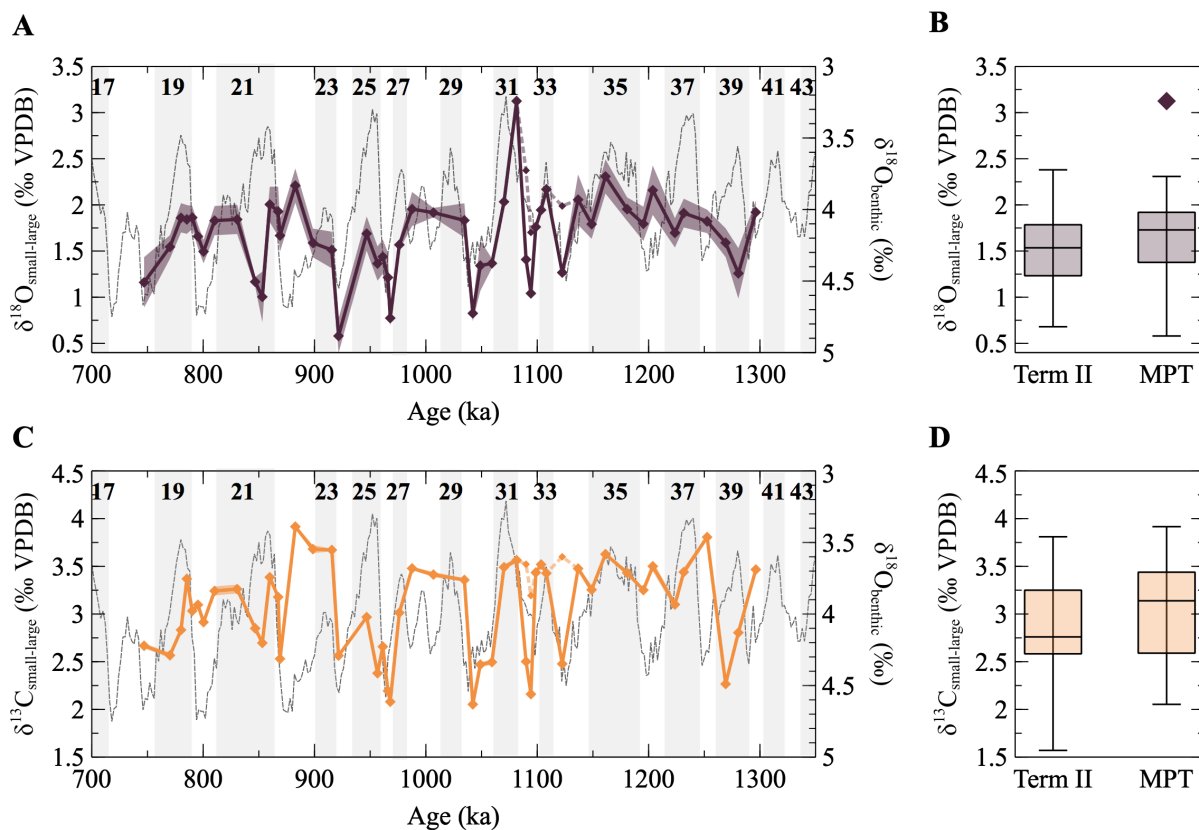


Figure VI-8 – Evolution des effets vitaux différentiels au cours de la MPT. A) Différence de $\delta^{18}\text{O}$ entre petits et gros coccolithes au cours de la MPT (trait plein). En pointillés : valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthique}}$ du stack benthique de Lisiecki et Raymo 2005. B) Diagramme en boîtes des valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{petit-gros}}$ pour la Terminaison II et la MPT. C/D : équivalent à A/B pour le système isotopique du carbone.

Terminaison II (**Figure VI-8 – D**).

On note par ailleurs que, à l’image des résultats de la Terminaison II présentés ci-dessus ainsi que du Miocène (Hermoso et al. 2020; Bolton, Stoll, and Mendez-Vicente 2012), il existe une forte corrélation entre les effets vitaux différentiels en carbone et en oxygène (**Figure VI-9**). L’écart de composition isotopique entre les gros et les petits coccolithes ne montre pas de tendance significative au cours de l’intervalle d’étude (**Figure G1**). Dans le détail, les valeurs interglaciaires de $\Delta^{13}\text{C}_{\text{diff}}$ et de $\Delta^{18}\text{O}_{\text{diff}}$ ont une tendance croissante en début d’intervalle jusqu’à 1200 ka environ, tandis que les valeurs glaciaires diminuent jusqu’à environ 1100 ka (**Figure G1**). L’ensemble de ces variations est robuste, même après avoir corrigé les valeurs isotopiques de la fraction 2-3 μm pour prendre en compte la part des *C. leptoporus* dans l’assemblage (**Figure VI-8 – A/C**).

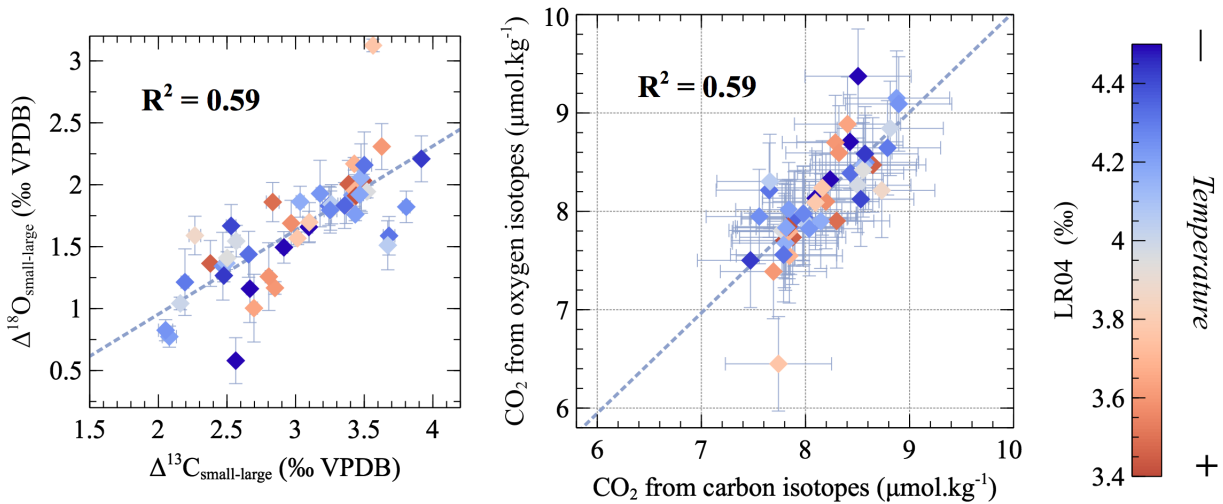


Figure VI-9 – Covariation des effets vitaux en carbone et en oxygène pendant la transition mi-Pléistocène. La corrélation entre les effets vitaux différentiels en oxygène et carbone est proche de celle observée pour le site MD95-2037 pour la Terminaison II : par conséquent, les CO₂ reconstruits (droite) suivent une pente d'environ 1 :1. Les valeurs du *stack* benthique LR04 proviennent de Lisiecki et Raymo 2005.

5) Reconstructions des CO_{2aq} et des pCO₂ pendant la transition mi-Pléistocène

a) CO_{2aq} de l'océan de surface

La courbe des CO₂ aqueux obtenus à partir des effets vitaux différentiels en carbone et en oxygène est présentée en **Figure VI-10**. Les valeurs de CO₂ reconstruites à partir de $\Delta^{13}\text{C}_{\text{petit-large}}$ sont comprises entre 7.47 et 8.90 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ (± 0.51). Celles obtenues à partir du $\Delta^{18}\text{O}_{\text{petit-large}}$ sont comprises entre 6.45 et 9.37 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ (± 0.48). Les deux calculs produisent des résultats similaires : l'écart absolu moyen entre les deux valeurs obtenues est de 0.20 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ (**Figure VI-9**).

On note qu'en général, les variations de [CO_{2aq}] reconstruites sont indépendantes des variations glaciaires-interglaciaires dont témoigne le *stack* benthique de Lisiecki and Raymo 2005 (**Figure VI-9**, $p > 0.05$). Elles sont également indépendantes des variations de températures de surface ($R^2 < 0.1$, $p > 0.05$). L'étude des tendances au long terme (**Figure G2**) montre, comme pour les effets différentiels dont ces concentrations sont déduites, que les concentrations en CO₂ dans l'océan glaciaire de surface augmentent significativement jusqu'à environ 1200 ka tandis que les CO₂ de l'océan interglaciaire diminuent au cours de la même période.

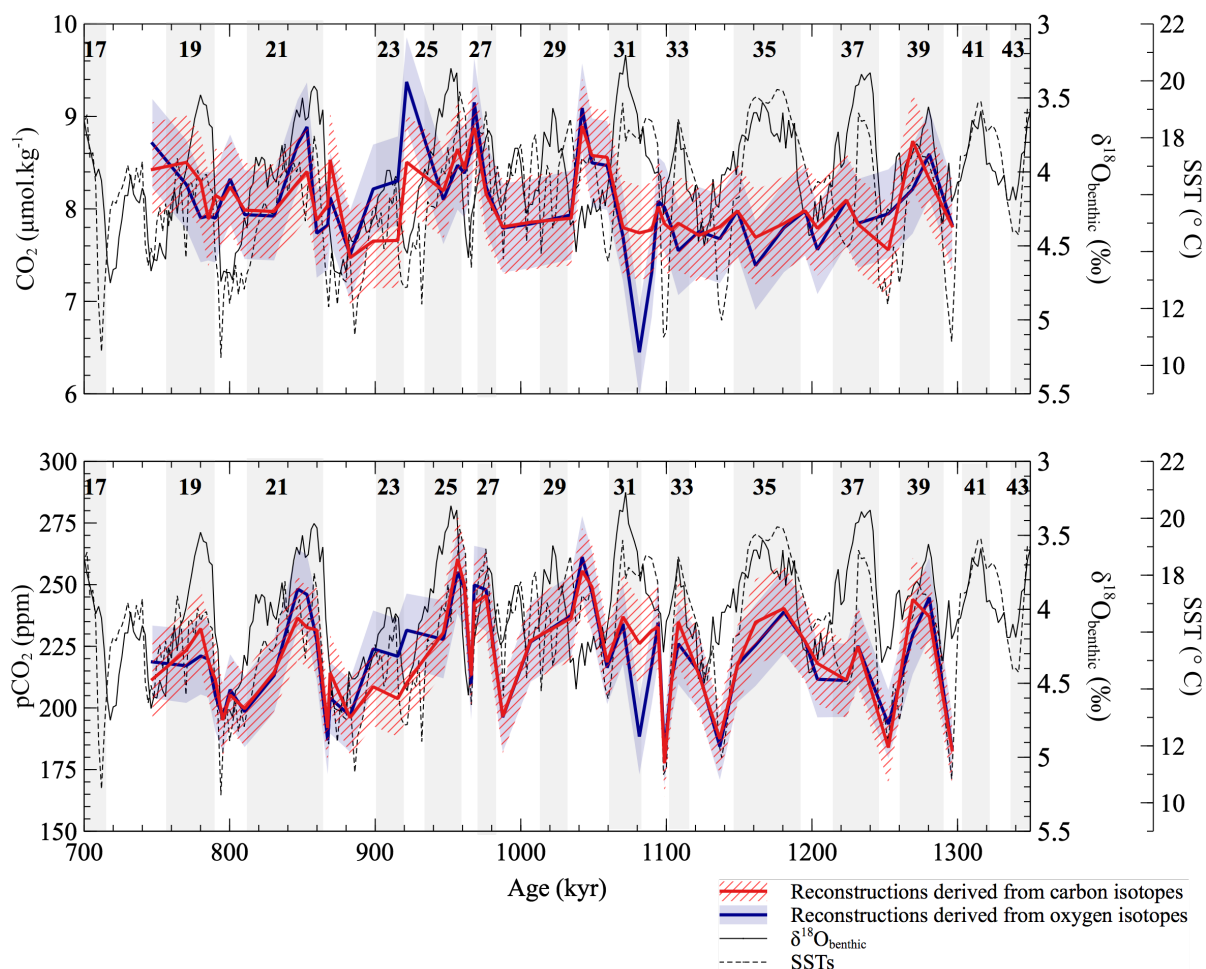


Figure VI-10 – CO₂ aqueux (haut) et pCO₂ atmosphériques (bas) reconstruits à partir des effets vitaux différentiels exprimés par les coccolithes au cours de la MPT. Les reconstructions sont effectuées à partir du $\delta^{13}\text{C}_{\text{petit-gros}}$ (rouge) et du $\delta^{18}\text{O}_{\text{petit-gros}}$ (bleu) corrigés pour les changements d'assemblage (voir Résultats 2.a). Les variations de CO₂ et de pCO₂ sont surimposées sur les variations de températures de Naafs et al. 2012 (tirets) et de $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthique}}$ de Lisiecki et Raymo 2005 (trait plein noir).

b) pCO₂ atmosphériques

- **Jeu de données complet**

Pour chaque valeur de CO₂ nous dérivons une valeur de pCO₂ atmosphérique équivalente dans l'océan de surface, qui sont représentées en **Figure VI-10**. Les pCO₂ reconstruites à partir du $\Delta^{13}\text{C}_{\text{petit-large}}$ varient de 177.6 ± 13.6 à 260.4 ± 18.6 ppm. Elles diminuent significativement en fin d'intervalle vers 950 ka, notamment du fait de la diminution des valeurs de pCO₂ en période glaciaire (**Figure G2**). Les pCO₂ reconstruites à partir du $\Delta^{18}\text{O}_{\text{petit-large}}$ sont comprises entre 181.6 ± 13.2 et 261.2 ± 16.9 ppm, et ne montrent pour leur part pas de tendance significative au cours de l'intervalle pour des

fenêtres de temps de plus de 180 000 ans.

- **Différence entre pCO₂ glaciaires et interglaciaires**

Au vu des incertitudes analytiques plus larges sur le $\delta^{18}\text{O}$ des fractions purifiées en coccolithes, et afin de clarifier le propos, le reste de la description des résultats de pCO₂ se base sur la reconstruction faite à partir du $\delta^{13}\text{C}$ des fractions, corrigé pour prendre en compte les variations d'assemblage (**Figure VI-8 – A/C**). Les pCO₂ reconstruites pour les périodes glaciaires sont en moyenne inférieures de 18 ppm (± 20 ppm) à celles des périodes interglaciaires. Ce différentiel de pCO₂ glaciaire-interglaciaire évolue au cours de la période d'étude : avant 1 Ma, il est de 15 ppm (± 23 ppm). La différence de pCO₂ augmente à partir de 1000 Ma pour atteindre 22 ppm.

Cette augmentation du ΔpCO_2 glaciaire-interglaciaire est principalement due à une baisse des pCO₂ lors des périodes glaciaires : celles-ci évoluent de 215 (± 24) ppm en moyenne avant 1 Ma à 208 (± 22 ppm) après 1 Ma. A l'inverse, les valeurs interglaciaires de pCO₂ restent stables à travers l'intervalle, avec une moyenne de 231 (± 14) ppm avant et après 1 Ma.

6) Comparaison des résultats de la Terminaison IX avec les résultats de la Terminaison II

Les sept valeurs de pCO₂ reconstruites entre environ 750 et 800 ka sont d'un intérêt tout particulier puisqu'il existe, pour cet intervalle de temps, des valeurs de pCO₂ atmosphériques mesurées dans des carottes de glace (Bereiter et al. 2015). Celles-ci enregistrent en particulier la neuvième terminaison glaciaire, caractérisée par une augmentation des pCO₂ d'environ 60 ppm. A l'image de ce qui a été fait pour la Terminaison II, nous avons déduit les valeurs correspondantes de CO₂ aqueux à l'équilibre avec l'atmosphère pendant la Terminaison IX, qui s'échelonnent de 8.15 à 9.35 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ pour les échantillons que nous considérons, soit une augmentation de 13% sur une période d'environ 15 ka (**Figure VI-11 – B**).

Les pCO₂ atmosphériques des carottes et celles déduites des effets vitaux différentiels des coccolithes ne sont pas significativement corrélées pendant l'intervalle d'étude (**Figure VI-11 – C**). De même, le CO₂ déduit de $\Delta^{13}\text{C}_{\text{petit-large}}$ n'est pas corrélé au CO₂ à l'équilibre avec l'atmosphère, tandis que le CO₂ $\Delta_{18\text{O}}$ est inversement corrélé avec le CO₂ théorique (**Figure VI-11 – D**).

Les points de la Termination IX se surimposent sur la calibration entre les effets vitaux différentiels et le CO₂ aqueux trouvée pour la Termination II (Figure VI-11 – E/F).

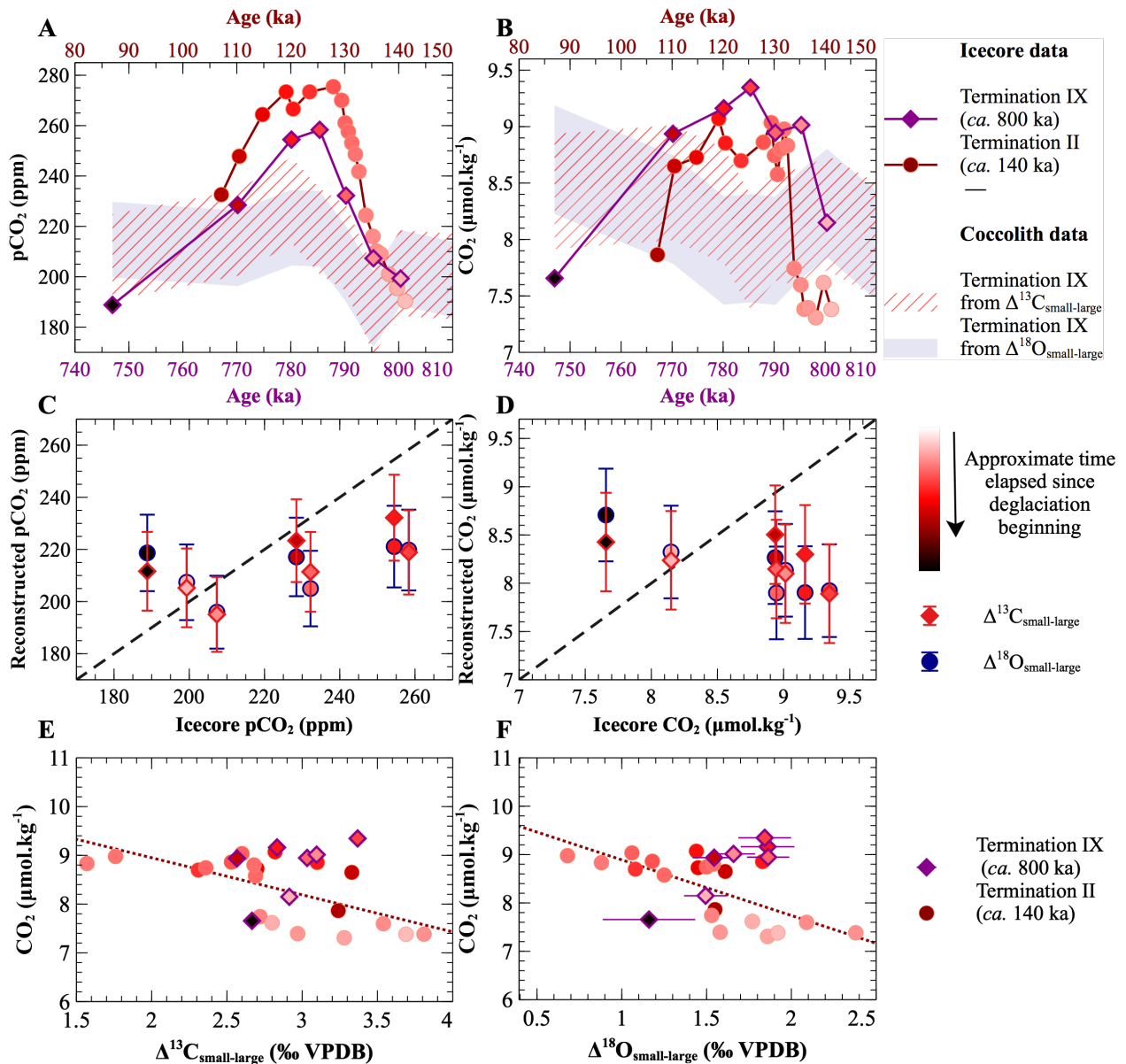


Figure VI-11 – Comparaison des données de la MPT avec la calibration proposée en première partie de Discussion. En A, les données de pCO₂ reconstruites par la géochimie des coccolithes (bandes bleue et striée rouge) sont mises sur le même plan que celles mesurées dans les carottes de glace (losanges, Bereiter et al. 2015). A titre de comparaison, nous faisons également figurer les variations de pCO₂ globales pour la Termination II (cercles, Bereiter et al. 2015), dont les variations sont plus abruptes et dont l’amplitude est plus importante que pour la Termination IX. Le code couleur de remplissage des points correspond (grossoirement) au temps écoulé à partir de la déglaciation, et est donné à titre indicatif pour la lecture des graphiques suivants. En B, idem mais traduit en CO₂ aqueux à partir des données de SST disponibles pour le site (de Naafs et al. 2012). En C, les valeurs de pCO₂ reconstruites par la géochimie des coccolithes contre celles des données de carottes de glace (même source). La ligne en pointillés noirs est de pente 1 :1. En D, idem avec les valeurs traduites en [CO₂]. En E et F : Surimposition des points de la transition mi-Pléistocène (losanges) sur la calibration proposée en première partie de Discussion (cercles), avec à gauche la calibration CO_{2aq} vs. Δ¹³C_{small-large} et à droite CO_{2aq} vs. Δ¹⁸O_{small-large}. La régression obtenue pour la Termination II est représentée en pointillés.

Ainsi les CO₂ aqueux sont associés à des effets vitaux différentiels du même ordre lors de la Terminaison II et de la Terminaison IX. On note toutefois que si l'ordre de grandeur est respecté, il n'en est pas de même pour le sens des variations : ainsi les effets vitaux différentiels de la Terminaison IX augmentent-ils globalement alors que le CO₂ aqueux théorique pour la période augmente. L'effet de facteurs concurrençant les effets d'une variation du CO₂ aqueux sur les effets vitaux différentiels, tels qu'un changement du taux de division cellulaire, ou un changement du système des carbonates, pourra être étudié pour expliquer les différences observées.

IV) Discussion

1) La géochimie des coccolithes enregistre-t-elle les changements paléocéanographiques clés de la MPT ?

Cette première sous-partie a pour but de replacer les résultats bruts de $\delta^{18}\text{O}$ et de $\delta^{13}\text{C}$ des fractions purifiées en coccolithes dans le contexte des changements globaux et locaux de composition isotopique de l'océan de surface au cours de la transition mi-Pléistocène. L'objectif est donc double : d'une part l'étude critique des compositions isotopiques brutes des fractions étudiées, et d'autre part la mise en évidence des réorganisations océanographiques qui ont affecté l'océan de surface dans l'atlantique nord de moyenne latitude au cours de la MPT.

a) Intensification des conditions glaciaires à partir de 900 ka

Les variations de $\delta^{18}\text{O}$ des fractions 2-3 et 5-8 μm purifiées en coccolithes sont corrélées ($p < 0.05$) aux variations globales de $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer de Ford and Raymo 2020 au cours de la MPT (**Figure VI-12**). Les coefficients de corrélations obtenus sont meilleurs lorsque l'on compare le $\delta^{18}\text{O}$ de ces fractions avec le $\delta^{18}\text{O}$ d'une calcite « inorganique » (**Figure VI-12**) calculé à partir des $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ et SSTs, par la formule **Eq. II.2**. La fraction 5-8 μm affiche les valeurs les plus proches de celles de la calcite inorganique, ce qui semble confirmer les résultats de culture qui attribuent aux coccolithes de grosse taille les valeurs d'effets vitaux les plus faibles (Hermoso, Chan, et al. 2016).

