



**HAL**  
open science

# Compréhension des interactions entre l'hydroclimat du Nord-Est du Brésil et l'Atlantique tropical de l'Ouest au cours des derniers 300 000 ans par une approche multi-traceurs organiques

Louis Rouyer-Denimal

## ► To cite this version:

Louis Rouyer-Denimal. Compréhension des interactions entre l'hydroclimat du Nord-Est du Brésil et l'Atlantique tropical de l'Ouest au cours des derniers 300 000 ans par une approche multi-traceurs organiques. Géochimie. Sorbonne Université, 2023. Français. NNT : 2023SORUS468 . tel-04457287

**HAL Id: tel-04457287**

**<https://theses.hal.science/tel-04457287>**

Submitted on 14 Feb 2024

**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 398 Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement

*UMR 7619 METIS, Département de Biogéochimie*

## **Compréhension des interactions entre l'hydroclimat du Nord-Est du Brésil et l'Atlantique tropical de l'Ouest au cours des derniers 300 000 ans par une approche multi-traceurs organiques.**

Par Louis Rouyer-Denimal

Thèse de doctorat de Biogéosciences

Dirigée par Arnaud Huguet et Aline Govin

Thèse Soutenue le 16 novembre 2023

Devant un jury composé de :

Laurence VIDAL	Professeure des Universités	Rapportrice
Jérémy JACOB	Directeur de Recherche CNRS	Rapporteur
Claire WAELBROECK	Directrice de Recherche CNRS	Présidente du jury
Armelle RIBOULLEAU	Maître de Conférences	Examinatrice
Thibaut CALEY	Chargé de Recherche CNRS	Examineur
Arnaud HUGUET	Chargé de Recherche CNRS	Co-directeur de thèse
Aline GOVIN	Chargée de Recherche CNRS	Co-encadrante de thèse
Ana Luiza S. ALBUQUERQUE	Professeure	Co-directrice de thèse



Except where otherwise noted, this work is licensed under  
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>



# Table des matières

<i>Table des matières</i> .....	2
<i>Liste des abréviations</i> .....	5
<i>Introduction générale</i> .....	6

## Chapitre 1 – Le climat actuel et ses variations passées : Focus sur la région du Nord-Est du Brésil .....

10

<b>1.1 Fonctionnement actuel du climat</b> .....	<b>11</b>
1.1.1 Les composantes climatiques et bilan énergétique.....	11
1.1.2 Circulations fluides à la surface de la Terre (océan et atmosphère).....	12
1.1.3 Le bassin Atlantique Sud.....	14
<b>1.2 Variations climatiques passées au cours du Pléistocène récent</b> .....	<b>18</b>
1.2.1 Les derniers 800 000 ans .....	18
1.2.2 Les interglaciaires des derniers 250 000 ans .....	21
1.2.3 La variabilité climatique rapide.....	23
1.2.4 Scénario des terminaisons glaciaires .....	26
<b>1.3 Variabilité climatique actuelle et passée dans la région Nord-Est du Brésil</b> .....	<b>29</b>
1.3.1 Hydroclimat actuel du Nord-Est du Brésil .....	29
1.3.2 Répartition du couvert de végétation sur le territoire du Nord-Est du Brésil.....	32
1.3.3 Variations hydroclimatiques passées au NE Brésil .....	33
1.3.4 Variations passées du couvert de végétation .....	35
<b>1.4 Reconstruction des conditions paléoenvironnementales par l'étude des propriétés géochimiques de la matière organique sédimentaire</b> .....	<b>36</b>
1.4.1 Les compositions isotopique et élémentaire de la matière organique totale comme traceurs des sources de ce matériel .....	36
1.4.2 Les biomarqueurs lipidiques .....	42

## Chapitre 2 – Matériel et Méthodes .....

58

<b>2.1 Description du site d'étude : L'Atlantique tropical de l'Ouest</b> .....	<b>59</b>
<b>2.2 Campagne d'échantillonnage au Nord-Est du Brésil</b> .....	<b>60</b>
<b>2.3 La carotte océanique GL-1180</b> .....	<b>63</b>
2.3.1 Echantillonnage de la carotte GL-1180.....	64
2.3.2 Modèle d'âge .....	65
<b>2.4 Analyses statistiques</b> .....	<b>66</b>
<b>2.5 Analyses océanographiques</b> .....	<b>66</b>
<b>2.6 Analyse de la matière organique à l'échelle totale</b> .....	<b>66</b>
<b>2.7 Analyses à l'échelle moléculaire</b> .....	<b>67</b>
2.7.1 Extraction et séparation des lipides .....	68
2.7.2 Analyse de la fraction apolaire (f1) .....	68
2.7.3 Analyse de la fraction intermédiaire (f2) .....	69
2.7.4 Analyse de la fraction polaire (f3).....	70
2.7.5 Détermination de la composition isotopique moléculaire $\delta^{13}\text{C}$ des <i>n</i> -alcane (f1) 72	

## **Chapitre 3 – Sources de matière organique dans l’Atlantique tropical de l’Ouest : variations de leur production au cours des derniers 300 000 ans ..... 74**

<b>3.1</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>75</b>
<b>3.2</b>	<b>Signature géochimique des sources de la matière organique .....</b>	<b>76</b>
3.2.1	Échantillons continentaux collectés à l’actuel au Nord-Est du Brésil.....	77
3.2.2	Composition élémentaire et isotopique totale .....	77
3.2.3	Composition isotopique totale des différentes végétations .....	78
3.2.4	Composition moléculaire en <i>n</i> -alcanes.....	79
3.2.5	Influence des conditions environnementales sur la composition moléculaire de la végétation	81
<b>3.3</b>	<b>Sédiments de la carotte marine GL-1180 .....</b>	<b>83</b>
3.3.1	Composition élémentaire et isotopique totale .....	83
3.3.2	Composition moléculaire en <i>n</i> -alcanes.....	86
3.3.3	Composition moléculaire en brGDGTs.....	89
<b>3.4</b>	<b>Variations des contributions relatives des sources de matière organique au cours des derniers 300 000 ans .....</b>	<b>91</b>
3.4.1	A l’échelle de la matière organique totale.....	91
3.4.2	A l’échelle moléculaire .....	94
<b>3.5</b>	<b>Conclusion et implications .....</b>	<b>98</b>

## **Chapitre 4 – Subsurface warming in the tropical Atlantic for the last 3 deglaciations: insights from organic molecular proxies..... 100**

<b>4.1</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>101</b>
<b>4.2</b>	<b>Material and Methods .....</b>	<b>104</b>
4.2.1	Regional oceanographic settings .....	104
4.2.2	Sediment core and age model.....	106
4.2.3	Sample preparation.....	106
4.2.4	Lipid biomarker analyses .....	107
4.2.5	Lipid-based temperature proxies .....	107
<b>4.3</b>	<b>Results.....</b>	<b>112</b>
<b>4.4</b>	<b>Discussion .....</b>	<b>114</b>
4.4.1	Upper Ocean warmings during glacial terminations of the last 305 kyr on the western boundary of the South Atlantic.....	114
4.4.2	Bipolar seesaw influence on millennial-scale changes in upper western tropical Atlantic temperature.....	117
4.4.3	Impact on western tropical Atlantic upper ocean temperatures of the expansion of Agulhas Leakage waters during past terminations .....	120
4.4.4	Proposed mechanisms to explain the upper western tropical Atlantic warming during the last 3 glacial terminations .....	122
<b>4.5</b>	<b>Conclusions.....</b>	<b>126</b>
	<b>Supplementary Materials .....</b>	<b>127</b>

<b>Chapitre 5 – Variations hydroclimatiques et modifications du couvert de végétation dans la région Nord-Est du Brésil .....</b>	<b>134</b>
<b>5.1 Introduction.....</b>	<b>135</b>
<b>5.2 Changements paléoenvironnementaux au Nord-Est du Brésil au cours des derniers 300 000 ans.....</b>	<b>136</b>
5.2.1 Influence du niveau marin sur le transport de la matière organique continentale	136
5.2.2 Changements passés de végétation au Nord-Est du Brésil.....	138
<b>5.3 Influence des conditions environnementales sur les conditions hydroclimatiques du Nord-Est du Brésil .....</b>	<b>142</b>
5.3.1 Influence des changements de température de l’Atlantique tropical de l’Ouest..	142
5.3.2 Reconstruction et rôle des variations passées d’intensité des alizés .....	144
<b>5.4 Conclusion et implications .....</b>	<b>158</b>
<b>Conclusion générale et Perspectives.....</b>	<b>160</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>167</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>186</b>
<b>Liste des illustrations .....</b>	<b>194</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>207</b>

# Liste des abréviations

AL : *Agulhas Leakage*

AMOC : *Atlantic Meridional Overturning Circulation* (Circulation Atlantique méridienne de retournement)

AABW : *Antartic Bottom Waters* (Eaux de fond de l'Antarctique)

DMG : Dernier Maximum Glaciaire

DO : Dansgaard-Oeschger

GDGT : *glycerol dialkyl glycerol tetraethers* (alkyls tétraéthers de glycérol ; iGDGTs = isopréniques, brGDGTs = ramifiés)

GS : *Greenland Stadial* (Stade groenlandais)

HE : *Heinrich Event* (Évènements de Heinrich)

MIS : *Marine Isotope stage* (Stade Isotopique Marin)

MO(T) : Matière Organique (Totale)

NADW : *North Atlantic Deep Waters* (Eaux profondes de l'Atlantique Nord)

SACW : *South Atlantic Central Waters* (Eaux centrales de l'Atlantique Sud)

SST : *Sea Surface Temperature* (Température de Surface de l'océan)

SubT : *Subsurface Temperature* (Température de Subsurface de l'océan)

YD : *Younger Dryas* (Dryas Récent)

ZCIT : Zone de Convergence InterTropicale

$\Delta$ ST = gradient vertical (surface-subsurface) de température de l'océan

$\Delta\Delta$ ST O-E = gradient zonal (ouest-est) de température de l'océan

# Introduction générale

Le système climatique terrestre est un ensemble infiniment complexe mettant en jeu une multitude d'interactions entre ses différentes composantes. Si les cycles biogéochimiques conditionnent les principaux transferts de matière, l'irradiation solaire fournit l'énergie nécessaire au fonctionnement du système. La climatologie, et plus généralement les sciences de la Terre et de la vie, se situent à la croisée de toutes les disciplines scientifiques, et constituent le meilleur moyen d'appréhender, dans sa globalité, notre milieu de vie. Tandis que le développement déraisonné des sociétés humaines provoque des changements environnementaux exceptionnels au regard de l'histoire de la Terre, les récentes avancées en climatologie ont permis de mieux comprendre la variabilité climatique terrestre et de mettre en lumière des événements climatiques majeurs à différentes échelles temporelles. Si l'étude des climats passés, i.e. la paléoclimatologie, est souvent présentée comme permettant d'améliorer la fiabilité des projections climatiques par la compréhension des variations passées du climat terrestre, cette science répond avant tout à la curiosité humaine et scientifique.

La paléoclimatologie est notamment basée sur des archives sédimentaires, océaniques et continentales, qui enregistrent des propriétés environnementales au cours de leur déposition. Historiquement, la composition isotopique des carbonates biogènes retrouvés dans les sédiments marins est le traceur le plus utilisé à partir de la première moitié du XX<sup>e</sup> siècle. Les forages des calottes glaciaires ont depuis permis de préciser la compréhension des changements climatiques des derniers 800 000 ans et de relier l'alternance entre périodes glaciaires et interglaciaires avec la composition de l'atmosphère, en plus des paramètres astronomiques de l'orbite terrestre. De nombreux autres traceurs ont également été développés, en phase avec le progrès instrumental, applicables à des archives et des échelles temporelles variées.

Les archives marines couvrent généralement plusieurs dizaines voire centaines de milliers d'années et permettent d'étudier le comportement de l'océan qui est une composante majeure du système climatique en tant que réservoir majeur de carbone, d'azote, de chaleur... et d'eau. Par conséquent, l'océan et sa circulation jouent un rôle clé dans les variations climatiques millénaires et multimillénaires. Le matériel sédimentaire qui se dépose au fond des mers et océans comporte une fraction minérale (matériel détritique et biogène) et organique (biogène) qui sont des supports d'informations environnementales. Alors que la fraction organique est largement examinée dans les archives continentales, seulement quelques marqueurs organiques sont étudiés dans les sédiments marins. Ces marqueurs sont des lipides fonctionnels de nombreux organismes dont les plus étudiés appartiennent aux familles des végétaux, phytoplanctons et microorganismes hétérotrophes. Les archives marines reçoivent



du matériel continental par transport éolien et fluviatile ainsi que du matériel produit dans la colonne d'eau océanique. Ce mélange organique complexe contient donc des informations des deux types d'environnement et la caractérisation de ce matériel permet une reconstruction croisée des variations paléoenvironnementales continentales et océaniques qui sont souvent interdépendantes.

C'est le cas de la région semi-aride du Nord-Est du Brésil dont les conditions d'humidité sont contrôlées par les interactions océan-atmosphère de l'Atlantique tropical. Cette zone est peuplée par plus de 20 millions d'habitants et est menacée d'aridification en réponse au changement climatique d'origine anthropique. En plus d'enjeux socio-économiques, les conditions climatiques de cette région sont peu étudiées, et notamment leurs variations sur de longues échelles de temps malgré un hydroclimat singulier. De plus, l'Atlantique tropical est une zone clé de l'océan, particulièrement sensible aux variations passées d'intensité de la circulation océanique.

Ce projet de thèse fait l'objet d'une collaboration franco-brésilienne entre l'unité mixte de recherche METIS (Milieux Environnementaux, Transferts et Interactions dans les Hydrosystèmes et les Sols), le Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), le Laboratoire d'Océanographie et du Climat : Expérimentations et Applications Numériques (LOCEAN) et l'Université Fédérale Fluminense (UFF, Niteroi) intégrant des expertises des milieux continentaux et océaniques, en géochimie et paléoclimatologie. Ce projet vise, à l'aide d'une archive sédimentaire marine collectée sur la marge brésilienne, à reconstruire et étudier les variations passées de l'Atlantique tropical de l'Ouest et les changements hydroclimatiques et de végétation au Nord-Est du Brésil au cours des 300 000 dernières années.

Par la présente étude nous souhaitons répondre aux problématiques suivantes :

*a) Quelles sont les sources de la matière organique sédimentaire de la marge Nord-Est du Brésil et peut-on les distinguer à l'aide de traceurs organiques ?*

*b) Comment la contribution relative de ces différentes sources a-t-elle varié au cours des derniers 300 000 ans et quels facteurs en sont responsables ?*

*c) Les changements passés de la température des couches de surface de l'Atlantique tropical de l'Ouest sont-ils influencés par les variations d'intensité de la circulation océanique ? Et quels sont les mécanismes à l'origine de ces variations de température ?*

*d) L'évolution du couvert de végétation du Nord-Est du Brésil a-t-elle été influencée par les conditions de l'Atlantique tropical de l'Ouest comme c'est le cas à l'actuel ?*

e) *Peut-on reconstruire l'intensité des alizés en utilisant uniquement des enregistrements de la température de l'océan ?*

Afin de répondre à ces questions, les travaux menés et résultats obtenus ont été regroupés et ordonnés au sein des trois chapitres :

La première partie de l'étude a permis d'identifier les principaux pôles de production de matière organique dans la région d'étude, à partir d'échantillons actuels collectés au cours d'une campagne de terrain organisée en septembre 2022. Les variations de la contribution respective au matériel sédimentaire marin de ces différents pôles ont également été contraintes, notamment au regard des changements glaciaire-interglaciaire.

Le second axe de l'étude est focalisé sur les variations passées de température et de structure de l'océan de surface dans l'Atlantique tropical de l'Ouest. Des réchauffements d'ampleur dans la couche de subsurface au cours des trois dernières déglaciations ont été mis en lumière. Le rôle de mécanismes climatiques majeurs tels que la bascule bipolaire et l'*Agulhas Leakage* a ensuite été exploré. Enfin, une réorganisation de la circulation océanique de surface dans l'Atlantique tropicale a été proposée en réponse aux variations climatiques de déglaciations.

La troisième et dernière partie de cette étude est basée sur une reconstruction des variations des couverts de végétation au Nord-Est du Brésil en lien avec les changements hydroclimatiques locaux. Les influences des propriétés de l'océan Atlantique tropical ainsi que des composantes issues des interactions océan-atmosphère sur les variations hydroclimatiques sont également étudiées.

Ce manuscrit se compose d'un chapitre introductif faisant état des connaissances sur le fonctionnement actuel et les variations environnementales passées dans la zone d'étude ainsi que sur les marqueurs organiques utilisés dans le cadre de ce travail. Un second chapitre présente les matériels et méthodes employés pour l'analyse des échantillons. Les trois chapitres suivants présentent et détaillent les résultats présentés ci-dessus. Enfin, un dernier chapitre rappelle les principales conclusions et propose les perspectives et nouvelles questions soulevées par ce travail de thèse.



# **Chapitre 1 – Le climat actuel et ses variations passées : Focus sur la région du Nord-Est du Brésil**

## 1.1 Fonctionnement actuel du climat

### 1.1.1 Les composantes climatiques et bilan énergétique

La machine climatique terrestre fonctionne grâce au couplage de ses différentes composantes (biosphère, cryosphère, atmosphère, hydrosphère et lithosphère) qui interagissent et répondent aux déséquilibres provoqués par des forçages. Ces forçages peuvent être qualifiés d'externes (n'impliquant pas directement les cinq composantes, i.e. la tectonique des plaques, les paramètres astronomiques et l'activité solaire) ou internes (issus des interactions entre les composantes) au système. L'action de ces forçages induit des réponses des composantes majeures, provoquant ainsi des variations du climat au cours du temps. Les réponses climatiques des composantes majeures sont caractérisées par un temps de réponse, c'est-à-dire le temps nécessaire à la mise en place d'une réponse complète à la perturbation provoquée par les forçages. Chaque composante possède un temps de réponse propre dicté par ses propriétés physico-chimiques et pouvant s'étendre de quelques heures à plusieurs dizaines de milliers d'années. L'étude des variations du climat selon un intervalle de temps plus ou moins court implique que certaines composantes et interactions seront privilégiées selon leur temps de réponse.

L'un des moteurs majeurs de la machine climatique est la quantité d'énergie solaire reçue à la surface du globe terrestre, appelée insolation ( $\sim 1\,361\text{ W/m}^2$ ). Le soleil est une source importante d'énergie dont le rayonnement est considéré comme sphérique isotrope, c'est-à-dire d'intensité constante dans toutes les directions de l'espace. La répartition de la quantité d'énergie reçue à la surface de la Terre est hétérogène du fait de son inclinaison par rapport au plan de l'écliptique. L'énergie reçue sur Terre suit dans l'ensemble un gradient latitudinal allant de la bande équatoriale, où l'énergie reçue est maximale en moyenne annuelle, vers les pôles. De plus, les paramètres astronomiques de la Terre (et de son orbite autour du soleil), sa quasi-sphéricité, son atmosphère et les propriétés de sa surface modulent la distribution géographique et saisonnière d'énergie solaire reçue par unité de surface (exprimée en  $\text{W.m}^{-2}$ ).

La Terre absorbe une partie de cette énergie reçue (rayonnement ultraviolet –UV– et visible), augmentant ainsi sa température et émettant en retour un rayonnement infrarouge. La Figure 1 présente le bilan énergétique net au sommet de l'atmosphère c'est-à-dire la différence entre le rayonnement entrant (solaire) et sortant (terrestre). Cette grandeur représente donc l'énergie disponible qui alimente le climat terrestre. Les basses latitudes sont excédentaires en énergie tandis que les hautes latitudes en sont déficitaires. Ce déséquilibre énergétique est à l'origine des

circulations fluides à la surface de la terre, celles des océans et de l'atmosphère. L'accumulation d'énergie thermique, notamment par les océans, influence les propriétés physico-chimiques de l'eau (température, salinité et densité) et de l'air des basses couches atmosphériques (humidité, température, densité). Les masses d'eau (ou d'air) sont ainsi animées de mouvements de convection et alimentent les circulations fluides responsables des transferts énergétiques terrestres de grande échelle.

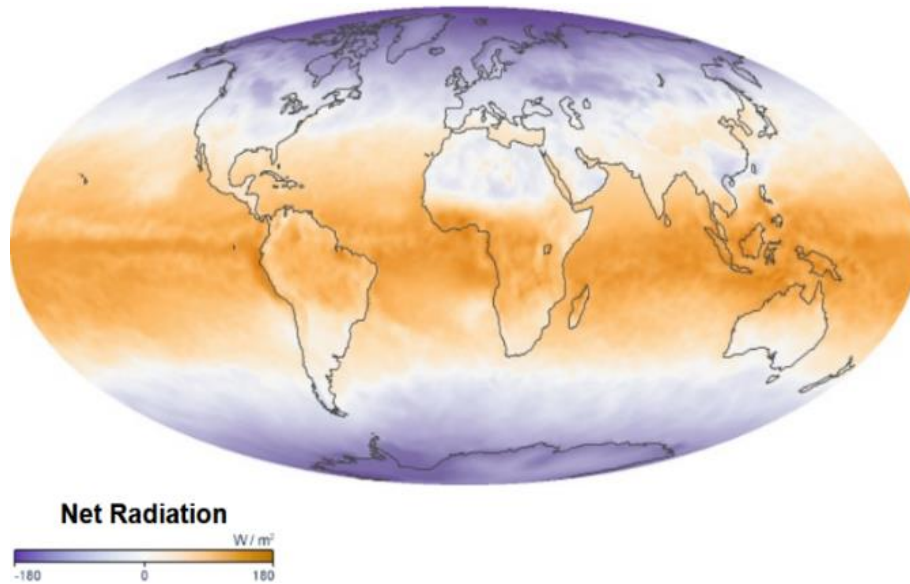


Figure 1 : Flux d'énergie net au sommet de l'atmosphère au mois de Mars 2011. Différence entre le rayonnement solaire entrant et le rayonnement terrestre sortant (Crédits : NOAA ; <https://earthobservatory.nasa.gov>).

### 1.1.2 Circulations fluides à la surface de la Terre (océan et atmosphère)

La figure 2 présente la circulation atmosphérique générale d'une sphère fluide en rotation sur elle-même. Sous l'effet d'une force inertielle, la force de Coriolis, les masses d'air se déplaçant horizontalement voient leur trajectoire déviée, vers la droite dans l'hémisphère nord et vers la gauche dans l'hémisphère sud. Les alizés, vents de surface des basses latitudes, se rencontrent au niveau de la zone de convergence intertropicale (ZCIT), considérée comme l'équateur météorologique. Celle-ci migre à l'échelle saisonnière vers l'hémisphère qui reçoit le plus d'énergie solaire, i.e. se trouvant au nord pendant l'été boréal (juin-juillet-août) et au sud pendant l'été austral (décembre-janvier-février). Les masses d'air transportées par les alizés se rejoignent au niveau de la ZCIT en survolant des eaux océaniques chaudes de surface se chargeant ainsi en chaleur et humidité. Ces masses d'air, réchauffées au contact de l'océan, et donc moins denses, s'élèvent au niveau de la ZCIT jusqu'au sommet de la troposphère (8 à 12 km d'altitude) en formant des nuages à extension verticale responsables de précipitations intenses. La ZCIT est donc associée à : (i) une faible pression atmosphérique de surface, (ii) une température océanique de surface maximale, (iii) la convergence

des alizés et (iv) un couvert nuageux dense (Souza et Cavalcanti, 2009). Le mouvement initié à la ZCIT forme une boucle de convection nommée cellule de Hadley (sous l'influence de la force de Coriolis) et qui s'étend entre 0 et 30° de latitude, de part et d'autre de la ZCIT (Figure 2). Au-delà de 30°, le transport d'énergie par l'atmosphère se fait via les cellules de Ferrel (30-60°) et polaires (> 60°).

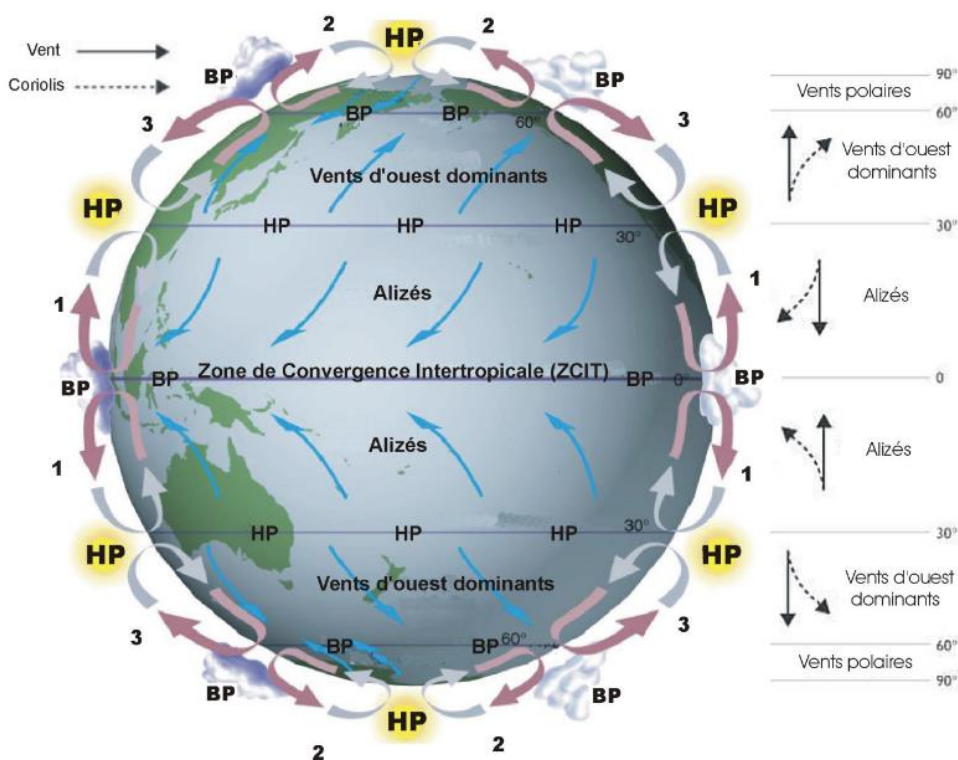


Figure 2 : Schéma de la circulation atmosphérique générale (<http://www.ecoles.cfwb.be>)

La circulation océanique (Figure 3) comprend : (i) une composante de surface entraînée par des vents de basse altitude comme les alizés et (ii) une circulation profonde conditionnée par les propriétés physico-chimiques des masses d'eau (Rahmstorf, 2002; Toledo et al., 2007). Les mouvements océaniques de surface (d'une épaisseur d'eau de moins d'1 km) reflètent la circulation atmosphérique. On retrouve donc par exemple de grands gyres (boucles) subtropicaux, de part et d'autre de l'équateur, faisant écho aux cellules de Hadley. Dans l'Atlantique Sud et Nord, les courants de surface sont tous orientés vers les hautes latitudes nord. Aux basses latitudes, les eaux de surface se réchauffent et subissent une forte évaporation induisant une augmentation de leur salinité également. Elles sont ensuite transportées via le Gulf Stream et la dérive Nord-Atlantique vers les mers nordiques où elles se refroidissent, notamment en hiver. Ces eaux froides et salées plongent dans les mers nordiques (de Norvège, d'Islande et du Groenland) du fait de leur densité élevée. Leur plongée est d'autant plus facilitée que la formation de banquise induit un relargage de sel dans les eaux de subsurface. Ces eaux (NADW, *North Atlantic Deep Water*) amorcent ensuite

un mouvement en profondeur vers les hautes latitudes sud en suivant le relief des fonds marins. Cette circulation méridionale et convective dite de retournement dans le bassin Atlantique (AMOC, *Atlantic Meridional Overturning Circulation*) est une branche profonde de la circulation thermohaline. Les masses d'eau profonde se réchauffent graduellement par diffusion verticale et finissent par remonter dans les océans Indien et Pacifique. Lorsque toutes ces eaux atteignent la surface à nouveau, elles finissent par rejoindre l'océan Atlantique en suivant les courants océaniques de surface, dans un circuit que l'on peut qualifier de fermé (Buckley et Marshall, 2016).

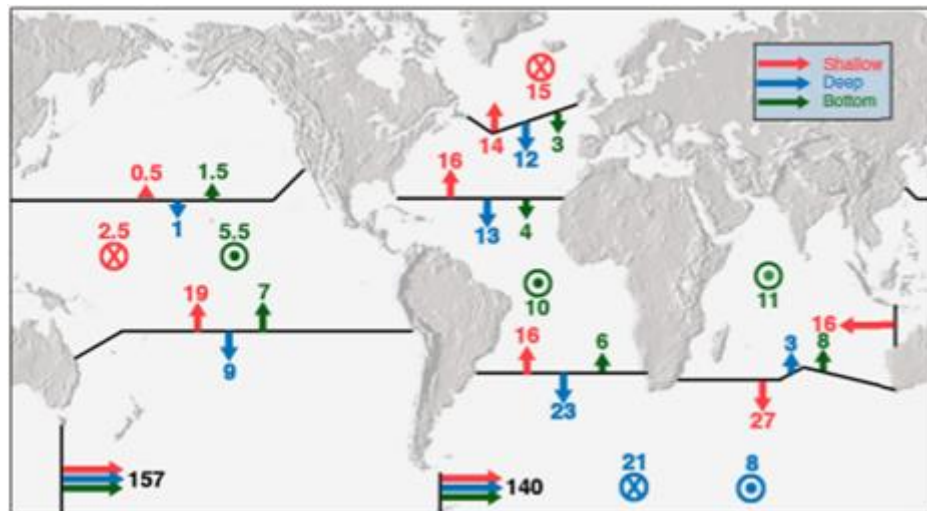


Figure 3 : À gauche : Représentation schématique de la circulation océanique terrestre. (Crédits : <https://ocean-climate.org/sensibilisation/la-circulation-oceanique/>) À droite : Estimations de l'intensité de la circulation océanique au sein des principaux bassins océaniques (exprimée en Sverdrup, Sv, i.e.  $10^6 m^3/s$ ). Trois couches océaniques sont ici considérées : une superficielle (< 2 km de profondeur, en rouge), une profonde (de 2 à 4 km, en bleu) et une abyssale (> 4 km, en vert). Les flèches indiquent la direction de la masse d'eau et leur taille est proportionnelle à l'intensité du courant. Les cercles représentent les zones de mouvement vertical (vers la surface, cercles pointés ; vers le fond de l'océan, cercles croisés). D'après (Buckley et Marshall, 2016).

Les circulations fluides à la surface de la Terre participent à équilibrer le déficit énergétique latitudinal de la Terre et transportent de l'énergie alimentant ainsi le système climatique. L'océan et l'atmosphère interagissent et influencent par ces transferts de chaleur les autres composantes du système terrestre. Nous verrons ci-après les particularités des composantes climatiques considérées (océan, atmosphère et végétation) dans et autour de notre région d'étude, le Nord-Est du Brésil.

### 1.1.3 Le bassin Atlantique Sud

L'Atlantique Sud constitue une composante importante de la branche de surface de la circulation thermohaline (associée à des variations de température et de sel) et il est à l'interface de tous les grands bassins océaniques (Garzoli et Matano, 2011). Il reçoit des eaux en provenance : (i) de l'océan Pacifique convoyées par le courant des Malouines (*Malvinas current* ou *Falkland current*)



au Sud-Ouest, (ii) des eaux du bassin Indo-Pacifique transportées par l'*Agulhas Leakage* au sud-est, (iii) des eaux de l'océan Austral venant du Sud et (iv) des eaux de l'Atlantique Nord qui traversent l'équateur (Figure 4). En profondeur, les eaux profondes de l'Atlantique Nord (NADW, *North Atlantic Deep Waters*) s'insèrent entre celles intermédiaires (AAIW, *AntArctic Intermediate Waters*) et de fond (AABW, *AntArctic Bottom Waters*) Antarctique (Figure 4). En surface, les eaux centrales de l'Atlantique Sud (SACW, *South Atlantic Central Waters*) s'enroulent à l'échelle du bassin dans le sens antihoraire (cyclonique) formant le gyre subtropical (Figure 4). Le courant sud-équatorial traverse en direction du NO le bassin et diverge en deux autres courants lorsqu'il rencontre le continent sud-Américain. La position de cette divergence varie entre 10° et 14°S en surface (Rodrigues et al., 2007) et les courants qu'elle forme sont respectivement le courant de subsurface du Nord-Brésil (NBUC, *North Brazil UnderCurrent*) et le courant du Brésil (BC, *Brazil Current*) suivant la côte sud-américaine respectivement vers le Nord et le Sud. Le NBUC se mélange à d'autres courants de surface pour former le courant du Nord Brésil (NBC, *North Brazil Current*) qui traverse l'équateur. Le courant du Brésil s'écoule vers le Sud puis rencontre vers 40°S le courant des Malouines qui transporte des eaux du Pacifique. La rencontre de ces masses d'eau est à l'origine d'une confluence caractérisée par de forts gradients de température et de salinité appelée la confluence Brésil-Malouines. Il en résulte ensuite la formation du courant Atlantique Sud (SAC, *South Atlantic Current*) qui traverse d'Ouest en Est le bassin. Enfin, le SAC termine la boucle du gyre subtropical et forme le courant sud-équatorial en rencontrant les eaux de turbulentes de l'*Agulhas Leakage* (Stramma et England, 1999).

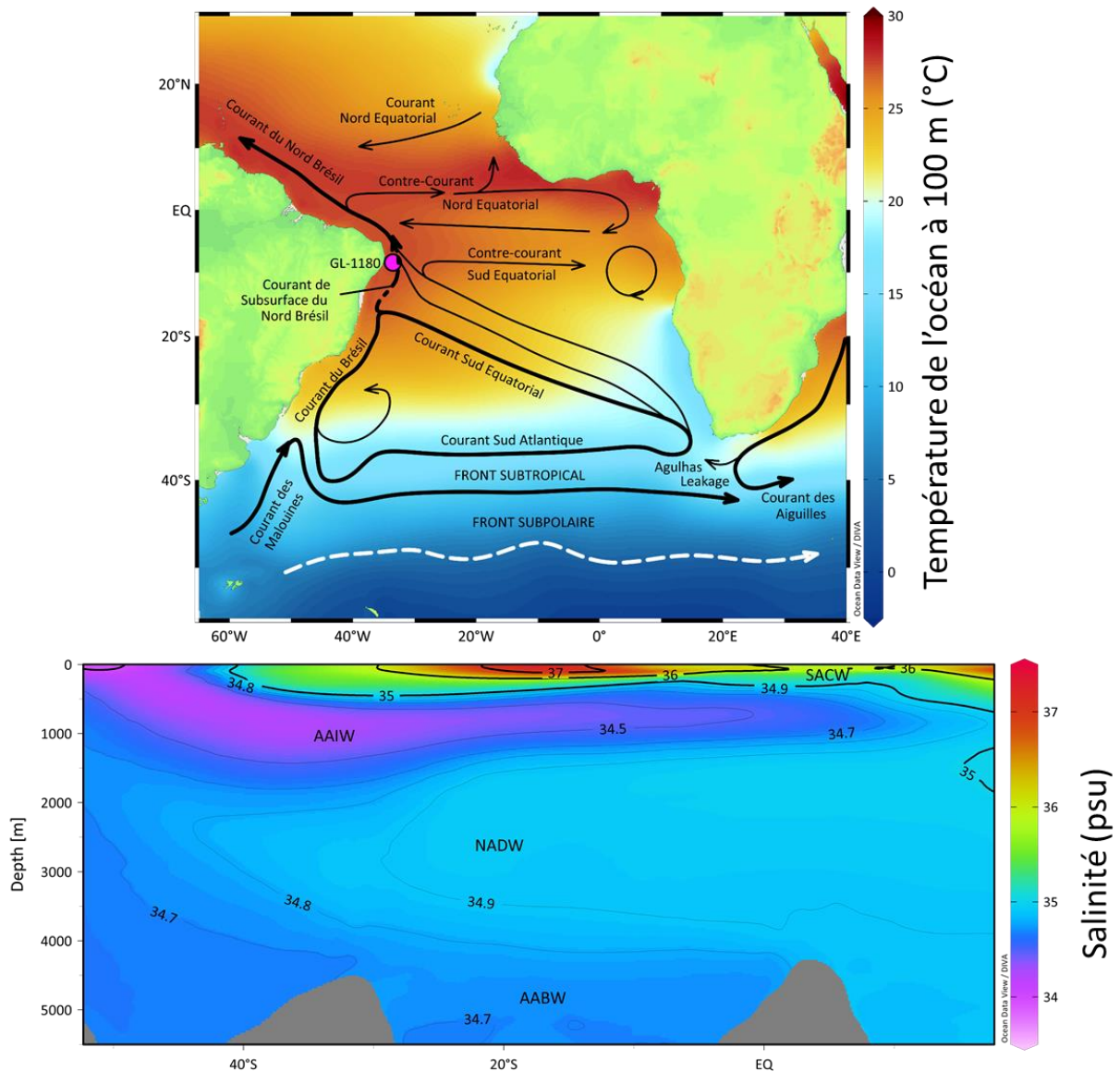


Figure 4 : Représentation schématique des courants océaniques de surface dans le bassin Atlantique Sud. Coupe méridionale du bassin Atlantique Sud représentant la salinité à partir du World Ocean Atlas 2013 (WOA 13 en moyenne sur la période 1955-2012). Les différentes masses d’eaux sont représentées (SACW, South Atlantic Central Waters ; AAIW, AntArctic Intermediate Waters ; NADW, North Atlantic Deep Waters ; AABW AntArctic Bottom Waters).

Les eaux de l’*Agulhas Leakage* sont transportées le long des côtes Sud-Africaines depuis l’océan Indien vers le bassin Atlantique Sud (Figure 5). Ce courant se développe en subsurface sur les premiers 600 m de profondeur (Guerra et al., 2022), principalement au niveau de la thermocline (Gordon et al., 1992). L’*Agulhas Leakage* est un courant turbulent composé de tourbillons qui se dissipent au cours de leur transport et de leur homogénéisation avec les eaux centrales de l’Atlantique Sud (SACW, *South Atlantic Central Waters*) (Azar et al., 2021). Les eaux convoyées par l’*Agulhas Leakage* sont caractérisées par une température et une salinité élevées. Leurs propriétés sont transmises aux eaux centrales de l’Atlantique Sud avec lesquelles elles se mélangent, augmentant notamment leur salinité. Les eaux centrales de l’Atlantique Sud sont ensuite transportées

par la branche superficielle de la circulation thermohaline jusqu'à au moins 30°N. Les variations de l'intensité de l'*Agulhas Leakage* contrôlent ainsi, par leurs apports de sel et de chaleur, l'intensité de la circulation thermohaline dans l'Atlantique (Azar et al., 2021; Castellanos et al., 2017). L'augmentation du transport par l'*Agulhas Leakage* favoriserait ainsi une intensification de la circulation thermohaline (Rühs et al., 2013). Or, l'intensité de l'*Agulhas Leakage* est contrôlée par la position des vents d'ouest des moyennes latitudes dans l'hémisphère Sud (Durgadoo et al., 2013) (Figure 5). Ces vents d'ouest agissent comme une barrière physique lorsque leur position latitudinale est similaire à celle de l'*Agulhas Leakage*, qui se déplace d'Est en Ouest, réduisant ainsi la quantité d'eaux transmises à l'Atlantique Sud via l'*Agulhas Leakage*.

Au cours des dernières décennies, les vents d'ouest ont migré vers le pôle sud en réponse au changement climatique induisant une intensification de l'*Agulhas Leakage* (Biajoch et al., 2009) (Figure 5). Les eaux convoyées par l'*Agulhas Leakage* seraient en partie responsables du réchauffement observé dans l'Atlantique tropical depuis les années 1960 (Lübbecke et al., 2015). Cette tendance au réchauffement et à l'augmentation de la salinité des eaux de subsurface de l'Atlantique par l'*Agulhas Leakage* devrait se poursuivre au cours des prochaines décennies (Azar et al., 2021) et jouer un rôle clé dans l'évolution future de la circulation thermohaline.

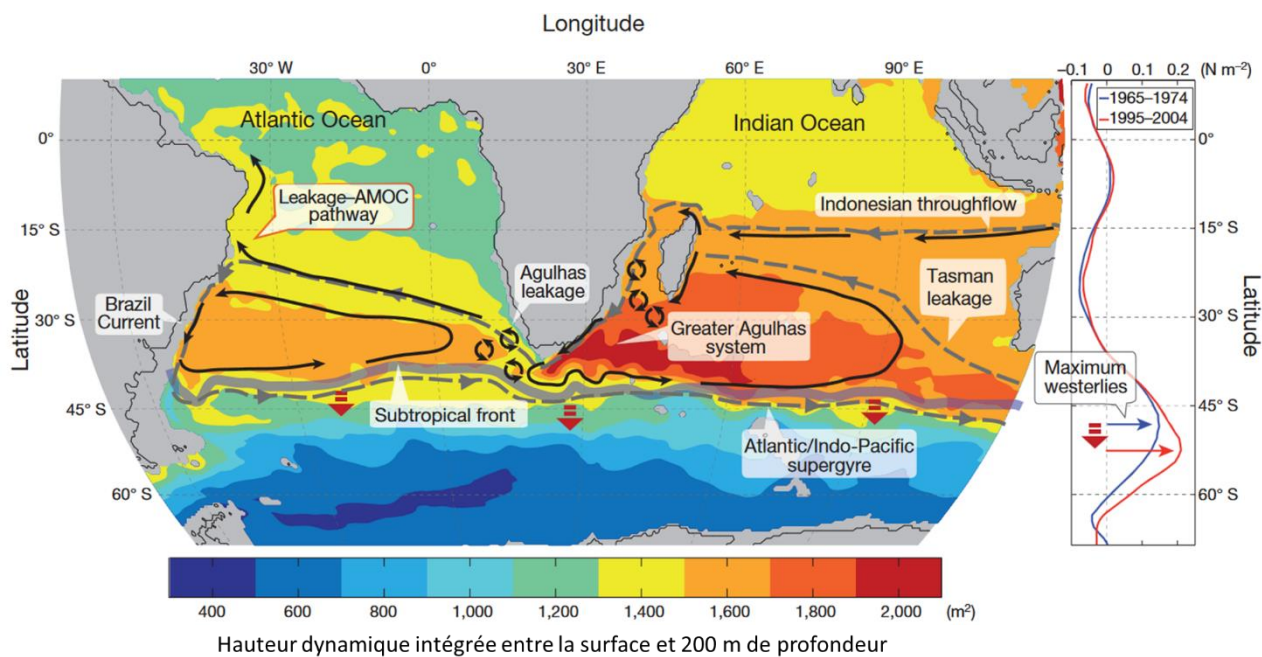


Figure 5: Représentation schématique de l'*Agulhas Leakage* et de sa place dans la circulation entre les bassins Atlantique, Indien et Pacifique. Les couleurs représentent la circulation moyenne dont les flèches noires représentent les courants majeurs. Le graphique de droite montre la position et la migration observées des vents d'ouest de moyennes latitudes au cours des dernières décennies (Beal et al., 2011).

## 1.2 Variations climatiques passées au cours du Pléistocène récent

### 1.2.1 Les derniers 800 000 ans

Les variations climatiques des derniers 800 ka (ka pour milliers d'années) ont été mises en lumière à l'aide des archives sédimentaires glaciaires (carottage des calottes polaires Antarctique et Groenlandaises) et marines (carottage des sédiments marins). Une alternance entre des périodes glaciaires et interglaciaires selon une périodicité d'environ 100 000 ans a ainsi été reconstruite. Cette alternance est observable dans des courbes de concentration atmosphérique de CO<sub>2</sub> ou de volume des glaces reconstruit par la composition isotopique de l'oxygène des foraminifères benthiques ( $\delta^{18}\text{O}$ ) (Figure 6). Au cours des périodes glaciaires, les calottes glaciaires présentaient un volume élevé (et le niveau marin était bas i.e. de faibles valeurs de  $\delta^{18}\text{O}$  benthique), et étaient aussi associées à une faible concentration de CO<sub>2</sub> atmosphérique, et inversement pour les périodes interglaciaires. Au cours de la transition depuis une période glaciaire vers interglaciaire, appelée déglaciation ou terminaison glaciaire, l'insolation d'été dans l'hémisphère nord, la température et le niveau marin augmentent tandis que le volume des calottes glaciaires diminue en 10 000 ans environ (Cheng et al., 2009; Past Interglacials Working Group of PAGES, 2016). La période interglaciaire dure entre 10 000 et 30 000 ans, elle débute par un « pic » (i.e. maximum de CO<sub>2</sub>, d'insolation d'été dans l'hémisphère Nord et minimum de volume des glaces) appelé intervalle « optimum », suivi d'un refroidissement progressif, souvent par paliers, associé au développement lent des calottes glaciaires. L'identification des périodes glaciaires et interglaciaires et de leurs subdivisions se fait selon une nomenclature développée à partir des enregistrements marins du  $\delta^{18}\text{O}$  des foraminifères benthiques (e. g. Pisias et al., 1984). Les stades isotopiques marins (MIS, *marine isotope stages*) impairs (excepté le 3) correspondent aux périodes interglaciaires (au sens large) tandis que les MIS pairs sont associés aux périodes glaciaires (Figure 6).

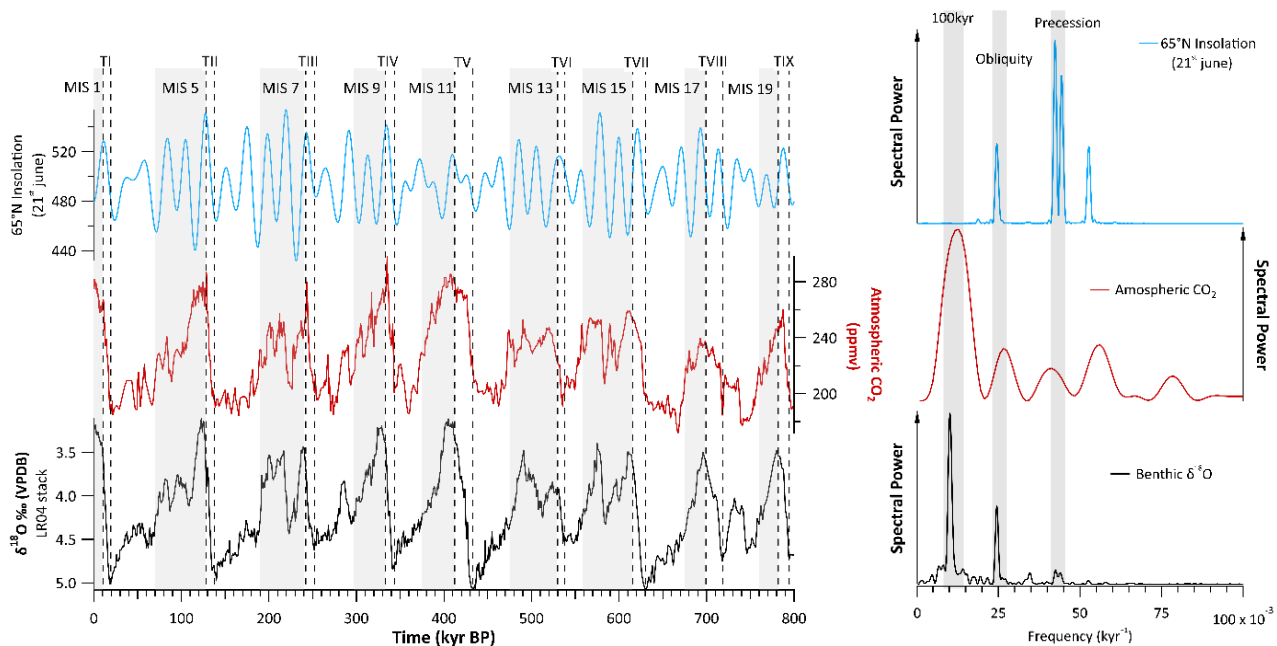


Figure 6 : À gauche : Évolution au cours des derniers 800 000 ans de la composition isotopique de l'oxygène (compilation globale, en bas en noir) (Lisiecki et Raymo, 2005), de la concentration atmosphérique en CO<sub>2</sub> (au milieu en rouge) (Lüthi et al., 2008) et de l'insolation à 65°N au 21 juin (en haut en bleu). À droite : Analyse spectrale par simple periodogramme des variables présentées à gauche. Adapté d'après Barker et Knorr, 2021.

Au Pléistocène, la dynamique des calottes glaciaires dans l'hémisphère Nord contrôle les variations climatiques à l'échelle orbitale. La théorie astronomique des climats proposée par Milankovitch au cours de la première moitié du XX<sup>e</sup> siècle est celle principalement utilisée pour expliquer le rythme de l'alternance de périodes glaciaires et interglaciaires (Berger, 1988). Selon sa théorie, les calottes glaciaires de l'hémisphère Nord croissent (fondent) lorsque l'insolation d'été est insuffisante (suffisante) pour faire fondre en été au moins la totalité de la neige formée au cours de l'hiver précédent. Autrement dit, la conjugaison d'étés doux et longs avec des hivers courts et peu rigoureux est optimale pour la croissance d'une calotte glaciaire. Ces conditions sont représentées par l'insolation d'été à 65°N qui serait le paramètre clé contrôlant la dynamique des calottes glaciaires dans l'hémisphère Nord. Or, cette insolation est elle-même contrôlée par les paramètres astronomiques de l'orbite terrestre que sont l'excentricité (forme de l'orbite terrestre), l'obliquité (inclinaison de l'axe de rotation de la Terre par rapport à son plan orbital) et la précession des équinoxes (mouvement de l'axe de rotation de la Terre). Parmi ces trois paramètres, c'est la précession qui contrôle majoritairement la variation de l'insolation à 65°N (Figure 6) en jouant sur la position des saisons sur l'ellipse, i.e. leur durée. Enfin, l'excentricité joue également un rôle d'amplification de la précession car lorsque l'excentricité est forte alors le contraste de durée des saisons est maximal. Sur la figure 7, les optimums interglaciaires (MIS 1 à 9) sont en phase avec des

maximums d'insolation d'été (à 65°N au 21 juin) causés par l'action conjuguée des paramètres astronomiques.

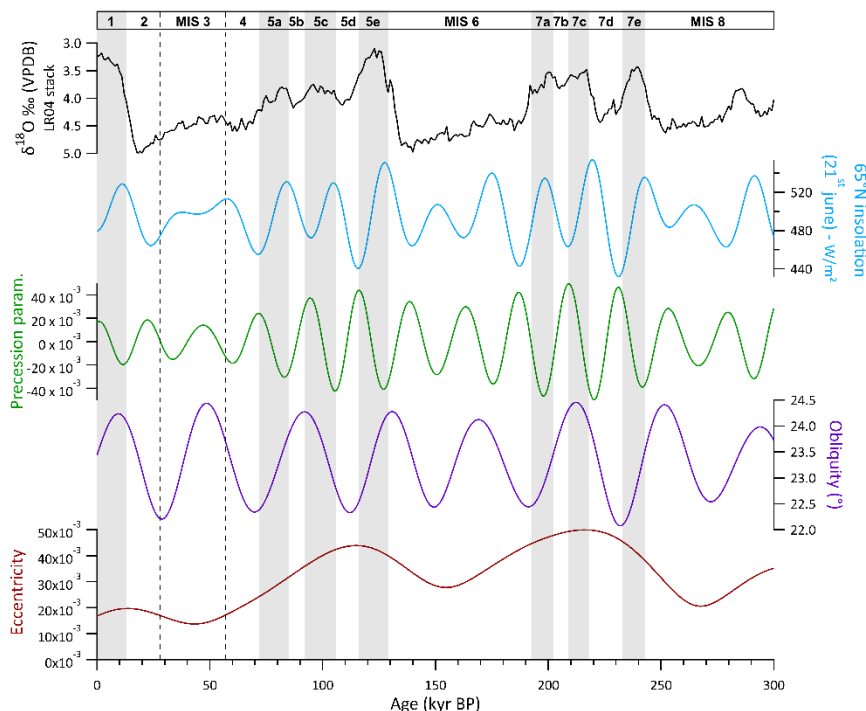


Figure 7 : Evolution de la concentration isotopique des foraminifères benthiques (stack LR04 ; Lisiecki et Raymo, 2005) et des paramètres astronomiques au cours des derniers 300 000 ans.

Dans le bassin Atlantique Sud, les variations climatiques du Pléistocène tardif sont associées avec des modifications de la température (Chiessi et al., 2015; Hou et al., 2020) et de la ventilation des masses d'eaux de surface (Wilson et al., 2011) et profondes (Böhm et al., 2015; Voigt et al., 2017; Waelbroeck et al., 2011). Deux modes de circulation profonde sont différenciés, un mode « interglaciaire » semblable à celui observé à l'actuel et un mode glaciaire observé en période glaciaire et notamment reconstruit au cours du dernier maximum glaciaire (Figure 8).

En période glaciaire, l'AMOC est légèrement moins intense qu'en interglaciaire. Cependant, la ventilation des masses d'eaux est assez différente (Henry et al., 2016; Voigt et al., 2017). En effet, la masse d'eau produite dans l'Atlantique Nord, analogue à la NADW est moins profonde et repose sur une masse d'eau de type AABW qui s'étend davantage dans l'Atlantique Nord (Figure 8 ; Curry et Oppo, (2005). Les déglaciations, périodes de transitions entre ces deux modes de circulation océanique, peuvent être impactées de manière significative par l'occurrence d'évènements de Heinrich. En effet, ce sont ces évènements de débâcles massives d'icebergs dans l'hémisphère qui

seraient à l'origine d'une réduction majeure de la production de NADW, pendant les déglaciations (Voigt et al., 2017) et au cours des périodes glaciaires, notamment la dernière (Böhm et al., 2015).

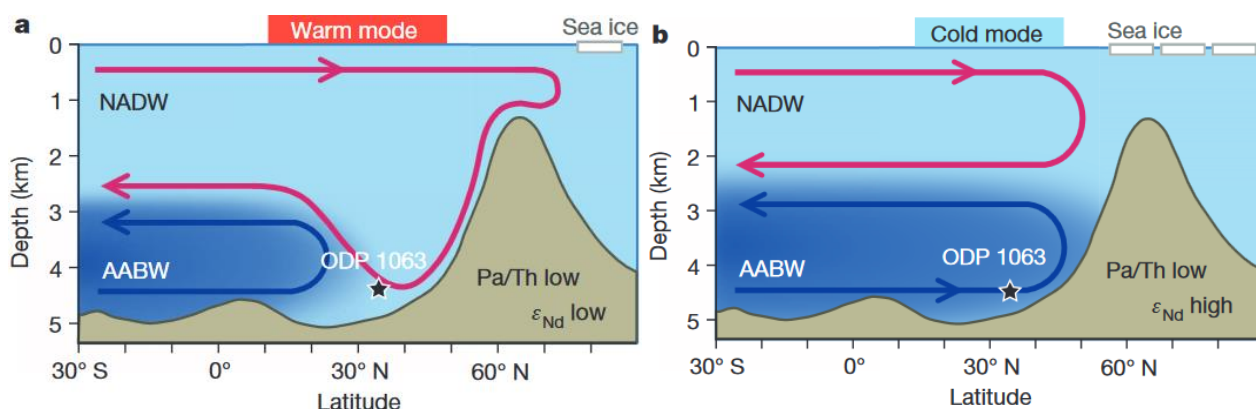


Figure 8 : Représentation schématique de la circulation Atlantique profonde (Böhm et al., 2015) en réponse à des conditions interglaciaires (a, warm mode) et glaciaires (b, cold mode).

Le passage d'un mode de circulation glaciaire à interglaciaire a lieu progressivement pendant les déglaciations. Au cours de celles-ci, des migrations latitudinales (vers le sud) des vents d'ouest de moyenne latitudes dans l'hémisphère sud ont été mises en évidence (Bard et Rickaby, 2009). Ces migrations se sont accompagnées d'une intensification de l'Agulhas Leakage (Caley et al., 2011; Peeters et al., 2004) induisant une augmentation de la salinité et de la température des eaux intermédiaires dans l'Atlantique Sud (Ballalai et al., 2019; Kasper et al., 2014) contribuant ainsi à la reprise de l'AMOC (Beal et al., 2011) malgré la fonte concomitante des calottes glaciaires dans l'Atlantique Nord.

### 1.2.2 Les interglaciaires des derniers 250 000 ans

Au cours des périodes interglaciaires, le climat est caractérisé par des valeurs élevées : (i) de températures de l'océan (ii) de concentrations atmosphériques en CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> et (iii) de niveau marin (Figure 6 et Figure 7). Néanmoins, les interglaciaires se développent dans des contextes astronomiques et climatiques variés présentant ainsi des différences notables (Colleoni et al., 2014; Cortese et al., 2007). Parmi les trois derniers interglaciaires (derniers 250 000 ans), le MIS 7 se distingue des MIS 1 et MIS 5e notamment en termes d'intensité, de durée et de structure (Tzedakis et al., 2009). Le MIS 7e est un interglaciaire « modéré » (Past Interglacials Working Group of PAGES, 2016) suivi, environ 10 000 ans plus tard, par un retour à des conditions glaciaires au MIS 7d (Figure 7) puis une seconde déglaciation (TIIIa) avant l'établissement des MIS 7c-b-a (Wendt et al., 2021). Le MIS 7 apparaît comme l'interglaciaire le plus contrasté des derniers 300 000 ans comme observable dans les enregistrements de δ<sup>18</sup>O des foraminifères benthiques (Figure 6).

Les MIS 5e et 1, plus récents, sont davantage documentés que le MIS 7e. Le MIS 5e (il y a ~ 125 000 ans) présente une concentration en CO<sub>2</sub> équivalente à celle de la période préindustrielle, mais une insolation estivale dans l'hémisphère Nord (Figure 9), une température moyenne annuelle de l'air et de surface de l'océan (+ 1 à + 2°C ; Kukla et al., (2002); Nascimento et al., (2022)) ainsi qu'un niveau marin plus élevés (+ 5 à + 9 m) qu'à l'Holocène (Capron et al., 2014; Dutton et Lambeck, 2012; Govin et al., 2015). De plus, l'amplitude du cycle saisonnier de température était plus prononcée dans l'hémisphère Nord au MIS 5e qu'à l'Holocène (Figure 9) induisant un régime de précipitations (et notamment de mousson) différent (Montoya et al., 2000; Suh et al., 2020). Par conséquent, les couverts de végétation entre le MIS 5e (en termes de composition et de répartition spatiale) et l'Holocène présentent des légères différences mises en évidence notamment en Afrique (Castañeda et al., 2009; Collins et al., 2014) et en Amérique du Sud (Rodríguez-Zorro et al., 2020).

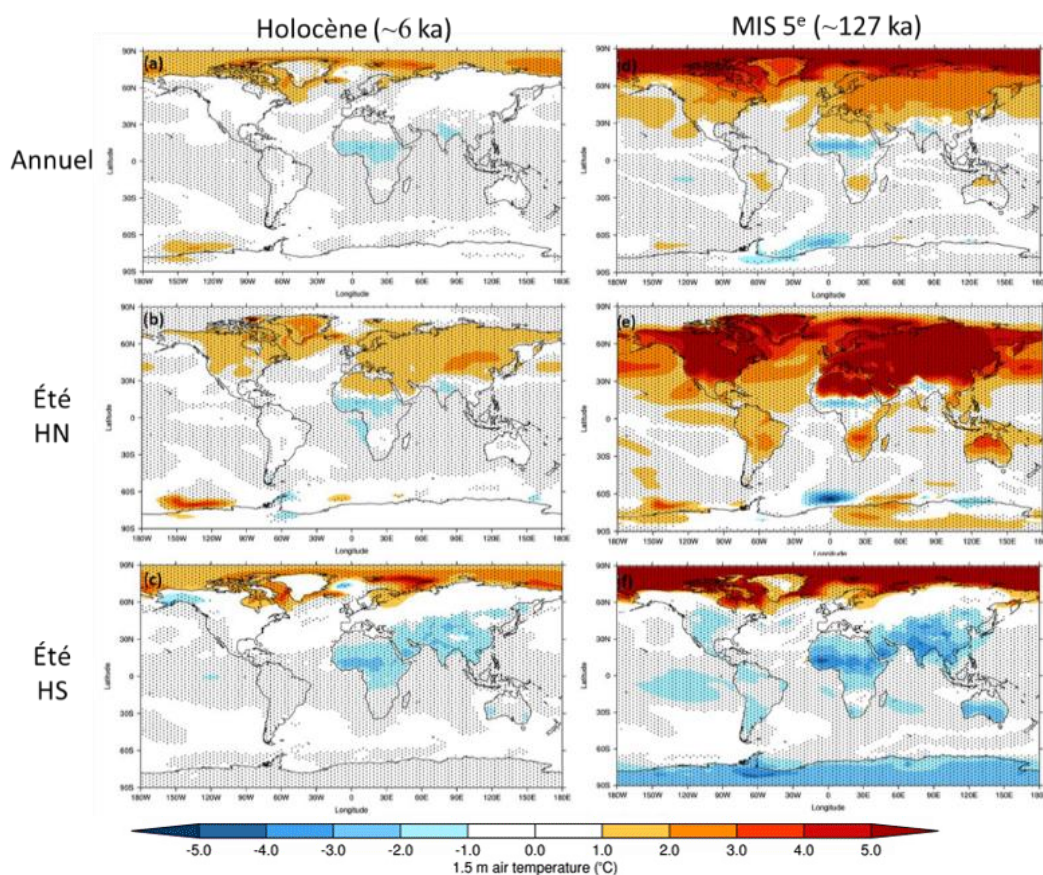


Figure 9 : Cartes de la température de l'air à 1,5 m (annuelles et au cours de l'été dans l'hémisphère Nord -HN- et dans l'hémisphère Sud -HS-) issues de simulation réalisées à l'aide du modèle HadGem3 pour les périodes Holocène (il y a 6 000 ans) et le dernier Interglaciaire (il y a 127 000 ans). Les températures sont exprimées en différence par rapport à la simulation de contrôle en conditions préindustrielles (Williams et al., 2020).