Les coccolithes de la fraction 5-8 μm témoignent notamment d'une augmentation du $\delta^{18}\text{O}$ de l'océan de surface vers 1000 ka (**Figure G1**). Dans le détail, nos résultats montrent que ce changement est porté pour l'essentiel par les valeurs glaciaires : on ne

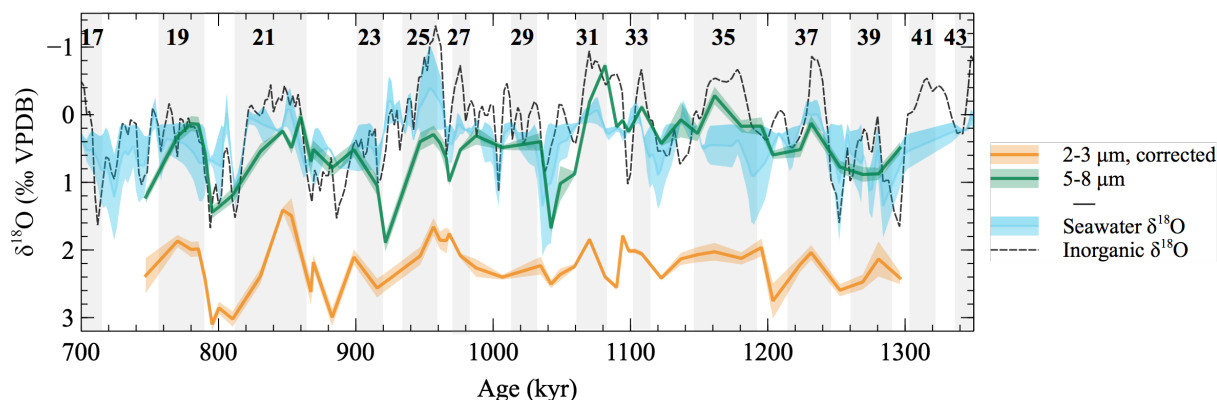


Figure VI-12 – Variation de la composition isotopique en oxygène des coccolithes et de l'océan global au cours de la MPT. Les valeurs brutes de $\delta^{18}\text{O}$ de la fraction 5-8 μm (vert) 2-3 μm corrigée pour la présence de gros coccolithes dans l'assemblage (orange) sur du $\delta^{13}\text{C}_{\text{petit-gros}}$ (rouge) sont surimposées aux variations de $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer de Ford et Raymo 2020 et à celles d'une calcite « inorganique » calculée à partir de l'équation II.2 (Tremblin, Hermoso, Minoletti 2016).

distingue en effet pas d'augmentation du $\delta^{18}\text{O}$ des valeurs interglaciaires. A l'inverse, le $\delta^{18}\text{O}$ des fractions 5-8 μm augmente significativement entre périodes glaciaires à partir d'environ 900 ka (**Figure G1**). Une partie de cette augmentation peut être attribuée à une diminution des températures des eaux de surface, qui est attestée à partir de 1200 ka dans l'Atlantique nord (Clark et al. 2006; McClymont et al. 2013). Ce refroidissement n'est détecté à notre site qu'à partir d'environ 900 ka (**Figure G2**). Il est probable cependant que l'augmentation observée du $\delta^{18}\text{O}$ des coccolithes en période glaciaire soit davantage liée à la mise en place de calottes glaciaires plus importantes au cours de la MPT. Cette accumulation de « glace en excès » (Raymo 1997) est également apparente dans l'enregistrement benthique de $\delta^{18}\text{O}$. Les estimations pour ce volume de glace varient entre 20 et 40 m de baisse de niveau marin (Clark et al. 2006) depuis la MPT.

b) Augmentation du gradient de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ entre la surface et l'océan profond au cours de la MPT

Nous avons montré, dans le Chapitre V.II.3, que les variations du $\delta^{13}\text{C}$ de la fraction 2-3 μm sont un indicateur fiable de celles du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$. Au site U1313, une fois corrigé pour prendre en compte l'assemblage (sous-partie 2a des résultats MPT), le $\delta^{13}\text{C}_{2-3 \mu\text{m}}$ affiche une tendance à la baisse sur la totalité de l'intervalle (**Figure VI-13**). On retrouve également cette tendance dans l'enregistrement benthique de *Cibidoides wuellerstorfi* du site au cours de la MPT (Ruddiman et al. 1989), indiquant que le changement de $\delta^{13}\text{C}$ affecte la totalité de la colonne d'eau. Parmi les mécanismes proposés pour expliquer cette diminution du $\delta^{13}\text{C}$ dans l'océan nord-atlantique au cours de la MPT figure celui d'une

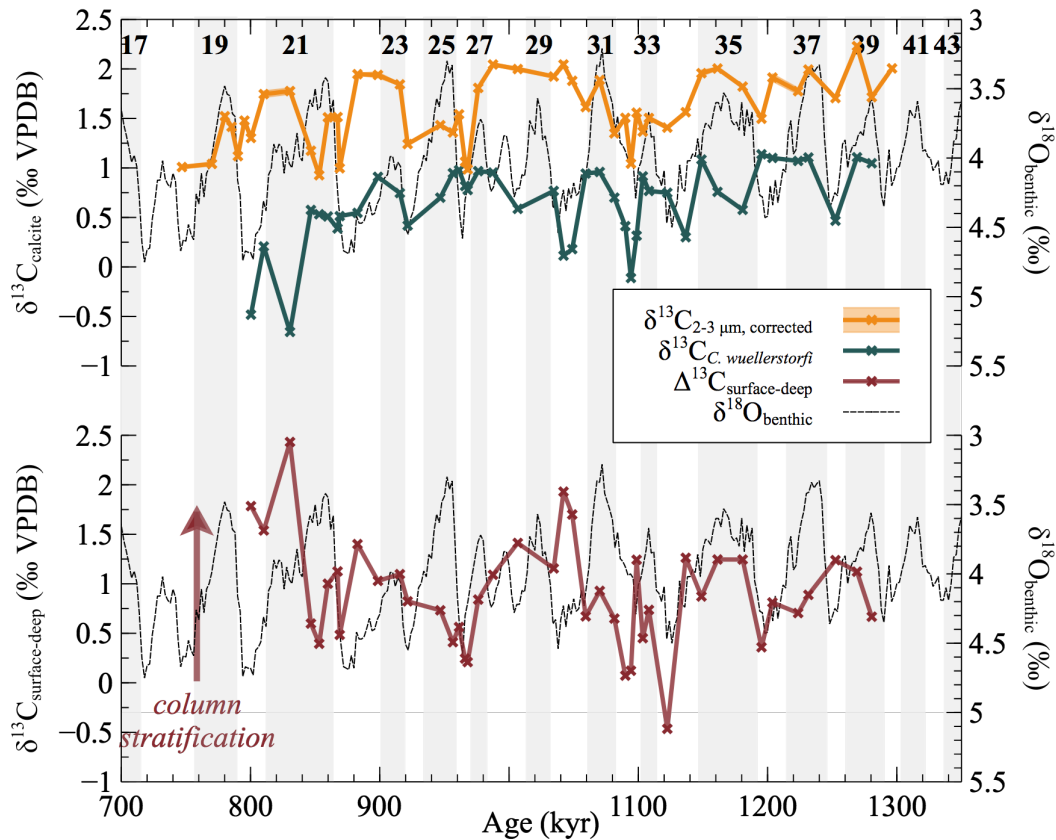


Figure VI-13 – Enregistrement du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ des eaux de surface et des eaux profondes au site U1313. Panneau du haut : les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ des coccolithes de la fraction 2-3 μm ont été corrigées pour prendre en compte la part des gros coccolithes dans la petite fraction. Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{C. wuellerstorfi}}$ provient de Ruddiman et al. 1989. Panneau du bas : le gradient de $\delta^{13}\text{C}$ entre l’océan de surface et l’océan profond est calculé comme la différence de $\delta^{13}\text{C}$ entre les coccolithes de la fraction 2-3 μm et des foraminifères *C. wuellerstorfi*.

augmentation de la surface de la glace de mer antarctique (Lear et al. 2016). En s’étendant, celle-ci diminuerait l’intensité de l’upwelling qui a lieu dans l’océan austral. Cela empêcherait l’émission vers l’atmosphère du CO_2 enrichi en ^{12}C présent dans ces masses d’eau profondes, ce qui contribuerait à diminuer le $\delta^{13}\text{C}$ de l’océan global (Lear et al. 2016).

La diminution des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ des foraminifères benthiques est par ailleurs plus marquée que pour les coccolithes de la fraction 2-3 μm , à partir du MIS 22 (ca. 900 ka, **Figure VI-13**). Cette baisse abrupte du $\delta^{13}\text{C}_{\text{benthique}}$ a été interprétée comme reflétant une ventilation plus importante des eaux de fond dans l’Atlantique nord par des eaux de fond antarctiques, au $\delta^{13}\text{C}$ très négatif (Ford et al. 2016). L’enregistrement des coccolithes montrerait que l’intrusion de cette masse d’eau est restée confinée à l’océan profond, et a eu pour effet d’augmenter le gradient de $\delta^{13}\text{C}$ entre l’océan de surface et l’océan profond.

De ces tendances globales, on peut distinguer les tendances propres aux périodes

glaciaires et interglaciaires du $\delta^{13}\text{C}$ de surface. Les périodes glaciaires sont souvent marquées par une faible différence de $\delta^{13}\text{C}$ entre les foraminifères benthiques et les coccolithes par rapport aux périodes interglaciaires (**Figure VI-13**). Cela suggère que la colonne d'eau était moins stratifiée pendant les périodes glaciaires. Cela peut s'expliquer par la migration vers le sud du front arctique pendant les périodes glaciaires, probablement du fait de l'intensification des vents d'ouest pendant ces périodes froides (Wright and Flower 2002). A la localisation du site U1313, cela se traduit par l'existence d'une couche de mélange plus importante pendant la période glaciaire, et possiblement par une production biologique plus importante dans l'océan de surface (Naafs et al. 2010).

2) La géochimie des coccolithes comme proxy des pCO₂

a) Comparaison avec les pCO₂ des carottes de glace antarctiques

Les variations de pCO₂ prenant en compte les variations d'assemblages sont représentées en **Figure VI-14**. La gamme de variation des pCO₂ reconstruites à travers la MPT (entre 177 et 261 ppm) par la géochimie des coccolithes se situe dans celle des pCO₂ des glaces antarctiques mesurées entre 600 et 800 ka (entre 174 et 270 ppm, Bereiter et al. 2015).

A l'instar des pCO₂ enregistrées dans les carottes de glace, les pCO₂ reconstruites par la biogéochimie des coccolithes sont en moyenne plus faibles lors des périodes glaciaires que lors des périodes interglaciaires. Globalement, il existe une corrélation entre les variations glaciaires-interglaciaires, dont témoigne le *stack* benthique (Lisiecki and Raymo 2005), et les pCO₂ reconstruites par les effets vitaux différentiels des coccolithes ($R = 0.49$, $p < 0.05$ avec $\Delta^{13}\text{C}_{\text{petit-gros}}$ et $R = 0.37$, $p < 0.05$ avec $\Delta^{18}\text{O}_{\text{petit-gros}}$). L'erreur analytique plus importante des valeurs brutes de $\delta^{18}\text{O}$ des fractions est probablement à l'origine du coefficient de corrélation plus faible entre le $\Delta^{18}\text{O}_{\text{petit-gros}}$ et le *stack* benthique.

La différence entre les valeurs glaciaires et interglaciaires de pCO₂ reconstruites par la géochimie des coccolithes est d'environ 18 ppm sur l'intégralité de la transition mi-Pléistocène (les distributions sont significativement différentes en utilisant une ANOVA, $p < 0.05$). A titre de comparaison, cette différence de pCO₂ entre périodes glaciaires et interglaciaires est d'environ 36 ppm entre 600 et 800 ka dans les carottes de glace, si l'on applique la même méthode de classification entre périodes glaciaires et interglaciaires que celle décrite dans les méthodes MPT (Chapitre VI – II.5). Dans le cas de nos résultats de

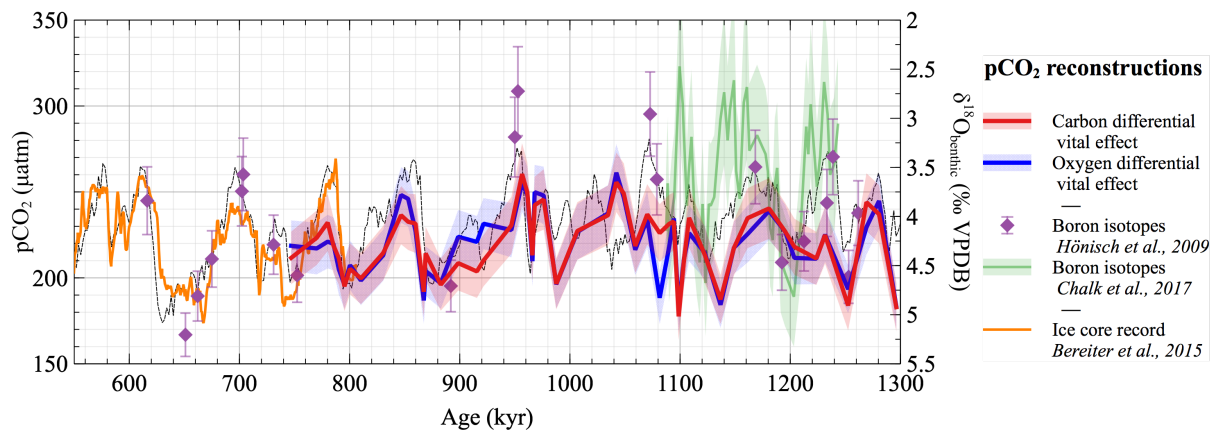


Figure VI-14 – Reconstructions par les proxies des pCO₂ pour la MPT. Sont représentées les reconstructions de pCO₂ déduites du δ¹⁸O_{petit-gros} (bleu) et δ¹³C_{petit-gros} (rouge) après correction pour la fraction 2-3 µm, celles à partir des isotopes du bore de Hönlisch et al. 2009 (losanges) et de Chalk et al. 2017 (vert), ainsi que les valeurs issues des carottes de glace de Bereiter et al. 2015 (orange). Le δ¹⁸O_{benthique} du stack benthique de Lisiecki et Raymo 2005 est affiché en tirets noirs.

pCO₂, une étude plus approfondie du modèle d'âge pourrait permettre d'améliorer cette comparaison glaciaire-interglaciaire. Un jeu de données plus important permettrait quant à lui de réduire les biais liés au faible échantillonnage (N = 23 pour les périodes glaciaires, et N = 19 pour les périodes interglaciaires).

b) Comparaison avec les pCO₂ issues des modèles

Des études de modélisations tentent depuis quelques années de reproduire les variations de pCO₂ pour les périodes pour lesquelles l'enregistrement des carottes de glace antarctiques n'est pas (encore) disponible (Stap et al. 2016, 2017; Willeit et al. 2019; Berends, de Boer, and van de Wal 2021). Nos variations de pCO₂ déduites des effets vitaux différentiels en carbone sont significativement corrélées à celles de Willeit et al. 2019 (R² = 0.1) et à celles de Berends, de Boer, and van de Wal 2021 (R² = 0.17) (**Figure VI-15**) tandis qu'elles sont décorrélées de celles de Stap et al. 2017. Il existe toutefois une différence entre le début et la fin de l'intervalle : en ne considérant que les valeurs de pCO₂ en fin d'intervalle (à partir de 1 Ma), les coefficients de corrélation sont très nettement améliorés avec les modèles de Willeit et al. 2019 (R² = 0.32) et de Berends, de Boer and van de Wal 2021 (R² = 0.41). On note en effet que les variations de pCO₂ que nous reconstruisons en début d'intervalle sont d'une amplitude plus importante que celles déduites des modèles (**Figure VI-15**).

Cette variabilité des pCO₂ reconstruites à partir de la géochimie des coccolithes en début d'intervalle est notamment le fait des variations de SSTs importantes dont témoignent

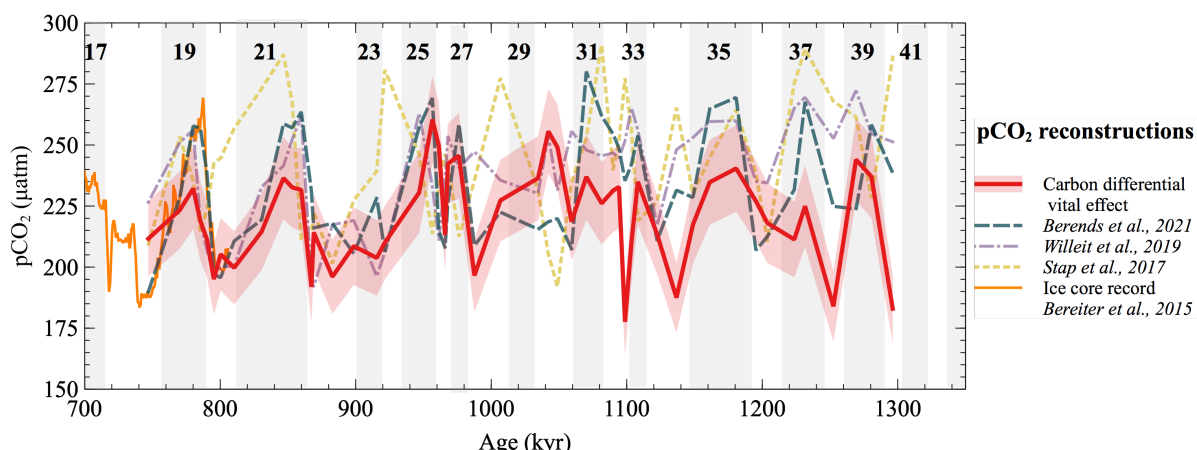


Figure VI-15 – Reconstructions par les modèles des pCO₂ pour la MPT. Les valeurs de pCO₂ reconstruites avec l’effet vital différentiel en carbone montre la meilleure correspondance avec les variations de pCO₂ de Berends et al. 2021 et, dans une moindre mesure, Willeit et al. 2019, et ce surtout pour les périodes postérieures à 1 Ma.

les valeurs de UK’₃₇ pour le site de Naafs et al. 2012 : les CO₂ aqueux que nous reconstruisons à partir des effets vitaux différentiels des coccolithes affichent quant à eux une relative stabilité en début d’intervalle (**Figure VI-10**). Notons également que les résultats des autres proxies, et notamment ceux du bore, ne permettent pas non plus de reproduire ces cycles pré-MPT de plus petite amplitude (Chalk et al. 2017). Ces différences peuvent probablement être attribuées à la méthode de calcul des pCO₂ dans ces modèles, qui utilisent comme paramètres d’entrées les variations d’insolation et de δ¹⁸O_{benthiques} pour obtenir des pCO₂ (Berends, de Boer, and van de Wal 2021).

c) Biais possibles sur la reconstruction des pCO₂ lors de la MPT

L’ensemble des observations précédentes suggère que les pCO₂ reconstruites depuis l’écart de composition isotopique entre petits et gros coccolithes sont réalistes, et constituent un outil prometteur pour les reconstitutions paléocéanographiques. Toutefois, l’utilisation des calibrations présentées en **équations V.7** et **V.8** pour obtenir des valeurs de pCO₂ pour la MPT suppose que les facteurs pouvant impacter les effets vitaux différentiels (changement du taux de division cellulaire et/ou de la taille des cellules, etc. ; **Figure II-5**) n’ont pas changé d’une part entre la Terminaison II et la MPT et, d’autre part, au cours de la MPT elle-même. En particulier, un effet de ces biais pourrait expliquer la différence observée entre la pCO₂ déduite des effets vitaux différentiels des coccolithes et celle des carottes de glace pour la Terminaison IX autour de 800 ka : on observe notamment que les effets vitaux différentiels des coccolithes augmentent à l’initiation de la Terminaison IX, (**Figure VI-8– A/C**), tandis que la limitation en carbone dans le milieu

diminue, ce qui est contraire à ce qui avait été observé pour la Terminaison II.

- **Effet des variations de taille sur les effets vitaux différentiels des coccolithes.**

Une variation de taille au sein d'une même fraction est susceptible de faire varier la composition isotopique des coccolithes indépendamment d'un changement de la $[CO_2]$. Dans les études de culture en laboratoire et de modélisation, les effets d'une augmentation du diamètre de la cellule sur les effets vitaux ont souvent été associés aux effets d'une augmentation de son taux de division cellulaire (Popp et al. 1998; McClelland et al. 2017). Ainsi pour un CO_2 aqueux donné, une augmentation de la taille des coccolithes réduit le ratio surface/volume de la cellule, ce qui augmente le degré de limitation en carbone auquel est soumis la cellule. De même que pour un taux de division cellulaire accru, une augmentation de la taille des cellules au cours de la MPT est susceptible d'augmenter les effets vitaux différentiels des coccolithes sans changement de CO_2 et donc de conduire à des sous-estimations du CO_2 aqueux.

Les distributions des longueurs de petit axe des coccolithes mesurés par fraction pour différents niveaux de la MPT sont représentées en **Figure VI-16**. Une ANOVA permet de détecter des variations de longueurs de petit axe des coccolithes dans la fraction 2-3 μm . Cependant, ces variations ne sont pas corrélées avec des changements de composition isotopique de la fraction 2-3 μm ($R = 0.12$ avec le $\delta^{13}C_{2-3 \mu m}$, $R = 0.03$ avec le $\delta^{18}O_{2-3 \mu m}$). Par ailleurs, on ne détecte pas de différences de longueur de petit axe pour les coccolithes des fractions 5-8 μm des différents niveaux, ce qui suggère que les (grosses) cellules qui les ont produites n'ont pas significativement changé de taille au cours de la MPT. L'ensemble de ces observations permet d'affirmer qu'une variation de taille n'exerce pas de contrôle sur l'isotopie des fractions.

- **Effet du taux de division cellulaire**

L'étude du rapport $Sr/Ca_{résiduel}$ de la carotte MD95-2037 a démontré que des changements du taux de division cellulaire pouvaient rendre compte d'une partie de la variabilité des effets vitaux mesurés au cours de la Terminaison II. Au site MD95-2037 à la fin du Pléistocène, le taux de division cellulaire dont rend compte le $Sr/Ca_{résiduel}$ est plus important lors des périodes glaciaires, du fait de l'avancée vers le sud du front arctique (Schwab et al. 2012; Cavaleiro et al. 2018, **Figure V-8**). Cette réorganisation glaciaire dans

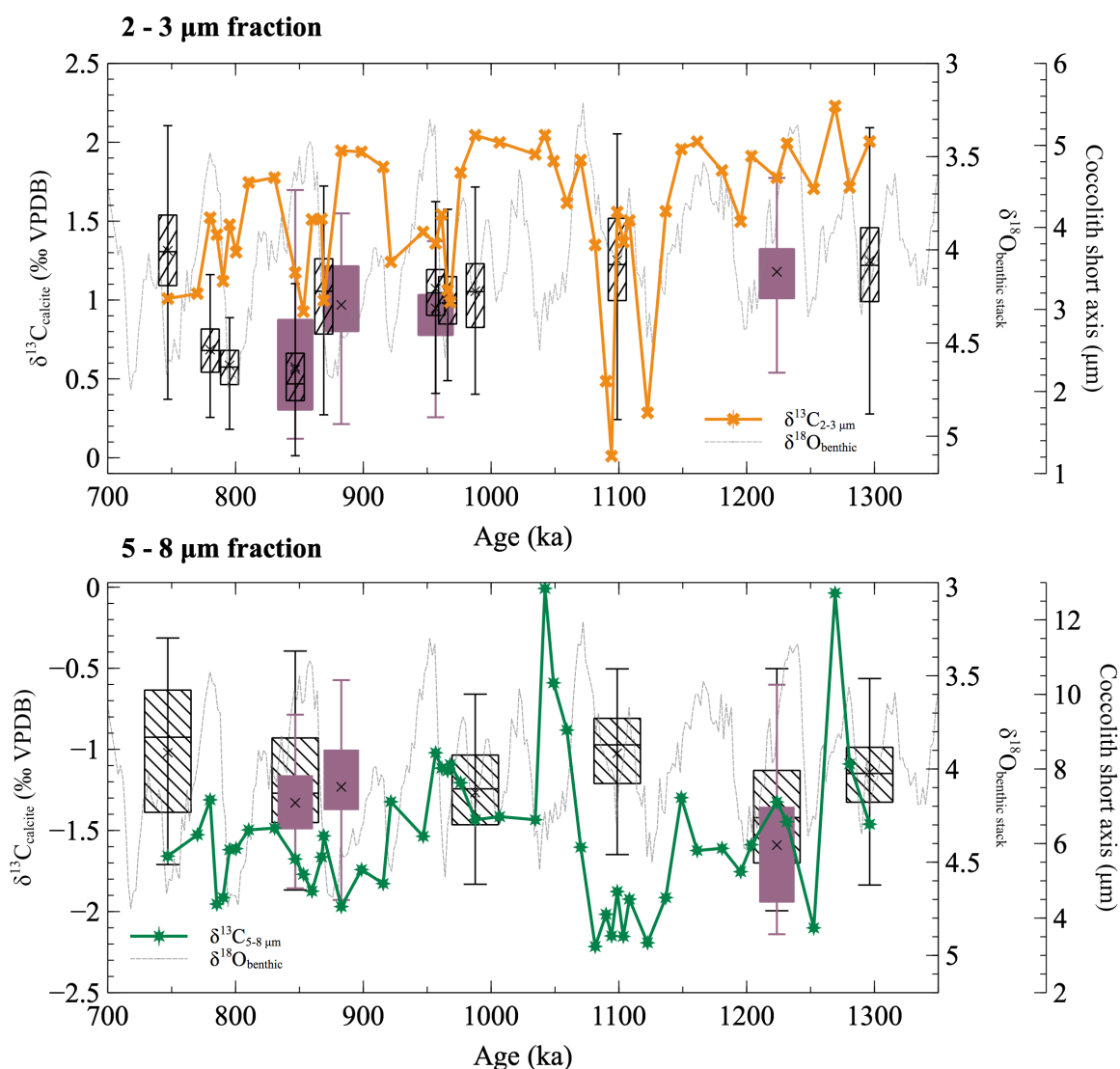


Figure VI-16 – Variations isotopiques en carbone par fraction purifiée en coccolithes et tailles des coccolithes associées aux fractions. Pour chaque panneau les variations du $\delta^{13}\text{C}$ de la fraction est en trait plein, le $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthique}}$ du stack de Lisiecki et Raymo 2005 en tirets, et les tailles des coccolithes sont représentées par des diagrammes en boîtes : boîtes pleines : résultats à partir des images MEB ; boîtes à remplissage strié : résultats à partir des photos de frottis. Voir annexes pour la figure avec les isotopes de l'oxygène.

l'océan Atlantique aux moyennes latitudes est attestée au moins depuis la fin du Pliocène (Naafs et al. 2010). Ainsi les effets vitaux différentiels des coccolithes en période glaciaire sont probablement affectés par le taux de division cellulaire dans les proportions observées lors de la Terminaison II. La **Figure V-11** suggère que négliger les changements de taux de division cellulaire au cours des déglaciations est susceptible de conduire à une sous-estimation des pCO₂ interglaciaires, et à une surestimation des pCO₂ glaciaires (d'environ 10-20 ppm). Il est probable que cet effet soit accentué en fin d'intervalle à mesure que les conditions glaciaires s'intensifient dans l'Atlantique nord (Marino, Maiorano, and Flower 2011). Nous ne disposons pas pour l'instant de mesure du Sr/Ca_{résiduel} pour la MPT qui

permette d'estimer les variations du taux de division cellulaire. Une mesure de ce rapport pour les sédiments de la MPT serait susceptible d'affiner les valeurs de $p\text{CO}_2$ que nous reconstruisons.

- **Effet des variations de pH sur les effets vitaux différentiels des coccolithes**

Pour une $[\text{CO}_2_{\text{aq}}]$ donnée, les effets vitaux différentiels sont susceptibles de varier avec un changement de pH. Cet effet a d'abord été remarqué par Spero et al. 1997 qui observent une diminution du $\delta^{18}\text{O}$ et du $\delta^{13}\text{C}$ chez les foraminifères lorsque la concentration en CO_3^{2-} augmente, qu'ils soient symbiotiques ou non. Si l'effet de la $[\text{CO}_3^{2-}]$ sur le $\delta^{18}\text{O}$ (ou « effet de l'ion carbonate ») peut être expliqué par l'effet du taux de calcification (McCrea 1950), Spero et al. 1997 ne peuvent conclure sur la cause des variations du $\delta^{13}\text{C}$. Un effet similaire de réduction du $\delta^{18}\text{O}$ avec une augmentation de la $[\text{CO}_3^{2-}]$ est également montré chez les Haptophytes par, et notamment chez *Calcidiscus leptoporus* (Ziveri et al. 2012). Cette réduction est attribuée à un effet thermodynamique et notamment à une contribution plus importante de la CO_3^{2-} (au $\delta^{18}\text{O}$ plus négatif que le HCO_3^-) à la calcification quand le pH augmente. La question d'un « effet de l'ion carbonate » dans les coccolithes est reprise par Hermoso 2015 qui montre que l'effet d'une baisse du pH sur la composition isotopique des coccolithes est davantage physiologique que thermodynamique. Il serait ainsi lié à l'effet contrasté d'une augmentation des ions H^+ ambiants et d'une augmentation de la $[\text{CO}_2]$ extracellulaire sur la photosynthèse, la calcification et la division cellulaire. La recherche d'un contrôle unique du pH sur la réponse isotopique des différentes espèces de coccolithophoridés est par ailleurs compliquée par l'existence de réponses différentes de leur physiologie, et notamment de mécanismes hérités (ainsi *Coccolithus pelagicus* soutiendrait des niveaux de division cellulaire élevés à des pH plus faibles que *Gephyrocapsa oceanica* du fait de son apparition dans les eaux plus acides du Paléogène). Dans l'expérience de culture, l'influence du pH sur l'effet vital différentiel en carbone apparait limité. Dans le système isotopique de l'oxygène, l'augmentation des ions $[\text{H}^+]$ dans le medium pour des pH inférieurs à 8.1 rend plus énergivore le transport vers l'extérieur nécessaire de protons lors de la formation d'une molécule de CaCO_3 chez les Noelaerhabdaceae, et donc notamment chez *G. oceanica* (Beaufort et al. 2011; Bach et al. 2013). La réduction de la calcification et le temps de résidence plus important des espèces de DIC dans le réservoir intracellulaire crée une diminution du $\delta^{18}\text{O}_{\text{Gephyrocapsa}}$ (Hermoso 2015). En revanche, cela affecte peu le $\delta^{18}\text{O}$ de *C.*

pelagicus, dont la calcification est déjà limitée par son faible rapport surface/volume. Ainsi, à des pH < 8.1, une baisse du pH réduit le $\Delta^{18}\text{O}_{\text{petit-gros}}$.