## 1.2.3 La variabilité climatique rapide

### 1.1.1.1 Les cycles de Dansgaard-Oeschger

Au cours des derniers 110 000 ans, la variabilité climatique à l'échelle millénaire et ses répercussions ont été étudiées à l'échelle globale grâce à de nombreux enregistrements, notamment dans l'Hémisphère Nord (e.g. Dansgaard et al., 1993). Les enregistrements polaires arctiques (NorthGRIP Comm. Members, 2004) de la composition isotopique de l'oxygène de la glace ( $\delta^{18}\text{O}$ , traceur de la température de l'air au-dessus de la calotte) indiquent la présence d'une cyclicité climatique à haute fréquence (~1 500 ans) (Orsi et al., 2014). Ce sont les événements de Dansgaard-Oeschger (DO) qui se composent : (1) d'une phase froide (Stade Groenlandais, GS pour « *Greenland Stadial* »), (2) d'un réchauffement abrupt et intense et (3) d'une phase chaude (Interstade Groenlandais, GIS pour « *Greenland Interstadial* ») caractérisée par un refroidissement plus lent (Landais et al., 2015). Des oscillations de la concentration atmosphérique en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{CH}_4$  ont aussi été mises en évidence, en phase avec les variations de température respectivement en Antarctique et au Groenland (Figure 10). Le rôle de la circulation océanique, qui connaît des variations en phase avec les DO, est souvent invoqué pour expliquer ce couplage interhémisphérique (cf. section 1.1.1.3) (McManus et al., 2004).

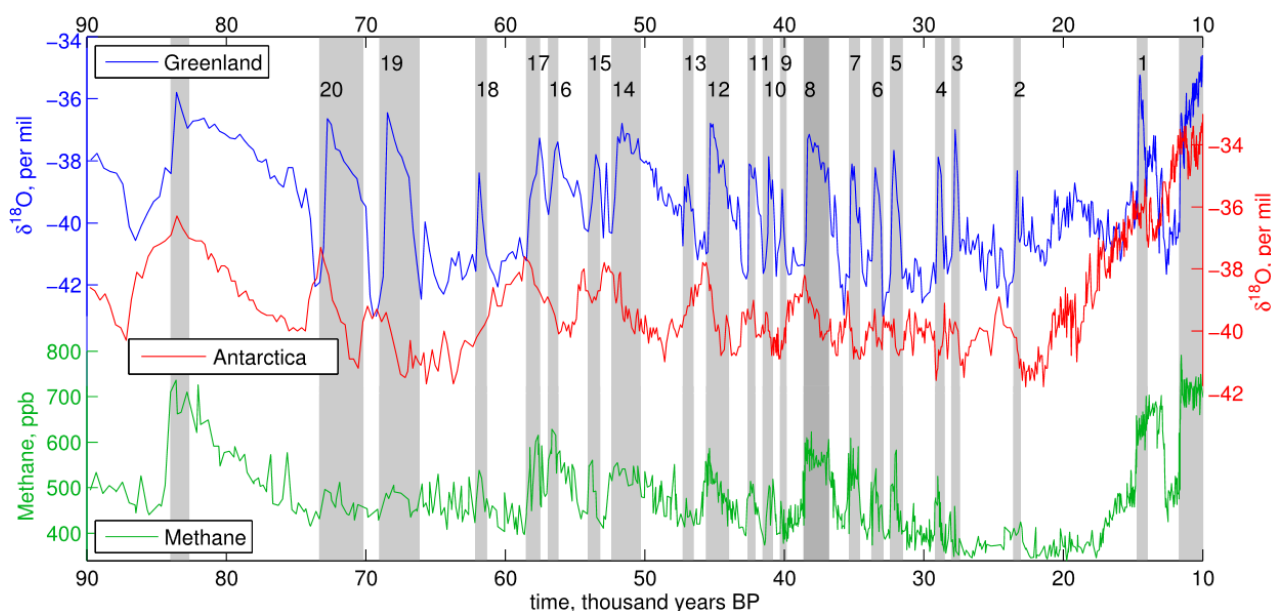


Figure 10 : Représentation du couplage interhémisphérique au cours de la dernière période glaciaire à partir de la composition isotopique de l'oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$ ) mesurée dans des carottes polaires (GISP2 au Groenland et Byrd en Antarctique). Le  $\delta^{18}\text{O}$  de la glace est un traceur de la température de l'air au-dessus de la calotte. Les aires grisées correspondent aux interstades groenlandais (GIS) associés à un réchauffement au Groenland en phase avec un refroidissement en Antarctique (Orsi et al., 2014).

### 1.1.1.2 Les évènements de Heinrich

Les calottes polaires jouent un rôle clé dans les variations climatiques. Sous l'effet de certaines contraintes encore mal comprises, ces calottes peuvent être déstabilisées et perdre en volume, induisant le transfert de glace vers les mers adjacentes. De tels évènements de « débâcles d'icebergs » (Heinrich, 1988) ont été identifiés (Figure 11) au cours de la dernière période glaciaire (Henry et al., 2016; Waelbroeck et al., 2018), et sont associés à certains des stades Groenlandais (Kim et al., 2012) ou ont lieu au cours des terminaisons glaciaires (Barker et al., 2009; Cheng et al., 2009; Martrat et al., 2014).

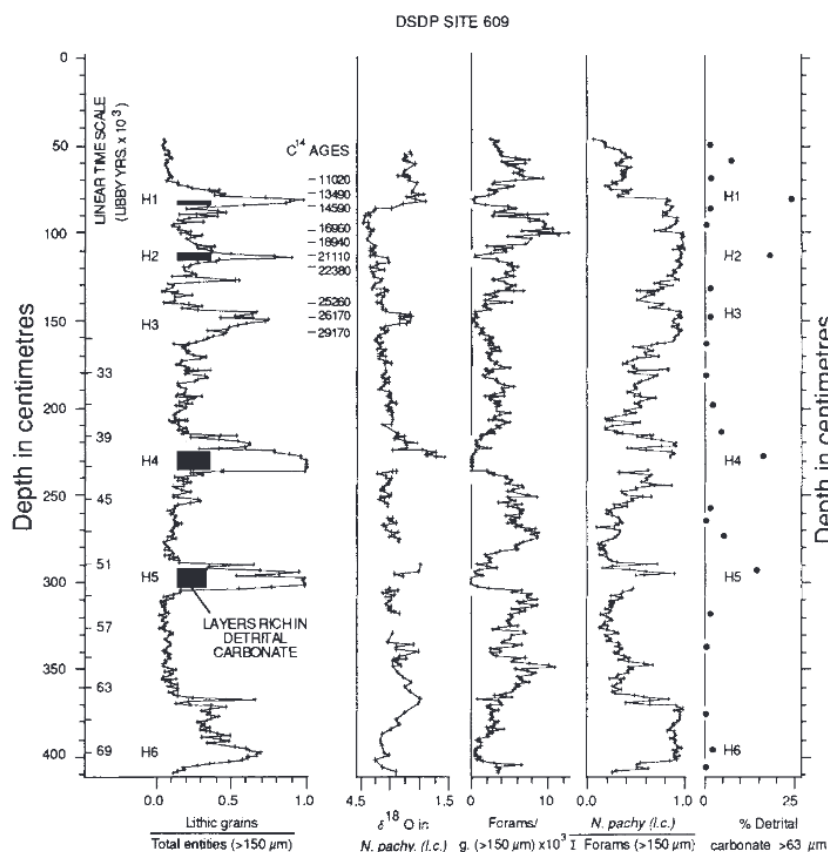


Figure 11 : Observation des couches détritiques associées aux évènements de Heinrich (référéncés H1 à H6 au cours des derniers 65 ka) au Site DSDP 609 dans l'Atlantique Nord (Bond et al., 1992).

Les icebergs détachés de la calotte dérivent et fondent graduellement au sein de l'Atlantique Nord. Ces apports conséquents d'eaux douces et froides diminuent la densité des eaux de surface juste en amont de leur zone de plongée dans les mers nordiques où elles convectent pour former des eaux profondes alimentant la NADW (cf. section 1.1.2). Or, la densité diminuée de ces eaux réduit leur capacité à plonger, provoquant alors un ralentissement général de l'AMOC (Böhm et al., 2015; Denton et al., 2010; Henry et al., 2016) à l'origine de changements climatiques à l'échelle globale (Jaeschke et al., 2007; Ma et al., 2021; McGee et al., 2014).

De tels évènements ont été mis en évidence dans les archives sédimentaires marines collectées entre 40 et 55°N (appelée bande de Ruddiman) dans l'Atlantique Nord par la présence de couches de grains détritiques (IRD, *Ice Rafted Debris*) dont la taille est trop importante pour qu'ils aient été charriés par le vent ou les courants (Bond et al., 1992). Les intervalles de ralentissement significatif de l'AMOC associés à de telles débâcles d'icebergs ont été nommés évènements de Heinrich (HE ; Bond et al., 1992; Heinrich, 1988). Leur occurrence ne semble pas se restreindre au dernier cycle climatique (Figure 11) puisque des évènements similaires ont été identifiés dans les enregistrements sédimentaires au cours des derniers 640 000 ans (Hodell et al., 2008).

### 1.1.1.3 La bascule bipolaire

La bascule bipolaire (*bipolar seesaw*) est un modèle thermodynamique développé pour expliquer les variations climatiques rapides couplées entre les hémisphères Nord (cycles de Dansgaard-Oeschger) et Sud (*Antarctic Isotope Maximum*, AIM) avec ou sans évènement de Heinrich notamment au cours de la dernière période glaciaire (Broecker et al., 1990; Crowley, 1992; Stocker et Johnsen, 2003) en réponse aux variations de l'AMOC (McManus et al., 2004). Pendant les stades d'Heinrich, i.e. stades groenlandais associés à un évènement de Heinrich, la bascule bipolaire est la plus marquée (Davtian et Bard, 2023). Les apports d'eau douce dans l'Atlantique Nord induisent un ralentissement de l'AMOC et par extension du transport méridional interhémisphérique de chaleur dans l'Atlantique (Stocker et Johnsen, 2003). Les eaux chaudes de surface stagnent ainsi dans l'Atlantique Sud qui se réchauffe, alors que l'Atlantique Nord se refroidit (Barker et Diz, 2014). Ce contraste thermique asymétrique entre le Nord et le Sud a notamment été mis en évidence à partir respectivement de reconstructions de la température de l'air au Groenland et en Antarctique (Figure 10). La réduction de la production de NADW dans les mers nordiques ainsi que l'extension de la banquise dans l'Atlantique Nord favorisent l'accumulation de chaleur dans l'océan de subsurface (Knorr et Lohmann, 2007) par des échanges thermiques diminués entre l'océan et l'atmosphère lors de la plongée des eaux. Ce réchauffement de subsurface se propage (via des ondes de Kelvin-Rossby) vers le Sud puis vers les océans Austral, Indien et Pacifique pendant ces périodes d'AMOC réduite (Pedro et al., 2018). De plus, la diminution du transport de chaleur dans l'Atlantique est compensée par un transport de chaleur accru : (i) par la circulation océanique dans le Pacifique qui est un stock de chaleur durant ces intervalles (Pedro et al., 2018) et (ii) par l'atmosphère via la migration vers le Sud de la ZCIT (Portilho-Ramos et al., 2017). Néanmoins, la chronologie précise et les mécanismes précurseurs de cette variabilité climatique rapide ne sont pas encore entièrement contraints. En effet, de récentes études ont mis en évidence le rôle de l'océan dans le déclenchement

des évènements de Heinrich (Alvarez-Solas et al., 2010). En effet, le ralentissement de l'AMOC (et de la convection dans les mers nordiques) entraînerait un réchauffement de subsurface (Max et al., 2022) dans l'Atlantique Nord, favorisant ainsi la déstabilisation de la calotte (Alvarez-Solas et Ramstein, 2011). Selon ce scénario étayé par un nombre croissant d'études, le ralentissement de l'AMOC ne serait donc pas une conséquence mais une cause des débâcles d'icebergs.

#### 1.2.4 Scénario des terminaisons glaciaires

Les terminaisons glaciaires sont des périodes de transition entre les périodes glaciaires et interglaciaires. Le passage d'un mode glaciaire à interglaciaire est dû à : (i) une augmentation de l'insolation d'été dans l'hémisphère Nord, (ii) la perte majeure en volume des calottes polaires (principalement dans l'hémisphère Nord) et (iii) l'augmentation de la concentration atmosphérique en CO<sub>2</sub> (Cheng et al., 2009). Il est important de noter que c'est l'action conjuguée de ces trois facteurs notamment, associée à des réorganisations des circulations atmosphériques et océaniques qui permet le passage à une période interglaciaire (Denton et al., 2010). Tous les maxima d'insolation d'été dans l'hémisphère Nord ne sont pas associés à des terminaisons glaciaires (Figure 6). La fin de la période glaciaire serait également favorisée par la déstabilisation interne de la calotte glaciaire lorsque celle-ci atteint un volume trop important (Barker et Knorr, 2021).

La perte en volume des glaces provoque des débâcles massives d'icebergs dans le bassin Atlantique Nord (Denton et al., 2010; Knutti et al., 2004). En dérivant et fondant graduellement, ces morceaux de calotte apportent des quantités très importantes d'eau douce diminuant la salinité des eaux de surface par dilution. Ces masses d'eau ne peuvent (physiquement) plus plonger dans l'Atlantique Nord et la production de NADW se retrouve fortement ralentie. Par conséquent, la circulation thermohaline est affaiblie à l'échelle globale et notamment dans le bassin Atlantique.

Le transport océanique méridional et superficiel de chaleur se retrouve diminué, réduisant par conséquent l'advection des eaux chaudes vers le Nord dans le bassin Atlantique (Dahl et al., 2005). Cette bascule bipolaire N-S (*bipolar seesaw*) largement observée pendant les évènements de Heinrich induit une migration vers le Sud de la ZCIT. Cette migration permet un transport interhémisphérique accru par l'atmosphère (Bischoff et Schneider, 2016; McGee et al., 2014) pour « compenser » la réduction du transport cross-équatorial océanique. L'intensification du transport atmosphérique vers le Nord (i.e. la cellule boréale de Hadley) s'accompagne en parallèle d'un affaiblissement de la cellule australe de Hadley. Cela a pour conséquence de perturber la circulation des vents d'Ouest de moyenne latitude dans l'hémisphère Sud (Bischoff et Schneider, 2016).

En réponse, ces vents d'Ouest migrent vers les pôles (Biaostoch et al., 2009). D'une part, la migration des vents d'Ouest permet une intensification de l'upwelling austral, autour de l'Antarctique (Lee et al., 2011). Des eaux riches en carbone issu de la reminéralisation en profondeur sont exposées à l'atmosphère et émettent des quantités massives de CO<sub>2</sub> (Tang et al., 2016), expliquant en partie l'augmentation de la concentration atmosphérique de CO<sub>2</sub> observée dans les archives glaciaires (Jouzel et al., 2007). D'autre part, en migrant vers le Sud, ces vents d'Ouest ne s'opposent plus à l'écoulement zonal du courant de l'*Agulhas Leakage* (AL) depuis l'océan Indien vers l'Atlantique Sud (Bard et Rickaby, 2009). Les eaux chaudes et salées convoyées par ce courant se répandent ainsi dans l'Atlantique Sud via le gyre subtropical augmentant la température et la salinité de ce bassin océanique (Simon et al., 2013) et favorisant la reprise de l'AMOC.

L'action conjuguée de ces différents processus favorise la fin de la période glaciaire (Barker et Knorr, 2021 ; Figure 12).

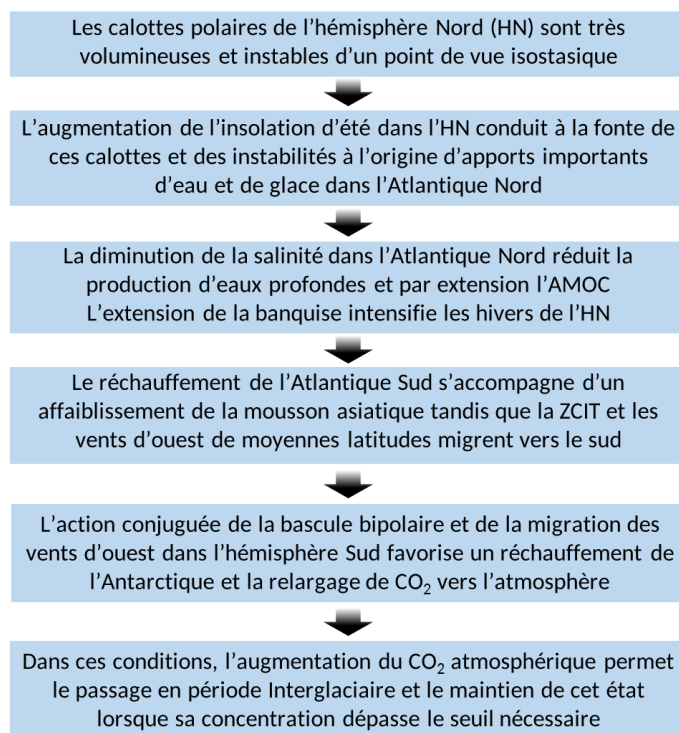


Figure 12: Représentation schématique de l'ensemble des mécanismes jouant un rôle au cours d'une déglaciation. Adapté d'après Denton et al., (2010).

L'augmentation graduelle du CO<sub>2</sub> atmosphérique augmente l'effet de serre, induisant un réchauffement de l'air à la surface de la Terre. L'accumulation des eaux chaudes et salées convoyées par l'*Agulhas Leakage* jouerait un rôle dans la reprise complète de l'AMOC par leur transport vers l'Atlantique Nord (Peeters et al., 2004). Par des boucles de rétroaction impliquant ces mécanismes, le climat change d'un état glaciaire à interglaciaire caractérisé notamment par : (i) un faible volume

des glaces/haut niveau marin, (ii) une concentration atmosphérique de CO<sub>2</sub> élevée, (iii) une température relativement plus élevée et (iv) une circulation océanique intense.

La dernière déglaciation (Terminaison I, TI) est caractérisée, comme la TIII mais contrairement à la TII, par l'occurrence successive de variations climatiques abruptes. En effet, la dernière déglaciation aurait débuté il y a environ 18 ka (Barker et al., 2009), rapidement suivie par trois évènements abrupts : (i) l'évènement de Heinrich 1 (H1), (ii) le Bølling Allerød (B/A) puis (iii) le Dryas Récent (YD, *Younger Dryas*) (Barker et al., 2009). Le Dryas Récent et Heinrich 1 sont associés à un affaiblissement de l'AMOC, un refroidissement de l'Atlantique Nord et un réchauffement (notamment en subsurface) de l'Atlantique Sud (Santos et al., 2022; Schmidt et al., 2012; Umling et al., 2019). Le Bølling Allerød est, au contraire, un évènement associé à une reprise de l'AMOC diminuant le contraste thermique entre les bassins Atlantique Nord et Sud. En conséquence des modifications du gradient méridional de température, des réarrangements des circulations océaniques (Waelbroeck et al., 2011) et atmosphériques (Portilho-Ramos et al., 2017) ont été mises en évidence induisant des conditions d'humidité accrues au Nord-Est du Brésil (Arz et al., 1999; Behling et al., 2000).

La Terminaison II est aussi caractérisée par des débâcles d'icebergs dans l'Atlantique Nord, i.e. l'évènement de Heinrich 11 (H11), mais sans analogue au Dryas récent ni au Bølling Allerød (Martrat et al., 2014). L'absence d'analogues à ces évènements rapides est responsable de la forme plus progressive de la TII (Barker et Knorr, 2021), sans reprise de l'AMOC avant la fin de la terminaison glaciaire (Deaney et al., 2017). Enfin, la Terminaison III semble présenter une structure similaire à la TI caractérisée par 2 évènements majeurs de réduction de l'AMOC, séparés par un évènement abrupt de reprise de circulation océanique (Cheng et al., 2009).

Les évènements climatiques présentés précédemment sont liés à la dynamique des calottes glaciaires de l'hémisphère Nord et s'accompagnent de réorganisations des circulations fluides en réponse à la fonte de ces calottes. Ces changements climatiques induisent des modifications des régimes de précipitations (Ma et al., 2021; Simon et al., 2015; Yang et al., 2011), notamment dans la région Nord-Est du Brésil, sujet d'étude de cette thèse.

## 1.3 Variabilité climatique actuelle et passée dans la région Nord-Est du Brésil

### 1.3.1 Hydroclimat actuel du Nord-Est du Brésil

Le Nord-Est du Brésil présente des conditions hydroclimatiques très variables spatialement (Souza et Cavalcanti, 2009). Cette particularité est la conséquence des processus météorologiques liés aux conditions de l'océan Atlantique tropical de l'Ouest, et d'un effet de continentalité influençant la répartition des pluies (Figure 13). Un fort gradient de précipitations est observé entre : (i) la côte (entre Natal et Maceió, autour de 1 600 mm/an et au moins 150 jours de pluie annuels) et (ii) l'intérieur du continent (au-delà de 150 km de la côte, 600 mm/an avec jusqu'à 6 mois secs et moins de 100 jours de pluie par an ; Figure 13 ; Barbosa et Lakshmi Kumar, (2016); Carvalho et al., (2019); Schettini et al., (2021)). Sur la bande littorale Est, la saison humide est observée de mars à septembre tandis qu'à l'intérieur des terres, la période humide a lieu pendant l'été et surtout l'automne austral (de novembre à mai ; Figure 13 ; Grimm, (2011)).

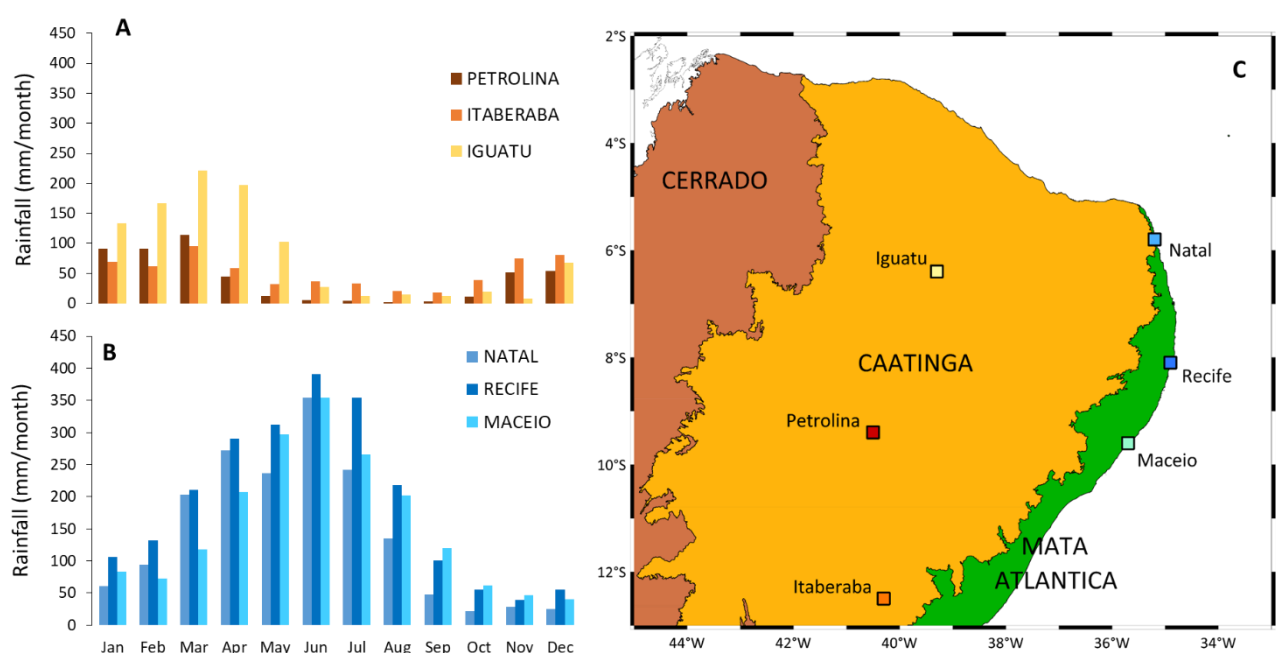


Figure 13: Répartition spatiale des précipitations (normales climatiques sur la période 1981-2010, Institut Météorologique National du Brésil, INMET) au Nord-Est du Brésil. A) Histogramme du cumul des pluies mensuelles relevées dans trois villes à l'intérieur des terres. B) Histogramme du cumul des pluies mensuelles relevées dans trois villes sur la bande littorale. C) Localisation géographique des villes présentées en A) et B) superposée aux biomes du Nord-Est du Brésil, le cerrado, la caatinga et la mata atlântica.

Pour comprendre les mécanismes qui influencent la répartition des précipitations à l'intérieur des terres du Nord-Est du Brésil, il faut considérer principalement le bassin Atlantique mais aussi les télé-connections avec le bassin Pacifique. La température de surface dans l'océan Atlantique ainsi que son gradient méridional interhémisphérique déterminent la position de la ZCIT (et de la bande

de dépression associée) dans ce bassin (Hastenrath, 2012; Nace et al., 2014). Tous deux conditionnent le régime d'alizés et les intensités relatives entre ceux soufflant du nord-est et ceux du sud-est qui convergent au niveau de la ZCIT. Or, ce sont les alizés qui transportent les masses d'air humide sur le territoire du Nord-Est du Brésil. C'est donc la température de surface de l'océan (SST, *Sea Surface Temperature*) de l'Atlantique qui, par ses interactions avec l'atmosphère, régit les précipitations au Nord-Est du Brésil (Pereira et al., (2020) ; Figure 14).

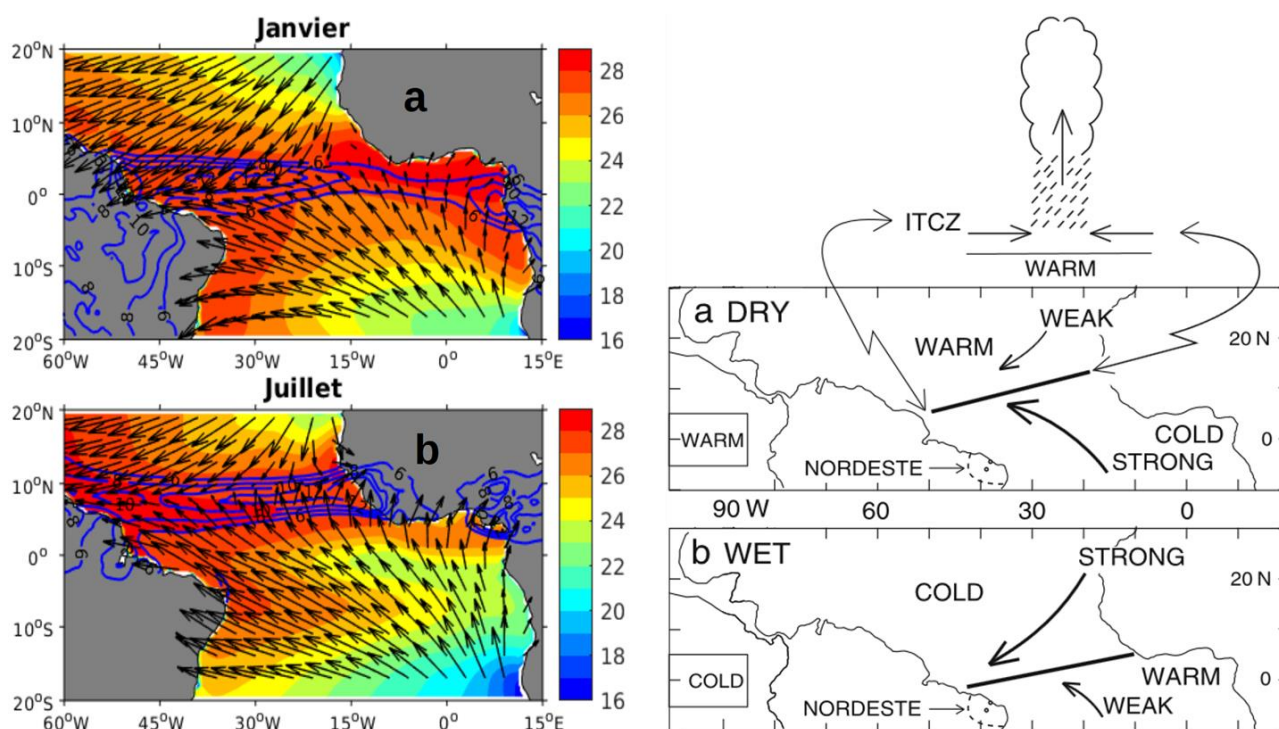


Figure 14 : Conditions hydroclimatiques de l'océan Atlantique tropical. À gauche : moyennes mensuelles (en janvier et en juillet) de la température de surface océanique (échelle de couleur, en °C), du régime de vents (flèches vecteurs) et des précipitations (en mm/jour), d'après Awo, 2018. À droite : illustration schématique des conditions hydroclimatiques du bassin Atlantique dans des conditions favorables : (a) à l'assèchement du Nord-Est du Brésil et (b) à des précipitations plus intenses dans cette même région (Hastenrath, 2012).

Les périodes sèches (saisons ou années anormalement arides) au Nord-Est du Brésil correspondent à : (i) une SST du bassin Atlantique tropical Nord élevée, (ii) une ZCIT plutôt au Nord, entre 2 et 10°N, (iii) des alizés du Sud-Est relativement forts et (iv) un fort gradient de SST interhémisphérique (Giannini et al., 2004; Hastenrath, 2012; Nace et al., 2014; Weldeab et al., 2006) (Figure 15 à g.). La situation opposée, i.e. conditions humides au Nord-Est du Brésil, est observée lorsque le complexe ZCIT-dépression tropicale-SST élevées se déplace vers le Sud. La SST de l'Atlantique tropical montre ainsi une corrélation significative avec les précipitations au Nord-Est du Brésil et est couramment utilisée comme forçage des modèle de circulation atmosphérique générale dans le but d'y reproduire les précipitations passées (e.g. Giannini et al., 2004). De plus,



les télé-connexions existant avec l'Atlantique Nord et le Pacifique notamment ont été mises en lumière par l'étude des modes de variabilités internes (i) l'oscillation Atlantique multidécadale (AMO, *Atlantic Multidecadal Oscillation* ; Knight et al.,(2005)) et (ii) le phénomène El niño (ENSO, *El-Niño Southern Oscillation* ; Schettini et al., (2017); Wagner, (1996)). Ces interactions influencent les régimes de pluies en Amérique du Sud (Cruz et al., 2009; Pereira et al., 2020).

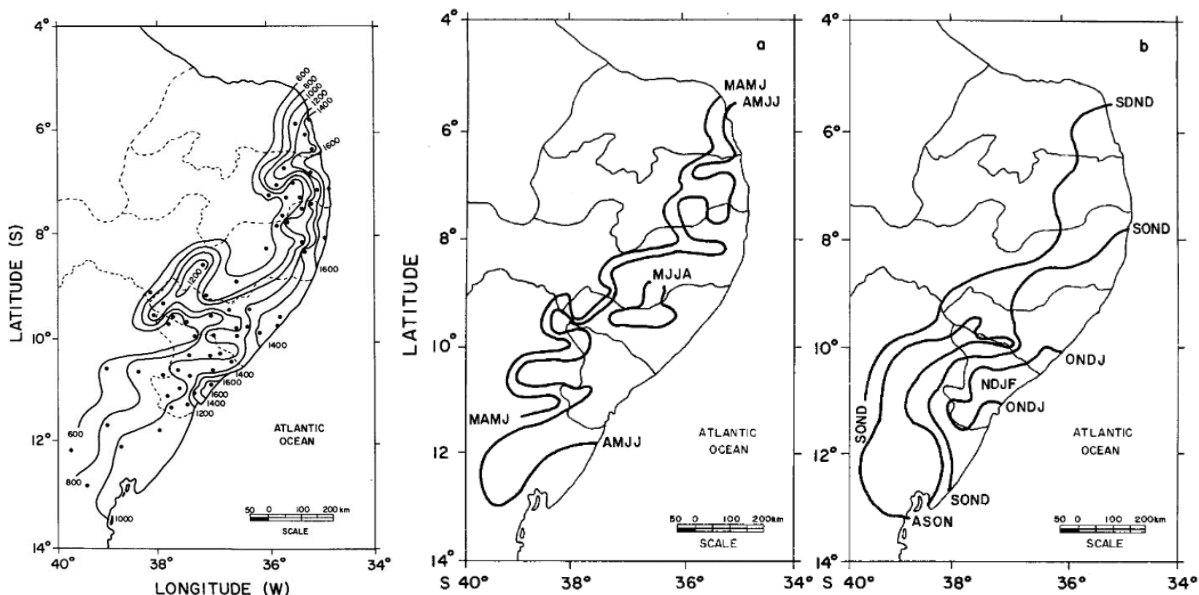


Figure 15 : À gauche : Distribution spatiale du cumul de précipitations annuelles au Nord-Est du Brésil. Au milieu et à droite : Représentation spatiale des saisons humides (a, à gauche) et sèches (b, à droite) au Nord-Est du Brésil. Les quatre lettres correspondent aux initiales des 4 mois consécutifs présentant le maximum (saison humide) ou le minimum (sèche) de précipitations. D'après (Rao et al., 1993).

Sur la bande littorale, la proximité de l'Atlantique tropical explique le cumul annuel de précipitations bien plus élevé (2 à 4 fois supérieur) qu'à l'intérieur des terres. Les villes côtières connaissent une saison humide qui s'étend de mars à septembre recouvrant l'automne et l'hiver austral (Figure 13). Au cours de ces périodes, les alizés du Sud-Est soufflent depuis le Sud favorisant la propagation des masses d'air humides vers les côtes (Domingues et al., 2017). De plus, les précipitations sont principalement observées pendant la nuit, impliquant les phénomènes de brise côtière nocturne pendant ces saisons où le contraste thermique océan/continent est maximal (Rao et al., 1993). La saison la plus sèche a lieu d'octobre à décembre (Grimm, (2011) ; Figure 15), quand l'ITCZ est la plus au Nord et que les alizés du Sud-Est sont les plus intenses, soufflant perpendiculairement à la côte (Domingues et al., 2017).

### 1.3.2 Répartition du couvert de végétation sur le territoire du Nord-Est du Brésil

La répartition des différents couverts de végétation sur le territoire du Nord-Est du Brésil est principalement influencée par la distribution spatiale des précipitations (Barbosa et Lakshmi Kumar, 2016). On observe donc des biomes variés suivant eux aussi un gradient zonal allant de la côte Atlantique vers l'intérieur du continent sud-américain (Figure 16).

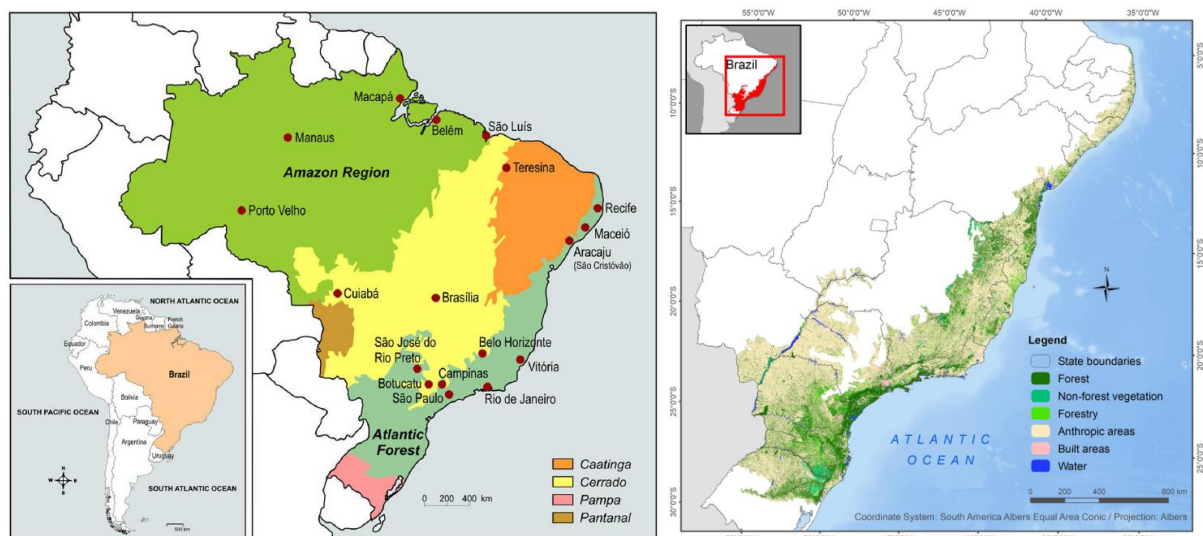


Figure 16 : À gauche : Répartition des biomes sur le territoire du Brésil : en vert foncé, forêt Amazonienne ; en vert clair, forêt Atlantique ; en jaune, cerrado ; en orange, caatinga (Oliveira-Ferreira et al., 2010). À droite : Occupation du sol sur le territoire de la forêt Atlantique : forêts (vert foncé), végétation non arborée (vert clair), sylvicultures (jaune clair), surface aménagées par l'Homme (rose et beige) et surfaces d'eau (bleu foncé ; Rezende, (2018)).

Au centre du Brésil, on retrouve une végétation appelée *cerrado*, caractérisée principalement par des plaines arborées de savane (Pessenda et al., 2010). Dans le Nord de la région du Nord-Est du Brésil, à l'intérieur des terres, une végétation arbustive et aride appelée *caatinga* est observée (Figure 16). La *caatinga* est une végétation présentant une forte variabilité spatiale principalement contrôlée par les précipitations (Tomasella, 2018). Elle se compose de steppes plus ou moins désertiques pouvant être parsemées d'arbustes ou d'arbrisseaux de taille variable. Cette végétation résistante aux hautes températures et adaptée aux sols rocheux et secs est de type xérophyte (se développant en milieu aride) et/ou thérophyte (survivant à la mauvaise saison sous forme de graines) (Oliveira, 2016). Le long des principaux cours d'eau se développent des forêts décidues de plaine alluviale. Enfin, le long du littoral Est du Brésil se développe la forêt Atlantique tropicale (*mata Atlântica*). Sur une bande d'une centaine de kilomètres de large depuis la côte, se développe une végétation tropicale humide d'arbres feuillus et caduques (Behling et al., 2000; Rezende, 2018). Depuis le XX<sup>e</sup> siècle, la *caatinga* et la forêt Atlantique subissent une pression anthropique importante. Ces zones naturelles sont converties en terres agricoles et urbaines pour plus de 2/3 de leur surface (Figure 16).

Ces changements d'occupation du sol s'accompagnent ainsi d'une fragmentation de ces biomes, les rendant plus vulnérables aux variations climatiques (Erasmi, 2014; Ribeiro et al., 2011).

A l'actuel, les modes de variabilité du climat influencent les conditions hydroclimatiques au Nord-Est du Brésil et, par extension, la répartition du couvert de végétation. Les changements principaux ont été observés au cours des événements *El Niño*. Ceux-ci provoquent, l'année suivante, des conditions d'aridité accrues à l'intérieur des terres affectant la caatinga et pouvant, pour les événements les plus extrêmes, induire une baisse de productivité de la végétation de caatinga (Erasmi, 2014; Pereira et al., 2020).

Il existe très peu de données sur la composition isotopique de la végétation des biomes de *caatinga* et de *mata Atlântica* au Nord-Est du Brésil. Pessenda et al., (2010) ont étudié la composition isotopique de différents types de végétation de biomes au Nord-Est du Brésil. Les espèces d'arbres présentent une signature isotopique  $\delta^{13}\text{C}$  principalement de type  $\text{C}_3$  (-22‰ à -33‰) tandis que les herbes peuvent présenter une signature en  $\text{C}_4$  ou en  $\text{C}_3$  (~ -12‰ ; ~ -32‰ respectivement) (Pessenda et al., 2010). En mesurant la composition isotopique de plantes pour quantifier la productivité des herbes par rapport au reste de la végétation, Lloyd et al., (2008) ont observé une signature principalement en  $\text{C}_3$  pour la végétation de caatinga au Nord-Est du Brésil avec une faible contribution des plantes en  $\text{C}_4$ . La composition isotopique des *n*-alcanes à longues chaînes ( $\text{C}_{27}$ - $\text{C}_{33}$ ) de sédiments de l'estuaire Mundaú-Manguaba montre la prédominance de végétation en  $\text{C}_3$  (-22‰ à -34‰) (Maioli et al., 2012). En outre, la végétation de mangrove, observée vers l'embouchure de rivières du NEB produit des *n*-alcanes à longues chaînes ( $> \text{C}_{27}$ ) présentant une signature isotopique de plantes en  $\text{C}_3$  i.e.  $< -28‰$  (Ceccopieri et al., 2021). À partir de ces résultats, nous supposons par la suite que, malgré une végétation adaptée aux conditions arides (pour lesquelles les plantes en  $\text{C}_4$  sont favorisées), la caatinga présente une signature isotopique appauvrie en  $^{13}\text{C}$  telle qu'observée chez les plantes en  $\text{C}_3$ .

### 1.3.3 Variations hydroclimatiques passées au NE Brésil

Les études réalisées sur les variations passées de l'hydroclimat du NE Brésil ont permis de mettre en lumière que l'occurrence des périodes humides est en lien avec les événements de Heinrich et les variations d'insolation.

Les études paléoclimatiques du Nord-Est du Brésil ainsi que de l'océan Atlantique tropical adjacent ont permis d'identifier des périodes humides au cours du Pléistocène tardif. Certaines de

ces périodes humides correspondent aux événements d'Heinrich du dernier cycle glaciaire au moins (H1–H6 ; Figure 17). Des pics des rapports Ti/Ca ou Fe/Ca qui indiquent des apports accrus en matériel terrigène dans les sédiments marins sont observés pendant les événements de Heinrich (Arz et al., 1998; Campos et al., 2019; Waelbroeck et al., 2018). De plus, ces événements correspondent à des périodes de croissance des spéléothèmes qui se développent dans des conditions d'humidité accrues favorisant l'infiltration des eaux dans le sous-sol (Wang et al., 2004). Au cours des deux dernières terminaisons, Wang et al., (2004) ont observé d'une part, une période humide vers 130 ka BP correspondant à l'évènement H11. D'autre part, l'évènement H1 et le Dryas Récent sont associés à des conditions humides tandis que le Bølling Allerød aurait été plus aride au Nord-Est du Brésil (Mulitza et al., 2017; Portilho-Ramos et al., 2017) d'après les enregistrements du rapport Ti/Ca et du  $\delta^2\text{H}$  des *n*-alcanes.

Les divers auteurs cités précédemment, par analogie avec l'hydroclimat actuel, expliquent ces périodes humides par le ralentissement de l'AMOC, associé aux événements de Heinrich, qui induit une migration de la ZCIT vers le Sud et une amplification des alizés du NE (cf. section 1.3.1 ; Jaeschke et al., (2007)).

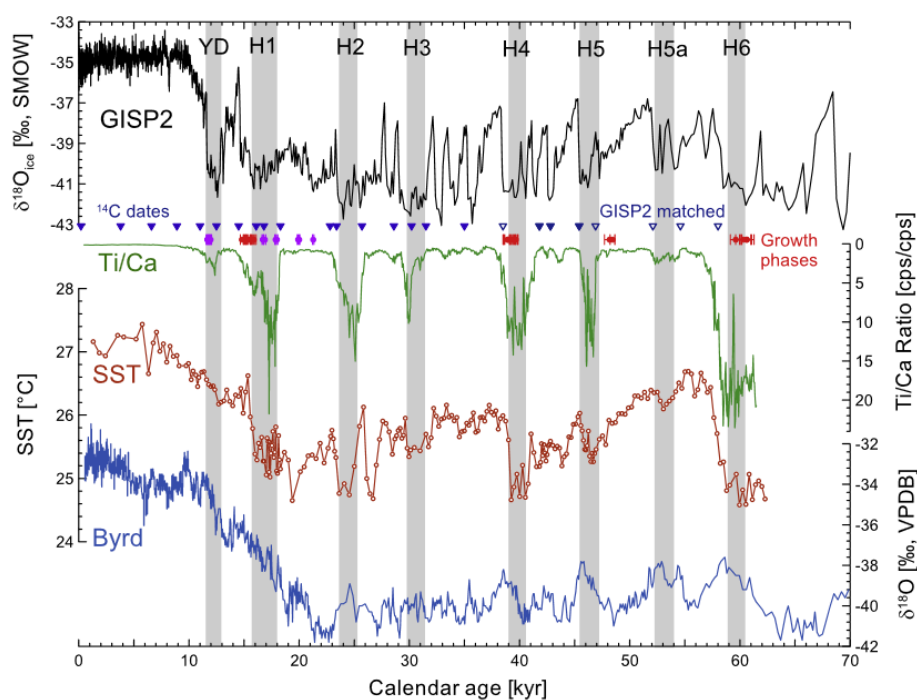


Figure 17 : Reconstruction des conditions hydroclimatiques au Nord-Est du Brésil dans l'Atlantique tropical de l'Ouest au cours des derniers 70 000 ans. En noir et en bleu, composition isotopique  $\delta^{18}\text{O}$  de la glace au Groënland, respectivement GISP2 et Byrd, comme traceur des variations climatiques rapides incluant les événements de Heinrich (H1 à H6) et le Dryas Récent (YD). En vert, rapport Titane/Calcium (Ti/Ca), traceur des apports terrigènes et par extension des conditions d'humidité sur le continent. En rouge, température de surface de l'océan (SST) reconstruite à partir des alcénones à longues chaînes (indice UK'37). D'après Jaeschke et al., 2007.

L'hydroclimat du Nord-Est du Brésil est étroitement lié, d'une part au régime de mousson sud-américaine par les grands mouvements de convection (ascendance) et de subsidence (descente) d'air qui se développent respectivement sur l'Amazonie et le Nord-Est du Brésil pendant l'été austral (Marengo et al., 2012). D'autre part, la position de la ZCIT joue un rôle majeur dans le transport des masses d'air humide sur le territoire du Nord-Est du Brésil (Hastenrath, 2012). Les variations de la mousson sud-américaine et de la ZCIT sont influencées par les variations d'insolation (Cruz et al., 2005; Roberts et al., 2017) et rythmées par la précession (Nascimento et al., 2021; Rodríguez-Zorro et al., 2020). Comme à l'actuel, les variations hydroclimatiques passées au Nord-Est du Brésil auraient évolué à l'inverse du reste du continent (et notamment l'Amazonie) sous l'influence de la mousson (Campos et al., 2022; Cruz et al., 2009). Ainsi, lorsque l'insolation d'été à 10°S est maximale, l'intensification de la mousson induit des conditions d'aridité accrue au Nord-Est du Brésil, et inversement (Cruz et al., 2009). De plus, Cruz et al., (2009) ont mis en évidence le rôle de la mousson, s'ajoutant aux migrations de la ZCIT, pour expliquer les variations d'humidité au Nord-Est du Brésil (~5°S). Campos et al., (2022) ont également démontré que les changements du gradient interhémisphérique de température dans l'Atlantique ont contraint les modifications d'intensité de la circulation de Walker sur le Nord du continent Sud-Américain et par extension l'intensité des régimes de précipitations au cours des derniers 115 000 ans. Légèrement plus au sud, à environ 10°S, Wang et al., (2004) ont reconstruit des conditions d'humidité accrues en phase avec des maxima d'insolation d'automne indiquant qu'à ces latitudes le lien avec la position de la ZCIT (qui se trouve la plus au sud à l'automne austral) est prédominant.

#### **1.3.4 Variations passées du couvert de végétation**

Les modifications passées du régime de précipitations sont associées à des variations du couvert de végétation (Azevedo, 2021). La plupart des reconstructions de végétation au Nord-Est du Brésil sont réalisées à partir de l'abondance de pollen ou de macro-fossiles de plantes. La présence de macro-restes de végétation dans des enregistrements sédimentaires étudiés par Wang et al., (2004) indiquerait l'extension de forêts décidues ayant remplacé, ou se mélangeant avec la caatinga au cours des périodes humides des derniers 200 ka. Ces périodes correspondent à des maximums d'insolation d'automne australe, qui semblent avoir gouverné les variations de végétation du Pléistocène tardif (Piacsek et al., 2022). En modélisant le couvert de végétation au NEB, Silveira et al., (2019) ont proposé : (i) que les forêts tropicales ne se trouvaient qu'à proximité des côtes au dernier interglaciaire (MIS 5e) et (ii) que les forêts humides isolées au sein de la caatinga se seraient étendues au dernier maximum glaciaire (DMG, ~20 ka BP). Ces résultats seraient la conséquence

de conditions plus arides au stade 5e et potentiellement plus humides au DMG. Cependant, plusieurs études ont reconstruit, à partir d'archives sédimentaires, des conditions sèches au DMG notamment (Jacob et al., 2007; Ledru et al., 2006) tandis que les évènements Heinrich 1 et le Dryas Récent étaient humides et caractérisés par une extension des forêts tropicales (Behling et al., 2000; Bouimetarhan, 2018; Dupont et al., 2009).

En utilisant la composition isotopique du carbone ( $\delta^{13}\text{C}$ ) de la matière organique totale (MOT), Jennerjahn et al., 2004) ont observé une diminution du  $\delta^{13}\text{C}$  (de -20‰ à -24‰) au cours d'évènements humides des derniers 85 ka. Au cours de ces périodes, la MOT est relativement plus riche en MO continentale, potentiellement issue de végétation en  $\text{C}_3$ . Le  $\delta^{13}\text{C}$  des *n*-alcanes (*n*- $\text{C}_{29}$  et *n*- $\text{C}_{31}$ ) transportés vers la marge Nord du NE du Brésil est enrichi (-29‰) au DMG et à l'actuel alors qu'il est plutôt appauvri (-33‰) au cours des évènements H1 et YD (Mulitza et al., 2017). Ces résultats sont en accord avec les études citées précédemment qui indiquent un développement de la végétation aride au DMG (herbes en  $\text{C}_4$  avec un  $\delta^{13}\text{C}$  plus enrichi) et une expansion des forêts humides pendant H1 et le Dryas récent (végétation arborée,  $\delta^{13}\text{C}$  très appauvri).

Pour résumer, au cours des périodes humides passées, les forêts humides se sont étendues et elles auraient remplacé (en partie) la végétation semi-aride sur le territoire de la caatinga. Des couloirs écologiques se seraient ainsi développés et auraient permis une connexion entre les forêts amazonienne et Atlantique (Behling et al., 2000; Bouimetarhan, 2018).

## **1.4 Reconstruction des conditions paléoenvironnementales par l'étude des propriétés géochimiques de la matière organique sédimentaire**

### **1.4.1 Les compositions isotopique et élémentaire de la matière organique totale comme traceurs des sources de ce matériel**

La matière organique est synthétisée par tous les êtres vivants et représente un mélange complexe de molécules de composition et de dégradabilité variables. Les propriétés et la composition de la MO varient selon : (i) l'écophysiologie de l'organisme qui l'a synthétisée et (ii) les conditions environnementales influençant la synthèse, le transport ainsi que la préservation ou dégradation de cette matière organique. Ainsi, la matière organique totale (MOT) est un mélange de matériels, provenant de nombreux organismes sources, et dont les compositions élémentaire et isotopique sont héritées de ces organismes mais également contrôlées par les conditions environnementales. L'analyse de la MO à une échelle plus fine (i.e. moléculaire) fournit une information plus précise,

puisque tous les organismes ne présentent pas la même diversité de molécules. Des marqueurs basés sur les molécules organiques sont ainsi identifiés et étudiés du fait de leur caractère spécifique à un nombre restreint d'organismes (cf. section 1.4.2). Pour résumer, la matière organique est un mélange complexe de matériels et un support d'informations puisque ses caractéristiques physico-chimiques dépendent des organismes sources et des conditions environnementales.

#### 1.4.1.1 Composition isotopique de la matière organique

Les éléments qui constituent la matière se composent de plusieurs isotopes qui diffèrent par leur nombre de neutrons (nombre de masse) et leur abondance dans l'environnement. Ainsi, le  $^{12}\text{C}$  est l'isotope du carbone le plus abondant, suivi par le  $^{13}\text{C}$  et enfin le  $^{14}\text{C}$ . Si le  $^{14}\text{C}$  est un élément radioactif et est largement utilisé pour la datation, les  $^{12}\text{C}$  et  $^{13}\text{C}$  présentent des demi-vies importantes et sont considérés comme stables. La notion de  $\delta$  (exprimée en ‰), qui traduit la composition isotopique d'un élément pour un échantillon, s'exprime telle que (Craig, 1953) :

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = \left( \frac{{}^{13}\text{R}_{\text{échantillon}}}{{}^{13}\text{R}_{\text{référence}}} - 1 \right) * 1000 \text{ Avec } {}^{13}\text{R} = \frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{12}\text{C}} \text{ (éq. 1)}$$

Cette notation permet ainsi de comparer la composition isotopique d'un échantillon par rapport à une référence qui dans le cas du carbone est un carbonate marin de bélemnite provenant de la formation de Pee Dee en Caroline du Sud (Urey et al., 1951). L'épuisement de la bélemnite de Pee Dee a donné lieu à l'adoption d'une nouvelle référence VPDB pour Vienna-PDB. Cette nouvelle référence a été calibrée par l'agence internationale de l'énergie atomique (AIEA).

Lors de la photosynthèse, un fractionnement isotopique (différence de comportements entre les isotopes) a lieu notamment au cours de deux principales étapes : l'assimilation du carbone ou carboxylation et la diffusion des molécules de  $\text{CO}_2$  atmosphérique au sein de la feuille (Tcherkez, 2010). Chez les plantes en  $\text{C}_3$ , la fixation du carbone par l'enzyme rubisco entraîne un fractionnement isotopique de -29‰ tandis que les plantes en  $\text{C}_4$  utilisent un métabolisme de fixation à deux étapes impliquant la PEP-carboxylase (-1‰) puis la rubisco (-29‰) induisant une composition isotopique intermédiaire pour les plantes en  $\text{C}_4$  (~ -14‰) (O'Leary, 1988). La diffusion du  $\text{CO}_2$  au sein de la feuille est commune à toutes les plantes, quelle que soit la voie photosynthétique, induisant un fractionnement isotopique d'environ -4‰. La composition isotopique de la matière organique finalement produite par les organismes autotrophes dépend du caractère limitant de ces différents processus (Tcherkez, 2010) mais également d'autres paramètres réunis dans une équation issue des travaux de Farquhar et al., (1982) :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{plante}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{atm}} - A - C \left( \frac{P_i}{P_{\text{atm}}} \right) \quad (\text{éq. 2})$$

Cette équation dérivée de l'équation originelle exprime la composition isotopique en  $^{13}\text{C}$  de la plante ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{plante}}$ ) en fonction de :

- Le  $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$ , la composition isotopique de la source de carbone utilisé lors de la photosynthèse, ici le  $\text{CO}_2$  atmosphérique.
- La constante A décrivant la différence de diffusivité entre le  $^{13}\text{CO}_2$  et le  $^{12}\text{CO}_2$  dans les feuilles.
- La constante C représentant la voie métabolique d'assimilation du carbone (principalement  $\text{C}_3$  ou  $\text{C}_4$ ).
- Le rapport entre les pressions partielles de  $\text{CO}_2$  de l'air contenu dans l'espace intercellulaire et de l'air atmosphérique (respectivement  $P_i$  et  $P_{\text{atm}}$ ). Les paramètres environnementaux (luminosité, température et humidité principalement) conditionnent la valeur de  $P_i$ . Par exemple, des conditions de stress hydrique ou salin induisent une diminution de la conductance stomatique. Si la conductance stomatique est réduite, la pression interne de  $\text{CO}_2$  diminue car il y a moins d'échanges plante-atmosphère.

Les conditions environnementales influencent les différents paramètres de cette équation, et par extension, le  $\delta^{13}\text{C}$  de la matière organique produite par la plante. Si la composition isotopique du  $\text{CO}_2$  atmosphérique et le fractionnement isotopique lié à chaque voie photosynthétique restent constants sur une période de temps donnée, il est possible d'étudier les changements environnementaux (Bocherens et al., 1993; Dawson et al., 2002).

Sur des périodes de temps au cours desquelles les variations de  $p\text{CO}_2$  et de  $\delta^{13}\text{CO}_2$  sont faibles, ce sont la voie photosynthétique et les stress environnementaux qui sont les paramètres majeurs influençant le  $\delta^{13}\text{C}$  de la MO végétale. Les différentes voies photosynthétiques sont héritées d'adaptations métaboliques des plantes au cours de leur évolution et adaptées à des environnements variés. La température et le taux de précipitations seraient les paramètres clés contrôlant ces adaptations environnementales (Rao et al., 2017). Le métabolisme en  $\text{C}_4$  serait une adaptation de certains végétaux en réponse à des pressions environnementales telles que : (i) une température de l'air élevée, (ii) une faible concentration en  $\text{CO}_2$ , (iii) un fort rayonnement solaire et (iv) un stress hydrique (Patalano et al., 2021; Sage et al., 1999; Stock et al., 2004). Les plantes en  $\text{C}_4$  sont abondantes dans les environnements arides, notamment sur le continent africain (Feakins et al., 2007).



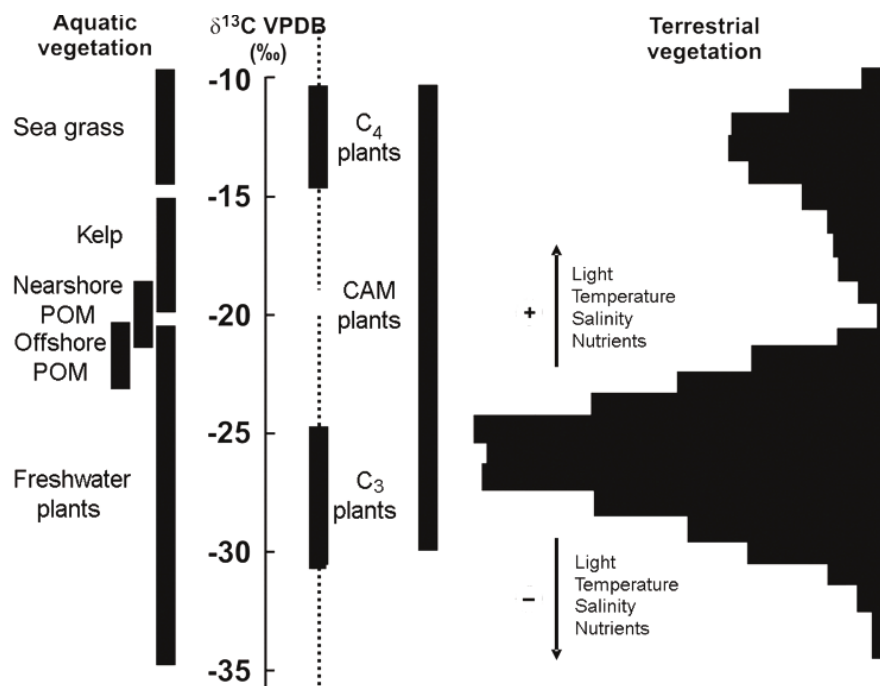


Figure 18 : Répartition des valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  au sein des plantes terrestres (photosynthèse en  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$  et le Métabolisme Acide Crassuléen, Crassulean Acid Metabolism -CAM- non détaillé ici) et des végétaux aquatiques (Tütken, 2011).