Il apparait des résultats de Chalk et al. 2017 que l'océan de surface pré-MPT a un pH en moyenne plus élevé d'environ 0.02 points par rapport à l'océan de surface post-MPT : à titre de comparaison un changement de 0.02 points de pH représente seulement 0.3% du changement total de pH reconstruit pour la Terminaison II par Chalk et al. 2017. La baisse de pH au cours de la MPT semble pouvoir être partiellement expliquée par une baisse de l'alcalinité totale (Clark et al. 2006). Selon les résultats de Hermoso 2015, des pH plus importants avant la MPT seraient susceptibles, à [CO₂] égales, d'occasionner des effets vitaux différentiels plus importants. Par extension, l'application de la calibration post-MPT à des effets vitaux différentiels pré-MPT mènerait à une sous-estimation des [CO₂] MPT. Il faut noter cependant que la baisse de pH concerne à la fois les périodes glaciaires et les interglaciaires au cours de la MPT dans l'étude de Chalk et al. 2017. Malgré une sous-estimation des pCO₂, la magnitude des variations n'est probablement pas affectée par le changement de pH. Peu de résultats de culture permettent pour l'heure de quantifier l'effet de valeurs plus élevées de pH sur la reconstruction des [CO₂]. De l'étude de Hermoso 2015, il apparait qu'une baisse de 0.02 points de pH dans un océan faiblement alcalin (autour de 8.1-8.3 pour la MPT ; Hönisch et al. 2009; Chalk et al. 2017) aurait un effet négligeable sur le $\Delta^{18}\text{O}_{\text{petit-gros}}$. De plus, il apparait de ces mêmes expériences de culture en laboratoire qu'un changement de pH de 0.02 point affecterait peu le $\Delta^{13}\text{C}_{\text{petit-gros}}$. L'ensemble de ces résultats indique qu'un changement d'alcalinité totale de l'ordre de celles des variations quaternaires a vraisemblablement peu d'effet sur les valeurs reconstruites de pCO₂ présentées dans ce manuscrit. Néanmoins cette étude bénéficierait d'une meilleure connaissance des effets du pH sur les effets vitaux en carbone et en oxygène des coccolithophoridés.

3) Evolution des pCO₂ au cours de la MPT

a) *Influence d'une baisse des pCO₂ sur le refroidissement à l'origine de la MPT*

En moyenne, les pCO₂ glaciaires que nous reconstruisons diminuent d'environ 13 ppm si l'on compare la période avant et après 900 ka. A l'inverse, les valeurs interglaciaires affichent une apparente stabilité au cours de l'intervalle d'étude (**Figure G2**). Que les pCO₂ associées aux périodes glaciaires baissent tandis que celles associées aux interglaciaires restent stables est un résultat déjà attesté par la littérature. Des pCO₂ « glaciaires »

reconstruites sur les périodes 1200-1000 ka et 400-0 ka à partir du bore affichent une diminution dont les estimations varient entre 30 et 40 ppm (Hönisch et al. 2009; Chalk et al. 2017). Nos résultats rejoignent également les conclusions de Yan et al. 2019, qui détectent une baisse des pCO₂ glaciaires d'environ 24 ppm au cours de la MPT.

Plusieurs études ont mis en avant le rôle d'une réduction des pCO₂ globales sur la mise en place de la MPT. En particulier, la baisse des températures de surface occasionnée par un plus faible forçage radiatif du CO₂ a probablement été responsable, selon les études, du refroidissement nécessaire à la mise en place des rétroactions glace-albédo et élévation-température (Berends et al. 2021). Par exemple, certaines études postulent qu'une réduction des émissions volcaniques de CO₂ à partir de 1 Ma a pu occasionner ce refroidissement (Willeit et al. 2019). D'autres avant cela imputaient la MPT à la surrection de l'Himalaya, qui aurait augmenté l'érosion du continent et le piégeage du CO₂ au long terme via l'altération des silicates (Raymo, Ruddiman, and Froelich 1988).

Notre étude suggère que la diminution des pCO₂, qui débute autour de 900 ka, est synchrone des réorganisations globales qui affectent le système océanographique à la même période. Comme indiqué plus haut, les enregistrements bruts de δ¹⁸O des fractions à coccolithes enregistrent la mise en place de calottes glaciaires plus volumineuses à partir de 900 ka. Ainsi, si un seuil de pCO₂ a été franchi pour permettre à des calottes glaciaires stables de se former, ce point de bascule a nécessairement eu lieu avant 1.2 Ma. L'étude de Yan et al. 2019 suggère par ailleurs que les pCO₂ mesurées à 2.2 Ma étaient déjà de l'ordre de celles que l'on retrouve pour la MPT.

A l'inverse, nos résultats tendent à confirmer que le développement de calottes glaciaires plus importantes à partir de 900 ka est synchrone d'une diminution des pCO₂ glaciaires, bien que cette diminution soit inférieure à celle proposée par d'autres études (Hönisch et al. 2009; Chalk et al. 2017; Yan et al. 2019). Ces résultats apportent donc du crédit aux hypothèses qui lient l'émergence des cycles de 100 ka au développement de calottes glaciaires et d'un stockage de CO₂ plus importants pendant les périodes glaciaires. Cela inclut les hypothèses d'une fertilisation plus importante de l'océan de surface par un apport de poussières riches en fer à partir de la MPT, ou l'érosion du régolithe (Clark et al. 2006).

b) Influence d'une baisse des pCO₂ sur la stabilité des calottes glaciaires

Pour déterminer si les changements de pCO₂ glaciaires sont à l'origine des variations observées du volume des glaces, Chalk et al. 2017 proposent d'étudier trois scénarios, résumés en **Figure VI-17** :

- Dans le scénario A, l'augmentation du volume des calottes glaciaires pendant les périodes glaciaires (qui se traduit notamment par une baisse plus importante du niveau marin relatif), est indépendante du forçage radiatif exercé par le CO₂.
- Dans le scénario B, une baisse de CO₂ est responsable de la totalité du volume supplémentaire de glace stocké sur les calottes après la MPT.
- Le scénario C se présente comme un scénario hybride, combinant une baisse des pCO₂ et une plus importante sensibilité de la calotte glaciaire aux changements de pCO₂ pour expliquer l'augmentation en volume de la calotte glaciaire.

Nous déduisons une mesure du changement de forçage radiatif équivalent aux variations de pCO₂ (Eq. VI.1) déduites des effets vitaux des coccolithes, à la fois pour la Terminaison II au site MD95-2037 et pour la MPT au site U1313 (**Figure VI-17 – D**). Nos résultats montrent que la baisse du niveau marin relatif du maximum glaciaire de la

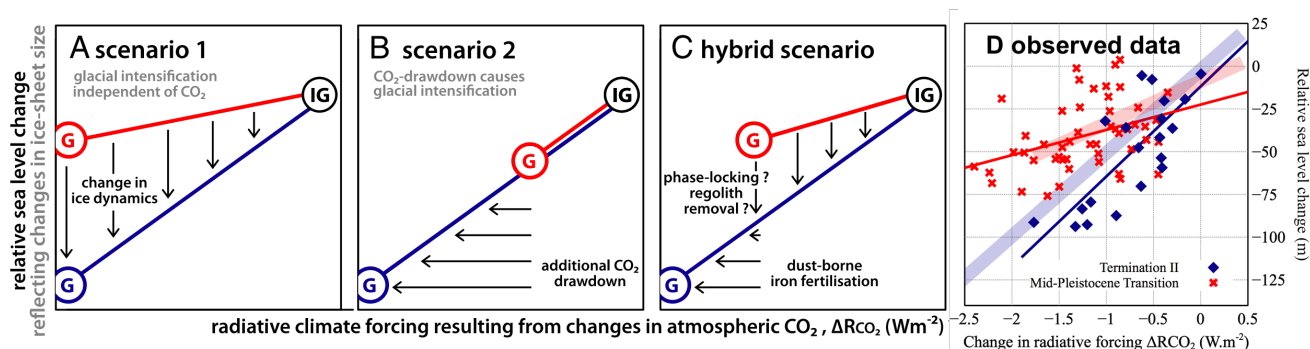


Figure VI-17 – Sensibilité des calottes glaciaires au forçage du CO₂ pour la Terminaison II et cours de la MPT. Les scénarios A, B et C proviennent de Chalk et al. 2017, et sont décrits et discutés dans le texte. Nous reportons en D) nos données du site MD95-2037 pour la Terminaison II (TII) et du site U1313 pour la transition mi-Pléistocène (MPT). Les traits pleins représentent les régressions linéaires associées à ces deux jeux de données. A titre de comparaison, nous affichons en arrière-plan les régressions obtenues par Chalk et al. 2017. Le changement de pente observé entre les données de la TII et de la MPT indique que l'augmentation du volume de glace sur les calottes après la MPT est le résultat d'une sensibilité croissante des calottes glaciaires aux variations de pCO₂ (scénario 1). Contrairement à Chalk et al. 2017, nous n'avons pas besoin de faire appel à une baisse des pCO₂ (scénario 2) pour expliquer les variations de niveau marin. Le calcul du changement de forçage radiatif dû au changement de pCO₂ est détaillé dans la partie Matériels et Méthodes. Les changements de niveau marin relatif sont tirés de Stap et al. 2016.

Terminaison II ne peut être imputée à un changement de forçage radiatif de la part du CO₂. Nos résultats s'inscrivent davantage dans le cadre du scénario A, où l'augmentation de la stabilité de la calotte glaciaire à partir de la MPT doit s'expliquer autrement que par une baisse des pCO₂ au cours des périodes glaciaires. Ces résultats indiquent par conséquent que la sensibilité de la calotte glaciaire aux variations de pCO₂ a augmenté au cours de la MPT. Ces résultats diffèrent de ceux de Chalk et al. 2017, qui montrent qu'une part des variations du niveau marin observé doit être attribuée à une baisse des pCO₂. L'étude évoque une fertilisation accrue de l'océan par des poussières riches en fer après la MPT. Cette fertilisation, en promouvant la pompe biologique dans l'océan austral, permettrait le stockage du CO₂ dans la matière organique. Cette réduction des pCO₂ exercerait une rétroaction positive sur le refroidissement lors des périodes glaciaires, et expliquerait le volume croissant des calottes.

Nos résultats indiquent qu'un processus de réduction des pCO₂ telle que la fertilisation de l'océan par le fer n'est pas nécessaire pour expliquer les variations de niveau marin. Nos résultats donnent ainsi davantage de crédit aux hypothèses ne mettant pas en cause les changements de pCO₂ pour expliquer les variations de volume de glace (Liautaud and Huybers 2021). Celles-ci incluent l'influence d'une érosion du régolithe sur la stabilité croissante des calottes glaciaires pendant les périodes glaciaires, ou encore des changements dans la rétroaction glace-albédo ou la rétroaction élévation-température (Liautaud and Huybers 2021).

CONCLUSION DE LA PARTIE

- **Outil** : l'accord observé entre les pCO₂ reconstruites à partir du $\Delta^{13}\text{C}_{\text{petit-gros}}$ et du $\Delta^{18}\text{O}_{\text{petit-gros}}$ et les pCO₂ des carottes de glace d'une part, et des modèles de l'autre, confirme le potentiel de l'utilisation de la géochimie des coccolithes comme proxy du CO₂. Les facteurs susceptibles de faire varier les effets vitaux différentiels en l'absence d'un changement de pCO₂ (taux de division cellulaire, changement de pH, etc.) semblent exercer une influence limitée sur les reconstructions de pCO₂ pour la MPT.
- **Application** : Notre courbe de pCO₂ pour la MPT permet d'évaluer les scénarios existant sur la cause de la transition, favorisant ceux impliquant une sensibilité accrue des calottes glaciaires aux changements de CO₂.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Cette thèse s'inscrit dans une série d'études ayant fait émerger le potentiel de la géochimie ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) des coccolithes à enregistrer la concentration en CO_2 du milieu de calcification. Ce potentiel a tout d'abord été mis en évidence par des expériences de cultures de coccolithophoridés en laboratoire qui ont notamment démontré le lien entre une diminution de l'effet vital des coccolithes et une augmentation de la $[\text{CO}_2]$. Depuis plusieurs années, la mise au point puis l'application d'un protocole de micro-séparation isolant les coccolithes dans des fractions de sédiments permet d'analyser de manière ciblée la composition isotopique des coccolithes. Il permet ainsi de déterminer si des paramètres environnementaux similaires contrôlent la composition isotopique des coccolithes formés en milieu de culture et en milieu naturel. Ce protocole a ouvert la voie aux études paléoenvironnementales basées sur la géochimie des coccolithes extraits des carottes sédimentaires.

Ce travail était le premier à tenter d'identifier si l'effet vital des coccolithes fossiles est modulé par des changements de CO_2 dans leur environnement. Il cherchait à formaliser une fonction de transfert permettant de reconstruire les CO_2 dissous dans l'océan de surface – et, par extension, les pCO_2 associées – à partir de la mesure d'un effet vital dans les coccolithes fossiles. Pour cela, nous avons confronté l'évolution temporelle des effets vitaux de coccolithes de l'océan atlantique de moyenne latitude pendant la terminaison glaciaire II (*ca.* 130 ka) à celle des $[\text{CO}_2]$ de surface théoriques, calculées des pCO_2 des carottes de glace et des températures de surface de l'océan. Nous démontrons que les effets vitaux différentiels, c'est-à-dire la différence de $\delta^{18}\text{O}$ et de $\delta^{13}\text{C}$ entre coccolithes de différentes tailles, diminuent lorsque la $[\text{CO}_2]$ augmente au cours de la transition. Cette réponse isotopique est d'autant plus remarquable que les variations absolues de $[\text{CO}_2]$ dans l'océan de surface au cours de la Terminaison II sont faibles ($< 4 \mu\text{mol.kg}^{-1}$). La diminution des effets vitaux différentiels est interprétée comme reflétant une allocation similaire du carbone pour la photosynthèse et la calcification au sein des grosses et des petites cellules lorsque la limitation en carbone du milieu décroît. A l'inverse, notre étude des effets vitaux absolus s'est trouvée confrontée aux biais inhérents au calcul d'une référence inorganique fiable, qui tient notamment dans notre cas à la nature du foraminifère choisi *Globigerina bulloides* pour la définir.

Notre étude témoigne d'une relation du premier ordre entre le CO_2 et les effets vitaux différentiels. Elle permet également de mettre en évidence que d'autres facteurs

doivent être considérés afin de rendre compte de la variabilité totale des effets vitaux différentiels des coccolithes au cours de la Terminaison II. C'est notamment le cas du taux de division cellulaire, qui, dans les expériences de culture *in vivo* et de modélisation cellulaire exerce un effet opposé à celui d'une augmentation de la $[CO_2]$ sur les effets vitaux différentiels des coccolithes. Dans notre étude, nous avons exploré l'effet potentiel d'un changement du taux de division cellulaire sur les effets vitaux différentiels en mesurant le rapport $Sr/Ca_{résiduel}$ des sédiments bruts de la carotte MD95-2037 au cours de la Terminaison II. Nos résultats montrent que les effets vitaux différentiels augmentent quand le taux de division cellulaire augmente. Ce résultat montre qu'une part du carbone alloué à la division cellulaire est soustrait à l'activité de photosynthèse et de calcification des cellules, contribuant à augmenter les effets vitaux différentiels. La prise en compte du $Sr/Ca_{résiduel}$ dans le modèle de régression entre la $[CO_2]$ et les effets vitaux différentiels contribue à augmenter le coefficient de régression. L'influence d'une évolution du différentiel de pCO_2 à l'interface air-océan au cours de la Terminaison II, est susceptible d'expliquer le reste de la variabilité observée.

Ainsi cette étude de la géochimie des coccolithes de la Terminaison II permet de formaliser une relation liant les effets vitaux différentiels des coccolithes à la teneur en CO_2 de l'océan de surface, confirmant leur potentiel comme outil de reconstruction des pCO_2 passées. Par la gamme des CO_2 aqueux couverte lors de la Terminaison II d'une part, et par la nature des assemblages de coccolithes étudiés de l'autre, la fonction de transfert est susceptible d'être appliquée pour reconstruire les pCO_2 de l'ensemble de la période Pléistocène, et notamment de périodes clés de changement climatique comme la transition mi-Pléistocène (*ca.* 1250-800 ka). Nous appliquons la fonction de transfert entre la $[CO_2]$ et les effets vitaux des coccolithes à des fractions purifiées en coccolithes d'un site atlantique (IODP U1313) de moyenne latitude au cours de la transition mi-Pléistocène (MPT). Les pCO_2 reconstruites à partir de la courbe de $[CO_2]$ des coccolithes et des valeurs de températures de surface de l'océan sont cohérentes en termes d'amplitude et de variations avec les pCO_2 mesurées dans les carottes de glace entre 600 et 800 ka, ainsi qu'avec les variations de pCO_2 des modèles. Notre courbe de pCO_2 pour la période permet d'évaluer certains scénarios expliquant l'origine des cycles de 80-120 ka. Nos résultats étayent notamment l'hypothèse d'une sensibilité accrue des calottes glaciaires au forçage radiatif par le CO_2 depuis la MPT. Les raisons de ce changement peuvent inclure l'érosion du régolithe, permettant ainsi à une calotte glaciaire plus volumineuse de se former, ou une

diminution des températures des eaux de fond.

A la lumière de ce travail, plusieurs perspectives peuvent être envisagées. A court terme, ces perspectives incluent l'intégration de valeurs de $Sr/Ca_{\text{résiduel}}$ dans la fonction de transfert pour prendre en compte les variations du taux de division cellulaire au cours de la transition mi-Pléistocène et ainsi affiner les reconstructions de pCO_2 . D'autre part, l'obtention de valeurs de $\delta^{18}O_{\text{sw}}$ et de $\delta^{13}C_{\text{DIC}}$ à partir de la composition isotopique des foraminifères permettrait d'étudier la réponse isotopique individuelle des coccolithes isolés par classes de taille pendant la période. Cela permettrait de préciser les mécanismes physiologiques responsables des variations d'effets vitaux différentiels que nous enregistrons.

À plus long terme, il est envisageable de préciser l'influence des paramètres tels que le différentiel de pCO_2 entre l'océan et l'atmosphère sur la fonction de transfert entre les effets vitaux différentiels et la $[CO_2]$. Cela peut être accompli en étudiant l'enregistrement de la Terminaison II à des sites provenant d'autres bassins océaniques (océan austral, pacifique, etc.) et notamment situés dans des zones aux ΔpCO_2 air-océan différents (upwellings équatoriaux, gyres subtropicaux, zones polaires, etc.). On pourra en particulier s'intéresser aux valeurs interglaciaires des effets vitaux différentiels dans des sites d'upwellings équatoriaux du pacifique afin d'étudier la réponse isotopique des coccolithes dans des eaux de surface très enrichies en CO_2 (+ 50 ppm par rapport aux pCO_2 atmosphériques dans l'interglaciaire actuel), ainsi que dans des endroits aux faibles CO_2 comme l'atlantique nord de haute latitude (+40 ppm par rapport aux pCO_2 atmosphériques actuellement). On pourra ainsi étendre la calibration en milieu naturel à des périodes pour lesquelles les pCO_2 étaient supérieures à 300 ppm (le Pliocène, par exemple).

Les applications d'une fonction de transfert permettant de reconstruire fidèlement les variations de la $[CO_2]$ sont multiples. Pour les périodes où un enregistrement de pCO_2 « atmosphérique » provenant par exemple des carottes de glace est disponible, sa comparaison avec un pCO_2 « aqueux » équivalent au CO_2 reconstruit des coccolithes pourrait permettre de préciser l'évolution du différentiel de pCO_2 air-océan à travers le temps. Cela permettrait en particulier d'étudier avec plus de détails les mécanismes à l'origine de l'augmentation de la $[CO_2]$ dans l'océan de surface au cours de la Terminaison II : existe-il une désynchronisation à travers les différents bassins océaniques ? Dans l'océan austral en particulier, est-il possible de détecter une augmentation de la $[CO_2]$ dans

l'océan de surface qui précéderait l'augmentation des pCO₂, et qui pourrait confirmer l'hypothèse selon laquelle un dégazage de CO₂ au niveau de l'océan austral serait à l'origine de l'augmentation abrupte des pCO₂ lors des terminaisons glaciaires ?

Pour les périodes pour lesquelles un enregistrement direct des pCO₂ atmosphériques n'existe pas (encore), l'établissement d'une courbe de pCO₂ à partir du *proxy* présenté dans ce manuscrit pourrait permettre d'étudier l'influence qu'ont pu avoir les variations de carbone atmosphérique sur des périodes clés de changement climatique. On pourra ainsi étendre l'enregistrement des effets vitaux différentiels des coccolithes au-delà de 1300 ka et de la MPT pour identifier si une baisse abrupte des pCO₂ en amont de la transition a pu avoir lieu. Cela permettrait de clarifier le rôle du CO₂ sur la mise en place de calottes glaciaires plus volumineuses, ou bien sur le refroidissement global qui a probablement été nécessaire à leur stabilisation.

De ce travail, il ressort que la géochimie des coccolithes peut être considérée comme un outil à part entière permettant de contribuer aux efforts actuels de reconstitution des pCO₂ passées. Les applications de cet outil dépassent par ailleurs la période quaternaire. Nous montrons dans l'étude présentée dans *Climate of the Past* que les effets vitaux sont susceptibles de refléter l'évolution des pCO₂ depuis le Miocène. L'étude du différentiel de composition isotopique entre gros et petits coccolithes au-delà du Pléistocène pourrait permettre de préciser l'évolution des pCO₂, d'autant plus que, contrairement aux outils tels que le bore ou le ε_p des alcénones, la reconstruction des pCO₂ depuis le Δ¹³C_{diff} et le Δ¹⁸O_{diff} ne nécessite pas de définir au préalable une référence inorganique. Des expériences de culture de différentes espèces de coccolithophoridés en laboratoire et soumis à des pCO₂ croissantes devraient permettre d'affiner une fonction de transfert applicable à des environnements aux pCO₂ élevées, et d'en préciser les mécanismes.

BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE

- Adelseck, Charles G., Gregory W. Geehan, and Peter H. Roth. 1973. "Experimental Evidence for the Selective Dissolution and Overgrowth of Calcareous Nannofossils during Diagenesis." *Bulletin of the Geological Society of America* 84 (8): 2755–62. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1973\)84<2755:EEFTSD>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1973)84<2755:EEFTSD>2.0.CO;2).
- Aloisi, G. 2015. "Covariation of Metabolic Rates and Cell Size in Coccolithophores." *Biogeosciences* 12 (15): 4665–92. <https://doi.org/10.5194/bg-12-4665-2015>.
- Amore, F. O., J. A. Flores, A. H.L. Voelker, S. M. Lebreiro, E. Palumbo, and F. J. Sierro. 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., S. Ali, L. I. Bradtmiller, S. H. H. Nielsen, M. Q. Fleisher, B. E. Anderson, and L. H. Burckle. 2009. "Wind-Driven Upwelling in the Southern Ocean and the Deglacial Rise in Atmospheric CO₂." *Science* 323 (5920): 1443–48. <https://doi.org/10.1126/science.1167441>.
- Archer, David, Arne Winguth, David Lea, and Natalie Mahowald. 2000. "What Caused the Glacial/Interglacial Atmospheric p CO₂ Cycles?" *Reviews of Geophysics* 38 (2): 159–89. <https://doi.org/10.1029/1999RG000066>.
- Arthur, Michael A., Walter E. Dean, and George E. Claypool. 1985. "Anomalous ¹³C Enrichment in Modern Marine Organic Carbon." *Nature* 315 (6016): 216–18. <https://doi.org/10.1038/315216a0>.
- Auliaherliaty, L., H. M. Stoll, P. Ziveri, E. Malinverno, M. Triantaphyllou, S. Stravarakakis, and V. Lykousis. 2009. "Coccolith Sr/Ca Ratios in the Eastern Mediterranean: Production versus Export Processes." *Marine Micropaleontology* 73 (3–4): 196–206. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2009.10.001>.
- Bach, Lennart T., Luke C.M. MacKinder, Kai G. Schulz, Glen Wheeler, Declan C. Schroeder, Colin Brownlee, and Ulf Riebesell. 2013. "Dissecting the Impact of CO₂ and PH on the Mechanisms of Photosynthesis and Calcification in the Coccolithophore *Emiliana Huxleyi*." *New Phytologist* 199 (1): 121–34. <https://doi.org/10.1111/nph.12225>.
- Badger, Marcus P.S., Thomas B. Chalk, Gavin L. Foster, Paul R. Bown, Samantha J. Gibbs, Philip F. Sexton, Daniela N. Schmidt, Heiko Pälike, Andreas Mackensen, and Richard D. Pancost. 2019. "Insensitivity of Alkenone Carbon Isotopes to Atmospheric CO₂ at Low to Moderate CO₂ Levels." *Climate of the Past* 15 (2): 539–54. <https://doi.org/10.5194/cp-15-539-2019>.
- Badger, Murray R., T. John Andrews, S.M. Whitney, Martha Ludwig, David C. Yellowlees, W. Leggat, and G. Dean Price. 1998. "The Diversity and Coevolution of Rubisco, Plastids, Pyrenoids, and Chloroplast-Based CO₂-Concentrating Mechanisms in Algae." *Canadian Journal of Botany* 76 (6): 1052–71. <https://doi.org/10.1139/cjb-76-6-1052>.
- Bajo, Petra, Russell N. Drysdale, Jon D. Woodhead, John C. Hellstrom, David Hodell, Patrizia Ferretti, Antje H L Voelker, et al. 2020. "Persistent Influence of Obliquity on Ice Age Terminations since the Middle Pleistocene Transition." *Science* 367 (6483): 1235–39. <https://doi.org/10.1126/science.aaw1114>.
- Bakker, Dorothee C. E., Benjamin Pfeil, Camilla S. Landa, Nicolas Metzl, Kevin M. O'Brien, Are Olsen, Karl Smith, et al. 2016. "A Multi-Decade Record of High Quality FCO₂ Data in Version 3 of the Surface Ocean CO₂ Atlas (SOCAT)." *Earth System Science Data* 8 (2): 383–413. <https://doi.org/10.5194/essd-8-383-2016>.
- Balch, William M. 2004. "Re-Evaluation of the Physiological Ecology of Coccolithophores." In *Coccolithophores*, 165–90. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-06278-4_7.
- Balch, William M., Bruce C. Bowler, David T. Drapeau, Laura C. Lubelezyk, and Emily Lyczkowski. 2018. "Vertical Distributions of Coccolithophores, PIC, POC, Biogenic Silica, and Chlorophyll a Throughout the Global Ocean." *Global Biogeochemical Cycles* 32 (1): 2–17. <https://doi.org/10.1002/2016GB005614>.
- Balch, William M., Jennifer Fritz, and Emilio Fernandez. 1996. "Decoupling of Calcification and