En réponse à ces pressions environnementales, les différences métaboliques entre les plantes en  $\text{C}_3$  et  $\text{C}_4$  permettent leur distinction basée sur leur composition isotopique du carbone,  $\delta^{13}\text{C}$ . La Figure 18 illustre cette différence : les plantes en  $\text{C}_4$  (-14‰ en moyenne) sont plus enrichies en  $^{13}\text{C}$  que les plantes en  $\text{C}_3$  (-28‰ en moyenne). Depuis les années 1950, de nombreuses études ont répertorié les valeurs de composition isotopique des végétaux supérieurs permettant d'établir des gammes de valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  en fonction de la voie photosynthétique ( $\text{C}_3$  ou  $\text{C}_4$ ) ou du type d'organisme (végétaux terrestre ou phytoplancton). Le Tableau 1 regroupe des valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  de la MOT issues de la littérature : les plantes en  $\text{C}_3$  présentent un  $\delta^{13}\text{C}$  compris entre -25 et -30‰ de -28‰ en moyenne ; les plantes en  $\text{C}_4$  ont un  $\delta^{13}\text{C}$  variant autour de -14‰ (-9 à -16‰) ; le phytoplancton marin est caractérisé par un  $\delta^{13}\text{C}$  oscillant autour de -21‰ entre -18 et -23‰.

Tableau 1 : Composition isotopique du carbone ( $\delta^{13}\text{C}$ ) de la matière organique totale

Référence	Plantes en $\text{C}_3$	Plantes en $\text{C}_4$	Phytoplancton marin
Sikes et al., 2009	En moy. -28‰	-	-19‰ à -23‰
Twichell et al., 2002	-27‰	-14‰	-20‰ à -22‰
Dupont et al., 2009	-25‰ à -30‰	-10‰ à -15‰	-
Ogrinc et al., 2005	En moy. -26‰	-	-21‰
Gireeshkumar et al., 2013	-26‰ à -30‰	-9‰ a -16‰	-18‰ à -22‰
Remeikaitė-Nikienė et al., 2016)	-28‰	-	-22‰
O'Leary, 1988	-28‰	-14‰	-

### 1.4.1.2 Tracer les sources de la matière organique

La caractérisation de la composition élémentaire (notamment en carbone et azote) de la matière organique est également un moyen d'identifier les sources majeures qui la produisent. Les plantes vasculaires contiennent une grande quantité (environ 90%) de lignine, cellulose et hémicellulose qui sont des composés riches en carbone. Par ailleurs, les organismes phytoplanctoniques sont composés en majeure partie de protéines, des molécules très azotées (Gao et al., 2012; Twichell et al., 2002; Wilson et al., 2005). Ainsi, le rapport  $C_{org}/N_{tot}$  ( $C_{org}$ , carbone organique total ;  $N_{tot}$ , azote total), est largement utilisé pour différencier les sources de MO dans les environnements aquatiques. Les plantes terrestres, présentent classiquement un rapport  $C_{org}/N_{tot}$  élevé (supérieur à 12) tandis que le phytoplancton est caractérisé par des valeurs faibles de ce rapport, inférieures à 10 (Yang et al., 2011; Yu et al., 2010).

Le  $C_{org}/N_{tot}$  est couramment associé au  $\delta^{13}C_{org}$  ( $\delta^{13}C$  du carbone organique) afin de différencier les plantes en  $C_3$  et  $C_4$ , sur un diagramme (Figure 19) du  $\delta^{13}C_{org}$  en fonction du rapport  $C_{org}/N_{tot}$  (Lamb et al., 2006; Meyers, 1994). On observe que, malgré les recouvrements, ce diagramme permet effectivement de discriminer l'origine de la MO à partir de mesures à l'échelle de la MOT de la composition isotopique et élémentaire.

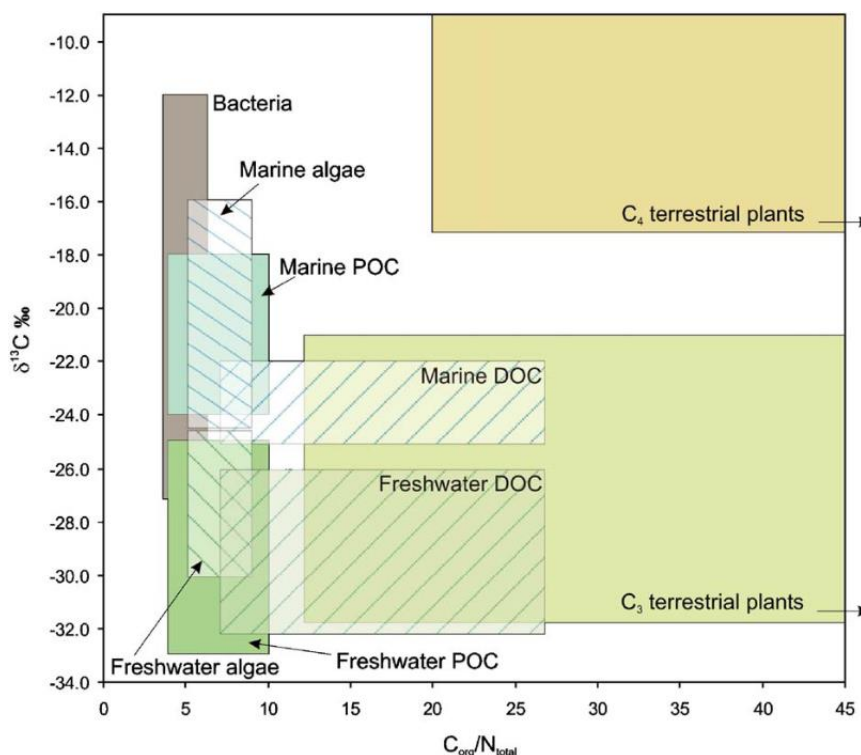


Figure 19: Représentation graphique des gammes de  $\delta^{13}C_{org}$  et  $C_{org}/N_{tot}$  de la matière organique retrouvée dans les environnements côtiers. Crédits : (Lamb et al., 2006).

Des modèles de mélange sont couramment employés pour quantifier les proportions relatives des différentes sources de MO au mélange obtenu dans les sédiments marins (e.g. Ogrinc et al., 2005; Remeikaitė-Nikienė et al., 2016). Ces mélanges utilisent généralement 2 signatures isotopiques moyennes pour distinguer le pôle terrestre (-28‰) du pôle marin (-21‰). Néanmoins, le choix des signatures isotopiques est essentiel ainsi que le fait de contraindre les différentes sources dans la zone d'étude (Sikes et al., 2009). Ces mélanges permettent de quantifier la contribution d'une source (généralement l'abondance relative de MO terrestre), et, dans le cadre de reconstruction paléoenvironnementales, l'évolution temporelle de la contribution des sources. Il est ainsi possible de mettre en lumière une contribution accrue du pôle terrestre au cours d'évènements humides, favorisant le transport de MO terrigène vers les sédiments marins (Briggs et al., 2013). Ces interprétations sont également possibles en comparant les évolutions des signaux de %C<sub>org</sub>, C<sub>org</sub>/N<sub>tot</sub> du δ<sup>13</sup>C et du δ<sup>15</sup>N au cours du temps (Jennerjahn et al., 2004).

Tableau 2 : Composition isotopique de l'azote (δ<sup>15</sup>N) de la matière organique totale

Référence	Plantes en C <sub>3</sub>	Plantes en C <sub>4</sub>	Phytoplancton marin
Ogrinc et al., 2005	En moyenne : 1‰		7.5‰
(Remeikaitė-Nikienė et al., 2016)	3‰	-	4‰ à 6‰

#### 1.4.1.3 Limites et contraintes de l'approche « totale »

Cependant, au cours du transport et de l'enfouissement de la MO dans les sédiments aquatiques, celle-ci est exposée à de nombreux processus pouvant affecter sa composition et par extension ses signatures élémentaire (principalement) et isotopique. Trois facteurs principaux modifient ainsi le rapport C<sub>org</sub>/N<sub>tot</sub> de la matière organique : (i) les besoins en nutriments des organismes consommateurs, (ii) les conditions de préservation et (iii) la « dégradabilité » des molécules. Par conséquent, le signal du C<sub>org</sub>/N<sub>tot</sub> dans les sédiments peut être difficile à interpréter.

La minéralisation de la matière organique dépend des besoins en nutriments des organismes qui la consomment. Par exemple, le rapport de Redfield des organismes phytoplanctoniques est de 106/16/1 (C/N/Phosphore) (Twichell et al., 2002). Ils utilisent environ 7 fois plus de carbone que d'azote. La matière organique peut donc subir des appauvrissements élémentaires différenciés. Les processus diagénétiques (et notamment la diagénèse précoce) sont conditionnés par la richesse en éléments des sédiments. Par exemple, dans des sédiments riches en azote inorganique, le carbone organique est davantage utilisé, induisant une diminution du C<sub>org</sub>/N<sub>tot</sub> (Savoye et al., 2003; Szczepańska et al., 2012; Xing et al., 2011).

La dégradabilité des molécules joue également un rôle sur le  $C_{org}/N_{tot}$ . La lignine, composé majoritaire chez les plantes est une macromolécule réfractaire tandis que les protéines, dont les organismes planctoniques sont riches, sont facilement dégradables (Twichell et al., 2002; Xing et al., 2011). La dégradation d'un mélange de matière organique (MO) terrigène-phytoplanctonique induit une augmentation du rapport  $C_{org}/N_{tot}$  car les protéines sont préférentiellement dégradés par rapport aux composés ligneux (Savoie et al., 2003; Usui et al., 2006; Wilson et al., 2005). En outre, la matière organique terrigène est principalement dégradée par des micro-organismes qui consomment essentiellement du carbone. Ainsi, la matière organique terrigène peut présenter un signal  $C_{org}/N_{tot}$  proche de la MO phytoplanctonique si elle a été très dégradée. Pour résumer, de nombreux processus peuvent affecter le signal  $C_{org}/N_{tot}$  de la MO jusqu'à son enfouissement dans les sédiments marins. Ces processus peuvent avoir des actions opposées ce qui complique l'identification des organismes source (Savoie et al., 2003).

Néanmoins, toutes les molécules synthétisées qui composent la MO totale n'ont pas la même composition isotopique. Par rapport à la MO totale, les lipides ont tendance à être appauvris en  $^{13}C$  alors que les sucres sont enrichis en  $^{13}C$ . Le  $\delta^{13}C$  de la matière organique totale étant une moyenne pondérée de la composition isotopique des différentes molécules qui la composent, l'utilisation de mesures  $\delta^{13}C$  de molécules individuelles est souvent privilégiée par rapport au  $\delta^{13}C$  de la MOT. Par la suite, la notion de biomarqueur sera développée en montrant l'intérêt des analyses moléculaires en complément des analyses à l'échelle de la MOT.

#### **1.4.2 Les biomarqueurs lipidiques**

Alors que les analyses de la MOT représentent un signal moyen et permettent d'identifier avec un certain niveau de détail les principaux organismes qui la synthétisent, les analyses moléculaires permettent d'obtenir encore davantage d'informations. La grande diversité de molécules et la multiplication des expériences de cultures d'organismes en milieu contrôlé facilitent la mise en lumière de famille de molécules spécifiques à un type/une famille d'organismes. Ces molécules, appelées biomarqueurs lipidiques i.e. biomarqueurs que l'on peut extraire d'une matrice à l'aide de solvants organiques doivent être résistants à la dégradation et transportables jusqu'aux archives sédimentaires (Eglinton et Eglinton, 2008; Inglis et al., 2022). Certaines familles de biomarqueurs sont également étudiées car leurs caractéristiques (distribution des homologues, longueur de chaîne, composition isotopique, structure chimique, etc.) sont influencées par les variations environnementales (Figure 20).

Cette section vise à présenter les différentes familles de biomarqueurs étudiées dans le cadre de ce travail de thèse. Les conditions environnementales telles que la température des couches superficielles de l’océan ou encore la composition des couverts de végétation ont été reconstruites en utilisant des indices (e.g.  $U^{K'}_{37}$ , ACL,  $\delta^{13}C$  présentés par la suite) basés sur les caractéristiques de biomarqueurs d’intérêt. Les méthodes de détermination des traceurs, les limites et les avantages de chacune des familles de biomarqueurs sont également présentés dans cette section.

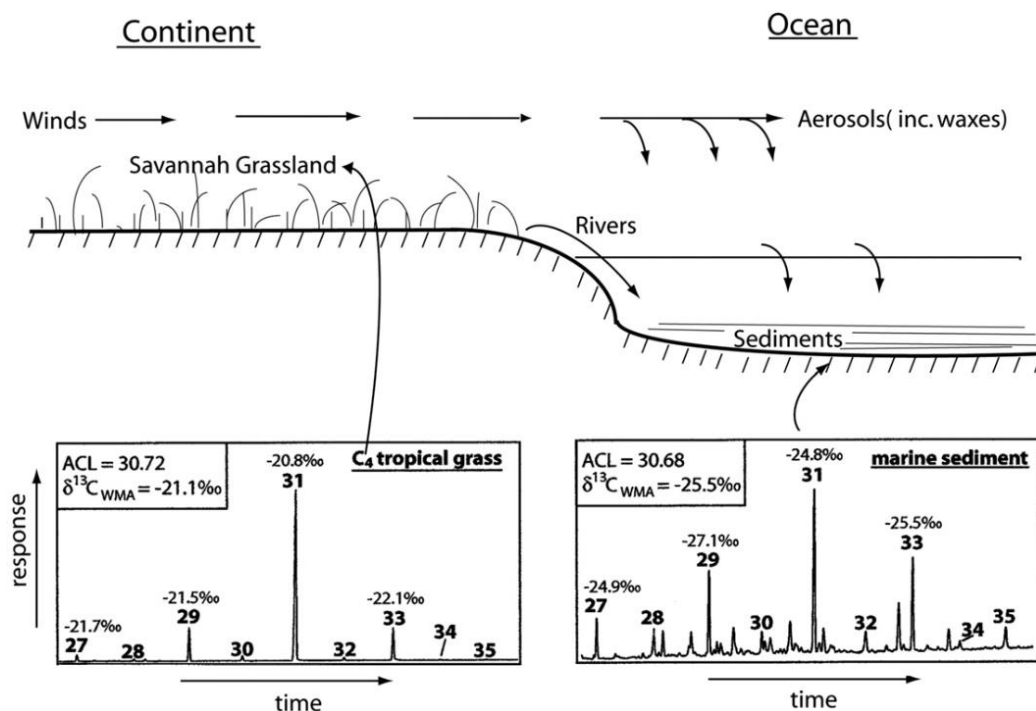


Figure 20: Intérêt des biomarqueurs lipidiques pour la reconstruction des paléo-environnements. Illustré ici par l'exemple des n-alcane à longues chaînes, biomarqueurs de la végétation continentale dont la distribution, la longueur de chaîne moyenne (ACL) et la composition isotopique peuvent servir de traceur de l'évolution de cette végétation (Eglinton et Eglinton, 2008)

#### 1.4.2.1 Les alcénones à longues chaînes, marqueurs de la température de l’océan

Des algues unicellulaires phytoplanctoniques appartenant à la division des haptophytes, classe des *Prymnesiophyceae* (principalement les espèces *Emiliana huxleyi* et *Gephyrocapsa oceanica*) produisent des lipides à longues chaînes (35 à 40 atomes de carbone -  $C_{35}$  à  $C_{40}$ ) appelées alcénones (cétones présentant un groupement méthyle et des insaturations i.e. doubles liaisons  $C=C$ ). Des études ont démontré que les propriétés (telles que l’abondance, la distribution et la composition isotopique) de ces lipides sont influencées par les conditions physico-chimiques de l’océan. En effet, ces organismes produisent, entre autres, des alcénones à 37 atomes de carbone présentant 2 ou 3 insaturations, respectivement appelées  $C_{37:2}$  et  $C_{37:3}$ .

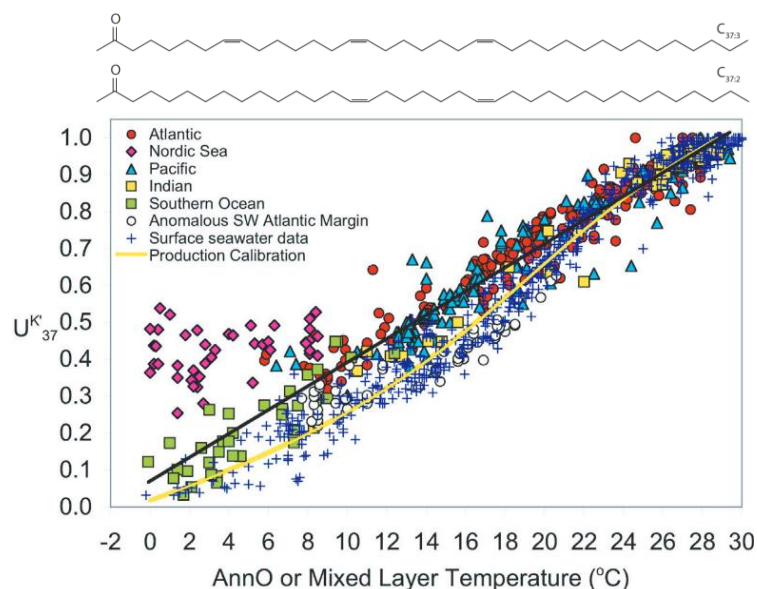


Figure 21 : Structure moléculaire des 2 principales alcénones à longues chaînes (Bianchi et Canuel, 2011). Exemple de relation entre l'indice  $U_{37}^{K'}$  mesuré dans des sédiments marins et la température de surface (couche de mélange) de l'océan (Conte et al., 2006).

Même si le rôle biologique de ces molécules n'a pas été précisément déterminé, l'abondance relative entre ces 2 homologues présente une relation mathématique avec la température de l'eau via l'indice  $U_{37}^{K'}$  tel que (Prah et Wakeham, 1987) :

$$U_{37}^{K'} = \frac{[C_{37:2}] + [C_{37:3}]}{[C_{37:2}]} \quad (\text{éq. 3})$$

$$U_{37}^{K'} = 0,0033 * SST + 0,043 \quad (\text{éq. 4})$$

Depuis la mise en lumière de cette relation, de nombreuses calibrations (Figure 21) ont été développées, à l'échelle globale (Conte et al., 2006; Müller et al., 1998) et régionale (Leider et al., 2010), pour reconstruire la température du milieu, principalement de l'océan de surface. Celles-ci utilisent différents types de modèles mathématiques afin de prendre en compte la non-linéarité de la relation mathématique aux températures « extrêmes » i.e.  $< 5^{\circ}\text{C}$  et  $> 26^{\circ}\text{C}$  (Conte et al., 2006 ; Figure 21). La calibration la plus récente « Bayspline » est basée sur un modèle bayésien (Tierney et Tingley, 2018). Elle a été développée pour tenter d'améliorer la réponse du modèle mathématique de l' $U_{37}^{K'}$  aux températures élevées (partie haute de la gamme 0-29°C).

Cependant, si la température de l'eau est le paramètre majeur influençant la distribution des alcénones (et par extension la valeur de l' $U_{37}^{K'}$ ) des processus non-thermiques peuvent influencer la distribution des alcénones. Ceux-ci ont été identifiées notamment au cours du transport et du dépôt dans les sédiments marins (Lattaud et al., 2018). Ces processus sont : la disponibilité en nutriments

(Müller et Fischer, 2004), l'advection par transport latéral (Benthien et Müller, 2000; Mollenhauer et al., 2008), la saisonnalité (Rosell-Melé et Prahl, 2013) et la dégradation des alcénones (Hoefs et al., 1998; Rontani et al., 2013). Dans leur calibration à l'échelle du globale, Conte et al., (2006) ont observé un biais systématique entre la température reconstruite (par l' $U'_{37}$  des sédiments) et la température mesurée, en surface, au même site. Ce résultat suggère une modification de la distribution des alcénones au cours de leur transport et incorporation aux sédiments. De plus, les calibrations utilisées aujourd'hui s'appuient sur des relations empiriques établies à l'aide d'échantillons modernes. Les reconstructions paléoenvironnementales reposent donc sur le principe d'actualisme vis-à-vis de l'écologie des organismes. Il apparaît indispensable de lever un maximum de sources d'incertitudes sur ces reconstructions notamment en contraignant les influences non thermiques.

Par ailleurs, si l'abondance relative des  $C_{37:2}$  et  $C_{37:3}$  alcénones à longues chaînes est un traceur de la température de surface de l'océan (éq. 3 et 4), ces composés peuvent également être utilisés pour retracer la productivité primaire et la salinité de l'eau de surface (SSS, *sea surface salinity*) respectivement à l'aide de leur abondance absolue et de leur composition isotopique en hydrogène,  $\delta^2H$  (Udoh et al., 2022; Weiss et al., 2019; Xing et al., 2011).

#### **1.4.2.2 Application : reconstruction de la température de surface dans l'Atlantique tropical de l'ouest à partir des alcénones**

Comme mentionné en section 1.4.2.1, les producteurs d'alcénones sont des algues phytoplanctoniques, organismes photosynthétiques qui vivent dans la zone photique c'est-à-dire la couche de la colonne d'eau océanique qui reçoit des radiations solaires. Dans les eaux oligotrophes i.e. pauvres en nutriments, ces organismes migrent à la base de la zone euphotique pour trouver des nutriments essentiels à leur développement (Benthien et Müller, 2000; Cordeiro et al., 2013). Ces algues vivent ainsi dans une couche qu'on appelle le maximum de chlorophylle en subsurface (*deep chlorophyll maximum*, DCM), et qui est relativement riche en nutriments dans les colonnes d'eaux chaudes et stratifiées (Latasa et al., 2017). C'est le cas dans l'Atlantique tropical de l'Ouest, les eaux de surface étant très chaudes ( $SST > 25^\circ C$ ) et pauvres en nutriments. La principale source de nutriments provient des masses d'eaux de profondeur intermédiaires (SACW, South Atlantic Central Waters) par advection/diffusion verticale (Gérikas Ribeiro et al., 2016). Le phytoplancton se développe ainsi préférentiellement à la base de la couche de mélange, profondeur optimale d'abondance en nutriments et rayonnement solaire. Des études ont montré que les haptophytes (dont *Emiliania huxleyi*) se développent au sein de ce maximum de chlorophylle en sub-surface, au-dessus

de la thermocline, entre 50 et 100 m de profondeur (Cordeiro et al., 2013; Poulton et al., 2017). De plus, des influences non-thermiques telles que le transport latéral, la dégradation et la saisonnalité de production des alcénones ont été testées dans l'Atlantique tropical de l'Ouest (Benthien et Müller, 2000) et celles-ci semblent minoritaires, au moins à l'actuel. Puisque la température est le principal facteur influençant la distribution des alcénones et que les producteurs se développent dans la couche de mélange (thermiquement homogène avec la surface), nous faisons l'hypothèse que le signal de l' $UK'_{37}$  dans les sédiments de l'Atlantique tropical de l'Ouest permet de reconstruire les variations passées de la température de surface (SST).

### 1.4.2.3 Les tétraéthers de glycérol

Certains microorganismes (archées et certaines bactéries) produisent des lipides membranaires de type tétraéthers de glycérol (*glycerol dialkyl glycerol tetraethers*, GDGTs ; Figure 22) à 86 atomes de carbone et pouvant présenter 0 à 8 cyclopentanes (Inglis et Tierney, 2020).

Par des mécanismes biologiques, probablement d'adaptation des organismes source, la production de ces lipides membranaires est influencée par les propriétés du milieu tel que la température de l'eau, de l'air, le niveau lacustre et le pH du sol par exemple (Schouten et al., 2013).

### 1.4.2.4 Les tétraéthers isopréniques, marqueurs de la température de l'océan

Les GDGTs produits par les *Nitrosphaerota* (anciennement Thaumarchées) sont caractérisés par des chaînes alkyles isopréniques (iGDGTs). Ces *Nitrosphaerota* sont très abondantes dans les océans, elles représenteraient jusqu'à 30% du picoplancton mondial (Karner et al., 2001).

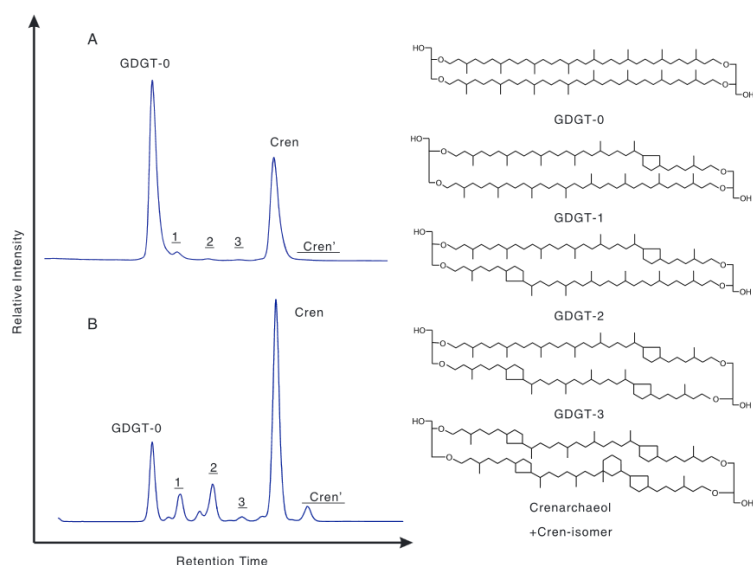


Figure 22 : Structure, nomenclature, et profil chromatographique des GDGT isopréniques (d'après Zhang et al., 2016)



Ces archées sont impliquées dans le cycle de l'azote océanique et réalisent la première étape de la nitrification, l'oxydation de l'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) en nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ). Productrices de nitrites, ces archées sont les plus abondantes à la profondeur de concentration maximale de  $\text{NO}_2^-$ , aux environs de la base de la zone euphotique, à des profondeurs comprises entre 80 et jusqu'à 300 m (Hurley et al., 2018; Taylor et al., 2013). Les *Nitrosphaerota* synthétisent des iGDGT comprenant jusqu'à 4 groupements cyclopentanes ainsi qu'un composé qui leur serait spécifique, le crénarchéol et son régio-isomère (Taylor et al., (2013) ; Figure 22). Plusieurs études ont mis en évidence dans des milieux de culture et archives sédimentaires le lien existant entre la température du milieu et le nombre de groupements cyclopentanes des iGDGTs produits par les *Nitrosphaerota* (Schouten et al., 2013). Un indice a ainsi été développé, le  $\text{TEX}_{86}$  (Schouten et al., 2002) :

$$\text{TEX}_{86} = \frac{[\text{GDGT} - 2] + [\text{GDGT} - 3] + [\text{Cren}']}{[\text{GDGT} - 1] + [\text{GDGT} - 2] + [\text{GDGT} - 3] + [\text{Cren}']} \quad (\text{éq. 5})$$

Où sont présentées entre crochet les abondances des iGDGTs identifiés par les nombres correspondant sur la Figure 22.

Une relation linéaire a ensuite été mise en évidence entre l'indice  $\text{TEX}_{86}$  et la température de surface de l'eau :

$$\text{TEX}_{86} = 0,015 * \text{SST} + 0,28 ; (r^2 = 0,92, n = 44) ; \quad (\text{éq. 6})$$

Le  $\text{TEX}_{86}$  est complémentaire de l' $\text{U}^{\text{K}'}_{37}$  notamment car : (i) les iGDGTs sont très résistants à la dégradation (applicable jusqu'à il y a 90 Ma au moins, de Bar et al., 2019) et (ii) l'indice  $\text{TEX}_{86}$  permet de reconstruire des températures supérieures à celles accessibles via l'indice  $\text{U}^{\text{K}'}_{37}$  i.e.  $> 29^\circ\text{C}$  (Inglis et Tierney, 2020). Si certaines calibrations à l'échelle globale (Kim et al., 2008) ont tenté d'affiner la relation linéaire entre le  $\text{TEX}_{86}$  et la température du milieu (éq. 6), d'autres ont été développées pour différentes gammes de température (Kim et al., 2010) ou en intégrant un signal plus profond que la surface seule (Kim et al., 2012). L'indice  $\text{TEX}_{86}$  a été employé à des échelles de temps variables : millénaires (Crivellari et al., 2019), orbitale (Caley et al., 2011) ou des temps géologiques (de Bar et al., 2019). Comme pour l' $\text{U}^{\text{K}'}_{37}$ , la calibration la plus récente du  $\text{TEX}_{86}$  est une calibration bayésienne (Tierney et Tingley, 2014).

Néanmoins, les GDGTs isopréniques ne sont pas uniquement produits pas les *Nitrosphaerota* en milieu marin. Ce sont des composés synthétisés par l'ensemble des archées (incluant les méthanogènes ou méthanotrophes) dans des environnements variés incluant les sols (Inglis et al., 2015), (Figure 23). Des indices ont ainsi été développés pour quantifier les contributions des archées

autres que les *Nitrosphaerota* marines au pool quantifié dans les archives sédimentaires. Le Méthane Index (MI) quantifie les apports d'iGDGTs produits par les archées méthanotrophes (Zhang et al., 2011) :

$$\text{Methane Index} = \frac{[GDGT - 1] + [GDGT - 2] + [GDGT - 3]}{[GDGT - 1] + [GDGT - 2] + [GDGT - 3] + [Cren] + [Cren']} \quad (\text{éq. 7})$$

Les archées méthanogènes produisent également des iGDGTs, parmi lesquels l'homologue GDGT-0 est le plus abondant. L'indice %GDGT-0 permet de mettre en lumière leur contribution (Inglis et al., 2015) :

$$\%GDGT - 0 = \frac{[GDGT - 0]}{[GDGT - 0] + [Cren]} \quad (\text{éq. 8})$$

Les *Nitrosphaerota* vivant dans la totalité de la colonne d'eau, la production d'iGDGTs par des archées vivant en profondeur (donc exposées à une eau plus froide) peut perturber le signal du TEX<sub>86</sub>. Le rapport iGDGT-2/iGDGT-3 (Hurley et al., 2018; Taylor et al., 2013) augmente de façon exponentielle avec la profondeur. Des valeurs élevées de cet indice peuvent alors indiquer une contribution forte des *Nitrosphaerota* vivant dans le fond de la colonne d'eau :

$$\text{ratio} \frac{[2]}{[3]} = \frac{[GDGT - 2]}{[GDGT - 3]} \quad (\text{éq. 9})$$

De plus, certaines *Nitrosphaerota* vivant dans les sols peuvent également être une source d'iGDGTs dans les sédiments aquatiques. Leur contribution peut être estimée à l'aide de l'indice BIT (cf. section 1.4.2.6). Enfin, les influences non-thermiques sur le signal du TEX<sub>86</sub> ne se limitent pas à des contributions d'archées allochtones. Des facteurs environnementaux peuvent jouer un rôle sur la distribution des iGDGTs (et par extension le signal du TEX<sub>86</sub>) tels que la saisonnalité (Zhang et al., 2016), la concentration en oxygène (Qin et al., 2015) et en ammonium (Hurley et al., 2016), ainsi que le transport latéral (Rice et al., 2022).

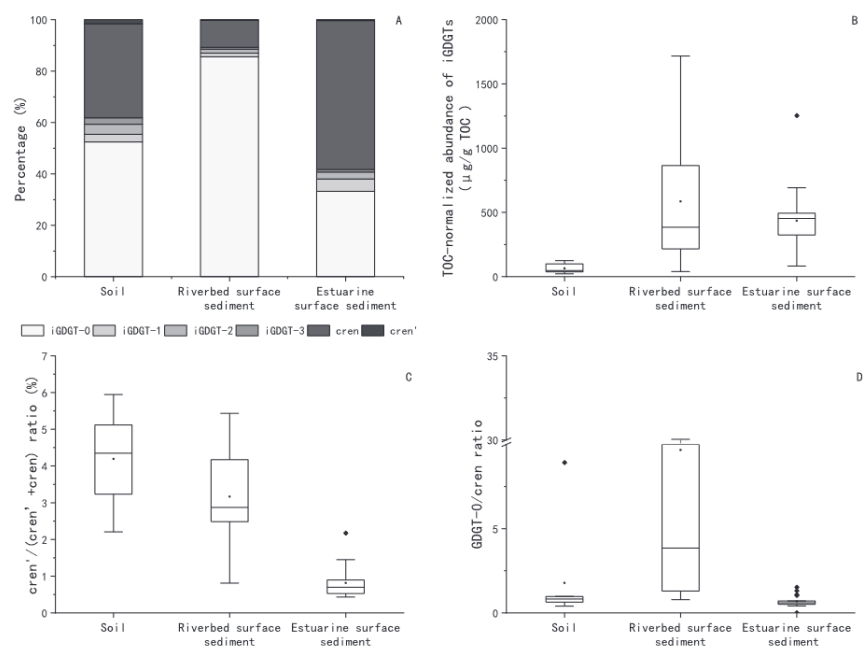


Figure 23 : Abondance des iGDGTs dans des sols, sédiments de rivière et d'estuaire représentée par : A, leur abondance relative ; B, leur concentration normalisée par le TOC ; C, le rapport entre le régio-isomère du crenarchéol et la somme de celui-ci avec le crenarchéol ; D, le rapport GDGT-0/crenarchéol (Cheng et al., 2021).

Le *Ring Index* (RI), qui constitue une moyenne pondérée de l'abondance des iGDGTs par leur nombre de cyclopentanes, est à l'heure actuelle l'indice le plus complet permettant de mettre en lumière les influences non-thermiques sur le signal du  $\text{TEX}_{86}$  (Zhang et al., 2016) :

$$RI = 0 * [GDGT - 0] + 1 * [GDGT - 1] + 2 * [GDGT - 2] + 3 * [GDGT - 3] + 4 * [Cren] + 4 * [Cren'] \quad (\text{éq. 10})$$

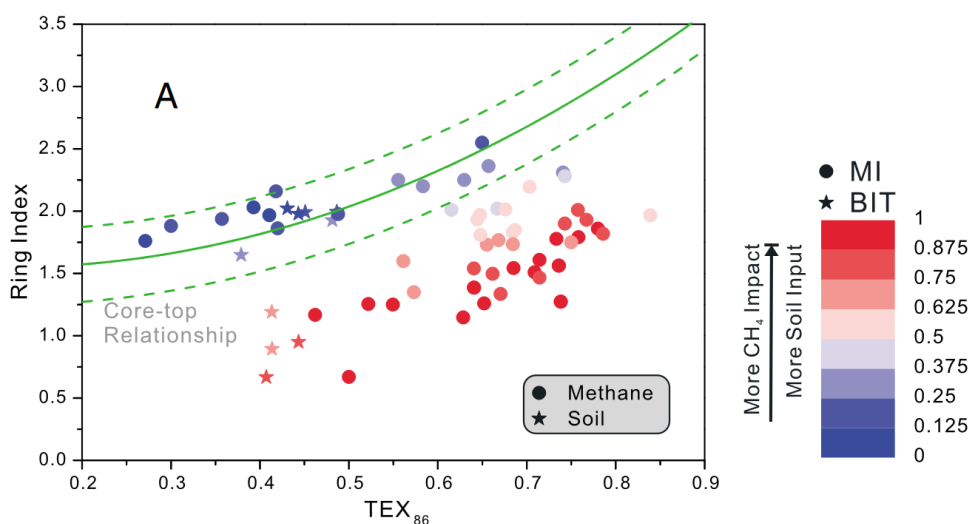


Figure 24 : Représentation graphique de la relation  $RI-\text{TEX}_{86}$  pour des échantillons perturbés par des influences non-thermiques i.e. présentant des valeurs élevées des indices MI (apports par des archées méthanotrophes) et BIT (apports par des archées allochtones) et non perturbés (valeurs faibles et/ou nulles de MI et BIT), d'après (Zhang et al., 2016)

Une relation polynomiale a été observée entre le Ring Index et le TEX<sub>86</sub> sur un jeu de données à l'échelle mondiale. Les échantillons qui s'écartent de cette relation présentent une distribution d'iGDGTs perturbée par des apports de *Nitrosphaerota* des sols (BIT élevé) ou méthanotrophes (MI élevé), voire méthanogènes (Figure 24). Si l'écart numérique avec la relation polynomiale est trop important alors l'échantillon est considéré comme présentant une distribution « perturbée ». L'utilisation de l'ensemble des indices présentés ci-dessus permet une évaluation robuste des influences non-thermiques sur le signal du TEX<sub>86</sub> et assure la fiabilité de la reconstruction de la température de l'eau.

#### **1.4.2.5 Application : reconstruction de la température de la thermocline supérieure dans l'Atlantique tropical de l'Ouest**

Les *Nitrosphaerota* sont présentes dans la colonne d'eau à une profondeur équivalente ou légèrement inférieure à celle de la concentration maximale des nitrites (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) dont elles sont les productrices principales par oxydation de l'ammonium. En fonction des conditions océanographiques, ce maximum de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> peut être observé dans la couche de mélange (surface) ou dans la thermocline (subsurface) (Zakem et al., 2018). Les *Nitrosphaerota* sont ainsi supposées vivre dans ces deux couches du sommet de la colonne d'eau (Inglis et Tierney, 2020). En outre, dans les régions où la thermocline est peu profonde, le signal du TEX<sub>86</sub> exporté vers les sédiments est davantage un signal de subsurface (Schouten et al., 2013).

Les eaux de surface de l'Atlantique tropical de l'Ouest sont parmi les plus chaudes sur Terre. On y observe une couche de mélange fine et une thermocline proche de la surface. Dans ces eaux oligotrophes, la compétition avec les producteurs primaires force les *Nitrosphaerota* à migrer en subsurface (Smith et al., 2014). Par conséquent, les *Nitrosphaerota* se développent dans cette région dans la thermocline du fait de : (i) une forte stratification thermique, (ii) une compétition biologique avec les producteurs primaires et (iii) une affinité pour se développer en-dessous de la zone euphotique. Puisque les producteurs primaires se développent dans cette zone au fond de la couche de mélange, nous supposons que les *Nitrosphaerota* se développent dans la thermocline supérieure sur laquelle repose la couche de mélange. Le signal du TEX<sub>86</sub> est donc un signal de subsurface, complémentaire à celui de l'U<sup>K</sup><sub>37</sub> (surface).

### 1.4.2.6 Les tétraéthers ramifiés comme marqueurs des environnements continentaux

Les tétraéthers ramifiés (*branched tetraethers*, *brGDGT*) sont synthétisés par des bactéries encore non identifiées à ce jour mais qui appartiendraient, entre autres, au phylum des Acidobactéries (Halamka et al., 2023).

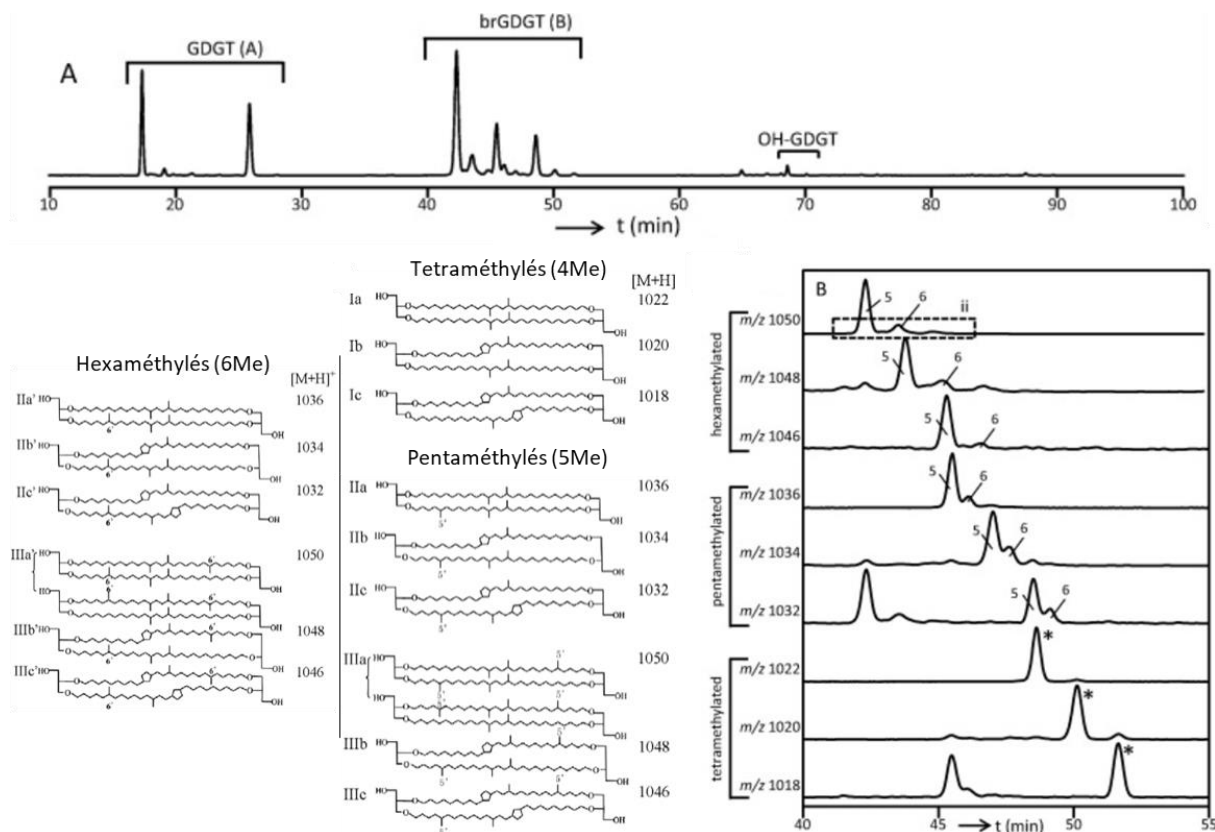


Figure 25 : Profil chromatographique des GDGTs isopréniques, ramifiés et hydroxylés dans un échantillon de sol. La structure, des GDGTs ramifiés est également indiquée. (d'après Hopmans et al., 2016; Zang et al., 2018)

Ces organismes sont présents aussi bien dans les environnements continentaux (sols, lacs et tourbières) que marins. Dans les milieux aquatiques, les tétraéthers ramifiés peuvent provenir des sols du bassin versant par transport érosif ou d'une production *in situ* (dans la colonne d'eau et/ou les sédiments ; Schouten et al., 2013; Sinninghe Damsté, (2016)). La distribution des brGDGTs varie principalement en réponse aux conditions environnementales (Dearing Crampton-Flood et al., 2018; Schouten et al., 2013; Wang et al., 2018). Le développement des différentes communautés bactériennes est également influencé par les pressions environnementales (Halamka et al., 2023). La température de l'air et le pH des sols sont les principaux facteurs influençant la distribution des brGDGTs. Les indices MBT'<sub>5Me</sub> et CBT ont ainsi été développés pour reconstruire respectivement la température de l'air et le pH des sols (De Jonge et al., 2014; Véquaud et al., 2021). En se basant sur l'hypothèse que les brGDGTs sont majoritairement produits dans le sol et que le crénarchéol est lui produit par les *Nitrosphaerota* marines (Xing et al., 2014), l'indice BIT (*branched over*

*isoprenoid tetraethers*) a été développé pour quantifier les contributions relatives des archées marines d'une part et issues des sols d'autre part. Il est défini tel que (Hopmans et al., 2004) :

$$BIT = \frac{[Ia] + [IIa] + [IIa'] + [IIIa] + [IIIa']}{[Ia] + [IIa] + [IIa'] + [IIIa] + [IIIa'] + [Cren]} \quad (\text{éq. 11})$$

Où sont présentées entre crochets les abondances des brGDGT identifiés par les nombres romains correspondant dans la Figure 25.

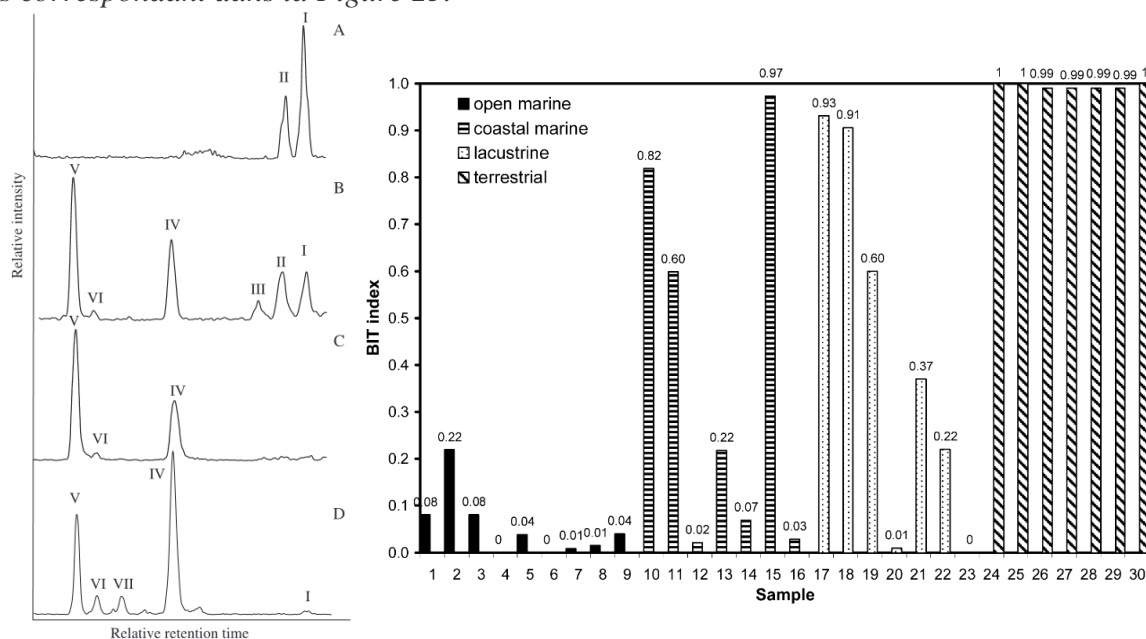


Figure 26 : Chromatogrammes d'échantillons (A : sol de forêt décidue, B : sédiment de surface estuarien, C : particules en suspension marines, D : sédiment de rivière tropicale) contenant des brGDGTs, les chiffres romains correspondent à des homologues différents. Valeurs de l'indice BIT pour différents types d'environnements. (d'après Hopmans et al., 2004)

L'indice BIT varie entre 0 et 1, il présente des valeurs maximales en milieu continental (supérieures à 0,8) et des valeurs minimales dans l'océan ouvert (inférieures à 0,3 ; Figure 26). Cet indice est couramment employé pour tracer les apports de MO issue des sols et montre des co-variations avec d'autres marqueurs (e.g. Ti/Ca,  $C_{org}/N_{tot}$ ) permettant de retracer les variations des conditions hydrologiques continentales (Ménot et al., 2006; Schefuß et al., 2011). Néanmoins, le manque de connaissances sur les sources des brGDGTs (Sinninghe Damsté, 2016) et leur caractère ubiquiste (Xiao et al., 2022) impliquent une interprétation prudente des valeurs de cet indice.

D'autres indices ont été développés pour contraindre les différentes sources de brGDGTs, principalement en distinguant les contributions continentales et marines de ces composés (Liu, 2021). L'indice #rings<sub>tetra</sub> représente le degré de cyclisation (nombre de cycles pentanes) au sein des brGDGTs contenant 4 groupements méthyle, i.e. tetraméthylés (Sinninghe Damsté, 2016) :

$$\#rings_{tetra} = \frac{[Ib] + 2 * [Ic]}{[Ia] + [Ib] + [Ic]} \text{ (éq. 12)}$$

La production marine *in situ* des brGDGTs se reflète dans le degré de cyclisation élevé des homologues tetraméthylés ( $\#rings_{tetra} > 0,7$ ). A l'inverse, la distribution des brGDGTs issus des sols est dominée par les composés tetraméthylés à faible degré de cyclisation ( $\#rings_{tetra} < 0,7$ ). Se basant sur les différences de distribution entre les brGDGTs des sols et marins, le rapport  $\Sigma IIIa / \Sigma IIa$  représente l'abondance relative des homologues hexaméthylés par rapport aux pentaméthylés :

$$\Sigma IIIa / \Sigma IIa = \frac{[IIIa] + [IIIa']}{[IIa] + [IIa']} \text{ (éq. 13)}$$

Les sols sont caractérisés par des faibles valeurs du rapport  $\Sigma IIIa / \Sigma IIa$  ( $< 0,59$ ). Les sédiments marins sous influence continentale ( $0,59 < < 0,92$ ) se distinguent des productions marine *in situ* ( $> 0,92$ ) (Liu, 2021).

#### 1.4.2.7 Les n-alcanes linéaires

Les végétaux terrestres synthétisent des cires épicuticulaires afin de se protéger vis-à-vis des pressions environnementales telles que le stress hydrique ou le rayonnement solaire (Bush et McInerney, 2013). Ces molécules sont des alcanes, alcools et acides linéaires, i.e. sans ramification (appelés respectivement *n*-alcanes, *n*-alcools et *n*-acides). Parmi ces 3 familles de biomarqueurs, les *n*-alcanes sont les plus étudiés car ils sont particulièrement résistants à la dégradation de par leurs chaînes linéaires sans groupement fonctionnel (Bush et McInerney, 2013). Les *n*-alcanes présentent une distribution dominée par les homologues à nombre impair de carbones et à longues chaînes i.e. C<sub>25</sub>-C<sub>35</sub> (Eglinton et Eglinton, 2008; Feakins et al., 2007). Par ailleurs, le phytoplancton marin produit des *n*-alcanes à longues chaînes mais sans prédominance des homologues impairs par rapport aux homologues pairs (Xing et al., 2011). Les *n*-alcanes à courtes chaînes ( $< C_{21}$ ) et à longueur de chaîne moyenne (C<sub>21</sub>-C<sub>25</sub>) seraient respectivement produits par des algues et bactéries photosynthétiques d'une part et des macrophytes (plantes aquatiques émergentes) d'autre part (Ankit et al., 2017; Patalano et al., 2021).

La distribution des *n*-alcanes au sein des végétaux terrestres est contrôlée par de nombreux facteurs et il n'existe pas à l'heure actuelle de distinction universelle basée sur l'abondance des *n*-alcanes. Néanmoins, des tendances ont été mises en évidence sur des jeux de données à l'échelle planétaire (e.g. Bush and McInerney, 2013). Ainsi, les arbres et arbustes décidus synthétisent

notamment les homologues  $n$ -C<sub>27</sub> et  $n$ -C<sub>29</sub> tandis que les herbes produisent plutôt des composés à très longue chaîne  $n$ -C<sub>31</sub> et  $n$ -C<sub>33</sub> (Eglinton and Eglinton, 2008; Struck et al., 2020). De plus, les conditions environnementales peuvent également influencer la distribution des  $n$ -alcanes (Poynter et al., 1989). La température et l'humidité sont les principaux facteurs environnementaux influençant la longueur de chaîne des  $n$ -alcanes (Baker et al., 2016; Vogts et al., 2012). Dans les environnements chauds et arides, les végétaux synthétisent plutôt des  $n$ -alcanes à longues chaînes (supérieure à C<sub>31</sub>) (Ankit et al., 2017).

L'ACL (*average chain length*) est une moyenne pondérée de la longueur de chaîne par l'abondance d'une distribution de biomarqueurs (Poynter et al., 1989) :

$$ACL = \frac{\sum n * [C_n]}{\sum n} \text{ (éq. 14)}$$

Où  $n$  correspond au nombre de carbone et  $[C_n]$  l'abondance de l'homologue à  $n$  atomes de C.

Elle est couramment calculée pour les  $n$ -alcanes et peut permettre d'identifier les sources de ces biomarqueurs et d'identifier le type fonctionnel (espèces arborées vs. herbacées/graminées) majoritaire d'un couvert de végétation (Tableau 3). Néanmoins, l'ACL est davantage employée pour différencier les sources de  $n$ -alcanes parmi tous les organismes qui les produisent incluant le phytoplancton et les plantes aquatiques (Ankit et al., 2017).



Tableau 3 : Tableau récapitulatif de l'homologue majoritaire des *n*-alcane et l'ACL associée pour différents types fonctionnels de plantes, d'après Diefendorf et Freimuth, 2017.

Phylogénie	Voie photosynthétique	Type fonctionnel	<i>n</i> -alcane majoritaire	ACL
Angiospermes	C <sub>3</sub>	Graminoïde	C <sub>31</sub>	30.2 ± 0.6
	C <sub>3</sub>	Arbuste	C <sub>29</sub>	29.8 ± 0.8
	C <sub>3</sub>	Arbre	C <sub>29</sub>	29.7 ± 1.1
	C <sub>4</sub>	Graminoïde	C <sub>31</sub>	30.7 ± 0.7
Gymnospermes	C <sub>3</sub>	Arbre	C <sub>33</sub>	30.5 ± 1.6

L'indice TAR (*Terrestrial over Aquatic Ratio*) est un indice de l'abondance relative des *n*-alcane produits par les végétaux terrestres (longues chaînes) vis-à-vis de ceux produits par les organismes marins (courtes chaînes) (Bourbonnière et Meyers, 1996):

$$TAR = \frac{C_{27} + C_{29} + C_{31}}{C_{15} + C_{17} + C_{19}} \text{ (éq. 15)}$$

Il est notamment employé dans les environnements lacustres, estuariens et côtiers dans le but de tracer les sources majoritaires des *n*-alcane entre ces différents pôles.

L'indice Paq repose sur la synthèse différenciée de *n*-alcane entre les plantes aquatiques (*n*-C<sub>23</sub> et *n*-C<sub>25</sub>) et les végétaux terrestres (*n*-C<sub>27</sub> à *n*-C<sub>35</sub>), (Ficken et al., 2000).

$$P_{aq} = \frac{C_{23} + C_{25}}{C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31}} \text{ (éq. 16)}$$

Plus cet indice présente des valeurs élevées, plus la distribution de *n*-alcane est dominée par les deux homologues (*n*-C<sub>23</sub> et *n*-C<sub>25</sub>) synthétisés par les plantes aquatiques. Il est donc un indice des contributions relatives de ces deux sources végétales (Baker et al., 2016).

Enfin, un indice a été développé pour quantifier la prédominance des *n*-alcane impairs sur les homologues pairs. Cette caractéristique est spécifique des végétaux terrestres et cette prédominance diminue : (i) par le mélange avec des *n*-alcane issus d'autres sources (e.g. pétrogéniques) et/ou (ii) par la dégradation des *n*-alcane (Marzi et al., 1993) :

$$CPI = \frac{\Sigma(C_{21} - C_{33})_{impairs} + \Sigma(C_{23} - C_{35})_{impairs}}{2 * \Sigma(C_{22} - C_{34})_{pairs}} \text{ (éq. 17)}$$

Cet indice est couramment employé pour qualifier l'état de dégradation de la matière organique. La MO végétale présente un CPI supérieur à 5 mais au cours de la dégradation cette prédominance diminue ; le CPI tend ainsi vers 1 (Baker et al., 2016).

Enfin, la composition isotopique des *n*-alcanes peut être utilisée comme traceur des conditions paléoenvironnementales. Les compositions isotopiques du carbone ( $\delta^{13}\text{C}$ ) et de l'hydrogène ( $\delta^2\text{H}$ ) sont aujourd'hui utilisées respectivement comme traceurs du couvert de végétation et des conditions hydrologiques (Collins et al., 2013; Vogts et al., 2012). Comme présenté précédemment (cf. section 1.4.1.1), le  $\delta^{13}\text{C}$  de la MO synthétisée par des végétaux est fonction de plusieurs paramètres dont la voie photosynthétique. Le  $\delta^{13}\text{C}$  moléculaire des *n*-alcanes est plus appauvri en  $^{13}\text{C}$  que la MOT (Patalano et al., 2021), il est ainsi respectivement d'environ -22‰ (-18‰ à -25‰) et -34‰ (entre -31‰ et -39‰) pour les herbes en  $\text{C}_4$  et les végétaux en  $\text{C}_3$  (Eglinton et Eglinton, 2008; Maioli et al., 2012; Niedermeyer et al., 2010). Le  $\delta^2\text{H}$  des lipides de végétaux tels que les *n*-alcanes est influencé par le  $\delta^2\text{H}$  de l'eau utilisé par la plante (Chikaraishi and Naraoka, 2003). Malgré de nombreuses influences exercées sur le  $\delta^2\text{H}$  (e.g. type de plantes, température, volume des glaces, Niedermeyer et al., (2010), celui-ci est couramment discuté en terme de conditions d'humidité et de précipitations (Feakins et al., 2016; Mulitza et al., 2017). Des conditions plus humides (associées à de nombreux processus d'évaporation/condensation) induisent un important fractionnement isotopique.

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des traceurs utilisés et basés sur des biomarqueurs moléculaires discutés dans le cadre de ce travail de thèse

Biomarqueur	Traceur	Objectif	Seuil(s) et interprétation du traceur	Référence
<b>C<sub>37</sub> alcénones</b>				(Prahl and Wakeham, 1987)
<i>Lipides phytoplancton</i>	U <sup>K</sup> <sub>37</sub>	Estimation de la température de l'eau	-	
<b>Tetraéthers isopréniques (iGDGTs)</b>				(Schouten et al., 2002)
<i>Lipides membranaires d'archées</i>	TEX <sub>86</sub>	Estimation de la température de l'eau	-	
	Methane Index	Identifier une production par des archées méthanotrophes	Si > 0,3, apports d'iGDGTs produits par des archées méthanotrophes	(Zhang et al., 2011)
	%GDGT-0	Identifier une production par des archées méthanogènes	Si > 0,67, apports d'iGDGTs produits par des archées méthanogènes	(Inglis et al., 2015)
	[2]/[3]	Identifier une production par archées en profondeur	Si > 5, apports d'iGDGTs produits par des archées marines en profondeur	(Taylor et al., 2013)
	Ring Index	Identifier des influences non thermiques sur le TEX <sub>86</sub>	Si écart significatif ( $\Delta RI > 0,3$ ) avec la régression globale : influences non thermiques	(Zhang et al., 2016)
<b>Tetraéthers ramifiés (brGDGTs)</b>				
<i>Lipides membranaires de bactéries</i>	Indice BIT	Estimer les proportions entre les brGDGTs et le crénarchéol	Si > 0,3, les brGDGTs sont présents en abondance (apports d'iGDGTs terrestres sur TEX <sub>86</sub> à vérifier)	(Hopmans et al., 2004)
	#rings <sub>tetra</sub>	Contraindre les sources : Terrestre vs. marine	Si > 0,7, production de brGDGTs marine <i>in situ</i> , sinon continentale	(Sinninghe Damsté, 2016)
	$\Sigma IIIa / \Sigma IIa$	Contraindre les sources : Terrestre vs. marine	Si > 0,92, production de brGDGTs majoritairement marine, si < 0,59 major. continentale	(Xiao et al., 2016)
<b>n-alcane</b>				
<i>Cires épicuticulaires de plantes</i>	Indice ACL	Identifier les sources principales / (pressions environnementales)	Si > 27, princip. issus de la végétation terrestre, ↗ en réponse à conditions plus arides et chaudes	(Poynter et al., 1989)
	Indice TAR	Distinguer les sources : aquatiques/terrestres	Variations indiquent contribution relative des plantes (TAR↑) ou algues (TAR↓)	(Bourbonnière et Meyers, 1996)
	Indice Paq	Identifier apports par plantes aquatiques	Si >> 0,1, apports par des plantes aquatiques (macrophytes)	(Cranwell et House, 1984)
	Indice CPI	Quantifier le degré de dégradation / (sources)	Si > 5, dégradation négligeable ; dégradation ou autres apports à considérer si le CPI tend vers 1	(Marzi et al., 1993)

## **Chapitre 2 – Matériel et Méthodes**

## 2.1 Description du site d'étude : L'Atlantique tropical de l'Ouest

L'Atlantique tropical de l'Ouest reçoit, en surface, des eaux convoyées par le courant Sud équatorial. Ce courant diverge à la rencontre du continent Sud-Américain entre 10 et 14°N ; (Rodrigues et al., 2007) et se divise en : (i) le courant de subsurface du Nord Brésil (*North Brazil UnderCurrent*, NBUC, 25 Sv en moyenne annuelle) et (ii) le courant du Brésil s'écoulant respectivement vers le Nord et le Sud (Figure 27B). Le courant NBUC présente un débit moyen annuel de 21 Sv (Domingues et al., 2017). Il suit les côtes du Nord-Est du Brésil et fusionne avec le courant Nord-Équatorial pour former le courant du Nord Brésil (NBC). Ce dernier constitue le principal mode de transfert interhémisphérique de chaleur et de sel entre les bassins Atlantique Nord et Sud.

En parallèle, des courants de surface zonaux orientés vers l'Est se développent dans l'Atlantique tropical de l'Ouest (Figure 27B). Une partie des eaux transportées par le courant Sud équatorial (SEC) diverge vers l'Est pour former le contre-courant Sud équatorial (*South Equatorial CounterCurrent*, SECC ; Figure 27B). De plus, une réflexion saisonnière du courant du Nord Brésil se développe et alimente le contre-courant Nord équatorial (*North Equatorial CounterCurrent*, NECC ; Figure 27B). Ces deux courants zonaux sont particulièrement intenses de juin à novembre (Wilson et al., 2011 ; Lumpkin et Garzoli, 2005).