- Photosynthesis in the Coccolithophore *Emiliania Huxleyi* under Steady-State Light-Limited Growth.” *Marine Ecology Progress Series* 142 (1–3): 87–97. <https://doi.org/10.3354/meps142087>.
- Bassinot, Franck, and Laurent Labeyrie. 1996. “IMAGES - MD 101 à Bord Du Marion-Dufresne Du 29 Mai Au 11 Juillet 1995. A Coring Cruise of the R/V Marion Dufresne in the North Atlantic Ocean and Norwegian Sea.” *Les Publications de l'Institut Français Pour La Recherche et La Technologie Polaires. Les Rapports Des Campagnes à La Mer* 96–1: 221p. <https://archimer.ifremer.fr/doc/00633/74461/>.
- Baumann, Karl-Heinz, Babette Böckel, and Michael Frenz. 2004. “Coccolith Contribution to South Atlantic Carbonate Sedimentation.” In *Coccolithophores*, 367–402. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-06278-4_14.
- Bazin, L., A. Landais, B. Lemieux-Dudon, H. Toyé Mahamadou Kele, D. Veres, F. Parrenin, P. Martinerie, et al. 2013. “An Optimized Multi-Proxy, Multi-Site Antarctic Ice and Gas Orbital Chronology (AICC2012): 120-800 Ka.” *Climate of the Past* 9 (4): 1715–31. <https://doi.org/10.5194/cp-9-1715-2013>.
- Beaufort, L., I. Probert, T. De Garidel-Thoron, E. M. Bendif, D. Ruiz-Pino, N. Metzl, C. Goyet, et al. 2011. “Sensitivity of Coccolithophores to Carbonate Chemistry and Ocean Acidification.” *Nature* 476 (7358): 80–83. <https://doi.org/10.1038/nature10295>.
- Bemis, Bryan E., Howard J. Spero, David W. Lea, and Jelle Bijma. 2000. “Temperature Influence on the Carbon Isotopic Composition of Globigerina Bulloides and Orbulina Universa (Planktonic Foraminifera).” *Marine Micropaleontology* 38 (3–4): 213–28. [https://doi.org/10.1016/S0377-8398\(00\)00006-2](https://doi.org/10.1016/S0377-8398(00)00006-2).
- Bemis, Bryan E, Howard J Spero, Jelle Bijma, and David W Lea. 1998. “Reevaluation of the Oxygen Isotopic Composition of Planktonic Foraminifera: Experimental Results and Revised Paleotemperature Equations.” *Paleoceanography* 13 (2): 150–60. <https://doi.org/10.1029/98PA00070>.
- Bendif, El Mahdi, Ian Probert, Jeremy R. Young, and Peter von Dassow. 2015. “Morphological and Phylogenetic Characterization of New Gephyrocapsa Isolates Suggests Introgressive Hybridization in the Emiliania/Gephyrocapsa Complex (Haptophyta).” *Protist* 166 (3): 323–36. <https://doi.org/10.1016/j.protis.2015.05.003>.
- Bereiter, Bernhard, Sarah Eggleston, Jochen Schmitt, Christoph Nehrbass-Ahles, Thomas F. Stocker, Hubertus Fischer, Sepp Kipfstuhl, and Jerome Chappellaz. 2015. “Revision of the EPICA Dome C CO₂ Record from 800 to 600-Kyr before Present.” *Geophysical Research Letters* 42 (2): 542–49. <https://doi.org/10.1002/2014GL061957>.
- Berends, C. J., Bas de Boer, and Roderik S. W. van de Wal. 2021. “Reconstructing the Evolution of Ice Sheets, Sea Level, and Atmospheric CO₂ during the Past 3.6 Million Years.” *Climate of the Past* 17 (1): 361–77. <https://doi.org/10.5194/cp-17-361-2021>.
- Berends, C. J., P. Köhler, L. J. Lourens, and R. S.W. van de Wal. 2021. “On the Cause of the Mid-Pleistocene Transition.” *Reviews of Geophysics* 59 (2). <https://doi.org/10.1029/2020RG000727>.
- Berger, André L. 1978. “Long-Term Variations of Caloric Insolation Resulting from the Earth’s Orbital Elements.” *Quaternary Research* 9 (2): 139–67. [https://doi.org/10.1016/0033-5894\(78\)90064-9](https://doi.org/10.1016/0033-5894(78)90064-9).
- Berger, Wolfgang H., and Eystein Jansen. 1994. “Mid-Pleistocene Climate Shift - The Nansen Connection.” In *The Polar Oceans and Their Role in Shaping the Global Environment*, 295–311. <https://doi.org/10.1029/GM085p0295>.
- Berner, Robert A. 1990. “Atmospheric Carbon Dioxide Levels Over Phanerozoic Time.” *Science* 249 (4975): 1382–86. <https://doi.org/10.1126/science.249.4975.1382>.
- Bidigare, Robert R., Arnim Fluegge, Katherine H. Freeman, Kristi L. Hanson, John M. Hayes, David Hollander, John P. Jasper, et al. 1997. “Consistent Fractionation of ¹³C in Nature and in the Laboratory: Growth-Rate Effects in Some Haptophyte Algae.” *Global Biogeochemical Cycles* 11 (2): 279–92. <https://doi.org/10.1029/96GB03939>.
- Billups, K., R. E.M. Rickaby, and D. P. Schrag. 2004. “Cenozoic Pelagic Sr/Ca Records: Exploring

- a Link to Paleoproductivity.” *Paleoceanography* 19 (3): 1–11. <https://doi.org/10.1029/2004PA001011>.
- Blanc, P.-L., and A. W. H. Bé. 1981. “Oxygen-18 Enrichment of Planktonic Foraminifera Due to Gametogenic Calcification Below the Euphotic Zone.” *Science* 213 (4513): 1247–50. <https://doi.org/10.1126/science.213.4513.1247>.
- Boelaert, An. 1998. “Variabilité de La Circulation de Surface et Intermédiaire Aux Moyennes Latitudes de l’Atlantique Nord : Réponse Aux Variations Lentes et Rapides Du Climat Lors Du Dernier Cycle Glaciaire-Interglaciaire.” Université de Bretagne Occidentale.
- Bollmann, Jörg. 1997. “Morphology and Biogeography of Gephyrocapsa Coccoliths in Holocene Sediments.” *Marine Micropaleontology* 29 (3–4): 319–50. [https://doi.org/10.1016/S0377-8398\(96\)00028-X](https://doi.org/10.1016/S0377-8398(96)00028-X).
- Bollmann, Jörg, and Christine Klaas. 2008. “Morphological Variation of Gephyrocapsa Oceanica Kampfner 1943 in Plankton Samples: Implications for Ecologic and Taxonomic Interpretations.” *Protist* 159 (3): 369–81. <https://doi.org/10.1016/j.protis.2008.02.001>.
- Bolton, Clara T., and Heather M. Stoll. 2013. “Late Miocene Threshold Response of Marine Algae to Carbon Dioxide Limitation.” *Nature* 500 (7464): 558–62. <https://doi.org/10.1038/nature12448>.
- Bolton, Clara T., Heather M. Stoll, and Ana Mendez-Vicente. 2012. “Vital Effects in Coccolith Calcite: Cenozoic Climate- PCO₂ Drove the Diversity of Carbon Acquisition Strategies in Coccolithophores?” *Paleoceanography* 27 (4): 1–16. <https://doi.org/10.1029/2012PA002339>.
- Bolton, Clara T., Paul A. Wilson, Ian Bailey, Oliver Friedrich, Christopher J. Beer, Julia Becker, Soma Baranwal, and Ralf Schiebel. 2010. “Millennial-Scale Climate Variability in the Subpolar North Atlantic Ocean during the Late Pliocene.” *Paleoceanography* 25 (4): n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2010PA001951>.
- Bown, Paul R. 1998. “Triassic.” In *Calcareous Nannofossil Biostratigraphy*, edited by Paul R. Bown, 29–33.
- Broecker, Wallace S. 1982. “Glacial to Interglacial Changes in Ocean Chemistry.” *Progress in Oceanography* 11 (2): 151–97. [https://doi.org/10.1016/0079-6611\(82\)90007-6](https://doi.org/10.1016/0079-6611(82)90007-6).
- . 2018. “CO₂: Earth’s Climate Driver.” *Geochemical Perspectives* 7 (2): 117–96. <https://doi.org/10.7185/geochempersp.7.2>.
- Broecker, Wallace S., and Tsung-Hung Peng. 1982. *Tracers in the Sea*. Edited by Lamont-Doherty Geological Observatory. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0016703783900753>.
- Brownlee, Colin, and Alison Taylor. 2004. “Calcification in Coccolithophores: A Cellular Perspective.” *Coccolithophores*, no. 2001: 31–49. https://doi.org/10.1007/978-3-662-06278-4_2.
- Bunn, A, M Korpela, F Biondi, F Campelo, P Mérian, F Qeadan, and C Zang. 2021. “DplR: Dendrochronology Program Library in R.” R Package Version 1.7.2. 2021. <https://cran.r-project.org/package=dplR>.
- Burkhardt, Steffen, Ulf Riebesell, and Ingrid Zondervan. 1999. “Effects of Growth Rate, CO₂ Concentration, and Cell Size on the Stable Carbon Isotope Fractionation in Marine Phytoplankton.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (22): 3729–41. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00217-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00217-3).
- Calov, Reinhard, Andrey Ganopolski, Martin Claussen, Vladimir Petoukhov, and Ralf Greve. 2005. “Transient Simulation of the Last Glacial Inception. Part I: Glacial Inception as a Bifurcation in the Climate System.” *Climate Dynamics* 24 (6): 545–61. <https://doi.org/10.1007/s00382-005-0007-6>.
- Calvo, Eva, Joan Grimalt, and Eystein Jansen. 2002. “High Resolution U37K Sea Surface Temperature Reconstruction in the Norwegian Sea during the Holocene.” *Quaternary Science Reviews* 21 (12–13): 1385–94. [https://doi.org/10.1016/S0277-3791\(01\)00096-8](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(01)00096-8).
- Calvo, Eva, Joan Villanueva, Joan O. Grimalt, An Boelaert, and Laurent Labeyrie. 2001. “New Insights into the Glacial Latitudinal Temperature Gradients in the North Atlantic. Results from U37K’ Sea Surface Temperatures and Terrestrial Inputs.” *Earth and Planetary Science*

- Letters* 188 (3–4): 509–19. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(01\)00316-8](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00316-8).
- Candelier, Yaël, Fabrice Minoletti, Ian Probert, and Michaël Hermoso. 2013. “Temperature Dependence of Oxygen Isotope Fractionation in Coccolith Calcite: A Culture and Core Top Calibration of the Genus *Calcidiscus*.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 100: 264–81. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.09.040>.
- Cavaleiro, Catarina, A.H.L. Voelker, H. Stoll, K.-H. Baumann, D.K. Kulhanek, B.D.A. Naafs, R. Stein, J. Grützner, C. Ventura, and M. Kucera. 2018. “Insolation Forcing of Coccolithophore Productivity in the North Atlantic during the Middle Pleistocene.” *Quaternary Science Reviews* 191 (July): 318–36. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2018.05.027>.
- Cavaleiro, Catarina, Antje H. L. Voelker, Heather Stoll, Karl-Heinz Baumann, and Michal Kucera. 2020. “Coccolithophore Productivity at the Western Iberian Margin during the Middle Pleistocene (310–455 Ka) – Evidence from Coccolith Sr/Ca Data.” *Climate of the Past* 16 (6): 2017–37. <https://doi.org/10.5194/cp-16-2017-2020>.
- Chalk, Thomas B., Mathis P. Hain, Gavin L. Foster, Eelco J. Rohling, Philip F. Sexton, Marcus P.S. Badger, Soraya G. Cherry, et al. 2017. “Causes of Ice Age Intensification across the Mid-Pleistocene Transition.” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 114 (50): 13114–19. <https://doi.org/10.1073/pnas.1702143114>.
- Channell, J.E.T., T. Kanamatsu, T. Sato, R. Stein, C. A. Alvarez Zarikian, and M.J. Malone. 2006. “Site U1313.” In *Proceedings of the IODP, 303/306*. Vol. 303/306. Integrated Ocean Drilling Program. <https://doi.org/10.2204/iodp.proc.303306.112.2006>.
- Chaudhuri, Probal, and J. S. Marron. 1999. “SiZer for Exploration of Structures in Curves.” *Journal of the American Statistical Association* 94 (447): 807–23. <https://doi.org/10.1080/01621459.1999.10474186>.
- Clark, Peter U., David Archer, David Pollard, Joel D. Blum, Jose A. Rial, Victor Brovkin, Alan C. Mix, Nicklas G. Pisias, and Martin Roy. 2006. “The Middle Pleistocene Transition: Characteristics, Mechanisms, and Implications for Long-Term Changes in Atmospheric PCO₂.” *Quaternary Science Reviews* 25 (23–24): 3150–84. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2006.07.008>.
- Clark, Peter U., and David Pollard. 1998. “Origin of the Middle Pleistocene Transition by Ice Sheet Erosion of Regolith.” *Paleoceanography* 13 (1): 1–9. <https://doi.org/10.1029/97PA02660>.
- Conte, Maureen H., Marie Alexandrine Sicre, Carsten Rühlemann, John C. Weber, Sonja Schulte, Detlef Schulz-Bull, and Thomas Blanz. 2006. “Global Temperature Calibration of the Alkenone Unsaturation Index (U 37k) in Surface Waters and Comparison with Surface Sediments.” *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 7 (2). <https://doi.org/10.1029/2005GC001054>.
- Craig, Harmon. 1953. “The Geochemistry of the Stable Carbon Isotopes.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 3 (2–3): 53–92.
- Curry, Judith A., Julie L. Schramm, and Elizabeth E. Ebert. 1995. “Sea Ice-Albedo Climate Feedback Mechanism.” *Journal of Climate* 8 (2): 240–47. [https://doi.org/10.1175/1520-0442\(1995\)008<0240:SIACFM>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0442(1995)008<0240:SIACFM>2.0.CO;2).
- Davies, Sarah J., Henry F. Lamb, and Stephen J. Roberts. 2015. “Micro-XRF Core Scanning in Palaeolimnology: Recent Developments.” In *Micro-XRF Studies of Sediment Cores*, 189–226. https://doi.org/10.1007/978-94-017-9849-5_7.
- Davtian, Nina, Edouard Bard, Sophie Darfeuille, Guillemette Ménot, and Frauke Rostek. 2021. “The Novel Hydroxylated Tetraether Index RI-OH’ as a Sea Surface Temperature Proxy for the 160-45 Ka BP Period Off the Iberian Margin.” *Paleoceanography and Paleoclimatology* 36 (3): 1–34. <https://doi.org/10.1029/2020PA004077>.
- Deaney, Emily L., Stephen Barker, and Tina Van De Flierdt. 2017. “Timing and Nature of AMOC Recovery across Termination 2 and Magnitude of Deglacial CO₂ Change.” *Nature Communications* 8. <https://doi.org/10.1038/ncomms14595>.
- Delmas, Robert J, Jean-marc Ascencio, and Michel Legrand. 1980. “Polar Ice Evidence That Atmospheric CO₂ 20,000 Yr BP Was 50% of Present.” *Nature* 284 (5752): 155–57. <https://doi.org/10.1038/284155a0>.

- Drysdale, Russell N., Giovanni Zanchetta, John C. Hellstrom, Anthony E. Fallick, and Jian Xin Zhao. 2005. "Stalagmite Evidence for the Onset of the Last Interglacial in Southern Europe at 129 ± 1 Ka." *Geophysical Research Letters* 32 (24): 1–4. <https://doi.org/10.1029/2005GL024658>.
- Duchamp-Alphonse, Stéphanie, Giuseppe Siani, Elisabeth Michel, Luc Beaufort, Yves Gally, and Samuel L. Jaccard. 2018. "Enhanced Ocean-Atmosphere Carbon Partitioning via the Carbonate Counter Pump during the Last Deglacial." *Nature Communications* 9 (1): 2396. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04625-7>.
- Dudley, Walter C., Patricia Blackwelder, Larry Brand, and Jean Claude Duplessy. 1986. "Stable Isotopic Composition of Coccoliths." *Marine Micropaleontology* 10 (1–3): 1–8. [https://doi.org/10.1016/0377-8398\(86\)90021-6](https://doi.org/10.1016/0377-8398(86)90021-6).
- Duplessy, J. C., Nicholas John Shackleton, R. G. Fairbanks, L. Labeyrie, D. Oppo, and N. Kallel. 1988. "Deepwater Source Variations during the Last Climatic Cycle and Their Impact on the Global Deepwater Circulation." *Paleoceanography* 3 (3): 343–60. <https://doi.org/10.1029/PA003i003p00343>.
- Elderfield, H., P. Ferretti, M. Greaves, S. Crowhurst, I. Nicholas McCave, D. Hodell, and Alexander M. Piotrowski. 2012. "Evolution of Ocean Temperature and Ice Volume Through the Mid-Pleistocene Climate Transition." *Science* 337 (6095): 704–9. <https://doi.org/10.1126/science.1221294>.
- Emiliani, Cesare. 1955. "Pleistocene Temperatures." *The Journal of Geology* 63 (6): 538–78. <https://doi.org/10.1086/626295>.
- Erez, Jonathan, and Susumu Honjo. 1981. "Comparison of Isotopic Composition of Planktonic Foraminifera in Plankton Tows, Sediment Traps and Sediments." *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 33 (1–3): 129–56. [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(81\)90035-3](https://doi.org/10.1016/0031-0182(81)90035-3).
- Filippova, A., M. Kienast, M. Frank, and R. R. Schneider. 2016. "Alkenone Paleothermometry in the North Atlantic: A Review and Synthesis of Surface Sediment Data and Calibrations." *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 17 (4): 1370–82. <https://doi.org/10.1002/2015GC006106>.
- Fischer, G., R. Schneider, P. J. Müller, and G. Wefer. 1997. "Anthropogenic CO₂ in Southern Ocean Surface Waters: Evidence from Stable Organic Carbon Isotopes." *Terra Nova* 9 (4): 153–57. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3121.1997.d01-29.x>.
- Ford, Heather L., and Maureen E. Raymo. 2020. "Regional and Global Signals in Seawater $\Delta 18\text{O}$ Records across the Mid-Pleistocene Transition." *Geology* 48 (2): 113–17. <https://doi.org/10.1130/G46546.1>.
- Ford, Heather L., Sindia M. Sosdian, Yair Rosenthal, and Maureen E. Raymo. 2016. "Gradual and Abrupt Changes during the Mid-Pleistocene Transition." *Quaternary Science Reviews* 148: 222–33. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2016.07.005>.
- Foster, G. L. 2008. "Seawater PH, PCO₂ and [CO₂-3] Variations in the Caribbean Sea over the Last 130 Kyr: A Boron Isotope and B/Ca Study of Planktic Foraminifera." *Earth and Planetary Science Letters* 271 (1–4): 254–66. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.04.015>.
- Freese, Lyssa M., and Timothy W. Cronin. 2021. "Antarctic Radiative and Temperature Responses to a Doubling of CO₂." *Geophysical Research Letters* 48 (17): 1–9. <https://doi.org/10.1029/2021GL093676>.
- Ganopolski, A., and R. Calov. 2011. "The Role of Orbital Forcing, Carbon Dioxide and Regolith in 100 Kyr Glacial Cycles." *Climate of the Past* 7 (4): 1415–25. <https://doi.org/10.5194/cp-7-1415-2011>.
- Gildor, Hezi, Eli Tziperman, and J. R. Toggweiler. 2002. "Sea Ice Switch Mechanism and Glacial-Interglacial CO₂ Variations." *Global Biogeochemical Cycles* 16 (3). <https://doi.org/10.1029/2001gb001446>.
- Godbillot, Camille, Fabrice Minoletti, Franck Bassinot, and Michaël Hermoso. 2021. "Parallel between the Isotopic Composition of Coccolith Calcite and Carbon Levels across Termination II: Developing a New Paleo-CO₂ Probe." *Climate of the Past Discussions* [preprint]: in

- review. <https://doi.org/10.5194/cp-2021-76>.
- Govin, A., E. Capron, P. C. Tzedakis, S. Verheyden, B. Ghaleb, C. Hillaire-Marcel, G. St-Onge, et al. 2015. "Sequence of Events from the Onset to the Demise of the Last Interglacial: Evaluating Strengths and Limitations of Chronologies Used in Climatic Archives." *Quaternary Science Reviews* 129: 1–36. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2015.09.018>.
- Gray, William R., and David Evans. 2019. "Nonthermal Influences on Mg/Ca in Planktonic Foraminifera: A Review of Culture Studies and Application to the Last Glacial Maximum." *Paleoceanography and Paleoclimatology* 34 (3): 306–15. <https://doi.org/10.1029/2018PA003517>.
- Harvey, H. Rodger. 2000. "Alteration Processes of Alkenones and Related Lipids in Water Columns and Sediments." *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 1 (8). <https://doi.org/10.1029/2000GC000054>.
- Hassenkam, T., A. Johnsson, K. Bechgaard, and S. L.S. Stipp. 2011. "Tracking Single Coccolith Dissolution with Picogram Resolution and Implications for CO₂ Sequestration and Ocean Acidification." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 108 (21): 8571–76. <https://doi.org/10.1073/pnas.1009447108>.
- Haynes, Laura L., Bärbel Hönisch, Kate Holland, Yair Rosenthal, and Stephen M. Eggins. 2019. "Evaluating the Planktic Foraminiferal B/Ca Proxy for Application to Deep Time Paleoceanography." *Earth and Planetary Science Letters* 528: 115824. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.115824>.
- Hays, J D, John Imbrie, and Nicholas John Shackleton. 1976. "Variations in the Earth's Orbit: Pacemaker of the Ice Ages." *Science* 194 (4270): 1121–32. <https://doi.org/10.1126/science.194.4270.1121>.
- Hein, Mette, and Kaj Sand-Jensen. 1997. "CO₂ Increases Oceanic Primary Production." *Nature* 388 (6642): 526–27. <https://doi.org/10.1038/41457>.
- Hellstrom, John. 2006. "U-Th Dating of Speleothems with High Initial ²³⁰Th Using Stratigraphical Constraint." *Quaternary Geochronology* 1 (4): 289–95. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2007.01.004>.
- Henderiks, Jorijntje. 2008. "Coccolithophore Size Rules - Reconstructing Ancient Cell Geometry and Cellular Calcite Quota from Fossil Coccoliths." *Marine Micropaleontology* 67 (1–2): 143–54. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2008.01.005>.
- Henehan, Michael J., Gavin L. Foster, Helen C. Bostock, Rosanna Greenop, Brittney J. Marshall, and Paul A. Wilson. 2016. "A New Boron Isotope-PH Calibration for *Orbulina Universa*, with Implications for Understanding and Accounting for 'Vital Effects.'" *Earth and Planetary Science Letters* 454: 282–92. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.09.024>.
- Henriksen, K., J. R. Young, P. R. Brown, and S. L.S. Stipp. 2004. "Coccolith Biomineralisation Studied with Atomic Force Microscopy." *Palaeontology* 47 (3): 725–43. <https://doi.org/10.1111/j.0031-0239.2004.00385.x>.
- Herbert, Timothy D. 2003. "Alkenone Paleotemperature Determinations." In *Treatise on Geochemistry*, 6–9:391–432. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/06115-6>.
- Herbert, Timothy D., Kira T. Lawrence, Alexandrina Tzanova, Laura Cleaveland Peterson, Rocio Caballero-Gill, and Christopher S. Kelly. 2016. "Late Miocene Global Cooling and the Rise of Modern Ecosystems." *Nature Geoscience* 9 (11): 843–47. <https://doi.org/10.1038/ngeo2813>.
- Hermoso, Michaël. 2014. "Coccolith-Derived Isotopic Proxies in Palaeoceanography: Where Geologists Need Biologists." *Cryptogamie, Algologie* 35 (4): 323–51. <https://doi.org/10.7872/crya.v35.iss4.2014.323>.
- . 2015. "Control of Ambient PH on Growth and Stable Isotopes in Phytoplanktonic Calcifying Algae." *Paleoceanography* 30 (8): 1100–1112. <https://doi.org/10.1002/2015PA002844>.
- . 2016. "Isotopic Record of Pleistocene Glacial/Interglacial Cycles in Pelagic Carbonates: Revisiting Historical Data from the Caribbean Sea." *Quaternary Science Reviews* 137 (April):

- 69–78. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2016.02.003>.
- Hermoso, Michaël, Yaël Candelier, Thomas J. Browning, and Fabrice Minoletti. 2015. “Environmental Control of the Isotopic Composition of Subfossil Coccolith Calcite: Are Laboratory Culture Data Transferable to the Natural Environment?” *GeoResJ* 7 (September): 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.grj.2015.05.002>.
- Hermoso, Michaël, I. Z. X. Chan, H. L. O. McClelland, A. M. C. Heures, and R. E. M. Rickaby. 2016. “Vanishing Coccolith Vital Effects with Alleviated Carbon Limitation.” *Biogeosciences* 13 (1): 301–12. <https://doi.org/10.5194/bg-13-301-2016>.
- Hermoso, Michaël, Camille Godbillot, and Fabrice Minoletti. 2020. “Enhancing Our Palaeoceanographic Toolbox Using Paired Foraminiferal and Coccolith Calcite Measurements From Pelagic Sequences.” *Frontiers in Earth Science* 8 (February): 1–5. <https://doi.org/10.3389/feart.2020.00038>.
- Hermoso, Michaël, Tristan J. Horner, Fabrice Minoletti, and Rosalind E.M. Rickaby. 2014. “Constraints on the Vital Effect in Coccolithophore and Dinoflagellate Calcite by Oxygen Isotopic Modification of Seawater.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 141: 612–27. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.05.002>.
- Hermoso, Michaël, Benjamin Lefeuvre, Fabrice Minoletti, and Marc De Rafélis. 2017. “Extreme Strontium Concentrations Reveal Specific Biomineralization Pathways in Certain Coccolithophores with Implications for the Sr/Ca Paleoproductivity Proxy.” *PLoS ONE* 12 (10): 1–16. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0185655>.
- Hermoso, Michaël, Harry-Luke O. McClelland, James S. Hirst, Fabrice Minoletti, Magali Bonifacie, and Rosalind E.M. Rickaby. 2020. “Towards the Use of the Coccolith Vital Effects in Palaeoceanography: A Field Investigation during the Middle Miocene in the SW Pacific Ocean.” *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 38 (7): 103262. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2020.103262>.
- Hermoso, Michaël, F. Minoletti, G. Aloisi, M. Bonifacie, H.L.O. McClelland, N. Labourdette, P. Renforth, C. Chaduteau, and R.E.M. Rickaby. 2016. “An Explanation for the 18O Excess in Noelaerhabdaceae Coccolith Calcite.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 189 (September): 132–42. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.06.016>.
- Hodell, David A., and James E. T. Channell. 2016. “Mode Transitions in Northern Hemisphere Glaciation: Co-Evolution of Millennial and Orbital Variability in Quaternary Climate.” *Climate of the Past* 12 (9): 1805–28. <https://doi.org/10.5194/cp-12-1805-2016>.
- Hönisch, Bärbel, Jelle Bijma, Ann D. Russell, Howard J. Spero, Martin R. Palmer, Richard E. Zeebe, and Anton Eisenhauer. 2003. “The Influence of Symbiotic Photosynthesis on the Boron Isotopic Composition of Foraminifera Shells.” *Marine Micropaleontology* 49 (1–2): 87–96. [https://doi.org/10.1016/S0377-8398\(03\)00030-6](https://doi.org/10.1016/S0377-8398(03)00030-6).
- Hönisch, Bärbel, N. Gary Hemming, David Archer, Mark Siddall, and Jerry F. McManus. 2009. “Atmospheric Carbon Dioxide Concentration across the Mid-Pleistocene Transition.” *Science* 324 (5934): 1551–54. <https://doi.org/10.1126/science.1171477>.
- Huete-Ortega, María, Pedro Cermeño, Alejandra Calvo-Díaz, and Emilio Marañón. 2012. “Isometric Size-Scaling of Metabolic Rate and the Size Abundance Distribution of Phytoplankton.” *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences* 279 (1734): 1815–23. <https://doi.org/10.1098/rspb.2011.2257>.
- Huybers, Peter. 2011. “Combined Obliquity and Precession Pacing of Late Pleistocene Deglaciations.” *Nature* 480 (7376): 229–32. <https://doi.org/10.1038/nature10626>.
- Imbrie, J., A. Berger, E. A. Boyle, S. C. Clemens, A. Duffy, W. R. Howard, G. Kukla, et al. 1993. “On the Structure and Origin of Major Glaciation Cycles 2. The 100,000-year Cycle.” *Paleoceanography* 8 (6): 699–735. <https://doi.org/10.1029/93PA02751>.
- Jasper, John P., J. M. Hayes, A. C. Mix, and F. G. Prahl. 1994. “Photosynthetic Fractionation of ¹³C and Concentrations of Dissolved CO₂ in the Central Equatorial Pacific during the Last 255,000 Years.” *Paleoceanography* 9 (6): 781–98. <https://doi.org/10.1029/94PA02116>.
- Jiménez-Amat, Patricia, and Rainer Zahn. 2015. “Offset Timing of Climate Oscillations during the Last Two Glacial-Interglacial Transitions Connected with Large-Scale Freshwater

- Perturbation.” *Paleoceanography* 30 (6): 768–88. <https://doi.org/10.1002/2014PA002710>.
- Jin, Xiaobo, Chuanlian Liu, Hongrui Zhang, Chao Zhou, Xiaoying Jiang, Zhouyang Wu, and Juan Xu. 2018. “Evolutionary Driven of Gephyrocapsa Coccolith Isotopic Vital Effects over the Past 400 Ka.” *Earth and Planetary Science Letters* 503: 236–47. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.09.010>.
- Jordan, R. W., and A. H.L. Chamberlain. 1997. “Biodiversity among Haptophyte Algae.” *Biodiversity and Conservation* 6 (1): 131–52. <https://doi.org/10.1023/A:1018383817777>.
- Jouzel, J., V. Masson-Delmotte, O. Cattani, G. Dreyfus, S. Falourd, G. Hoffmann, B. Minster, et al. 2007. “Orbital and Millennial Antarctic Climate Variability over the Past 800,000 Years.” *Science* 317 (5839): 793–96. <https://doi.org/10.1126/science.1141038>.
- Kahn, Michael I. 1979. “Non-Equilibrium Oxygen and Carbon Isotopic Fractionation in Tests of Living Planktonic Foraminifera.” *Oceanologica Acta* 2 (2): 195–208.
- Kahn, Michael I., and Douglas F. Williams. 1981. “Oxygen and Carbon Isotopic Composition of Living Planktonic Foraminifera from the Northeast Pacific Ocean.” *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 33 (1–3): 47–69. [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(81\)90032-8](https://doi.org/10.1016/0031-0182(81)90032-8).
- Keller, K., and FMM Morel. 1999. “A Model of Carbon Isotopic Fractionation and Active Carbon Uptake in Phytoplankton.” *Marine Ecology Progress Series* 182: 295–98. <https://doi.org/10.3354/meps182295>.
- Kelly, Megan J., R. Lawrence Edwards, Hai Cheng, Daoxian Yuan, Yanjun Cai, Meiliang Zhang, Yushi Lin, and Zhisheng An. 2006. “High Resolution Characterization of the Asian Monsoon between 146,000 and 99,000 Years B.P. from Dongge Cave, China and Global Correlation of Events Surrounding Termination II.” *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 236 (1–2): 20–38. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.11.042>.
- Kim, Sang-Tae, and James R. O’Neil. 1997. “Equilibrium and Nonequilibrium Oxygen Isotope Effects in Synthetic Carbonates.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (16): 3461–75. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00169-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00169-5).
- Klochko, Kateryna, Alan J. Kaufman, Wengsheng Yao, Robert H. Byrne, and John A. Tossell. 2006. “Experimental Measurement of Boron Isotope Fractionation in Seawater.” *Earth and Planetary Science Letters* 248 (1–2): 276–85. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.05.034>.
- Kottmeier, Dorothee M., Sebastian D. Rokitta, and Björn Rost. 2016a. “Acidification, Not Carbonation, Is the Major Regulator of Carbon Fluxes in the Coccolithophore *Emiliana Huxleyi*.” *New Phytologist* 211 (1): 126–37. <https://doi.org/10.1111/nph.13885>.
- . 2016b. “H⁺-Driven Increase in CO₂ Uptake and Decrease in HCO₃⁻ Uptake Explain Coccolithophores’ Acclimation Responses to Ocean Acidification.” *Limnology and Oceanography* 61 (6): 2045–57. <https://doi.org/10.1002/lno.10352>.
- Kroopnick, P. M. 1985. “The Distribution of ¹³C of ΣCO₂ in the World Oceans.” *Deep Sea Research Part A, Oceanographic Research Papers* 32 (1): 57–84. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(85\)90017-2](https://doi.org/10.1016/0198-0149(85)90017-2).
- Kylander, Malin E., Linda Ampel, Barbara Wohlfarth, and Daniel Veres. 2011. “High-Resolution X-Ray Fluorescence Core Scanning Analysis of Les Echets (France) Sedimentary Sequence: New Insights from Chemical Proxies.” *Journal of Quaternary Science* 26 (1): 109–17. <https://doi.org/10.1002/jqs.1438>.
- Langer, Gerald, Nikolaus Gussone, Gernot Nehrke, Ulf Riebesell, Anton Eisenhauer, Henning Kuhnert, Björn Rost, Scarlett Trimborn, and Silke Thoms. 2006. “Coccolith Strontium to Calcium Ratios in *Emiliana Huxleyi*: The Dependence on Seawater Strontium and Calcium Concentrations.” *Limnology and Oceanography* 51 (1 I): 310–20. <https://doi.org/10.4319/lo.2006.51.1.0310>.
- Langer, Gerald, Gernot Nehrke, and Sandra Jansen. 2007. “Dissolution of *Calcidiscus leptoporus* Coccoliths in Copepod Guts? A Morphological Study.” *Marine Ecology Progress Series* 331: 139–46. <https://doi.org/10.3354/meps331139>.
- Laskar, J., P. Robutel, F. Joutel, M. Gastineau, A. C. M. Correia, and B. Levrard. 2004. “A Long-

- Term Numerical Solution for the Insolation Quantities of the Earth.” *Astronomy & Astrophysics* 428 (1): 261–85. <https://doi.org/10.1051/0004-6361:20041335>.
- Laws, E A, R R Bidigare, and B N Popp. 1997. “Effect of Growth Rate and CO₂ Concentration on Carbon Isotopic Fractionation by the Marine Diatom *Phaeodactylum Tricornutum*.” *Limnology and Oceanography* 42 (7): 1552–60. <https://doi.org/10.4319/lo.1997.42.7.1552>.
- Lear, Caroline H., Katharina Billups, Rosalind E.M. Rickaby, Liselotte Diester-Haass, Elaine M. Mawbey, and Sindia M. Sosdian. 2016. “Breathing More Deeply: Deep Ocean Carbon Storage during the Mid-Pleistocene Climate Transition.” *Geology* 44 (12): 1035–38. <https://doi.org/10.1130/G38636.1>.
- Levermann, Anders, and Ricarda Winkelmann. 2016. “A Simple Equation for the Melt Elevation Feedback of Ice Sheets.” *The Cryosphere* 10 (4): 1799–1807. <https://doi.org/10.5194/tc-10-1799-2016>.
- Lévy, Marina, Yoav Lehahn, Jean Michel André, Laurent Mémerly, Hubert Loisel, and Eyal Heifetz. 2005. “Production Regimes in the Northeast Atlantic: A Study Based on Sea-Viewing Wide Field-of-View Sensor (SeaWiFS) Chlorophyll and Ocean General Circulation Model Mixed Layer Depth.” *Journal of Geophysical Research C: Oceans* 110 (7): 1–16. <https://doi.org/10.1029/2004JC002771>.
- Liautaud, Parker, and Peter Huybers. 2021. “Increased Sea-Level Sensitivity to CO₂ Forcing across the Middle Pleistocene Transition from Ice-Albedo and Ice-Volume Nonlinearities.” *Journal of Climate* 34 (24): 1. <https://doi.org/10.1175/JCLI-D-21-0192.1>.
- Lisiecki, Lorraine E., and Maureen E. Raymo. 2005. “A Pliocene-Pleistocene Stack of 57 Globally Distributed Benthic $\delta^{18}\text{O}$ Records.” *Paleoceanography* 20 (1): 1–17. <https://doi.org/10.1029/2004PA001071>.
- Lisiecki, Lorraine E, and Joseph V Stern. 2016. “Regional and Global Benthic $\delta^{18}\text{O}$ Stacks for the Last Glacial Cycle.” *Paleoceanography* 31 (10): 1368–94. <https://doi.org/10.1002/2016PA003002>.
- Locarnini, R. A., A. V. Mishonov, J. I. Antonov, T. P. Boyer, H. E. Garcia, O. K. Baranova, M. M. Zweng, et al. 2013. *World Ocean Atlas 2013, Volume 1: Temperature*. Edited by Sydney Levitus and A.V. Mishonov.
- Lohbeck, Kai T., Ulf Riebesell, and Thorsten B.H. Reusch. 2012. “Adaptive Evolution of a Key Phytoplankton Species to Ocean Acidification.” *Nature Geoscience* 5 (5): 346–51. <https://doi.org/10.1038/ngeo1441>.
- Lototskaya, Anna, and Gerald M. Ganssen. 1999. “The Structure of Termination II (Penultimate Deglaciation and Eemian) in the North Atlantic.” *Quaternary Science Reviews* 18 (14): 1641–54. [https://doi.org/10.1016/S0277-3791\(99\)00011-6](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(99)00011-6).
- Lueker, Timothy J., Andrew G. Dickson, and Charles D. Keeling. 2000. “Ocean PCO₂ Calculated from Dissolved Inorganic Carbon, Alkalinity, and Equations for K₁ and K₂: Validation Based on Laboratory Measurements of CO₂ in Gas and Seawater at Equilibrium.” *Marine Chemistry* 70 (1–3): 105–19. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(00\)00022-0](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(00)00022-0).
- Lüthi, Dieter, Martine Le Floch, Bernhard Bereiter, Thomas Blunier, Jean Marc Barnola, Urs Siegenthaler, Dominique Raynaud, et al. 2008. “High-Resolution Carbon Dioxide Concentration Record 650,000–800,000 Years before Present.” *Nature* 453 (7193): 379–82. <https://doi.org/10.1038/nature06949>.
- MacKinder, Luke, Glen Wheeler, Declan Schroeder, Peter von Dassow, Ulf Riebesell, and Colin Brownlee. 2011. “Expression of Biomineralization-Related Ion Transport Genes in *Emiliania Huxleyi*.” *Environmental Microbiology* 13 (12): 3250–65. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2011.02561.x>.
- Manabe, Syukuro, and Richard T. Wetherald. 1975. “The Effects of Doubling the CO₂ Concentration on the Climate of a General Circulation Model.” *Journal of the Atmospheric Sciences* 32 (1): 3–15. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1975\)032<0003:TEODTC>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1975)032<0003:TEODTC>2.0.CO;2).
- Margalef, Ramon. 1978. “Life-Forms of Phytoplankton as Survival Alternatives in an Unstable Environment.” *Oceanologica Acta* 1 (4): 493–509.

- Marino, Maria, Patrizia Maiorano, and Benjamin P. Flower. 2011. "Calcareous Nannofossil Changes during the Mid-Pleistocene Revolution: Paleoecologic and Paleoceanographic Evidence from North Atlantic Site 980/981." *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 306 (1–2): 58–69. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2011.03.028>.
- Marshall, John, and Kevin Speer. 2012. "Closure of the Meridional Overturning Circulation through Southern Ocean Upwelling." *Nature Geoscience* 5 (3): 171–80. <https://doi.org/10.1038/ngeo1391>.
- Marshall, Nicole R., Anne de Vernal, Alfonso Mucci, Markus Kienast, Alexandra Filippova, and Claude Hillaire-Marcel. 2021. "Carbonate Dissolution and Environmental Parameters Govern Coccolith vs. Alkenone Abundances in Surface Sediments from the Northwest North Atlantic." *Marine Micropaleontology* 169 (October 2020): 102032. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2021.102032>.
- Martin-Garcia, Gloria M., Francisco J Sierro, José A Flores, and Fátima Abrantes. 2018. "Change in the North Atlantic Circulation Associated with the Mid-Pleistocene Transition." *Climate of the Past* 14 (11): 1639–51. <https://doi.org/10.5194/cp-14-1639-2018>.
- Martínez-Botí, M. A., G. Marino, G. L. Foster, P. Ziveri, M. J. Henehan, J. W.B. Rae, P. G. Mortyn, and D. Vance. 2015. "Boron Isotope Evidence for Oceanic Carbon Dioxide Leakage during the Last Deglaciation." *Nature* 518 (7538): 219–22. <https://doi.org/10.1038/nature14155>.
- Martinson, Douglas G., Nicklas G. Pisias, James D. Hays, John Imbrie, Theodore C. Moore, and Nicholas John Shackleton. 1987. "Age Dating and the Orbital Theory of the Ice Ages: Development of a High-Resolution 0 to 300,000-Year Chronostratigraphy." *Quaternary Research* 27 (01): 1–29. [https://doi.org/10.1016/0033-5894\(87\)90046-9](https://doi.org/10.1016/0033-5894(87)90046-9).
- Martrat, Belen, Patricia Jimenez-Amat, Rainer Zahn, and Joan O. Grimalt. 2014. "Similarities and Dissimilarities between the Last Two Deglaciations and Interglaciations in the North Atlantic Region." *Quaternary Science Reviews* 99: 122–34. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2014.06.016>.
- Maslin, Mark A., and Andy J. Ridgwell. 2005. "Mid-Pleistocene Revolution and the 'Eccentricity Myth.'" *Geological Society, London, Special Publications* 247 (1): 19–34. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2005.247.01.02>.
- Mattioli, Emanuela, and Bernard Pittet. 2002. "Contribution of Calcareous Nannoplankton to Carbonate Deposition: A New Approach Applied to the Lower Jurassic of Central Italy." *Marine Micropaleontology* 45 (2): 175–90. [https://doi.org/10.1016/S0377-8398\(02\)00039-7](https://doi.org/10.1016/S0377-8398(02)00039-7).
- McClelland, H. L.O., J. Bruggeman, M. Hermoso, and R. E.M. Rickaby. 2017. "The Origin of Carbon Isotope Vital Effects in Coccolith Calcite." *Nature Communications* 8 (May 2016): 1–16. <https://doi.org/10.1038/ncomms14511>.
- McClymont, Erin L., Sindhia M. Sosdian, Antoni Rosell-Melé, and Yair Rosenthal. 2013. "Pleistocene Sea-Surface Temperature Evolution: Early Cooling, Delayed Glacial Intensification, and Implications for the Mid-Pleistocene Climate Transition." *Earth-Science Reviews* 123: 173–93. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.04.006>.
- McCrea, J.M. 1950. "On the Isotopic Chemistry of Carbonates and a Paleotemperature Scale." *The Journal of Chemical Physics* 18 (6): 849–57. <https://doi.org/10.1063/1.1747785>.
- McIntyre, A., W. F. Ruddiman, and R. Jantzen. 1972. "Southward Penetrations of the North Atlantic Polar Front: Faunal and Floral Evidence of Large-Scale Surface Water Mass Movements over the Last 225,000 Years." *Deep-Sea Research and Oceanographic Abstracts* 19 (1): 61–77. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(72\)90073-3](https://doi.org/10.1016/0011-7471(72)90073-3).
- McIntyre, Andrew, Allan W. H. Bé, and Michael B Roche. 1970. "Modern Pacific Coccolithophorida: A Paleontological Thermometer." *Transactions of the New York Academy of Sciences* 32 (6 Series II): 720–31. <https://doi.org/10.1111/j.2164-0947.1970.tb02746.x>.
- McIntyre, Andrew, and Allan W.H. Bé. 1967. "Modern Coccolithophoridae of the Atlantic Ocean—I. Placoliths and Cyrtoliths." *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts* 14 (5): 561–97. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(67\)90065-4](https://doi.org/10.1016/0011-7471(67)90065-4).
- Mejía, Luz María, Adina Paytan, Anton Eisenhauer, Florian Böhm, Ana Kolevica, Clara Bolton, Ana Méndez-Vicente, Lorena Abrevaya, Kirsten Isensee, and Heather Stoll. 2018. "Controls

- over $\Delta 44/40\text{Ca}$ and Sr/Ca Variations in Coccoliths: New Perspectives from Laboratory Cultures and Cellular Models.” *Earth and Planetary Science Letters* 481: 48–60. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.10.013>.
- Mejía, Luz María, Patrizia Ziveri, Marilisa Cagnetti, Clara Bolton, Rainer Zahn, Gianluca Marino, Gema Martínez-Méndez, and Heather Stoll. 2014. “Effects of Midlatitude Westerlies on the Paleoproductivity at the Agulhas Bank Slope during the Penultimate Glacial Cycle: Evidence from Coccolith Sr/Ca Ratios.” *Paleoceanography* 29 (7): 697–714. <https://doi.org/10.1002/2013PA002589>.
- Menviel, L., A. Timmermann, A. Mouchet, and O. Timm. 2008. “Meridional Reorganizations of Marine and Terrestrial Productivity during Heinrich Events.” *Paleoceanography* 23 (1): 1–19. <https://doi.org/10.1029/2007PA001445>.
- Minoletti, Fabrice, Michaël Hermoso, and Vincent Gressier. 2009. “Separation of Sedimentary Micron-Sized Particles for Palaeoceanography and Calcareous Nannoplankton Biogeochemistry.” *Nature Protocols* 4 (1): 14–24. <https://doi.org/10.1038/nprot.2008.200>.
- Monteiro, Fanny M, Lennart T Bach, Colin Brownlee, Paul Bown, Rosalind E M Rickaby, Alex J Poulton, Toby Tyrrell, et al. 2016. “Why Marine Phytoplankton Calcify.” *Science Advances* 2 (7): e1501822. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1501822>.
- Morrison, Adele K., Thomas L. Frölicher, and Jorge L. Sarmiento. 2014. “Upwelling in the Southern Ocean.” *Physics Today* 68 (1): 27–32. <https://doi.org/10.1063/pt.3.2654>.
- Mudelsee, Manfred, and Michael Schulz. 1997. “The Mid-Pleistocene Climate Transition: Onset of 100 Ka Cycle Lags Ice Volume Build-up by 280 Ka.” *Earth and Planetary Science Letters* 151 (1–2): 117–23. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(97\)00114-3](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(97)00114-3).
- Müller, Gerald, and M. Gastner. 1971. “The ‘Karbonat-Bombe’, a Simple Device for the Determination of Carbonate Content in Sediment, Soils, and Other Materials.” *Neues Jahrbuch Für Mineralogie - Monatshefte*.
- Müller, Marius N., Sonia Blanco-Ameijeiras, Heather M. Stoll, Ana Mendez-Vicente, and Mario Lebrato. 2021. “Temperature Induced Physiological Reaction Norms of the Coccolithophore *Gephyrocapsa Oceanica* and Resulting Coccolith Sr/Ca and Mg/Ca Ratios.” *Frontiers in Earth Science* 9 (April): 1–9. <https://doi.org/10.3389/feart.2021.582521>.
- Müller, Marius N., Başak Kısakürek, Dieter Buhl, Ruth Gutperlet, Ana Kolevica, Ulf Riebesell, Heather Stoll, and Anton Eisenhauer. 2011. “Response of the Coccolithophores *Emiliania Huxleyi* and *Coccolithus Braarudii* to Changing Seawater Mg^{2+} and Ca^{2+} Concentrations: Mg/Ca, Sr/Ca Ratios and $\Delta 44/40\text{Ca}$, $\Delta 26/24\text{Mg}$ of Coccolith Calcite.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 (8): 2088–2102. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.01.035>.
- Murnane, R J, Jorge L. Sarmiento, and Corinne Le Quéré. 1999. “Spatial Distribution of Air-Sea CO_2 Fluxes and the Interhemispheric Transport of Carbon by the Oceans.” *Global Biogeochemical Cycles* 13 (2): 287–305. <https://doi.org/10.1029/1998GB900009>.
- Myhre, Gunnar, Eleanor J. Highwood, Keith P. Shine, and Frode Stordal. 1998. “New Estimates of Radiative Forcing Due to Well Mixed Greenhouse Gases.” *Geophysical Research Letters* 25 (14): 2715–18. <https://doi.org/10.1029/98GL01908>.
- Naafs, B. D. A., J. Hefter, J. Grützner, and R. Stein. 2013. “Warming of Surface Waters in the Mid-Latitude North Atlantic during Heinrich Events.” *Paleoceanography* 28 (1): 153–63. <https://doi.org/10.1029/2012PA002354>.
- Naafs, B. D. A., Ruediger Stein, Jens Hefter, Nabil Khélifi, Stijn De Schepper, and Gerald H. Haug. 2010. “Late Pliocene Changes in the North Atlantic Current.” *Earth and Planetary Science Letters* 298 (3–4): 434–42. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.08.023>.
- Naafs, B. David A., Jens Hefter, Gary Acton, Gerald H. Haug, Alfredo Martínez-García, Richard Pancost, and Ruediger Stein. 2012. “Strengthening of North American Dust Sources during the Late Pliocene (2.7Ma).” *Earth and Planetary Science Letters* 317–318: 8–19. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.11.026>.
- Narciso, Áurea, Francesca Gallo, André Valente, Mário Cachão, Lluïsa Cros, Eduardo B. Azevedo, and Joana Barcelos e Ramos. 2016. “Seasonal and Interannual Variations in Coccolithophore Abundance off Terceira Island, Azores (Central North Atlantic).” *Continental Shelf Research*

- 117: 43–56. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2016.01.019>.
- Neftel, A., H. Oeschger, J. Schwander, B. Stauffer, and R. Zumbunn. 1982. “Ice Core Sample Measurements Give Atmospheric CO₂ Content during the Past 40,000 Yr.” *Nature* 295 (5846): 220–23. <https://doi.org/10.1038/295220a0>.
- Nimer, NA, C. Brownlee, and MJ Merrett. 1994. “Carbon Dioxide Availability, Intracellular PH and Growth Rate of the Coccolithophore *Emiliana Huxleyi*.” *Marine Ecology Progress Series* 109 (2–3): 257–62. <https://doi.org/10.3354/meps109257>.
- Nimer, Nabil A., M. Debora Iglesias-Rodriguez, and Michael J. Merrett. 1997. “Bicarbonate Utilization by Marine Phytoplankton Species.” *Journal of Phycology* 33 (4): 625–31. <https://doi.org/10.1111/j.0022-3646.1997.00625.x>.
- O’Brien, C. J., J. A. Peloquin, M. Vogt, M. Heinle, N. Gruber, P. Ajani, H. Andrulleit, et al. 2013. “Global Marine Plankton Functional Type Biomass Distributions: Coccolithophores.” *Earth System Science Data* 5 (2): 259–76. <https://doi.org/10.5194/essd-5-259-2013>.
- Okada, H., and A. McIntyre. 1979. “Seasonal Distribution of Modern Coccolithophores in the Western North Atlantic Ocean.” *Marine Biology* 54 (4): 319–28. <https://doi.org/10.1007/BF00395438>.
- Omta, Anne Willem, George A K Van Voorn, Rosalind E M Rickaby, and Michael J. Follows. 2013. “On the Potential Role of Marine Calcifiers in Glacial-Interglacial Dynamics.” *Global Biogeochemical Cycles* 27 (3): 692–704. <https://doi.org/10.1002/gbc.20060>.
- Pagani, M. 2013. *Biomarker-Based Inferences of Past Climate: The Alkenone PCO₂ Proxy. Treatise on Geochemistry: Second Edition*. 2nd ed. Vol. 12. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01027-5>.
- Paillard, Didier, Laurent Labeyrie, and Pascal Yiou. 1996. “Macintosh Program Performs Time-Series Analysis.” *Eos, Transactions American Geophysical Union* 77 (39): 379–379. <https://doi.org/10.1029/96EO00259>.
- Parrenin, F., V. Masson-Delmotte, P. Köhler, D. Raynaud, D. Paillard, J. Schwander, C. Barbante, A. Landais, A. Wegner, and J. Jouzel. 2013. “Synchronous Change of Atmospheric CO₂ and Antarctic Temperature during the Last Deglacial Warming.” *Science* 339 (6123): 1060–63. <https://doi.org/10.1126/science.1226368>.
- Paul, Debajyoti, Grzegorz Skrzypek, and István Fórizs. 2007. “Normalization of Measured Stable Isotopic Compositions to Isotope Reference Scales – a Review.” *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 21 (18): 3006–14. <https://doi.org/10.1002/rcm.3185>.
- Pearson, Paul Nicholas. 2012. “Oxygen Isotopes in Foraminifera: Overview and Historical Review.” *Paleontological Society Papers* 18: 1–38. <https://doi.org/10.1017/S1089332600002539>.
- Petit, Jean Robert, J. Jouzel, D. Raynaud, N. I. Barkov, J.-M. Barnola, I. Basile, M. Bender, et al. 1999. “Climate and Atmospheric History of the Past 420,000 Years from the Vostok Ice Core, Antarctica.” *Nature* 399 (6735): 429–36. <https://doi.org/10.1038/20859>.
- Petit, Jean Robert, and Dominique Raynaud. 2020. “Forty Years of Ice-Core Records of CO₂.” *Nature* 579 (7800): 505–6. <https://doi.org/10.1038/d41586-020-00809-8>.
- Pflaumann, U., M. Sarnthein, M. Chapman, L. D’Abreu, B. Funnell, M. Huels, T. Kiefer, et al. 2003. “Glacial North Atlantic: Sea-Surface Conditions Reconstructed by GLAMAP 2000.” *Paleoceanography* 18 (3). <https://doi.org/10.1029/2002PA000774>.
- Phelps, Samuel R., Gwenn M.M. Hennon, Sonya T. Dyhrman, María D. Hernández Limón, Olivia M. Williamson, and Pratigya J. Polissar. 2021. “Carbon Isotope Fractionation in Noelaerhabdaceae Algae in Culture and a Critical Evaluation of the Alkenone Paleobarometer.” *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 22 (7): 1–20. <https://doi.org/10.1029/2021GC009657>.
- Pisias, N.G., and T.C. Moore. 1981. “The Evolution of Pleistocene Climate: A Time Series Approach.” *Earth and Planetary Science Letters* 52 (2): 450–58. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(81\)90197-7](https://doi.org/10.1016/0012-821X(81)90197-7).
- Popp, Brian N., Edward A. Laws, Robert R. Bidigare, John E. Dore, Kristi L. Hanson, and Stuart

- G. Wakeham. 1998. "Effect of Phytoplankton Cell Geometry on Carbon Isotopic Fractionation." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (1): 69–77. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00333-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00333-5).
- Rae, James W.B., Yi Ge Zhang, Xiaoqing Liu, Gavin L. Foster, Heather M. Stoll, and Ross D.M. Whiteford. 2021. "Atmospheric CO₂ over the Past 66 Million Years from Marine Archives." *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 49 (1): 609–41. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-082420-063026>.
- Rae, James W B. 2018. "Boron Isotopes in Foraminifera: Systematics, Biomineralisation, and CO₂ Reconstruction." In *Boron Isotopes. Advances in Isotope Geochemistry*, 107–43. https://doi.org/10.1007/978-3-319-64666-4_5.
- Rasmussen, Tine L., Erik Thomsen, and Matthias Moros. 2016. "North Atlantic Warming during Dansgaard-Oeschger Events Synchronous with Antarctic Warming and out-of-Phase with Greenland Climate." *Scientific Reports* 6 (1): 20535. <https://doi.org/10.1038/srep20535>.
- Rau, Greg H., Ulf Riebesell, and Dieter Wolf-Gladrow. 1996. "A Model of Photosynthetic ¹³C Fractionation by Marine Phytoplankton Based on Diffusive Molecular CO₂ Uptake." *Marine Ecology Progress Series* 133 (1–3): 275–85. <https://doi.org/10.3354/meps133275>.
- Raymo, Maureen E. 1997. "The Timing of Major Climate Terminations." *Paleoceanography* 12 (4): 577–85. <https://doi.org/10.1029/97PA01169>.
- Raymo, Maureen E., D. W. Oppo, and W. Curry. 1997. "The Mid-Pleistocene Climate Transition: A Deep Sea Carbon Isotopic Perspective." *Paleoceanography* 12 (4): 546–59. <https://doi.org/10.1029/97PA01019>.
- Raymo, Maureen E., William F Ruddiman, and Philip N Froelich. 1988. "Influence of Late Cenozoic Mountain Building on Ocean Geochemical Cycles." *Geology* 16 (7): 649. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1988\)016<0649:IOLCMB>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1988)016<0649:IOLCMB>2.3.CO;2).
- Rebotim, Andreia, Antje H.L. Voelker, Lukas Jonkers, Joanna J. Waniek, Helge Meggers, Ralf Schiebel, Igaratza Fraile, Michael Schulz, and Michal Kucera. 2017. "Factors Controlling the Depth Habitat of Planktonic Foraminifera in the Subtropical Eastern North Atlantic." *Biogeosciences* 14 (4): 827–59. <https://doi.org/10.5194/bg-14-827-2017>.
- Reinfelder, John R. 2011. "Carbon Concentrating Mechanisms in Eukaryotic Marine Phytoplankton." *Annual Review of Marine Science* 3 (1): 291–315. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-120709-142720>.
- Rickaby, R. E.M., J. Henderiks, and J. N. Young. 2010. "Perturbing Phytoplankton: Response and Isotopic Fractionation with Changing Carbonate Chemistry in Two Coccolithophore Species." *Climate of the Past* 6 (6): 771–85. <https://doi.org/10.5194/cp-6-771-2010>.
- Rickaby, R. E.M., D. P. Schrag, I. Zondervan, and U. Riebesell. 2002. "Growth Rate Dependence of Sr Incorporation during Calcification of *Emiliania Huxleyi*." *Global Biogeochemical Cycles* 16 (1): 1–8. <https://doi.org/10.1029/2001gb001408>.
- Rind, D., D. Shindell, P. Lonergan, and N. K. Balachandran. 1998. "Climate Change and the Middle Atmosphere. Part III: The Doubled CO₂ Climate Revisited." *Journal of Climate* 11 (5): 876–94. [https://doi.org/10.1175/1520-0442\(1998\)011<0876:CCATMA>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0442(1998)011<0876:CCATMA>2.0.CO;2).
- Rohling, E. J. 2013. "Oxygen Isotope Composition of Seawater." *The Encyclopedia of Quaternary Science* 2: 915–22.
- Romanek, C S, E L Grossman, and J W Morse. 1992. "Carbon Isotopic Fractionation in Synthetic Aragonite and Calcite: Effects of Temperature and Precipitation Rate." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 419–30.
- Rost, Björn, and Ulf Riebesell. 2004. "Coccolithophores and the Biological Pump: Responses to Environmental Changes." In *Coccolithophores*, 99–125. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-06278-4_5.
- Rost, Björn, Ulf Riebesell, Steffen Burkhardt, and Dieter Sültemeyer. 2003. "Carbon Acquisition of Bloom-Forming Marine Phytoplankton." *Limnology and Oceanography* 48 (1): 55–67. <https://doi.org/10.4319/lo.2003.48.1.0055>.
- Ruddiman, W F, Maureen E. Raymo, D G Martinson, B. M. Clement, and J Backman. 1989.