Le plateau continental du Nord-Est du Brésil présente une épaisseur et une profondeur moyennes respectivement de 40 km et 55 m (Domingues et al., 2017). Le plateau est principalement recouvert de dépôts carbonatés biogéniques et de sédiments d'origine continentale (Schettini et al., 2017). À mesure que l'on s'éloigne de la côte, la contribution terrigène diminue et les sédiments sont principalement issus des organismes vivant dans la colonne d'eau. Les eaux de la marge du Nord-Est du Brésil résultent du mélange entre : (i) principalement des eaux océaniques (~95% en volume) caractérisées par une température et une salinité élevées (> 25°C, > 35 psu) et (ii) des apports fluviaux mineurs (< 5% en volume) convoyant des eaux douces et relativement froides (< 15°C, < 10 psu) (Schettini et al., 2017). Les eaux de la marge présentent ainsi une température et une salinité moyennes respectivement de 27,7°C et 36,3 psu (Locarnini et al., 2013).

La colonne d'eau dans l'Atlantique tropical de l'Ouest présente une faible variabilité saisonnière (Figure 27A). Elle se compose d'une couche de mélange épaisse qui s'étend sur les premiers 70-90 m de profondeur et qui repose sur une thermocline allant jusqu'à 300 m de profondeur (Figure 27A).

La température et la stratification des eaux sont caractérisées par une faible variabilité saisonnière principalement contrôlées par les précipitations. La température de la couche de mélange varie entre 26,3 et 28,1°C et son épaisseur oscille entre 70 et 120 m tandis que la thermocline supérieure présente une température plutôt stable de 25°C en moyenne et qui se situe entre 80 et 120 m.

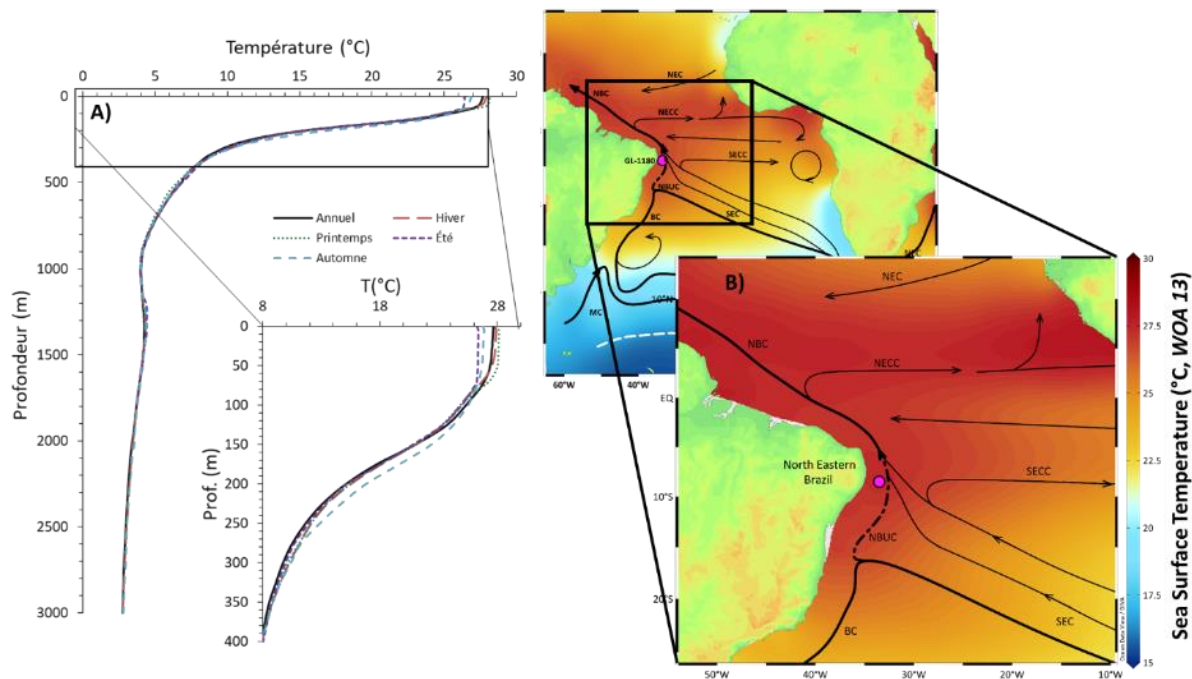


Figure 27 : (A) Représentation de la circulation de surface dans le bassin Atlantique Sud. (B) Gradient vertical de température annuel et saisonnier (austral) issu du World Ocean Atlas 2013 (Locarnini et al., 2013) à proximité (8.5°S, 33.5°W) du site de la carotte GL-1180.

## 2.2 Campagne d'échantillonnage au Nord-Est du Brésil

Dans le cadre de ce travail de thèse, une campagne d'échantillonnage au Nord-Est du Brésil a été organisée au cours du mois de septembre 2022. J'ai largement pris part à l'élaboration de cette campagne, à la définition des objectifs, à la stratégie d'échantillonnage et à la logistique. Cette campagne avait pour objectif de collecter des échantillons actuels afin : (i) de définir les signatures géochimiques des différents pôles de matière organique et (ii) de comprendre le devenir de la matière organique au cours de son transport vers l'océan. Pour cela des échantillons de litière de végétation, de particules en suspension, de sols et de sédiments de rivière de surface ont été collectés à proximité et dans le lit des cinq rivières majeures du Nord-Est du Brésil situées entre 6 et 10°S. La sélection des rivières a été réalisée à partir des mesures de débit de ces rivières obtenues par des stations installées et gérées par l'agence météorologiques brésiliennes, ANA (*Agência Nacional de Águas*

*Saneamento basico*). Ces données ont été croisées avec celles du GRDC (*Global Runoff Data Center*) et sont présentées, pour les cours d'eau sélectionnés, dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Caractéristiques des cours d'eau du Nord-Est du Brésil sélectionnés pour la campagne d'échantillonnage

Cours d'eau	État	Latitude station (°N)	Q (ANA) <sup>1</sup> – (m <sup>3</sup> /s)	Q (GRDC) <sup>1</sup> – (m <sup>3</sup> /s)
Mamanguape	Paraíba	-6,8	11,1	12,6
Paraíba do Norte	Paraíba	-7,4	22,9	-
Capibaribe	Pernambouc	- 8	8,3	24,1
Una	Pernambouc	-8,7	-	31,8
Mundau	Alagoas	-9,3	-	30,8
Sao Francisco	Bahia	-11,6	-	2545,9

<sup>1</sup>Les débits présentés sont les débits moyens annuels pour les stations les plus en aval disponibles

Je suis allé collecter les échantillons mentionnés ci-dessus sur le terrain avec Ana Luiza Spadano Albuquerque et Rodrigo Azevedo Nascimento. De plus, les résultats de composition géochimique de ces échantillons ont été obtenus par Soraya Oufkir, stagiaire de deuxième année de Master que j'ai co-encadrée avec Aline Govin et Arnaud Huguet. Dans ce manuscrit, seuls les échantillons de litière collectés au cours de cette campagne de terrain sont discutés.

Des échantillons de litière de caatinga (3 sites), de forêt Atlantique tropicale (3 sites) et de mangrove ont été collectés. Un échantillon de litière a également été échantillonné à un site de « transition » où se développait un mélange caatinga - forêt Atlantique (Figure 28, Tableau 6). L'échantillonnage des litières de végétation a été uniquement réalisé dans des aires naturelles, i.e. sans perturbation anthropique du milieu, afin de collecter de la végétation native. Les échantillons de litière de forêt Atlantique tropicale ont été prélevés dans des aires de préservation puisque cette végétation subit une intense déforestation au profit de l'agriculture notamment (Rezende, 2018). Les litières de caatinga ont été prélevées à l'intérieur des terres où elles subissent une pression anthropique moindre du fait de l'aridité du climat régional. Enfin, le choix des sites a été réfléchi afin de représenter la diversité floristique des différentes végétations. Aucun échantillon de cerrado n'a été collecté car les cours d'eau côtiers du Nord-Est du Brésil ne drainent pas le territoire de ce biome. L'échantillonnage a consisté en la collecte de tous les débris végétaux reposant sur le sol en 3 à 5 points distincts dans un rayon de 10 m autour du premier point de collecte. Les échantillons ont ensuite été séchés au soleil et stockés dans des sacs en papier carton. Les litières ont ensuite été broyées et homogénéisées avec un broyeur à billes avant d'être stockés dans des flacons en verre.

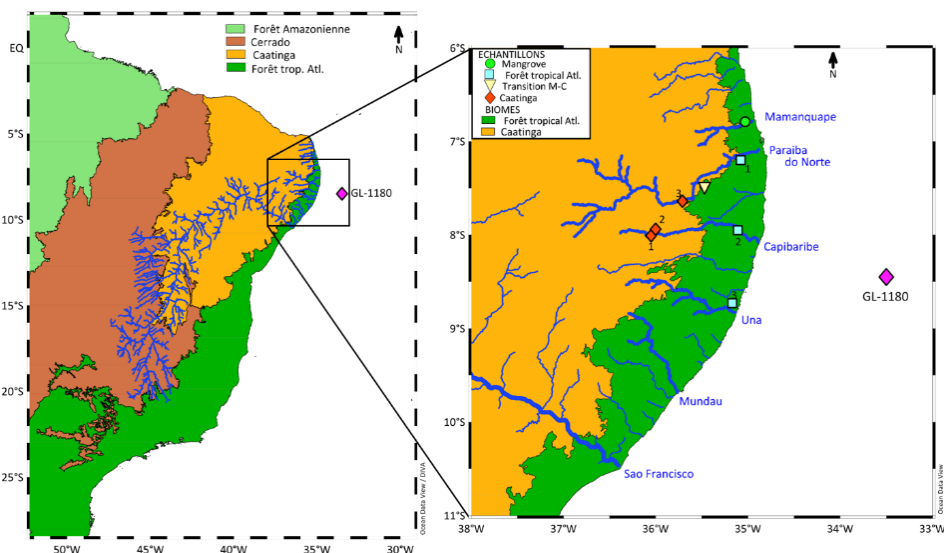


Figure 28 : Représentations cartographiques de la région cible de la campagne d'échantillonnage. Les cinq rivières échantillonnées sont présentées, avec leur nom, ainsi que les sites d'échantillonnage des litières de végétation. Les échantillons ont été prélevés au sein des aires théoriques des biomes de caatinga et de forêt atlantique tropicale.

La Figure 28 présente la position des sites de collecte des échantillons de litière ainsi que le tracé des cours d'eau superposés à l'aire de répartition de la caatinga et de la forêt Atlantique. La température de l'air moyenne annuelle est similaire pour tous les sites échantillonnés, environ 23,5°C (Tableau 6). Les sites de caatinga présentent les cumuls de précipitations annuels les plus bas (500-600 mm/an) suivis par le site de transition (~800 mm/an) puis les sites de forêt Atlantique tropicale (~1 100 à ~2 300 mm/an) et de mangrove (~1 200 mm/an) (Figure 28, Tableau 6). Ce site de mangrove se situe dans l'aire de répartition de la forêt Atlantique en bordure de la rivière Mamanguape (Figure 28). Les variations saisonnières de précipitations (Figure 29) présentent le même profil pour tous les sites de végétation mais une amplitude différente qui dépend de la distance à la côte et de la latitude (Figure 28).



Tableau 6 : Données géographiques et météorologiques des sites d'échantillonnage de litière de végétation.

Site	Lon. (°E)	Lat. (°N)	Temp. annuelle (°C) <sup>1</sup>	Cumul précip. (mm/an) <sup>2</sup>
Caatinga 1	-36,05	-8,01	26,3	508
Caatinga 2	-36,00	-7,94	26,3	508
Caatinga 3	-35,71	-7,64	26,3	614
Mata 1	-35,17	-8,73	26,5	2 365
Mata 2	-35,11	-7,95	26,5	1 319
Mata 3	-35,08	-7,20	26,4	1 151
Mangrove	-35,03	-7,79	26,5	1 222
Transition	-35,47	-7,89	26,4	823

<sup>1</sup>Les données de températures sont des normales climatiques sur la période 1961-1990 produites par la Climatic Research Unit (CRU) – Université d'East Anglia

<sup>2</sup> Les données de précipitations sont tirées des jeux de données produits par le Delaware Climate Office

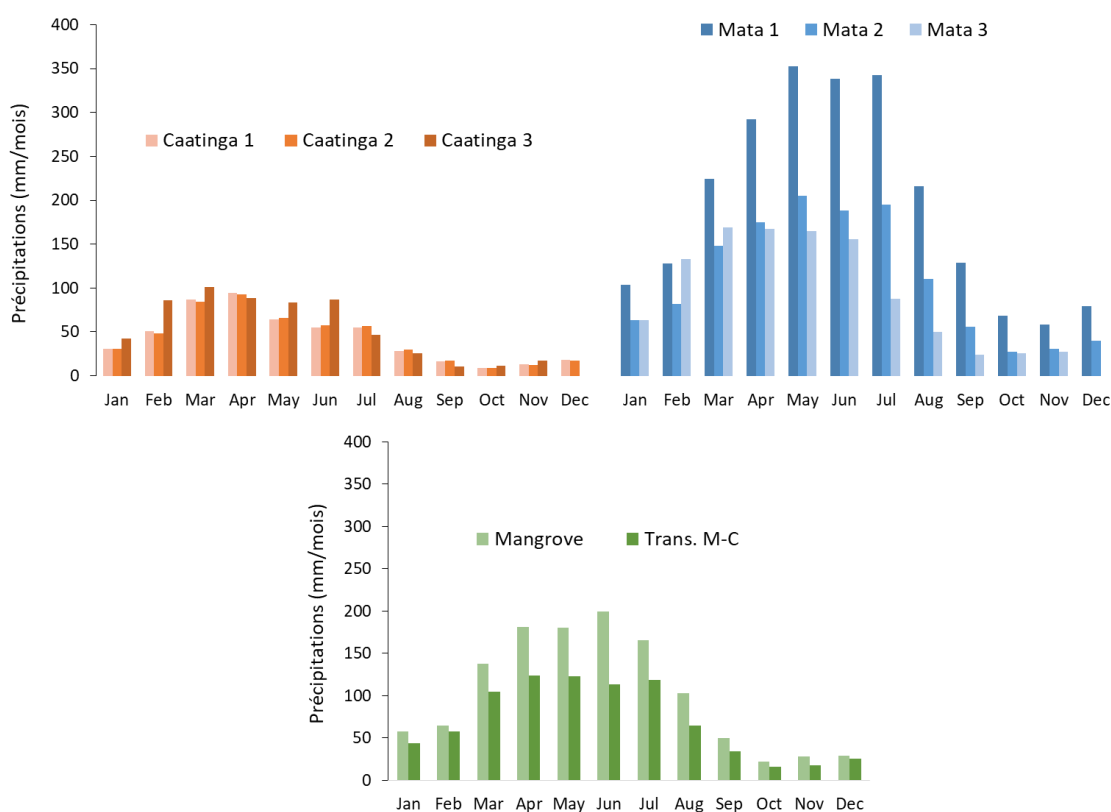


Figure 29 : Variations mensuelles de précipitations (en mm/mois) pour les différents sites de végétation échantillonnés.

### 2.3 La carotte océanique GL-1180

L'archive sédimentaire i.e. GL-1180 sur laquelle repose cette étude est une carotte de sédiments marins prélevée au large de la ville de Recife. La carotte mesure environ 17,30 m de long et a été collectée à 1 037 m de profondeur aux coordonnées 8° 27'18" S, 33° 32'53" W sur la pente du plateau continental brésilien dans l'océan Atlantique par la compagnie pétrolière brésilienne Petrobras

(Figure 278). En amont de ce travail de thèse, les compositions isotopiques en oxygène et carbone stable ( $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{13}\text{C}$ ) ont été mesurées sur des foraminifères planctoniques (*Globigerinoides ruber white* et *Globorotalia truncatulinoides*) et benthiques (*Cibicidoides spp.*) (Nascimento et al., 2021). De plus, le rapport magnésium/calcium (Mg/Ca) a été déterminé à partir de tests de *G. ruber* et converti en température de surface de l'océan (Nascimento et al., 2022).

### 2.3.1 Echantillonnage de la carotte GL-1180

Le nombre d'échantillons étudiés au cours de ce travail de thèse a été déterminé en fonction du temps nécessaire à la préparation et l'analyse. En effet, les mesures « organiques » nécessitent un temps conséquent avant d'obtenir un résultat. Le protocole de préparation pour la caractérisation moléculaire repose sur des étapes préliminaires de préparation puis d'extraction et séparation des lipides qui nécessitent en moyenne trois jours de travail pour un lot de 4 échantillons. Il faut ajouter à cela un temps d'analyse d'un jour supplémentaire si on analyse l'ensemble des fractions obtenues. Nous avons donc décidé d'échantillonner 135 profondeurs représentant théoriquement et dans l'idéal jusqu'à sept mois de travail de laboratoire en comptant les analyses et le dépouillement des résultats (Figure 30).

En outre, la thèse visait à reconstruire les variations hydroclimatiques notamment au cours des interglaciaires. Davantage d'échantillons ont été sélectionnés au cours des périodes interglaciaires et des déglaciations pour obtenir une résolution temporelle finale comprise entre 1 et 2 milliers d'années (~10 cm en moyenne) tandis que la résolution en période glaciaire est de 7 milliers d'années (~30 cm). Pour identifier les périodes et donc les profondeurs à échantillonner, nous nous sommes basés principalement sur l'enregistrement de composition isotopique  $\delta^{18}\text{O}$  des foraminifères benthiques (Figure 30). Le  $\delta^{18}\text{O}$  des foraminifères benthiques est un traceur indirect du volume des glaces et permet de visualiser les différentes périodes glaciaires et interglaciaires que couvre la carotte GL-1180. Dans cette région, les enregistrements de Fe/Ca et de SST présentent des co-variations avec le  $\delta^{18}\text{O}$  des foraminifères benthiques. Nous avons donc finalement décidé d'échantillonner avec une plus grande résolution temporelle pendant les périodes de  $\delta^{18}\text{O}$  faible (interglaciaires) que pendant les périodes de  $\delta^{18}\text{O}$  élevé (glaciaire).

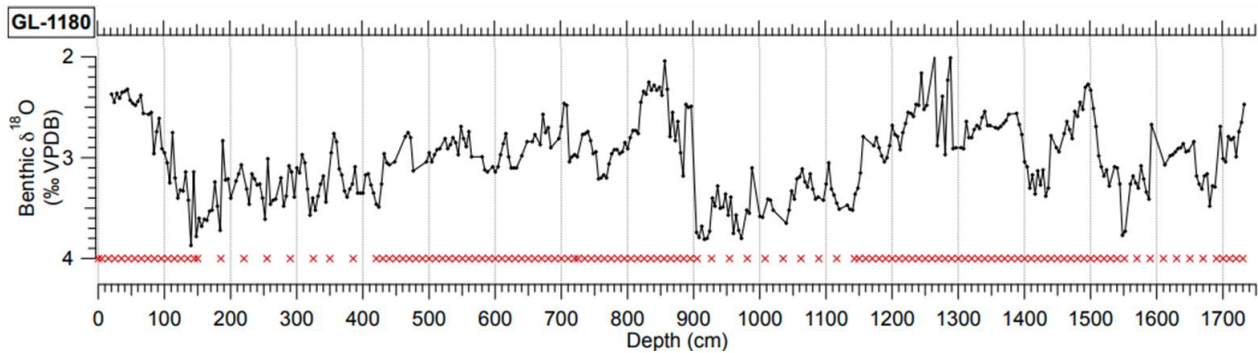


Figure 30 : Stratégie d'échantillonnage de la carotte GL-1180 pour la caractérisation de la matière organique. Les différentes profondeurs échantillonnées sont marquées par des croix rouges et présentées au regard de la composition isotopique  $\delta^{18}\text{O}$  des foraminifères benthiques (*Cibicides* spp.).

### 2.3.2 Modèle d'âge

Le modèle d'âge a été réalisé à partir de 6 âges  $^{14}\text{C}$  (derniers 40 ka) et par alignement visuel du  $\delta^{18}\text{O}$  benthique (*Cibicides* sp.) avec une compilation de 57 courbes de  $\delta^{18}\text{O}$  benthique réparties sur l'ensemble du globe (LR04, Lisiecki et Raymo, 2005). Les âges  $^{14}\text{C}$  ont été mesurés à partir de 6 à 10 mg de coquilles *Globobulimina ruber* et *Trifarina angulosa* issues de la fraction de diamètre supérieur à 150  $\mu\text{m}$  par spectrométrie de masse par accélérateur. La courbe de calibration IntCal13 a été utilisée (Reimer et al., 2013) en appliquant uniquement un âge réservoir de 400 + 200 ans (pour tenir compte de l'appauvrissement en  $^{14}\text{C}$  relatif de l'océan par rapport à l'atmosphère). L'alignement du  $\delta^{18}\text{O}$  benthique avec le stack LR04 a été réalisé à l'aide du logiciel Analyseries (Paillard et al., 1996). Les incertitudes d'alignement ont été déterminées à partir de la méthodologie proposée par Govin et al., (2015), (Figure 31). Enfin, le modèle d'âge a été construit à partir du logiciel Bacon v2.3 (Nascimento et al., 2021).

Les profondeurs utilisées dans le cadre de cette thèse ne correspondaient pas toutes aux profondeurs sélectionnées pour la mesure du  $\delta^{18}\text{O}$  des foraminifères benthiques. Une interpolation linéaire a été réalisée pour déterminer l'âge des profondeurs étudiées ici.

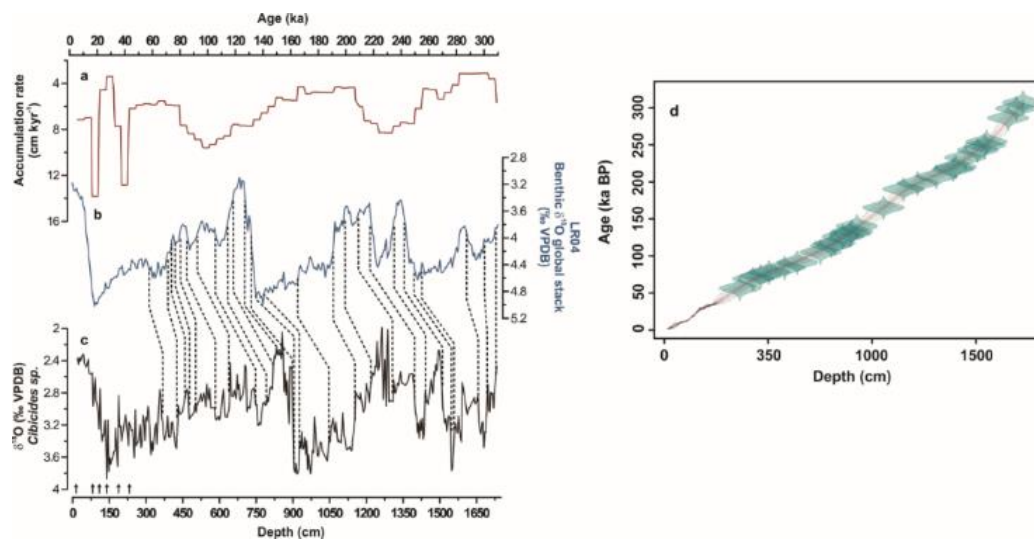


Figure 31 : Construction du modèle d'âge de la carotte GL-1180 (Nascimento et al., 2021). À gauche, alignement de la courbe de  $\delta^{18}\text{O}$  benthique (*Cibicides* spp.) avec un stack global. a) taux de sédimentation, b) stack global LR04 (Lisiecki et Raymo, 2005) et c)  $\delta^{18}\text{O}$  benthique de la GL-1180 (Nascimento et al., 2021). À droite, modèle d'âge final déterminé avec le logiciel Bacon basé sur un modèle bayésien.

## 2.4 Analyses statistiques

Les analyses statistiques réalisées dans le cadre de ce travail de thèse ont été réalisées avec divers logiciels. Le logiciel Past v4.1.1 (Hammer et al., 2001) a été utilisé pour la production des Analyses en Composantes Principales (ACP) et les analyses de cluster par hiérarchie. Les régressions linéaires et le calcul des statistiques associées ont été réalisés avec le logiciel R v4.0.5 (R Core Team, n.d.).

## 2.5 Analyses océanographiques

Des analyses de données océanographiques ont été réalisées dans le cadre de cette thèse notamment afin de tracer des profils et étudier les variabilités spatiales et temporelles de la température de l'océan. Les données tirées du World Ocean Atlas 2013 (Locarnini et al., 2013) ont été spatialisées et étudiées à l'aide du logiciel Ocean Data View (Schlitzer, 2020). De nombreuses cartes produites dans le cadre de ce travail ont été également produites à l'aide de ce logiciel.

## 2.6 Analyse de la matière organique à l'échelle totale

Les analyses globales de la MO totale ont été réalisées par EA-IRMS (analyseur élémentaire couplé à un spectromètre de masse à rapport isotopique) au sein de la plateforme ALYSES (IRD Bondy). Cet appareil mesure pour un même échantillon les quantités de C et N ainsi que les

compositions isotopiques (ici celles du  $^{15}\text{N}$  et du  $^{13}\text{C}$ ). Pour cela, des « boulettes » sont préparées en ajoutant une faible masse d'échantillon – quelques milligrammes – (solide et lyophilisé) dans une capsule d'étain. L'instrument fonctionne selon le principe suivant : les échantillons subissent une combustion complète à haute température pour transformer les matières organiques et minérales solides en gaz ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{SO}_2$ ). Ceux-ci sont ensuite transférés vers un spectromètre de masse qui va mesurer les rapports  $m/z$  de ces molécules de gaz correspondant aux différents isotopes recherchés. Pour le dioxyde de carbone par exemple, les rapports  $m/z$  44, 45 et 46 sont balayés pour mesurer la quantité respectivement de  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  et  $^{14}\text{C}^{16}\text{O}_2$ . En comparant les valeurs ainsi obtenues avec une référence (VPDB dans le cas du carbone) les valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  sont calculées.

Etant donné la très faible teneur en azote des 135 profondeurs de la GL-1180, 2 séries d'échantillons ont été préparées : avec des masses d'environ 2 mg pour la mesure du carbone et d'environ 40 mg pour la mesure de l'azote (avec l'instrument équipé d'un piège à carbone pour éviter la saturation). La préparation de ces « boulettes » d'étain nécessite l'utilisation d'une microbalance pour obtenir une mesure précise de la masse. La teneur en carbone organique ( $\%C_{\text{org}}$ ) et la composition isotopique en  $^{13}\text{C}$  du carbone organique ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ) ont été mesurées après décarbonatation des échantillons. Brièvement, une masse connue d'échantillon est mise en contact et mélangée avec 20 mL d'acide chlorhydrique ( $C = 3 \text{ mol/L}$ ) pendant 2h30. Puis l'échantillon est rincé et ramené à neutralité par des rinçages/centrifugation/prélèvement du surnageant à l'aide d'eau ultrapure. Enfin, l'échantillon est lyophilisé. La teneur totale en azote ( $\%N_{\text{tot}}$ ), et la composition isotopique en  $^{15}\text{N}$  ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{tot}}$ ) sont mesurés sur des échantillons non décarbonatés étant donné la modification potentielle du contenu en azote lors de la décarbonatation (Meyers, 2003).

## 2.7 Analyses à l'échelle moléculaire

Les sédiments de la carotte GL-1180 sélectionnés pour cette étude ont été extraits aux solvants organiques avant séparation des molécules sur colonne de silice. L'objectif était d'étudier les *n*-alcane, alcénones à longues chaînes et les tétraéthers isopréniques (iGDGTs) et ramifiés (brGDGTs). Un travail d'optimisation des protocoles d'extraction et de séparation a également été réalisé.

### 2.7.1 Extraction et séparation des lipides

Entre 5 et 15 g de sédiments ont été broyés et homogénéisés en utilisant un ensemble mortier/pilon. L'échantillon a ensuite été placé dans un tube de centrifugeuse en verre de volume 100 mL et extrait à l'aide d'un mélange dichlorométhane/méthanol (DCM/MeOH) 9/1 v/v. 5 cycles d'extraction successifs (aux ultrasons) ont été appliqués avec des volumes décroissants de solvant (Tableau 7). Le solvant est, entre chaque cycle, collecté par prélèvement du surnageant après centrifugation et combiné au terme des 5 cycles pour former l'extrait lipidique total (ETL).

L'ETL est ensuite séparé sur colonne (cartouche SPE vide) de silice (0,8 g) extraite au préalable à l'heptane puis au dichlorométhane et chauffée pendant au moins 2h à 150°C. Les molécules sont éluées à l'aide de mélanges de solvant de polarité croissante. La séparation permet d'obtenir 3 fractions : (i) une fraction 1 dite « apolaire » et contenant les *n*-alcane est éluée à l'aide de 5 mL d'heptane, (ii) une fraction 2 « de polarité intermédiaire » contenant les alcénones est éluée à l'aide de 8 mL d'heptane/acétate d'éthyle 92,5/7,5 v/v et (iii) une fraction 3 « polaire » contenant les tétraéthers est éluée grâce à 8 mL de DCM/MeOH 1/1 v/v.

Tableau 7 : Récapitulatif des paramètres d'extraction dans un bain à ultrasons des échantillons de sédiments de la GL-1180

Cycle (n°)	1	2	3	4	5
Mélange de solvants	Dichlorométhane/Méthanol 9/1 v/v (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> OH)				
Volume solvant (mL)	20	15	10	10	10
Exposition aux ultrasons	10 min				
Centrifugation	5 min x 3000 tours/min				

### 2.7.2 Analyse de la fraction apolaire (f1)

La préparation des fractions apolaires (f1) pour l'analyse a été effectuée en prélevant une aliquote (25% du volume total) de cette dernière et en la transférant dans un vial avec insert (200 µL). Un standard d'injection (5- $\alpha$ -cholestane) est ajouté dans le but d'obtenir une concentration finale de 4 µg/mL. La solution est ensuite concentrée à sec sous flux doux d'azote (avec une température du bain à sec de 35°C). L'extrait est enfin re-dissous dans un volume final de 70 µL d'heptane.

L'échantillon est ensuite analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Le chromatographe en phase gazeuse utilisé est un Thermo Instrument GC TRACE-1310 équipé d'un passeur automatique Tripus RSH et couplé à un spectromètre de masse ISQ 7 000. 1 µL d'échantillon est injecté à l'aide d'une seringue de 10 µL. La fraction 1 est injectée en mode *splitless*. L'injecteur est maintenu à une température de 280°C pour la volatilisation des composés. À sa suite se trouve la colonne chromatographique Restek, Rxi-5sil MS (longueur = 60 m, diamètre interne = 0,25 mm, épaisseur du film stationnaire = 0,25 µm). Un débit (2 mL/min) d'hélium (gaz vecteur) permet d'entraîner l'échantillon à travers la colonne. La température du four varie au cours du passage des composés à travers la colonne afin de favoriser leur séparation. La température du four suit un gradient de température de 4°C/min depuis 50°C jusqu'à atteindre 320°C. Cette température est enfin maintenue pendant 30 minutes. L'identification des composés est basée sur leur spectre de masse et les temps de rétention de composés issus d'un mélange de standard de *n*-alcane (C<sub>19</sub> et C<sub>25</sub>).