- “Pleistocene Evolution: Northern Hemisphere Ice Sheets and North Atlantic Ocean.” *Paleoceanography* 4 (4): 353–412. <https://doi.org/10.1029/PA004i004p00353>.
- Salgueiro, E., A. H.L. Voelker, L. de Abreu, F. Abrantes, H. Meggers, and G. Wefer. 2010. “Temperature and Productivity Changes off the Western Iberian Margin during the Last 150 Ky.” *Quaternary Science Reviews* 29 (5–6): 680–95. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2009.11.013>.
- Sanyal, Abhijit, N. G. Hemming, Gilbert N. Hanson, and Wallace S. Broecker. 1995. “Evidence for a Higher PH in the Glacial Ocean from Boron Isotopes in Foraminifera.” *Nature* 373 (6511): 234–36. <https://doi.org/10.1038/373234a0>.
- Sarmiento, Jorge L., J. Dunne, A. Gnanadesikan, R. M. Key, K. Matsumoto, and R. Slater. 2002. “A New Estimate of the CaCO₃ to Organic Carbon Export Ratio.” *Global Biogeochemical Cycles* 16 (4): 54–1-54–12. <https://doi.org/10.1029/2002GB001919>.
- Sarmiento, Jorge L., and Nicolas Gruber. 2006. *Ocean Biogeochemical Dynamics*. Princeton University Press.
- Sathyendranath, S., T. Jackson, C. Brockmann, V. Brotas, B.; Calton, A. Chuprin, O. Clements, et al. 2021. “ESA Ocean Colour Climate Change Initiative (Ocean_Colour_cci): Version 5.0 Data.” *NERC EDS Centre for Environmental Data Analysis*. <https://doi.org/10.5285/1dbe7a109c0244aaad713e078fd3059a>.
- Schiebel, Ralf, Barbara Schmuker, Mário Alves, and Christoph Hemleben. 2002. “Tracking the Recent and Late Pleistocene Azores Front by the Distribution of Planktic Foraminifers.” *Journal of Marine Systems* 37 (1–3): 213–27. [https://doi.org/10.1016/S0924-7963\(02\)00203-8](https://doi.org/10.1016/S0924-7963(02)00203-8).
- Schimmel, D., D. Alves, I. Enting, M. Heimann, F. Joos, D. Raynaud, T. Wigley, et al. 1995. “Radiative Forcing of Climate Change.” In *Contribution of WGI to the Second Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. <https://doi.org/dd214ea0-1878-4494-95b4-799df9f1f66b>.
- Schwab, C., H. Kinkel, M. Weinelt, and J. Repschläger. 2012. “Coccolithophore Paleoproductivity and Ecology Response to Deglacial and Holocene Changes in the Azores Current System.” *Paleoceanography* 27 (3): n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2012PA002281>.
- Shackleton, Nicholas John, and N D Opdyke. 1977. “Oxygen Isotope and Palaeomagnetic Evidence for Early Northern Hemisphere Glaciation.” *Nature* 270 (5634): 216–19. <https://doi.org/10.1038/270216a0>.
- Shackleton, Nicholas John, and Neil D. Opdyke. 1973. “Oxygen Isotope and Palaeomagnetic Stratigraphy of Equatorial Pacific Core V28-238: Oxygen Isotope Temperatures and Ice Volumes on a 10 5 Year and 10 6 Year Scale.” *Quaternary Research* 3 (1): 39–55. [https://doi.org/10.1016/0033-5894\(73\)90052-5](https://doi.org/10.1016/0033-5894(73)90052-5).
- Shao, Jun, Lowell D. Stott, William R. Gray, Rosanna Greenop, Ingo Pecher, Helen L. Neil, Richard B. Coffin, Bryan Davy, and James W.B. Rae. 2019. “Atmosphere-Ocean CO₂ Exchange Across the Last Deglaciation From the Boron Isotope Proxy.” *Paleoceanography and Paleoclimatology* 34 (10): 1650–70. <https://doi.org/10.1029/2018PA003498>.
- Siani, Giuseppe, Elisabeth Michel, Ricardo De Pol-Holz, Tim Devries, Frank Lamy, Mélanie Carel, Gulay Isguder, Fabien Dewilde, and Anna Laurantou. 2013. “Carbon Isotope Records Reveal Precise Timing of Enhanced Southern Ocean Upwelling during the Last Deglaciation.” *Nature Communications* 4 (May): 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms3758>.
- Sigman, Daniel M, and Edward A Boyle. 2000. “Glacial/Interglacial Variations in Atmospheric Carbon Dioxide.” *Nature* 407 (6806): 859–69. <https://doi.org/10.1038/35038000>.
- Skinner, L. C., S. Fallon, C. Waelbroeck, E. Michel, and S. Barker. 2010. “Ventilation of the Deep Southern Ocean and Deglacial CO₂ Rise.” *Science* 328 (5982): 1147–51. <https://doi.org/10.1126/science.1183627>.
- Skinner, L. C., F. Primeau, E. Freeman, M. De La Fuente, P. A. Goodwin, J. Gottschalk, E. Huang, I. N. McCave, T. L. Noble, and A. E. Scrivner. 2017. “Radiocarbon Constraints on the Glacial Ocean Circulation and Its Impact on Atmospheric CO₂.” *Nature Communications* 8 (May): 1–10. <https://doi.org/10.1038/ncomms16010>.

- Spero, Howard J., Jelle Bijma, David W. Lea, and Bryan E. Bemis. 1997. "Effect of Seawater Carbonate Concentration on Foraminiferal Carbon and Oxygen Isotopes." *Nature* 390 (6659): 497–500. <https://doi.org/10.1038/37333>.
- Spratt, Rachel M., and Lorraine E. Lisiecki. 2016. "A Late Pleistocene Sea Level Stack." *Climate of the Past* 12 (4): 1079–92. <https://doi.org/10.5194/cp-12-1079-2016>.
- Stap, Lennert B., Bas de Boer, Martin Ziegler, Richard Bintanja, Lucas J. Lourens, and Roderik S.W. van de Wal. 2016. "CO₂ over the Past 5 Million Years: Continuous Simulation and New $\Delta 11\text{B}$ -Based Proxy Data." *Earth and Planetary Science Letters* 439: 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.01.022>.
- Stap, Lennert B., Roderik S.W. Van De Wal, Bas De Boer, Richard Bintanja, and Lucas J. Lourens. 2017. "The Influence of Ice Sheets on Temperature during the Past 38 Million Years Inferred from a One-Dimensional Ice Sheet-Climate Model." *Climate of the Past* 13 (9): 1243–57. <https://doi.org/10.5194/cp-13-1243-2017>.
- Stein, Ruediger, Jens Hefter, Jens Grützner, Antje Voelker, and B David A Naafs. 2009. "Variability of Surface Water Characteristics and Heinrich-like Events in the Pleistocene Midlatitude North Atlantic Ocean: Biomarker and XRD Records from IODP Site U1313 (MIS 16-9)." *Paleoceanography* 24 (2): n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2008PA001639>.
- Stevenson, Emily I., Michaël Hermoso, Rosalind E.M. Rickaby, Jonathan J. Tyler, Fabrice Minoletti, Ian J. Parkinson, Fatima Mokadem, and Kevin W. Burton. 2014. "Controls on Stable Strontium Isotope Fractionation in Coccolithophores with Implications for the Marine Sr Cycle." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 128: 225–35. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.11.043>.
- Stoll, Heather M., and Daniel P. Schrag. 2000. "Coccolith Sr/Ca as a New Indicator of Coccolithophorid Calcification and Growth Rate." *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 1 (5). <https://doi.org/10.1029/1999gc000015>.
- Stoll, Heather M., Patricia Ziveri, Markus Geisen, Ian Probert, and Jeremy R. Young. 2002. "Potential and Limitations of Sr/Ca Ratios in Coccolith Carbonate: New Perspectives from Cultures and Monospecific Samples from Sediments." *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 360 (1793): 719–47. <https://doi.org/10.1098/rsta.2001.0966>.
- Stoll, Heather M., and Patrizia Ziveri. 2002. "Separation of Monospecific and Restricted Coccolith Assemblages from Sediments Using Differential Settling Velocity." *Marine Micropaleontology* 46 (1–2): 209–21. [https://doi.org/10.1016/S0377-8398\(02\)00040-3](https://doi.org/10.1016/S0377-8398(02)00040-3).
- . 2004. "Coccolithophorid-Based Geochemical Paleoproxies." In *Coccolithophores*, 529–62. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-06278-4_20.
- Stoll, Heather M., Jose Guitian, Ivan Hernandez, Luz Maria Mejia, Samuel Phelps, Yair Rosenthal, Hongrui Zhang, and Patrizia Ziveri. 2019. "Upregulation of Phytoplankton Carbon Concentrating Mechanisms during Low CO₂ Glacial Periods and Implications for the Phytoplankton PCO₂ Proxy." *Quaternary Science Reviews* 208: 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2019.01.012>.
- Subhas, Adam V., Daniel C. McCorkle, Alex Quizon, Ann P. McNichol, and Matthew H. Long. 2019. "Selective Preservation of Coccolith Calcite in Ontong-Java Plateau Sediments." *Paleoceanography and Paleoclimatology* 34 (12): 2141–57. <https://doi.org/10.1029/2019PA003731>.
- Takahashi, T., Richard A Feely, Ray F Weiss, Rik H Wanninkhof, David W Chipman, Stewart C Sutherland, and Timothy T Takahashi. 1997. "Global Air-Sea Flux of CO₂: An Estimate Based on Measurements of Sea-Air PCO₂ Difference." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 94 (16): 8292–99. <https://doi.org/10.1073/pnas.94.16.8292>.
- Takahashi, Taro, Stewart C. Sutherland, and Alex Kozyr. 2011. "Global Ocean Surface Water Partial Pressure of CO₂ Database: Measurements Performed During 1957–2010 (Version 2010)." In . ORNL/CDIAC-159, NDP-088(V2010). Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee.

[https://doi.org/10.3334/CDIAC/otg.ndp088\(V2010\)](https://doi.org/10.3334/CDIAC/otg.ndp088(V2010)).

- Tang, Jianwu, Stephan J. Köhler, and Martin Dietzel. 2008. "Sr²⁺/Ca²⁺ and 44Ca/40Ca Fractionation during Inorganic Calcite Formation: I. Sr Incorporation." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72 (15): 3718–32. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.05.031>.
- Tans, P P, I Y Fung, and T Takahashi. 1990. "Observational Constraints on the Global Atmospheric Co₂ Budget." *Science* 247 (4949): 1431–38. <https://doi.org/10.1126/science.247.4949.1431>.
- Tesoriero, Anthony J., and James F. Pankow. 1996. "Solid Solution Partitioning of Sr²⁺, Ba²⁺, and Cd²⁺ to Calcite." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (6): 1053–63. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00449-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00449-1).
- Tremblin, Maxime, Michaël Hermoso, and Fabrice Minoletti. 2016. "Equatorial Heat Accumulation as a Long-Term Trigger of Permanent Antarctic Ice Sheets during the Cenozoic." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 113 (42): 11782–87. <https://doi.org/10.1073/pnas.1608100113>.
- Trenberth, K.E., J.T. Houghton, and L.G. Meira Filho. 1995. "The Climate System: An Overview." *Contribution of WGI to the Second Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*.
- Tyrrell, Toby, and Agostino Merico. 2004. "Emiliania Huxleyi: Bloom Observations and the Conditions That Induce Them Introduction: Distribution and Environmental Effects." *Coccolithophores: From Molecular Processes to Global Impact*, 75–97.
- Tzedakis, P. C., M. Crucifix, T. Mitsui, and E. W. Wolff. 2017. "A Simple Rule to Determine Which Insolation Cycles Lead to Interglacials." *Nature* 542 (7642): 427–32. <https://doi.org/10.1038/nature21364>.
- Tzedakis, P. C., R. N. Drysdale, V. Margari, L. C. Skinner, L. Menviel, R. H. Rhodes, A. S. Taschetto, et al. 2018. "Enhanced Climate Instability in the North Atlantic and Southern Europe during the Last Interglacial." *Nature Communications* 9 (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06683-3>.
- Tziperman, Eli, and Hezi Gildor. 2003. "On the Mid-Pleistocene Transition to 100-Kyr Glacial Cycles and the Asymmetry between Glaciation and Deglaciation Times." *Paleoceanography* 18 (1): 1-1-1–8. <https://doi.org/10.1029/2001pa000627>.
- Urey, Harold C. 1947. "The Thermodynamic Properties of Isotopic Substances." *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, no. 582: 562. <https://doi.org/10.1039/jr9470000562>.
- Vargas, Colomban de, Marie Pierre Aubry, Ian Probert, and Jeremy Young. 2007. "Origin and Evolution of Coccolithophores. From Coastal Hunters to Oceanic Farmers." *Evolution of Primary Producers in the Sea*, 251–85. <https://doi.org/10.1016/B978-012370518-1/50013-8>.
- Vengosh, Avner, Yehoshua Kolodny, Abraham Starinsky, Allan R. Chivas, and Malcolm T. McCulloch. 1991. "Coprecipitation and Isotopic Fractionation of Boron in Modern Biogenic Carbonates." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55 (10): 2901–10. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90455-E](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90455-E).
- Vernal, A. De, F. Eynaud, M. Henry, C. Hillaire-Marcel, L. Londeix, S. Mangin, J. Matthiessen, et al. 2005. "Reconstruction of Sea-Surface Conditions at Middle to High Latitudes of the Northern Hemisphere during the Last Glacial Maximum (LGM) Based on Dinoflagellate Cyst Assemblages." *Quaternary Science Reviews* 24 (7–9 SPEC. ISS.): 897–924. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2004.06.014>.
- Villanueva, Joan, E. Calvo, C. Pelejero, J. O. Grimalt, A. Boelaert, and L. Labeyrie. 2001. "A Latitudinal Productivity Band in the Central North Atlantic over the Last 270 Kyr: An Alkalone Perspective." *Paleoceanography* 16 (6): 617–26. <https://doi.org/10.1029/2000PA000543>.
- Villanueva, Joan, Joan O. Grimalt, Elsa Cortijo, Laurence Vidal, and Laurent Labeyrie. 1998. "Assessment of Sea Surface Temperature Variations in the Central North Atlantic Using the Alkenone Unsaturation Index (U₃₇(k'))." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (14): 2421–27. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00180-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00180-X).
- Volk, Tyler, and Martin I Hoffert. 1985. "Ocean Carbon Pumps: Analysis of Relative Strengths and

- Efficiencies in Ocean-Driven Atmospheric CO₂ Changes.” In , 32:99–110. <https://doi.org/10.1029/GM032p0099>.
- Volkman, J.K., G. Eglinton, E.D.S. Corner, and J.R. Sargent. 1980. “Novel Unsaturated Straight-Chain C37-C39 Methyl and Ethyl Ketones in Marine Sediments and a Coccolithophore *Emiliana Huxleyi*.” *Physics and Chemistry of the Earth* 12 (C): 219–27. [https://doi.org/10.1016/0079-1946\(79\)90106-X](https://doi.org/10.1016/0079-1946(79)90106-X).
- Volkov, Denis L., and Lee Lueng Fu. 2011. “Interannual Variability of the Azores Current Strength and Eddy Energy in Relation to Atmospheric Forcing.” *Journal of Geophysical Research: Oceans* 116 (11): 1–12. <https://doi.org/10.1029/2011JC007271>.
- Watkins, James M., Jonathan D. Hunt, Frederick J. Ryerson, and Donald J. DePaolo. 2014. “The Influence of Temperature, PH, and Growth Rate on the $\Delta^{18}\text{O}$ Composition of Inorganically Precipitated Calcite.” *Earth and Planetary Science Letters* 404: 332–43. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.07.036>.
- Westbroek, P., J. R. Young, and K. Linschooten. 1989. “Coccolith Production (Biom mineralization) in the Marine Alga *Emiliana Huxleyi*.” *The Journal of Protozoology* 36 (4): 368–73. <https://doi.org/10.1111/j.1550-7408.1989.tb05528.x>.
- Willeit, M., A. Ganopolski, R. Calov, and V. Brovkin. 2019. “Mid-Pleistocene Transition in Glacial Cycles Explained by Declining CO₂ and Regolith Removal.” *Science Advances* 5 (4): 1–9. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aav7337>.
- Winter, A., B. Rost, H. Hilbrecht, and M. Elbrächter. 2002. “Vertical and Horizontal Distribution of Coccolithophores in the Caribbean Sea.” *Geo-Marine Letters* 22 (3): 150–61. <https://doi.org/10.1007/s00367-002-0108-8>.
- Wright, Amy K., and Benjamin P. Flower. 2002. “Surface and Deep Ocean Circulation in the Subpolar North Atlantic during the Mid-Pleistocene Revolution.” *Paleoceanography* 17 (4): 20-1-20–16. <https://doi.org/10.1029/2002pa000782>.
- Yan, Yuzhen, Michael L. Bender, Edward J. Brook, Heather M. Clifford, Preston C. Kemeny, Andrei V. Kurbatov, Sean Mackay, et al. 2019. “Two-Million-Year-Old Snapshots of Atmospheric Gases from Antarctic Ice.” *Nature* 574 (7780): 663–66. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1692-3>.
- Young, Jeremy R., and Patrizia Ziveri. 2000. “Calculation of Coccolith Volume and Its Use in Calibration of Carbonate Flux Estimates.” *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 47 (9–11): 1679–1700. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(00\)00003-5](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(00)00003-5).
- Yu, Jimin, and Henry Elderfield. 2007. “Benthic Foraminiferal B/Ca Ratios Reflect Deep Water Carbonate Saturation State.” *Earth and Planetary Science Letters* 258 (1–2): 73–86. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.03.025>.
- Yu, Jimin, Henry Elderfield, and Bärbel Hönisch. 2007. “B/Ca in Planktonic Foraminifera as a Proxy for Surface Seawater PH.” *Paleoceanography* 22 (2). <https://doi.org/10.1029/2006PA001347>.
- Zeebe, Richard E., and Dieter Wolf-Gladrow. 2001. *CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes*. Elsevier O. Elsevier Science.
- Zhang, Hongrui, Chuanlian Liu, Luz María Mejía, and Heather Stoll. 2021. “Technical Note: Accelerate Coccolith Size Separation via Repeated Centrifugation.” *Biogeosciences* 18 (5): 1909–16. <https://doi.org/10.5194/bg-18-1909-2021>.
- Zhang, Xu, Gregor Knorr, Gerrit Lohmann, and Stephen Barker. 2017. “Abrupt North Atlantic Circulation Changes in Response to Gradual CO₂ Forcing in a Glacial Climate State.” *Nature Geoscience* 10 (7): 518–23. <https://doi.org/10.1038/ngeo2974>.
- Zhang, Yi Ge, Jorijntje Henderiks, and Xiaoqing Liu. 2020. “Refining the Alkenone-PCO₂ Method II: Towards Resolving the Physiological Parameter ‘B.’” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 281: 118–34. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.05.002>.
- Zhang, Yi Ge, Mark Pagani, Zhonghui Liu, Steven M Bohaty, and Robert DeConto. 2013. “A 40-Million-Year History of Atmospheric CO₂.” *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 371 (2001): 20130096.

<https://doi.org/10.1098/rsta.2013.0096>.

- Zhang, Yi Ge, Ann Pearson, Albert Benthien, L. Dong, P. Huybers, Xiaoqing Liu, and Mark Pagani. 2019. "Refining the Alkenone-PCO₂ Method I: Lessons from the Quaternary Glacial Cycles." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 260: 177–91. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.06.032>.
- Ziveri, P., H. Stoll, I. Probert, C. Klaas, M. Geisen, G. Ganssen, and J. Young. 2003. "Stable Isotope 'vital Effects' in Coccolith Calcite." *Earth and Planetary Science Letters* 210 (1–2): 137–49. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00101-8](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00101-8).
- Ziveri, P., S. Thoms, I. Probert, M. Geisen, and G. Langer. 2012. "A Universal Carbonate Ion Effect on Stable Oxygen Isotope Ratios in Unicellular Planktonic Calcifying Organisms." *Biogeosciences* 9 (3): 1025–32. <https://doi.org/10.5194/bg-9-1025-2012>.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 – Images MEB (a) d’un coccolithophoridé de l’espèce <i>Gephyrocapsa oceanica</i> (souche RCC1314 cultivée en laboratoire) et (b) d’une fraction sédimentaire concentrée en coccolithes du genre <i>Gephyrocapsa</i> provenant d’un échantillon de la période glaciaire (ca. 140 ka) dans l’océan atlantique de moyenne latitude nord.	17
Figure I-1 – Variations de pCO ₂ (orange) et de la différence de température en Antarctique par rapport à l’actuel (violet) des 800 ka d’après les mesures effectuées sur les carottes de glace.	23
Figure I-2 – Principes de l’utilisation de la composition et de l’isotopie du bore dans les reconstructions du système chimique des carbonates.	28
Figure I-3 – Evolution au long terme des pCO ₂ obtenues par la composition isotopique des foraminifères planctoniques.	30
Figure I-4 – Flux air-océan de pCO ₂ . Les zones en bleu (rouge) indiquent les puits (sources) de pCO ₂ atmosphérique sur Terre.	34
Figure I-5 – Flux de CO ₂ modélisés pour l’océan de surface en fonction de la latitude.	35
Figure II-1 – Photographie MEB d’un coccolithophoridé de l’espèce <i>Gephyrocapsa oceanica</i> issu de cultures en laboratoire.	39
Figure II-2 – Relations de thermo-dépendance du fractionnement isotopique de de l’oxygène pour une calcite inorganique (Kim & O’Neil, 1997) et pour différents taxons actuels.	43
Figure II-3 – Effet d’un changement de [CO ₂] sur l’effet vital en oxygène des coccolithes.	46
Figure II-4 – Composition isotopique du carbone des coccolithes pour différentes espèces de coccolithophoridés.	49
Figure II-5 – Facteurs influençant les effets vitaux en carbone des cellules de coccolithophoridés.	50
Figure II-6 – Effet du [CO ₂] _{aq} sur les effets vitaux en carbone des coccolithes.	51
Figure III-1 – Localisation de la carotte MD95-2037 et principaux courants de surface associés.	57
Figure III-2 – Variabilité saisonnière de la production primaire au site MD95-2037.	58
Figure III-3 – Données de profondeur pour la carotte MD95-2037 (haut) et enregistrements de référence (bas).	61
Figure III-4 – Données de surface disponibles pour la carotte MD95-2037 (haut) et enregistrements de référence (bas).	63
Figure III-5 – Points de calage choisis pour le modèle d’âge du site MD95-2037.	65
Figure III-6 – Taux de sédimentation associé au modèle d’âge du site MD95-2037. Sont aussi représentées les incertitudes liées au modèle d’âge (croix).	66
Figure III-7 : Dispositif de microséparation des sédiments suspension (Minoletti, Hermoso and Gressier, 2009).	69
Figure III-8 – Evolution du CO ₂ dissous au site MD95-2037 au cours de la Terminaison II.	74
Figure IV-1 – Variation du contenu en CaCO ₃ du sédiment brut au cours de la période d’étude.	79
Figure IV-2 – Variations du rapport Sr/Ca (haut) et du Sr/Ca _{résiduel} (bas) au cours de la Terminaison II.	80
Figure IV-3 – Photographie d’un échantillon brut du site MD95-2037 observé au microscope optique.	81
Figure IV-4 – Fractions purifiées en coccolithes obtenues au terme du processus de microséparation (imagerie MEB à gauche, microscopie optique à droite).	82
Figure IV-5 – Critères morphologiques des coccolithes permettant de distinguer trois morpho-espèces de <i>Gephyrocapsa</i> fréquemment présentes dans les sédiments pléistocènes.	84

Figure IV-6 – Images MEB présentant la pureté en <i>Gephyrocapsa</i> des fractions 2-3 μm	85
Figure IV-7 – Coccolithes individuels imagés par microscopie électronique à balayage.	87
Figure IV-8 – Résultats isotopiques bruts en $\delta^{18}\text{O}$ (haut) et $\delta^{13}\text{C}$ (bas) pour les fractions purifiées en coccolithes au cours de la Terminaison II.....	89
Figure IV-9 – Effets vitaux absolus pour chaque fraction purifiée en coccolithes.....	91
Figure IV-10 – Evolution des effets vitaux différentiels au cours de la Terminaison II.	93
Figure IV-11 – Comparaison des effets vitaux différentiels en carbone et oxygène à travers la Terminaison II.....	94
Figure V-1 – Location and hydrological settings of core MD95-2037.	102
Figure V-2 – Deglacial changes in the isotopic composition of coccolith size fractions, sea surface temperatures and aqueous CO_2 concentrations.....	108
Figure V-3 – Expression of the coccolith vital effects, both absolute (A) and differential (B), across Termination II.	111
Figure V-4 – Scatter plots of the differential vital effects in carbon and oxygen vs. aqueous CO_2 concentration.....	113
Figure V-5 – Coccolith differential vital effect sensitivity to changes in aqueous CO_2 since the Miocene.	115
Figure V-6 – Facteurs contrôlant les variations de Sr/Ca au cours de la Terminaison II.....	123
Figure V-7 – Comparaison du rapport de Sr/Ca avec les autres proxies de sédimentation disponibles pour la Terminaison II.	125
Figure V-8 – Représentation schématique de la position du courant nord-Atlantique (NAC) pendant les périodes de sévères glaciations.	126
Figure V-9 – Comparaison de l'enregistrement de Sr/Ca _{résiduel} à la signature isotopique de la fraction à <i>Gephyrocapsa sp.</i>	128
Figure V-10 – Effet du Sr/Ca sur les effets vitaux des coccolithes.....	129
Figure V-11 – Reconstructions des CO_2 aqueux pour la Terminaison II.	131
Figure V-12 – Correction du signal isotopique de la fraction 2-3 μm de l'événement de Heinrich pour le carbone (gauche) et l'oxygène (droite).....	133
Figure VI-1 – Evolution climatique au cours de la MPT.....	138
Figure VI-2 – Données de p CO_2 disponibles pour la MPT.....	140
Figure VI-3 – Situation géographique du site IODP U1313.....	142
Figure VI-4 – Images MEB des fractions 2-3 μm (gauche) et 5-8 μm (droite) obtenues après application du protocole de microséparation aux sédiments du site U1313.....	147
Figure VI-5 – Photographies de frottis effectués à partir des fractions 2-3 μm purifiées en coccolithes.....	149
Figure VI-6 – Images MEB de coccolithes individuels des fractions 2-3 μm (gauche) et 5-8 μm (droite) pour la transition mi-Pléistocène.	150
Figure VI-7 – Résultats isotopiques bruts pour le site U1313 au cours de la Transition Mi-Pléistocène.	152
Figure VI-8 – Evolution des effets vitaux différentiels au cours de la MPT.....	153
Figure VI-9 – Covariation des effets vitaux en carbone et en oxygène pendant la transition mi-Pléistocène.	154
Figure VI-10 – CO_2 aqueux (haut) et p CO_2 atmosphériques (bas) reconstruits à partir des effets vitaux différentiels exprimés par les coccolithes au cours de la MPT.....	155

Liste des figures

Figure VI-11 – Comparaison des données de la MPT avec la calibration proposée en première partie de Discussion.....	157
Figure VI-12 – Variation de la composition isotopique en oxygène des coccolithes et de l’océan global au cours de la MPT.....	159
Figure VI-13 – Enregistrement du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ des eaux de surface et des eaux profondes au site U1313.....	160
Figure VI-14 – Reconstructions par les proxies des pCO_2 pour la MPT.....	162
Figure VI-15 – Reconstructions par les modèles des pCO_2 pour la MPT.	163
Figure VI-16 – Variations isotopiques en carbone par fraction purifiée en coccolithes et tailles des coccolithes associées aux fractions.....	165
Figure VI-17 – Sensibilité des calottes glaciaires au forçage du CO_2 pour la Terminaison II et cours de la MPT.....	169

ANNEXES

A. Schéma récapitulatif des effets vitaux et des effets du CO₂

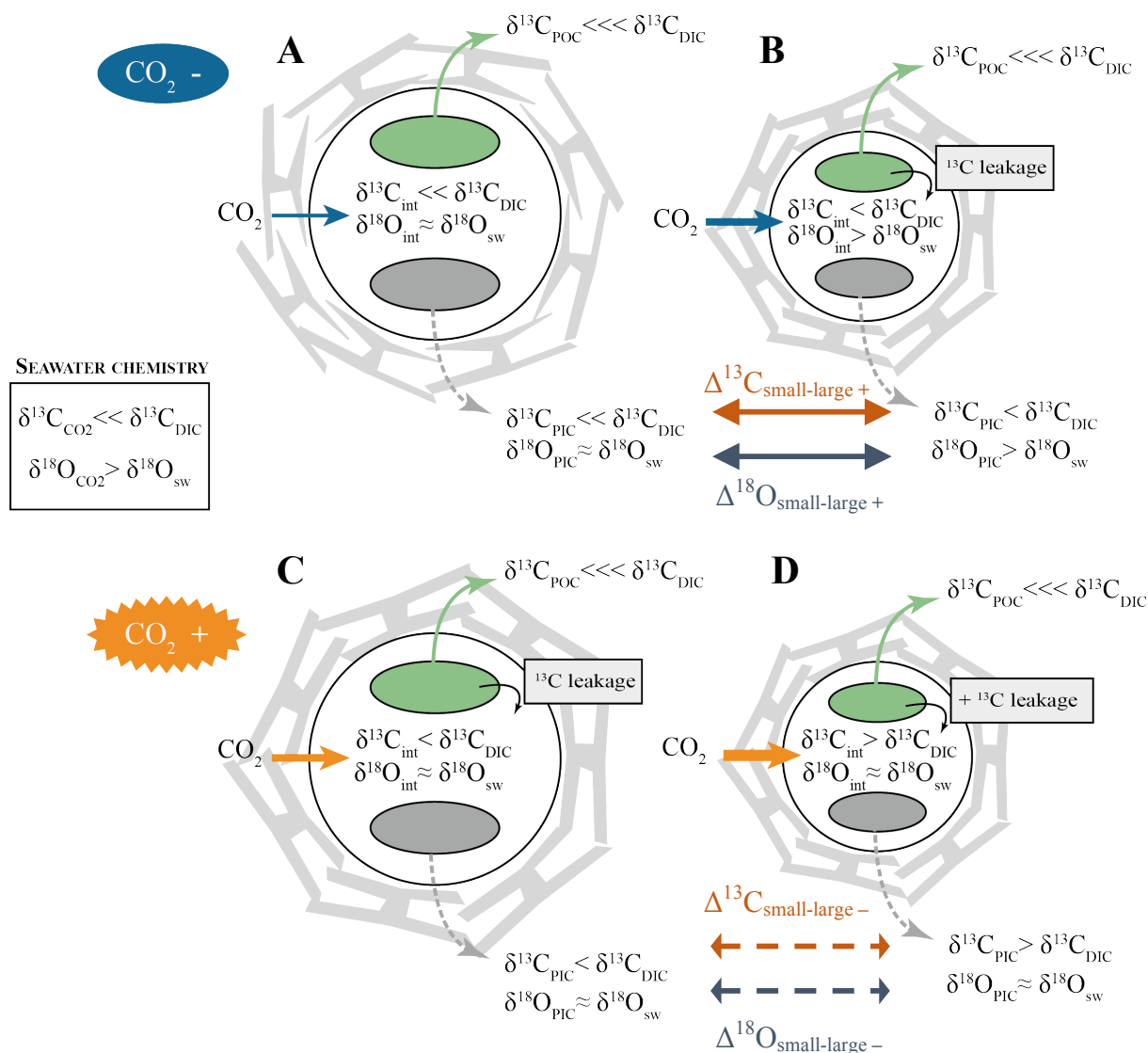


Figure II A1 : Schéma simplifié de l'influence de la [CO₂] sur la composition isotopique des grosses cellules (à gauche) et petites cellules (à droite) de coccolithophoridés, à faible (haut) et fort (bas) CO₂ aqueux.

Dans le **système isotopique de l'oxygène**, le temps laissé à l'équilibrage isotopique entre le CO₂ diffus à travers la membrane vers le réservoir intracellulaire (-int) et le HCO₃⁻ utilisé pour la calcification dicte l'étendue de l'écart de $\delta^{18}\text{O}$ entre la calcite des coccolithes avec l'eau de mer (-sw) initiale. A faible [CO₂] ambiante, les grosses cellules (A) de coccolithophoridés, limitées en carbone du fait de leur faible rapport surface/volume, ont de faibles taux métaboliques. Dans le réservoir intracellulaire, le CO₂ se dissocie en HCO₃⁻. Le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre isotopique entre les atomes oxygènes des différentes espèces de carbone inorganique se fait sur des durées supérieures de plusieurs ordres de magnitude à celle nécessaire à la formation de la calcite (Zeebe and Wolf-Gladrow 2001). Ainsi, avec leur faible taux de calcification, le $\delta^{18}\text{O}$ du HCO₃⁻ dans les grosses cellules a le temps de se rééquilibrer avec celui de l'eau de mer (-sw). Le $\delta^{18}\text{O}$ des coccolithes alors proche des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite inorganique, et de l'eau de mer. Les petites cellules (B), moins limitées en carbone, calcifient plus rapidement, ce qui laisse ainsi

moins de temps au HCO_3^- formé dans le réservoir intracellulaire pour se rééquilibrer isotopiquement : le $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite préserve la composition isotopique lourde du CO_2 dont provient le HCO_3^- . A $[\text{CO}_2]$ croissante, l'afflux plus important de CO_2 dans le réservoir intracellulaire de ces petites cellules (D) augmente le temps de résidence du HCO_3^- dans ce réservoir ce qui permet davantage aux ions HCO_3^- de se rééquilibrer avec l'eau de mer. Le $\delta^{18}\text{O}$ des petits coccolithes diminue. Le $\Delta^{18}\text{O}_{\text{petit-gros}}$ entre les petites et grosses cellules (C et D) aussi.

Dans le **système isotopique du carbone**, c'est l'intensité de la photosynthèse qui contrôle l'écart de $\delta^{13}\text{C}$ entre le coccolithe et le DIC. A faible CO_2 ambiant, les grosses cellules (B), plus limitées par la disponibilité en carbone que les petites cellules, fixent, en proportion, moins de carbone sous forme de matière organique que les petites cellules (B). Or, la photosynthèse, par le biais notamment de son enzyme principale la Rubisco, est un processus qui discrimine essentiellement le ^{12}C pour l'incorporer dans la matière organique. Ainsi, la photosynthèse, favorisée dans les petites cellules, (B) va mener à un enrichissement plus prononcé en ^{13}C du CO_2 du réservoir intracellulaire. L'équilibrage isotopique se faisant rapidement, cela se traduit par des ions HCO_3^- dans le réservoir intracellulaire à la signature plus lourde chez les petites cellules que chez les grosses cellules (A). A $[\text{CO}_2]$ ambiante croissante, une plus importante activité métabolique chez les grosses cellules (C) va progressivement augmenter le $\delta^{13}\text{C}$ des cellules. Il en va de même pour les petites cellules (D), qui peuvent même afficher des $\delta^{13}\text{C}_{\text{coccolithes}}$ supérieures aux valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du DIC, cependant le changement relatif sera moins important (McClelland et al. 2017). Par conséquent, le $\Delta^{13}\text{C}_{\text{petit-gros}}$ des coccolithes diminue.

B. Tableau de valeurs pour le site MD95-2037

Tableau B1 : Valeurs isotopiques par fraction du site MD95-2037. Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{18}\text{O}$ des fractions sont en ‰ VPDB.

MD952037 Sample depth (cm)	Age (ka)	2-3	2-3	3-5	3-5	5-8	5-8	8-12	8-12	12- 20	12- 20
		μm $\delta^{13}\text{C}$	μm $\delta^{18}\text{O}$	μm $\delta^{13}\text{C}$	μm $\delta^{18}\text{O}$	μm $\delta^{13}\text{C}$	μm $\delta^{18}\text{O}$	μm $\delta^{13}\text{C}$	μm $\delta^{18}\text{O}$	μm $\delta^{13}\text{C}$	μm $\delta^{18}\text{O}$
1140	107.130	0.97	1.78	-1.42	-0.26	-2.27	0.23	-2.57	0.79	-2.19	0.62
1160	110.458	1.27	2.29	-1.06	0.46	-2.06	0.68	-2.59	1.35	-2.05	0.77
1180	114.759	0.65	1.42	-1.35	-0.08	-2.05	-0.03	-2.56	0.58	-2.32	0.64
1200	119.133	0.54	0.98	-1.25	-0.31	-2.28	-0.46	-2.30	0.22		
1206	120.446	0.74	1.23	-1.66	-0.52	-2.36	-0.60	-2.31	0.20	-2.41	0.26
1220	123.508	-0.05	0.07	-1.65	-0.96	-2.36	-1.01	-2.44	-0.35	-2.72	-0.32
1240	127.883	0.41	1.13	-1.42	-0.25	-2.12	-0.05	-2.20	0.44	-2.11	0.22
1250	129.426	0.53	1.20	-1.31	-0.26	-2.07	0.14	-2.20	0.89	-2.25	0.41
1260	130.078	0.62	1.60	-1.18	-0.09	-1.74	0.10	-2.18	1.18	-2.05	0.72
1269	130.665	0.78	1.56			-1.91	0.31	-2.03	1.69	-2.08	0.98
1279	131.317	0.91	1.97	-1.09	0.31	-1.77	0.43	-2.10	1.22	-2.09	1.05
1289	131.969	-0.14	1.55	-0.85	1.08	-1.90	0.87	-2.11	1.59	-2.17	1.25
1299	132.621	-0.14	1.73	-0.63	1.48	-1.71	0.85	-2.04	1.27		
1319	133.926	0.58	2.25	-1.07	1.10	-2.14	0.72	-2.47	1.69	-2.56	1.35
1339	135.230	1.26	2.91	-1.00	1.29	-2.28	0.82	-2.46	1.86	-2.91	1.37
1349	135.882	1.70	3.32	-0.86	1.19	-2.11	0.94	-2.52	1.86	-3.01	1.37
1360	136.657	0.93	2.92	-0.87	1.56	-2.04	1.34	-2.52	2.29	-2.43	1.66
1380	138.177	1.36	3.22	-0.84	1.53	-1.92	1.36	-2.45	1.96	-2.22	1.92
1400	139.697	1.30	3.47	-0.69	1.60	-1.50	1.70	-2.35	2.23	-1.90	2.06
1420	141.216	1.59	3.32	-0.82	1.55	-2.10	1.40	-2.36	1.93	-2.34	1.63

C. Supplement to: Parallel between the isotopic composition of coccolith calcite and carbon levels across Termination II: Developing a new paleo-CO₂ probe

1) Age model for site MD95-2037 over Termination II

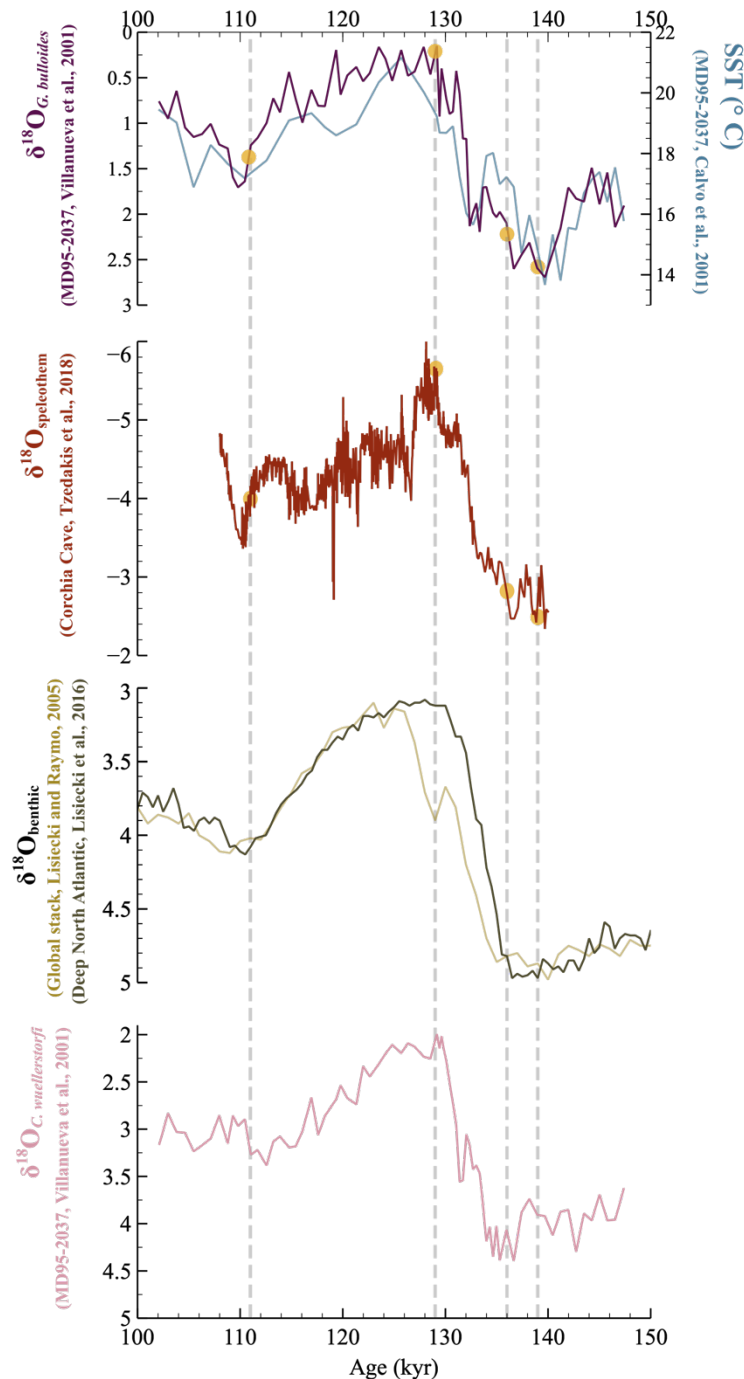


Figure C1: Synchronizing the MD95-2037 Termination II $\delta^{18}\text{O}$ planktonic record with speleothem $\delta^{18}\text{O}$ records. We first aligned the *Cibidoides wuellerstorfi* $\delta^{18}\text{O}$ signal of site MD95-2037 (Villanueva et al. 2001) to the Regional Deep North Atlantic $\delta^{18}\text{O}$ Benthic Stack (Lisiecki and Stern 2016) for the first order trends. The age model around Termination II was refined by aligning the $\delta^{18}\text{O}$ *bulloides* signal of site MD95-2037 (Villanueva et al. 2001) to the Corchia Cave composite speleothem $\delta^{18}\text{O}$ record (Tzedakis et al. 2018). Tie-points are represented as yellow dots. For comparison, we also included the Global Benthic $\delta^{18}\text{O}$ Stack (Lisiecki and Raymo 2005) and SST records for the site (Calvo et al. 2001).

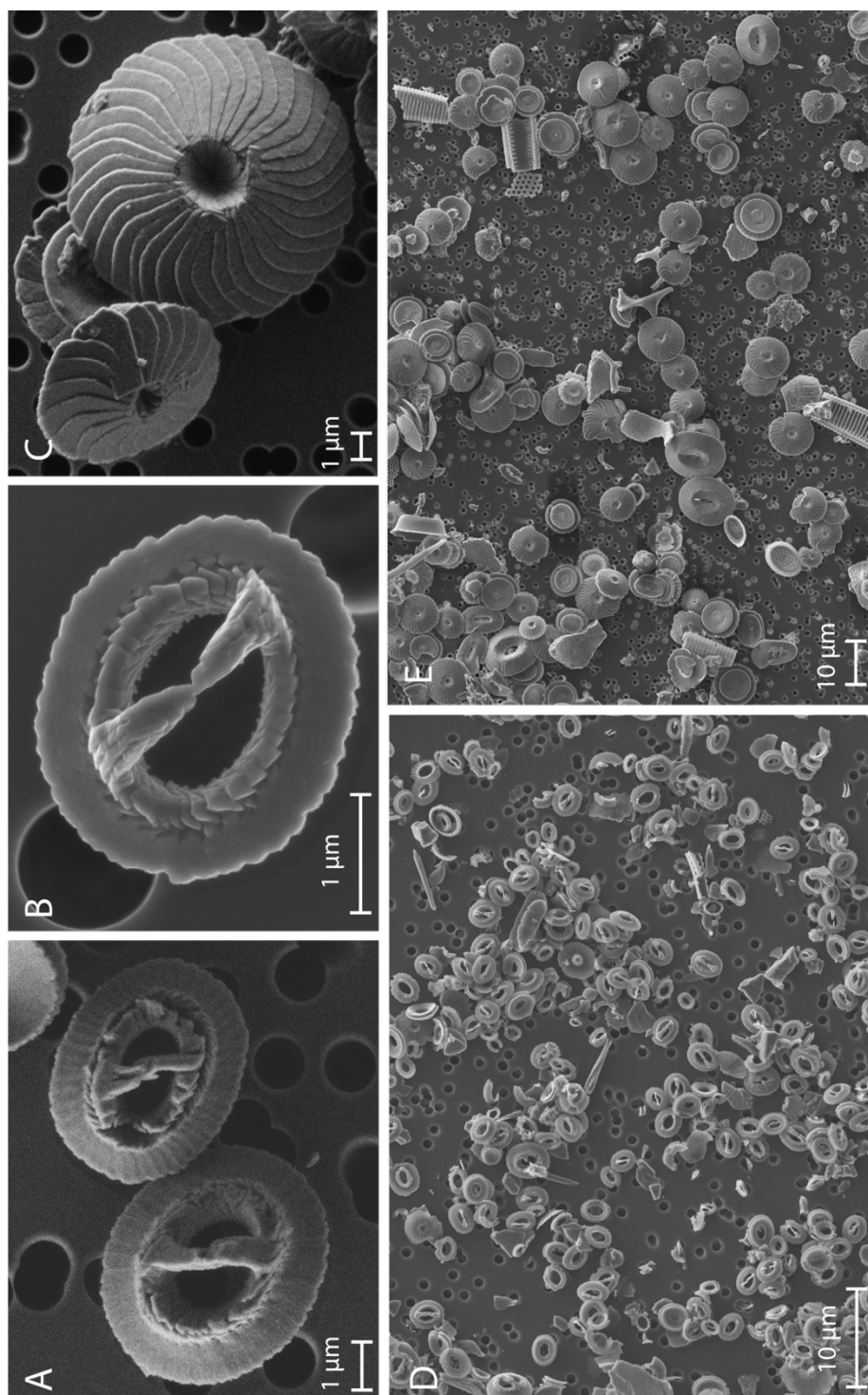
2) Fraction composition and preservation

Figure C2: Coccolith close-ups and general views of the purified coccolith assemblages obtained for core MD95-2037 sediments. A: *Gephyrocapsa* sp. coccoliths at 123.5 kyrs (Interglacial). B: *Gephyrocapsa* sp. coccolith at 139.7 kyrs (Glacial). C: *Calcidiscus* sp. coccoliths at 123.5 kyrs (Interglacial). D: *Gephyrocapsa*-dominated 2-3 μm fraction at 110.5 kyrs (Last Glacial Inception). E: *Calcidiscus*-dominated 5-8 μm fraction at 135.9 kyrs (Glacial Maximum). Images were obtained using the SEM at the ISTeP Lab. The coccoliths exhibit slight etching, but no notable calcite overgrowth. The silicic material observed in the assemblages does not contribute to the isotopic signal measured on the sediment fractions.

3) Data used for the Miocene-to-present differential vital effect-CO₂ curve

Published literature provides other examples of the forcing of CO₂ on differential coccolith vital effects. We selected the datasets that provided a differential vital effect between coccolith size classes with similar diameters to those studied in this manuscript. These values are compared to the corresponding pCO₂ records available for the time period. These are translated, using the SST records available for the core location, and a salinity of 35 psu, into concentrations of aqueous CO₂, via the “seacarb” package in R (<https://CRAN.R-project.org/package=seacarb>). Error estimates (1SD) for [CO₂] were obtained by running 10,000 Monte Carlo simulations with the following uncertainties: For the Miocene/Pliocene pCO₂ record we took the uncertainties (1SD) of Rae et al., 2021, which enables to account for increasing uncertainties on pCO₂ reconstructions as age increases; We considered a ±10 ppm uncertainty on pre-industrial pCO₂ to account for age uncertainties on core-top material; We considered a ± 1.5°C uncertainty on Miocene/Pliocene SSTs (Conte et al. 2006), a conservative uncertainty of ±1.0°C on core-top SSTs, and a conservative estimate of salinity of ± 1 psu throughout. We listed below the published datasets used to study the response of coccolith differential vital effects to aqueous CO₂ changes since the Miocene:

Table C1: Datasets used to compare the evolution of coccolith differential vital effects and aqueous CO₂ changes since the Miocene.

Differential vital effect datasets	Fraction size and composition	Period, Site location for coccolith samples	pCO ₂ data	SST data	Site location for SST data
Bolton et al., 2012	2-4 µm (<i>Reticulofenestra</i> sp.-rich) and 6-9 µm (<i>Helicosphaera</i> sp. and <i>Discoaster</i> sp.-rich)	Miocene-Pliocene, ODP site 999 (Caribbean)	Rae et al., 2021	Composite record from Rae et al., 2021 (largely based on Mg/Ca values)	Equatorial sites mainly
Bolton et al., 2012	2-5 µm (rich in small reticulofenestrads) and 7-9 µm (rich in reticulofenestrads)	Miocene-Pliocene, site 1088 (South Atlantic)	Rae et al., 2021	Herbert et al., 2016 Alkenone-Uk'	Same as core location
Candelier et al., 2013 (large fraction); Hermoso et al., 2015 (small fraction)	2-3 µm (<i>Gephyrocapsa</i> sp.-rich) and 5-8 µm (<i>Calcidiscus leptoporus</i> -rich)	Core-top (North Atlantic, Western Indian Ocean)	Pre-industrial 280 ppm value	Hermoso et al., 2015, from WOA13	Same as core location

4) Controls on coccolith differential vital effects

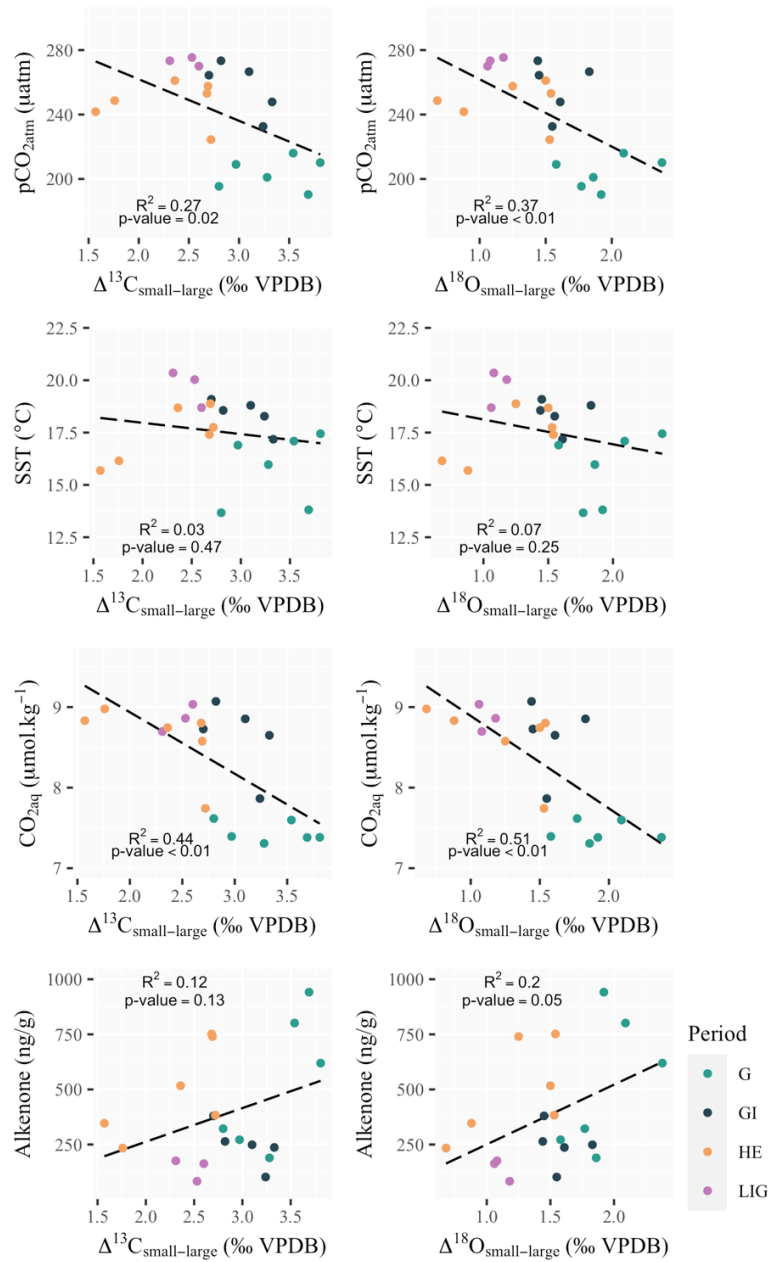


Figure C3: Environmental controls on coccolith differential vital effects. Data points are coloured according to the time period considered: The Glacial Maximum (green), Heinrich Event 11 (orange), the Last Interglacial (pink) and the Glacial Inception (dark blue). Ice core pCO_2 data is from Bereiter et al. 2015, Sea surface temperature (SST) data are from Calvo et al., 2001 for site MD95-2037, and alkenone concentrations are from Villanueva et al., 2001 for site MD95-2037.

D. Résultats XRF de la Terminaison II au site MD95-2037

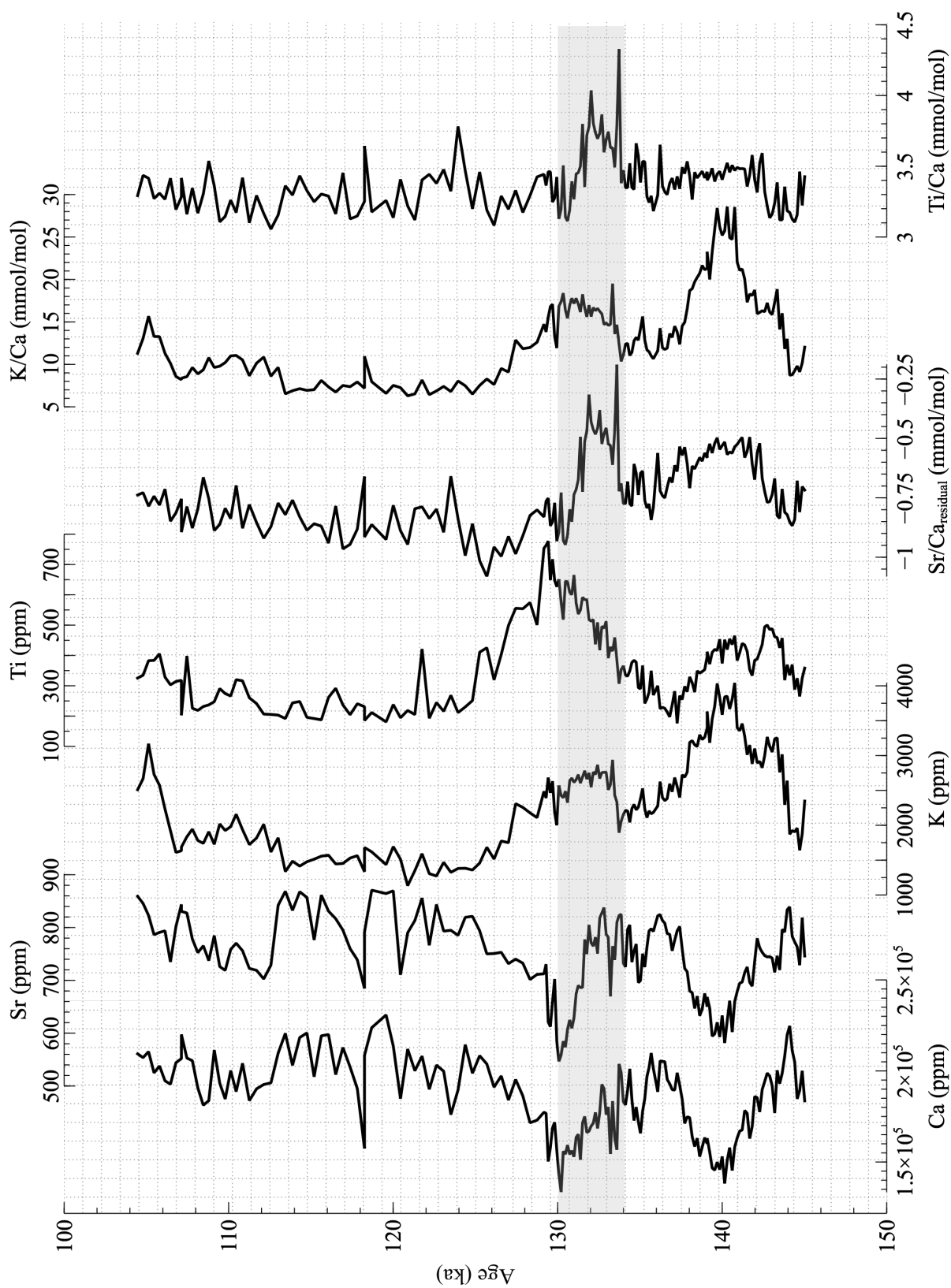


Figure D1 – Résultats XRF pour la carotte MD95-2037. L'événement de Heinrich 11 est surligné en gris.

E. Taille des coccolithes lors de la MPT

1) Evolution de la taille des coccolithes par fraction au cours de la MPT

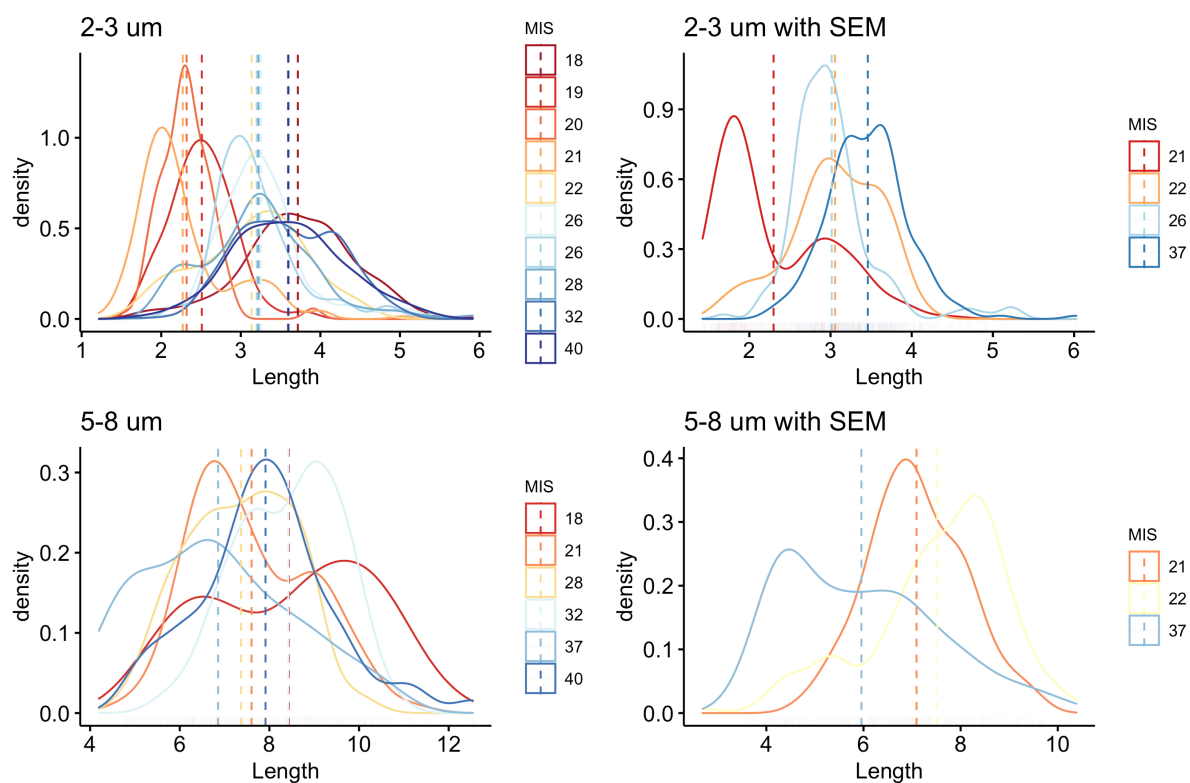


Figure E1 – Distribution des valeurs de longueur du petit axe des coccolithes par échantillon au cours de la MPT. Sont présentés les résultats pour la fraction 2-3 μm (haut) et 5-8 μm (bas). Les valeurs sont obtenues à partir de photos de frottis (gauche) et d'images MEB (droite). Les échantillons sont ordonnés selon le stade isotopique marin (MIS) correspondant. La taille (en abscisse) est en μm.

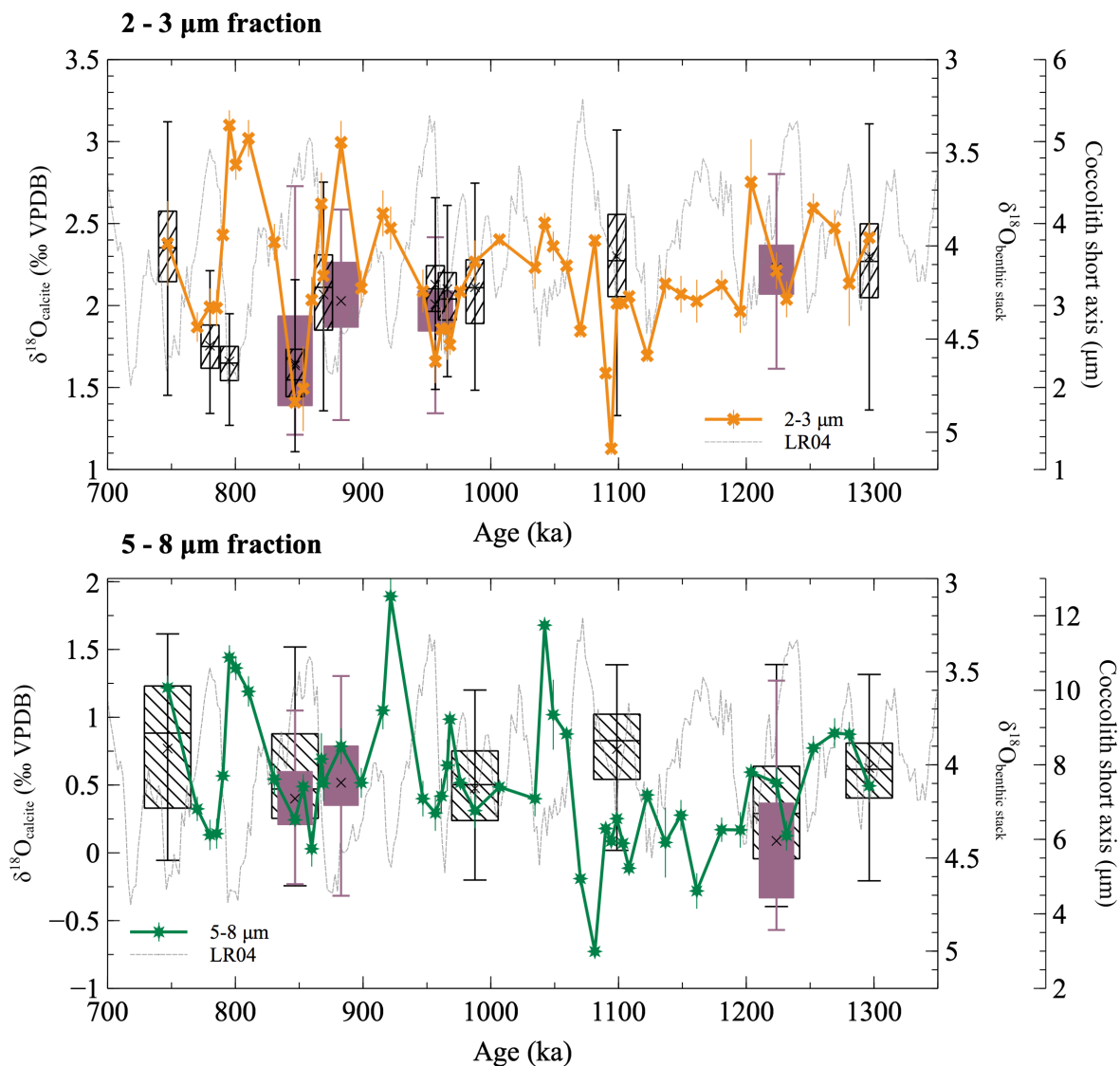
2) Lien avec la composition isotopique

Figure E2 – Evolution de la taille des coccolithes des fractions au cours de la MPT. Les valeurs sont représentées sous forme de graphiques en boîtes et surimposées sur les courbes de $\delta^{18}\text{O}$ des fractions (voir texte principal pour la version avec le $\delta^{13}\text{C}$). Sont également représentées les valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthique}}$ de Lisiecki and Raymo 2005.

F. Tableau de valeurs pour le site IODP U1313 (MPT)

Tableau F1 : Valeurs isotopiques par fraction du site IODP U1313. Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{18}\text{O}$ des fractions sont en ‰ VPDB.

Sample name	Depth [amcd 	Age (ka)	2-3 μm $\delta^{13}\text{C}$	2-3 μm $\delta^{18}\text{O}$	3-5 μm $\delta^{13}\text{C}$	3-5 μm $\delta^{18}\text{O}$	5-8 μm $\delta^{13}\text{C}$	5-8 μm $\delta^{18}\text{O}$
306-U1313C-5H-1W-102-104	36.67	746.96	1.009	2.379	-0.330	1.665	-1.658	1.218
306-U1313C-5H-2W-54-56	37.78	770.17	1.040	1.869	-0.304	0.621	-1.526	0.324
306-U1313C-5H-2W-96-98	38.22	780.12	1.522	1.992	-0.536	0.334	-1.311	0.132
306-U1313C-5H-2W-110-112	38.37	785.35	1.415	1.984	-1.506	-0.112	-1.953	0.141
306-U1313C-5H-2W-123-125	38.51	790.23	1.119	2.431	-0.749	0.914	-1.914	0.568
306-U1313C-5H-2W-140-142	38.69	795.32	1.478	3.100	-0.556	1.751	-1.618	1.442
306-U1313C-5H-3W-14-16	38.92	800.35	1.303	2.857	-0.772	1.470	-1.612	1.363
306-U1313C-5H-3W-66-68	39.44	810.27	1.746	3.020	-1.005	1.313	-1.497	1.190
306-U1313C-5H-4A-16-18	40.44	830.55	1.776	2.386	-0.937	0.546	-1.485	0.544
306-U1313C-5H-4W-73-78	41.02	846.72	1.174	1.410	-1.200	0.245	-1.676	0.243
306-U1313C-5H-4A-96-98	41.25	853.13	0.926	1.493	-1.038	0.361	-1.770	0.489
306-U1313C-5H-4W-120-122	41.49	859.82	1.511	2.035	-1.030	0.428	-1.875	0.030
306-U1313C-5H-4W-146-148	41.76	867.35	1.514	2.621	0.322	1.059	-1.664	0.692
306-U1313C-5H-6A-88-90	41.82	869.02	0.997	2.180	0.392	1.890	-1.533	0.512
306-U1313C-5H-5W-58-60	42.36	882.75	1.947	2.995	0.755	2.463	-1.969	0.786
306-U1313C-5H-5A-132-134	43.07	898.59	1.939	2.104	0.183	1.562	-1.741	0.516
306-U1313C-5H-6W-59-61	43.83	915.54	1.844	2.562	0.288	1.959	-1.828	1.051
306-U1313C-5H-6A-88-90	44.1	921.56	1.241	2.472	0.754	2.419	-1.323	1.892
306-U1313C-5H-7W-28-30	45.02	946.83	1.432	2.088	0.310	1.173	-1.536	0.399
306-U1313C-5H-7A-63-65	45.37	956.58	1.358	1.658	0.587	1.318	-1.021	0.293
306-U1313B-5H-4W-44-46	45.54	961.32	1.542	1.857	0.657	1.309	-1.116	0.419
306-U1313B-5H-4W-66-68	45.76	965.96	1.062	1.859	0.632	1.737	-1.132	0.646
306-U1313B-5H-4W-77-79	45.86	968	0.986	1.759	0.611	1.780	-1.094	0.985

306-U1313B-5H-4W-116-118	46.26	976.16	1.808	2.085	0.731	1.648	-1.206	0.517
306-U1313B-5H-5W-22-24	46.82	987.59	2.045	2.266	0.803	2.643	-1.434	0.311
306-U1313B-5H-5W-138-140	47.98	1006.76	1.999	2.402	0.597	1.629	-1.415	0.486
306-U1313C-6H-3W-48-50	49.19	1034.57	1.923	2.232	0.690	1.353	-1.434	0.399
306-U1313C-6H-3W-88-90	49.53	1042.14	2.045	2.504	1.276	2.295	-0.008	1.679
306-U1313C-6H-3W-128-130	49.84	1048.88	1.880	2.361	1.285	2.277	-0.590	1.019
306-U1313C-6H-4W-38-40	50.32	1059.31	1.614	2.243	1.171	2.278	-0.881	0.877
306-U1313C-6H-4W-98-100	50.82	1070.18	1.888	1.843	0.695	1.195	-1.603	-0.190
306-U1313B-6H-1W-109-111	51.34	1081.48	1.349	2.397	-0.542	0.668	-2.215	-0.728
306-U1313B-6H-1W-148-150	51.73	1089.96	0.485	1.588	-0.535	0.623	-2.016	0.179
306-U1313B-6H-2A-18-20	51.93	1094.31	0.010	1.127	-1.023	0.467	-2.150	0.086
306-U1313B-6H-2A-38-40	52.13	1098.71	1.558	2.013	-0.699	0.563	-1.877	0.252
306-U1313B-6H-2A-58-60	52.33	1103.46	1.366	2.015	-0.450	0.890	-2.153	0.070
306-U1313B-6H-2A-78-80	52.53	1108.2	1.504	2.056	0.102	0.983	-1.923	-0.113
306-U1313B-6H-2A-138-140	53.13	1122.44	0.284	1.694	-0.838	0.973	-2.193	0.427
306-U1313B-6H-3W-47-49	53.72	1136.7065	1.563	2.133	0.497	1.630	-1.914	0.076
306-U1313B-6H-3W-97-99	54.22	1148.867	1.957	2.069	0.395	1.196	-1.298	0.278
306-U1313B-6H-3W-148-150	54.73	1161.27	2.004	2.027	0.503	1.097	-1.624	-0.281
306-U1313B-6H-4A-78-80	55.53	1180.73	1.822	2.125	0.097	1.088	-1.610	0.171
306-U1313B-6H-4W-138-140	56.13	1195.32	1.497	1.964	-0.509	0.904	-1.754	0.169
306-U1313B-6H-5A-28-30	56.53	1203.76	1.913	2.754	0.162	1.481	-1.588	0.595
306-U1313B-6H-5W-128-130	57.53	1223.64	1.775	2.212	-0.600	0.518	-1.324	0.515
306-U1313B-6H-6A-18-20	57.93	1231.59	1.993	2.038	0.742	1.459	-1.447	0.126
306-U1313C-7H-2A-48-50	58.99	1252.53	1.705	2.594	-0.552	1.479	-2.101	0.773
306-U1313C-7H-2A-128-130	59.85	1269.19	2.230	2.473	1.510	2.465	-0.036	0.883
306-U1313C-7H-3A-38-40	60.44	1280.61	1.715	2.133	0.770	1.913	-1.090	0.875
306-U1313C-7H-3A-118-120	61.17	1296.28	2.005	2.414	0.170	1.413	-1.461	0.494

G. SiZer maps pour le site U1313

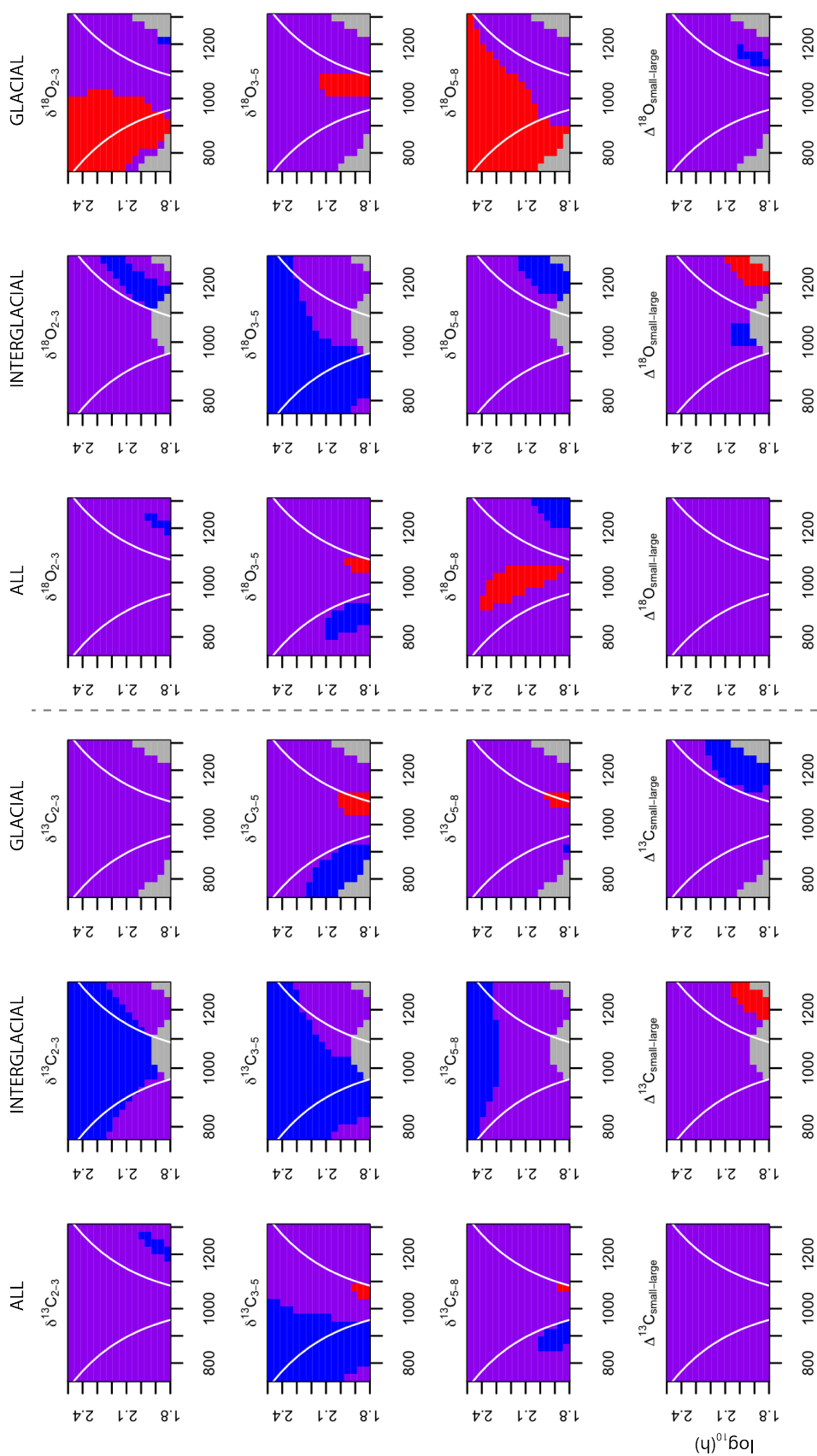


Figure G1 – Cartes SiZer pour le site U1313 (Partie 1). Pour chaque variable, les valeurs sur l'intégralité de l'intervalle sont données, ainsi que les valeurs spécifiques aux périodes interglaciaires, et aux périodes glaciaires. L'axe des ordonnées représente le log de la bande passante h . En violet : pas de tendance significative. En rouge : tendance croissante significative. En bleu, tendance décroissante significative.

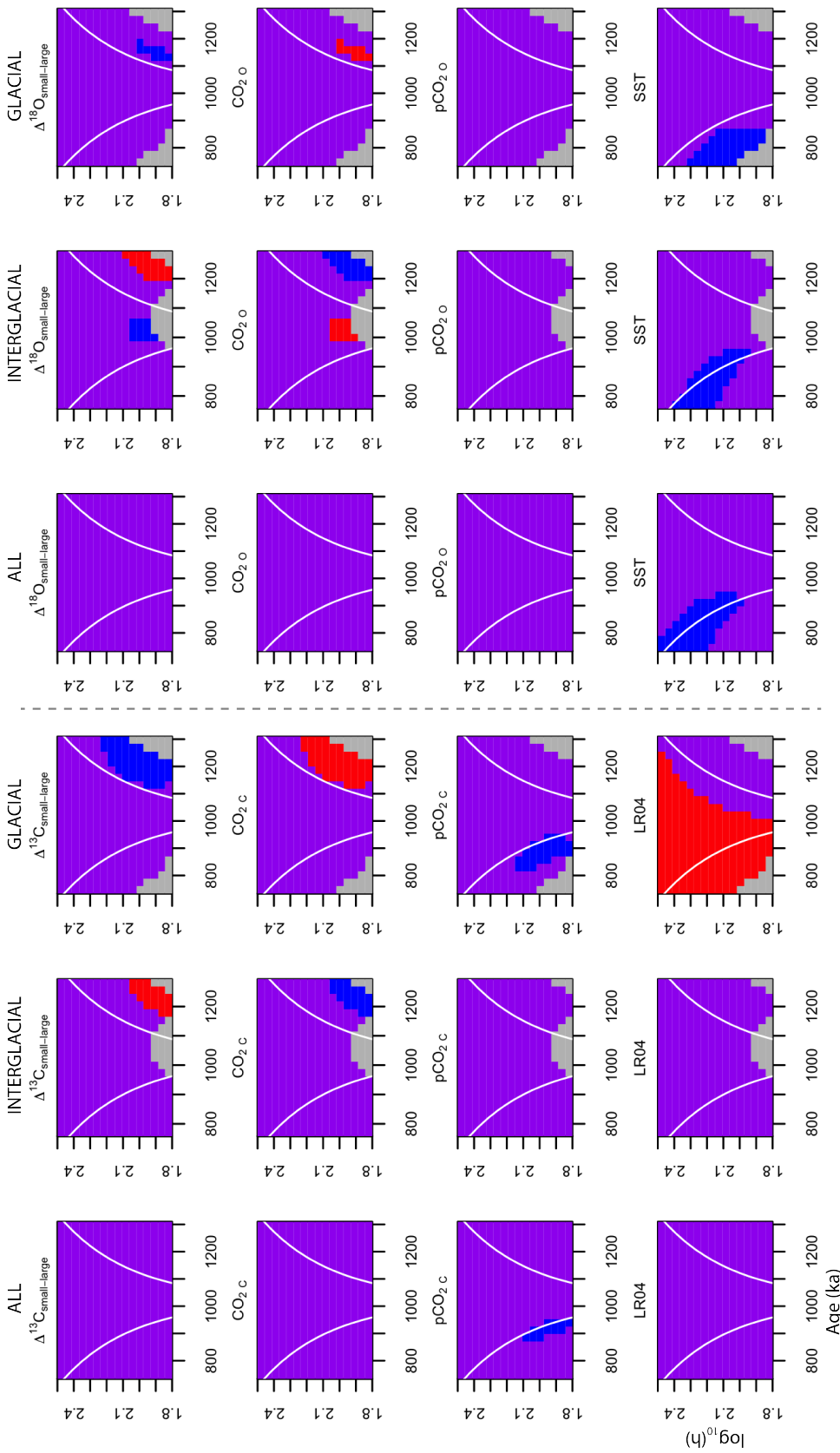


Figure G2 –
Cartes SiZer
pour le site
U1313
(Partie 2).