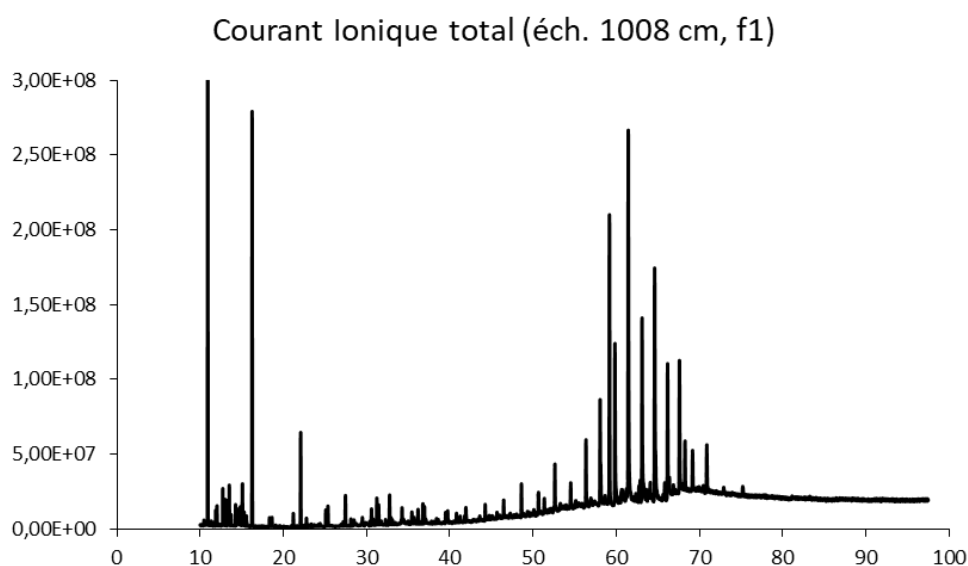


Figure 32 : Chromatogramme (courant ionique total) de la fraction apolaire (f1) de l'échantillon 1008 cm analysée par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).

### 2.7.3 Analyse de la fraction intermédiaire (f2)

Pour l'analyse des fractions intermédiaires (f2) contenant les alcénones, la totalité de la fraction est transférée dans un vial avec insert avant ajout du standard d'injection (5- $\alpha$ -cholestane, C = 5 µg/mL). Le volume final de solution dans le vial (volume injecté) est adapté en fonction de la

température de surface de l'océan attendue, soit de 100  $\mu\text{L}$  (1  $\mu\text{L}$  ou 4  $\mu\text{L}$ ), 40  $\mu\text{L}$  (4  $\mu\text{L}$ ), 15  $\mu\text{L}$  (1,5  $\mu\text{L}$ ) ou 10  $\mu\text{L}$  (2  $\mu\text{L}$  ou 4  $\mu\text{L}$ ).

Un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) HP 6890 Series plus équipé d'un passeur automatique a été utilisé. La colonne chromatographique employée est une CP-Sil 5 CB (longueur = 50 m, diamètre interne = 0,32 mm, épaisseur du film = 0,25  $\mu\text{m}$ ). L'injection a été réalisée en mode « on-column » avec de l'hélium comme gaz vecteur. La programmation en température du four est décrite ci-après : tout d'abord, la température augmente de 50°C à 140°C à 30°C/min. Puis, un gradient de 20°C/min est appliqué jusqu'à atteindre 280°C. Enfin, la température finale de 305°C est atteinte selon un gradient de 0,5°C/min. L'identification des composés a été réalisée par comparaison des temps de rétention des  $\text{C}_{37}$ -alcénones d'un échantillon de référence.

#### 2.7.4 Analyse de la fraction polaire (f3)

L'analyse des fractions polaires (f3) a été réalisée à partir d'une aliquote (25%) de la fraction totale dissoute dans de l'heptane puis filtrée dans un tube eppendorf avec filtre PTFE centrifugé à 7 000 rotations/minute pendant 1 min. Le surnageant (45  $\mu\text{L}$ ) est ensuite prélevé et dopé (5  $\mu\text{L}$ ) avec un standard d'injection (tetraéther de synthèse en  $\text{C}_{46}$  et de  $\text{M}^+ 744$  ; Huguet et al., 2006) pour obtenir une concentration finale de 10  $\mu\text{g/mL}$  (10 ppm) dans un volume final de 50  $\mu\text{L}$ .

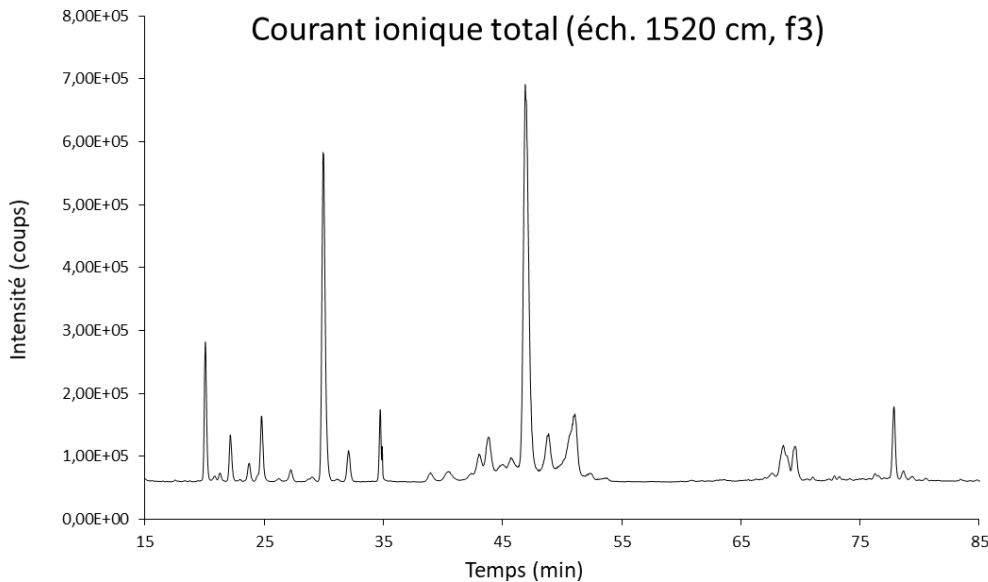
Un couplage chromatographe liquide – spectromètre de masse Shimadzu LCMS 2020 et muni d'un passeur automatique a été utilisé pour l'analyse des GDGTs. Deux colonnes chromatographiques Waters Acquity UPLC BEH HILIC (diamètre interne : 2,1 mm, longueur de la colonne : 150 mm, diamètre des particules : 1,7  $\mu\text{m}$ ) sont montées en série. La phase mobile qui traverse les colonnes est un mélange des voies A et B, respectivement de l'hexane ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) et de l'isopropanol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ). Le débit de phase mobile est de 0,2 mL/min. Un mélange d'hexane/isopropanol en proportions 80/20 (v/v) est utilisé pour la purge de l'appareil. 30  $\mu\text{L}$  d'échantillon d'un volume total de 50  $\mu\text{L}$  sont prélevés et mélangés à la phase éluante grâce à une boucle d'injection de 50  $\mu\text{L}$ .

La méthode d'éluion dure 134 minutes et consiste en une variation des proportions de la phase mobile (qui est un mélange hexane/isopropanol). Pendant les 50 premières minutes, la proportion d'isopropanol est à 18% puis elle passe à 35% jusqu'à 80 min. Pour finir d'éluier les composés, la



phase mobile est ensuite constituée de 100% de la voie B avant de redescendre à 18% au bout de 4 min. Cette proportion est ensuite maintenue jusqu'à la fin de la méthode pendant 50 min.

Le spectromètre de masse couplé à l'HPLC est utilisé avec une source d'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI – *Atmospheric Pressure Chemical Ionization*) en mode positif. Les conditions d'ionisation sont : température de la chambre d'APCI : 350°C, température de la ligne de désolvatation : 250°C, température du bloc chauffant : 200°C, tension de l'aiguille corona : 4,5 kV, débit de gaz nébulisant : 0,6 L/min. La détection est réalisée en mode SIM (*Single Ion Monitoring*) pour avoir une sensibilité accrue et mieux détecter les GDGTs. L'ajout d'un standard d'injection nous permet de faire de la semi-quantification de ces GDGTs. Les masses balayées sont  $m/z =$  : 744 (standard) ; 1302 (isoGDGT-0, caldarchaeol) ; 1300 (isoGDGT-1) ; 1298 (isoGDGT-2) ; 1296 (isoGDGT-3) ; 1294 (isoGDGT-4) ; 1292 (crenarchaeol et son régio-isomère) ; 1050 (brGDGT-IIIa et son isomère de position -IIIa') ; 1048 (brGDGT-IIIb et -IIIb') ; 1046 (brGDGT-IIIc et -IIIc') ; 1036 (brGDGT-IIa et -IIa') ; 1034 (brGDGT-IIb et -IIb') ; 1032 (brGDGT-IIc et -IIc') ; 1022 (brGDGT-Ia) ; 1020 (brGDGT-Ib) ; 1018 (brGDGT-Ic) ; 654 (archaeol) et permettent l'identification des composés d'intérêt dont le temps de rétention est également comparé avec un échantillon de référence (Figure 22, Figure 25 pour les structures des molécules).



## 2.7.5 Détermination de la composition isotopique moléculaire $\delta^{13}\text{C}$ des *n*-alcanes (f1)

Les analyses ont été réalisées sur la plateforme ALYSÉS (IRD, Sorbonne Université, IPSL à Bondy) à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (Trace-GC-Ultra) couplé à un spectromètre de masse à rapport isotopique (Delta V Plus) équipé d'une interface de combustion/pyrolyse Thermo Fischer Scientific (CG-SMRI). Afin d'obtenir une quantité suffisante de *n*-alcanes, plusieurs profondeurs ont été combinées pour leurs analyses en CG-SMRI. Au final, 28 échantillons ont été obtenus par combinaison de 135 profondeurs de la carotte GL-1180 (Tableau 8). La Figure 34 représente la répartition des échantillons le long de la carotte GL-1180.

Tableau 8 : Combinaisons d'échantillons de la carotte GL-1180 pour la mesure du  $\delta^{13}\text{C}$  moléculaire des *n*-alcanes

Profondeur (cm)	Age (ka)	Age moyen (ka)	Période	Nb. échantillons
0-95	0 à 12	5,7	MIS 1	11
105-145	12 à 21	16,2	TI	5
150-255	22 à 38	31,0	MIS 2-3	4
290-350	44 à 55	49,7	MIS 3-4	3
385-450	61 à 72	67,6	MIS 4	5
460-490	73 à 76	70,7	MIS 5	5
500-540	78-82	76,5	MIS 5	8
550-590	83-87	82,6	MIS 5	5
600-620	88-91	89,7	MIS 5	7
630-690	92-100	95,7	MIS 5	6
700-745	101-107	103,8	MIS 5	4
755-785	108-113	110,4	MIS 5	9
795-845	114-123	121,0	MIS 5e	6
855-905	125-134	129,3	TII	4
927-981	138-150	141,6	MIS 6	3
1008-1062	155-167	161,3	MIS 6	2
1089-1116	173-179	176,1	MIS 6	3
1143-1160	185-189	187,2	MIS 6-7	5
1170-1210	191-197	194,1	MIS 7	8
1220-1290	198-207	202,9	MIS 7	2
1300-1310	208-210	209,0	MIS 7	9
1320-1400	211-222	216,2	MIS 7	4
1410-1440	223-229	225,8	MIS 7	6
1450-1500	231-242	236,4	MIS 7e	3
1510-1530	243-248	245,4	TIII	4
1540-1590	250-262	254,9	MIS 8	6
1610-1700	269-297	283,9	MIS 8-9	1
1710-1730	303	302,8	MIS 9	3

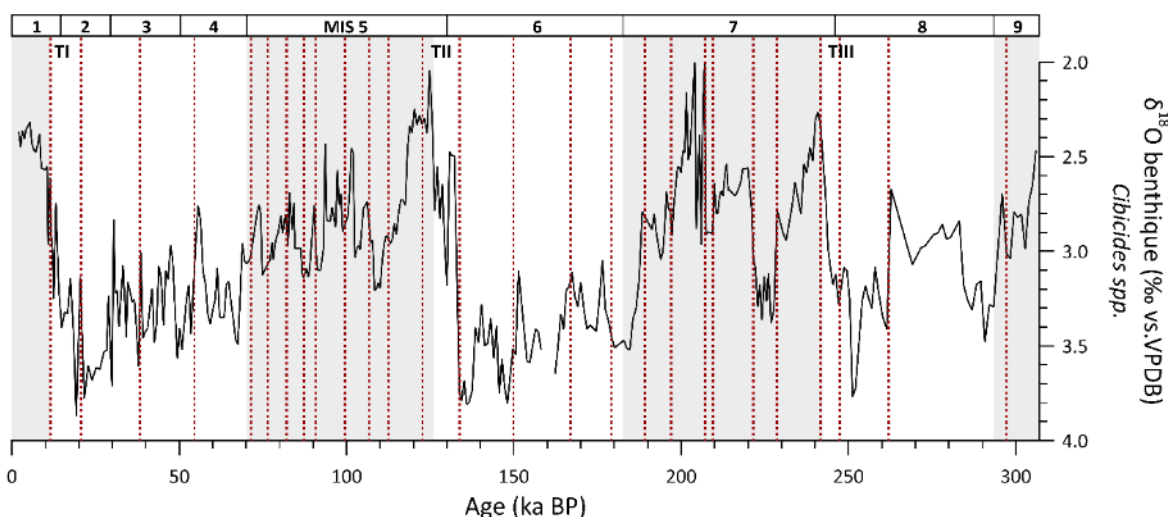


Figure 34 : Représentation des profondeurs combinées pour l'analyse du  $\delta^{13}\text{C}$  moléculaire des  $n$ -alcanes. Les stades MIS 1 à 9 sont représentés avec : les périodes interglaciaires (MIS 1, 5, 7 et 9) en gris et les glaciaires (MIS 2-3-4, 6 et 8) en blanc. Les intervalles de déglaciations (TI, TII et TIII) sont également indiqués. Les barres verticales en pointillés rouges représentent l'intervalle de temps recouvert par chaque combinaison d'échantillons.

La teneur en  $^{13}\text{C}$  a été mesurée pour les  $n$ -alcanes les plus abondants ( $n\text{-C}_{29}$  et  $n\text{-C}_{31}$ ). Les injections (1 à 2,5  $\mu\text{L}$ ) ont été réalisées en mode splitless ( $320^\circ\text{C}$ ) sur une colonne Agilent J&W DB-5 ( $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ ) en utilisant de l'hélium comme gaz vecteur à un débit constant de 2 mL/min. Le programme en température du four a été défini tel que :  $80^\circ\text{C}$  maintenus pendant 2 minutes puis une première augmentation de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $120^\circ\text{C}$  suivie d'une autre à  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $320^\circ\text{C}$ . Chaque échantillon a été injecté 2 à 3 fois, dans des séries d'injections différentes, les valeurs présentées sont les moyennes des mesures avec l'écart-type associé. La précision et la reproductibilité ont été déterminées par l'injection d'un mélange de standard de  $n$ -alcanes ( $n\text{-C}_{16}$  au  $n\text{-C}_{30}$ ) de composition isotopique connue. Ce mélange de standard a été injecté 3 fois au début de chaque séquence puis toutes les 3 injections. L'erreur moyenne sur la mesure du  $\delta^{13}\text{C}$  du mélange de standards était de  $\pm 0.28\text{‰}$ . De plus, la composition isotopique du standard interne, le 5- $\alpha$ -cholestane, a montré une erreur moyenne de  $\pm 0.96\text{‰}$  pour 53 injections. Les  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) sont exprimés en comparaison du standard Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB).

Par ailleurs, aucune purification de la fraction n'a été réalisée pour retirer les alcanes présentant une insaturation (double liaison  $\text{C}=\text{C}$ ) i.e. alcènes qui peuvent co-éluer avec les  $n$ -alcanes d'intérêt. Alors que certains échantillons contenaient des alcènes pairs, aucun alcène impair co-éluant avec les  $n\text{-C}_{29}$  et  $n\text{-C}_{31}$  n'a été identifié. Cette étape de purification a été évitée étant donné qu'elle peut entraîner une perte en quantité des  $n$ -alcanes et perturber le signal isotopique en  $^{13}\text{C}$ .

**Chapitre 3 – Sources de matière organique dans l’Atlantique  
tropical de l’Ouest : variations de leur production au cours  
des derniers 300 000 ans**

### 3.1 Introduction

Les reconstructions paléoenvironnementales s'appuient, entre autres, sur des enregistrements sédimentaires dont le matériel organique est produit par une grande diversité d'organismes dans des environnements variables. Les sédiments marins reçoivent d'une part de la matière organique produite dans la colonne d'eau et d'autre part de la MO produite sur le continent et transportée par le vent et le réseau hydrographique jusqu'à l'océan (Eglinton et Eglinton, 2008). Les propriétés géochimiques de cette matière organique sont : (i) héritées des organismes sources, (ii) influencées par les conditions environnementales et (iii) influencées par les processus de diagénèse (Baker et al., 2016; Feakins et al., 2007; Macko et al., 1994). L'identification des sources de matière organique est un travail nécessaire permettant ensuite de relier les variations des contributions de ces sources aux changements paléoenvironnementaux.

A l'échelle de la matière organique totale, les principales sources de matière organique, à savoir les végétaux terrestres, aquatiques, le phytoplancton et les micro-organismes, se distinguent par leur composition élémentaire (teneurs en carbone – %C<sub>org</sub> – et azote – %N<sub>tot</sub>) et isotopiques (composition isotopique en carbone –  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  – et en azote –  $\delta^{15}\text{N}_{\text{tot}}$ ) (Meyers, 2003).

Dans les milieux côtiers et estuariens, à l'interface entre l'océan et le continent, de nombreuses études s'appuient sur des caractérisations du matériel sédimentaire organique afin de contraindre l'origine, le transport et le devenir de la matière organique le long du continuum continent-océan (e.g. Schwab et Sachs, 2011; Usui et al., 2006; Xing et al., 2014). Les variations des conditions environnementales, à l'échelle annuelle par exemple, influencent la production de matière organique, son transfert jusqu'aux sédiments ainsi que sa dégradation (Canuel et Martens, 1993). Une modification de la composition de la matière organique a été observée en réponse aux variations hydroclimatiques passées (e.g. Jennerjahn et al., 2004). Aux échelles orbitales et suborbitales, les variations glaciaire/interglaciaire et les événements climatiques abrupts influencent les contributions relatives des différentes sources de la matière organique (De Jonge et al., 2014; Gingele et al., 2004). Notamment, les variations abruptes de la circulation océanique s'accompagnent de modification des conditions hydroclimatiques continentales (e.g. Beck et al., 2018; Chang et al., 2008; Cheng et al., 2009).

**L'objectif de ce chapitre est tout d'abord de caractériser la signature géochimique des différentes sources (marine vs. continentale) de la matière organique en se basant notamment**

sur des échantillons modernes de litière collectés au Nord-Est du Brésil au cours d'une campagne de terrain qui s'est déroulée en septembre 2022. L'analyse des compositions totales (isotopique et élémentaire) et moléculaires d'échantillons de litière actuels a été réalisée afin d'identifier leur signature géochimique. Dans un second temps, l'étude des variations de composition de la matière organique de la carotte GL-1180 a permis de contraindre les contributions respectives de ces sources majeures de MO. Ce travail est d'abord nécessaire avant de pouvoir d'étudier les variations paléoenvironnementales dont la reconstruction fait l'objet des chapitres de thèse suivants.

### 3.2 Signature géochimique des sources de la matière organique

L'ensemble des informations concernant la campagne de terrain peuvent être trouvées en section 2.2. La carte de la répartition spatiale des échantillons de végétation est toutefois présentée ci-dessous afin de faciliter la lecture de ce chapitre.

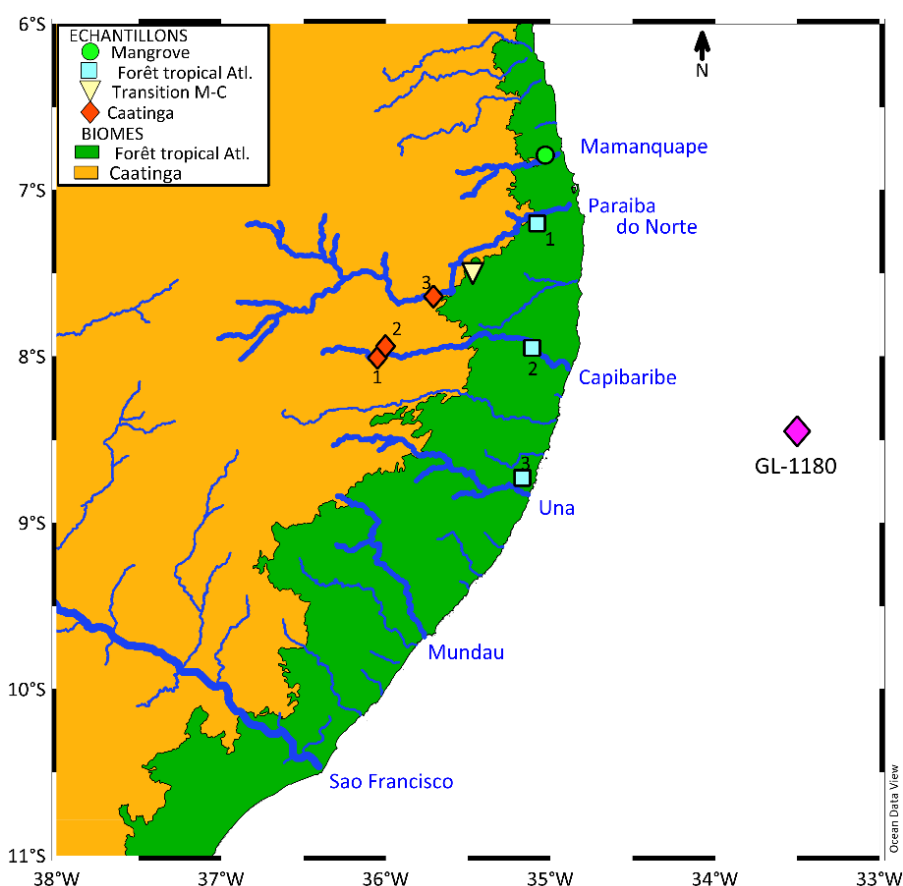


Figure 35 : Représentation cartographique de la région cible de la campagne d'échantillonnage. Les cinq rivières échantillonnées sont présentées, avec leur nom, ainsi que les sites d'échantillonnage des litières de végétation. Les échantillons ont été prélevés au sein des aires théoriques des biomes de caatinga et de forêt atlantique tropicale.

### 3.2.1 Échantillons continentaux collectés à l'actuel au Nord-Est du Brésil

Des échantillons naturels de litière de toutes les végétations principales de l'extrême Nord-Est du Brésil ont été collectés (Figure 35). Ces litières représentent les végétations majeures de la zone d'étude que sont : la caatinga (formation arbustive sèche et épineuse) et la forêt Atlantique tropicale (forêt décidue humide). Des échantillons de litière de mangrove et à la transition entre les biomes de caatinga et de forêt Atlantique ont également été prélevés. Pour la caatinga et la forêt Atlantique tropicale, trois litières ont été échantillonnées dans des sites différents afin de représenter la diversité floristique de ces végétations. Les résultats présentés et discutés ici ont été obtenus par analyse élémentaire pour la matière organique totale et par chromatographie (liquide ou gazeuse) couplée à la spectrométrie de masse pour les compositions moléculaires en *n*-alcanes et brGDGTs.

### 3.2.2 Composition élémentaire et isotopique totale

Les différentes litières échantillonnées présentent des compositions géochimiques peu contrastées, avec des teneurs relativement élevées en carbone organique ( $\%C_{org} > 40\%$ ) et en azote ( $\%N_{tot} \geq 0,7\%$ ) (Tableau 9). La forêt Atlantique tropicale et la caatinga présentent un rapport  $C_{org}/N_{tot}$  similaire ( $25 < C_{org}/N_{tot} < 35$ ) tandis que la mangrove présente un rapport  $C_{org}/N_{tot}$  plus élevé ( $> 50$ ) du fait de sa faible teneur en  $N_{tot}$  (Tableau 9).

Les compositions en  $^{13}C$  et en  $^{15}N$  sont également similaires ( $\delta^{13}C \sim -29\text{‰}$ ,  $2 < \delta^{15}N < 5\text{‰}$ ) pour la forêt Atlantique et la caatinga. L'échantillon de litière prélevé à la frontière entre ces deux biomes présente lui aussi une composition en accord avec celles relevées au sein de chaque biome (Tableau 9). La mangrove se démarque par une composition isotopique légèrement plus riche en  $^{13}C$  ( $-28,7\text{‰}$ ) par rapport aux autres végétations. Alors qu'elles diffèrent par leur composition floristique (Oliveira et al., 2003), ces trois végétations présentent toutes une signature isotopique pauvre en  $^{13}C$  et caractéristique de plantes en  $C_3$  (Feakins et al., 2007; Sikes et al., 2009; Yu et al., 2010).

Tableau 9: Compositions isotopique et élémentaire de la matière organique totale des échantillons collectés au Nord-Est du Brésil. La moyenne  $\pm$  l'écart-type des échantillons de chaque type de végétation sont présentés dans ce tableau.

Type de litière	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰ vs. PDB)	%C <sub>org</sub>	$\delta^{15}\text{N}_{\text{tot}}$ (‰ vs. Air)	C <sub>org</sub> /N <sub>tot</sub>	%N <sub>tot</sub>
Forêt Atlantique tropicale (Mata Atlantica)	-29,5 $\pm$ 0,2	40,2 $\pm$ 6,6	1,9 $\pm$ 2,9	35,2 $\pm$ 10,7	1,2 $\pm$ 0,3
Transition Mata Atlantica/Caatinga	-29,6	43,9	4,5	25,8	1,7
Formation arbustive (Caatinga)	-29,1 $\pm$ 0,0	41,8 $\pm$ 1,9	5,3 $\pm$ 1,2	25,9 $\pm$ 3,9	1,7 $\pm$ 0,3
Mangrove	-28,7	40,3	3,0	58,4	0,7

### 3.2.3 Composition isotopique totale des différentes végétations

La végétation de mangrove s'établit à proximité des cours d'eau et dans les zones humides tandis que la forêt Atlantique tropicale se développe principalement sur le littoral où les précipitations sont maximales (Figure 35). Ces végétations se composent d'arbres tropicaux à feuilles décidues et semi-décidues (Ribeiro et al., 2011). La caatinga est la végétation dominante à l'intérieur des terres où le cumul de précipitation annuel est faible. Ce biome complexe est constitué de végétation xérophyte, i.e. adaptée aux conditions arides, et principalement composée d'arbustes à feuilles et à épines décidues (De Oliveira et al., 1999) mais aussi d'arbres dans les zones les plus humides (Dupont et al., 2009; Oliveira, 2016). La signature isotopique de ces trois végétations ( $\delta^{13}\text{C} \sim -29\text{‰}$ ) indique une prédominance de plantes en C<sub>3</sub>. La faible abondance de plantes en C<sub>4</sub> dans les sites de caatinga échantillonnés montre la complexité de cette végétation et empêche toute comparaison directe avec la végétation africaine tel que proposé, par exemple, par Powell et al. (2012). En effet, les conditions arides sont davantage favorables au développement de plantes en C<sub>4</sub> (Feakins et al., 2007). Néanmoins, la végétation de caatinga présente des herbes réalisant la photosynthèse en C<sub>3</sub> (Lloyd et al., 2008) et est dominée par les arbustes qui utilisent également cette voie photosynthétique (Pessenda et al., 2010), en accord avec la signature mesurée pauvre en <sup>13</sup>C.



### 3.2.4 Composition moléculaire en *n*-alcanes



Figure 36 : Photographies des sites d'échantillonnage de litière de caatinga 1 (en haut à gauche), 2 (en haut à droite) et 3 (au milieu).

Les échantillons de litière de caatinga 1, 2 et 3 (Figure 36) présentent des distributions en *n*-alcanes différentes, dominées respectivement par le *n*-C<sub>33</sub> ( $49 \pm 7\%$ ), le *n*-C<sub>31</sub> ( $30 \pm 4\%$ ) et le *n*-C<sub>29</sub> ( $35 \pm 5\%$  ; Figure 37). L'abondance du *n*-C<sub>33</sub> ( $> 10\%$  dans les trois échantillons) peut s'expliquer par la présence d'herbacées qui synthétisent des homologues à longues chaînes (Schäfer et al., 2016). Les sites de caatinga sont secs ( $< 620$  mm/an) et chauds ( $\sim 26,3^\circ\text{C}$  en moyenne annuelle ; Tableau 6), des conditions également favorables à la synthèse de *n*-alcanes à longues chaînes (Bush et McInerney, 2013). De plus, les différences de composition floristique peuvent expliquer les disparités observées entre les distributions au sein d'un même biome. Les travaux de Oliveira et Salatino (2000), par exemple, ont montré que les *capparaceae* et les *apocynaceae*, des plantes dicotylédones typiques de caatinga, présentaient des compositions moléculaires distinctes, notamment en *n*-alcanes.

Les litières de forêt Atlantique tropicale présentent une distribution dominée par le *n*-C<sub>29</sub> puis le *n*-C<sub>31</sub> comptant respectivement pour  $46 \pm 7\%$  et  $35 \pm 5\%$  du total des *n*-alcanes (Figure 37, Tableau 10). Cette distribution est couramment observée au sein de forêts décidues humides (Feakins et al.,

2016). Tandis que la forêt Atlantique tropicale est principalement constituée d'arbres et arbustes, la forte abondance de l'homologue  $n\text{-C}_{31}$  peut s'expliquer par une réponse physiologique des plantes visant à limiter leurs pertes en eau en synthétisant des  $n$ -alcanes à longues chaînes (Bush et McInerney, 2013; Oliveira et al., 2003). Les litières de caatinga sont caractérisées par une prédominance des  $n\text{-C}_{29}$  à  $n\text{-C}_{33}$  avec une abondance accrue du  $n\text{-C}_{33}$  en comparaison des litières de forêt tropicale et de mangrove pouvant indiquer des conditions plus arides ou la présence en nombre d'herbacées.

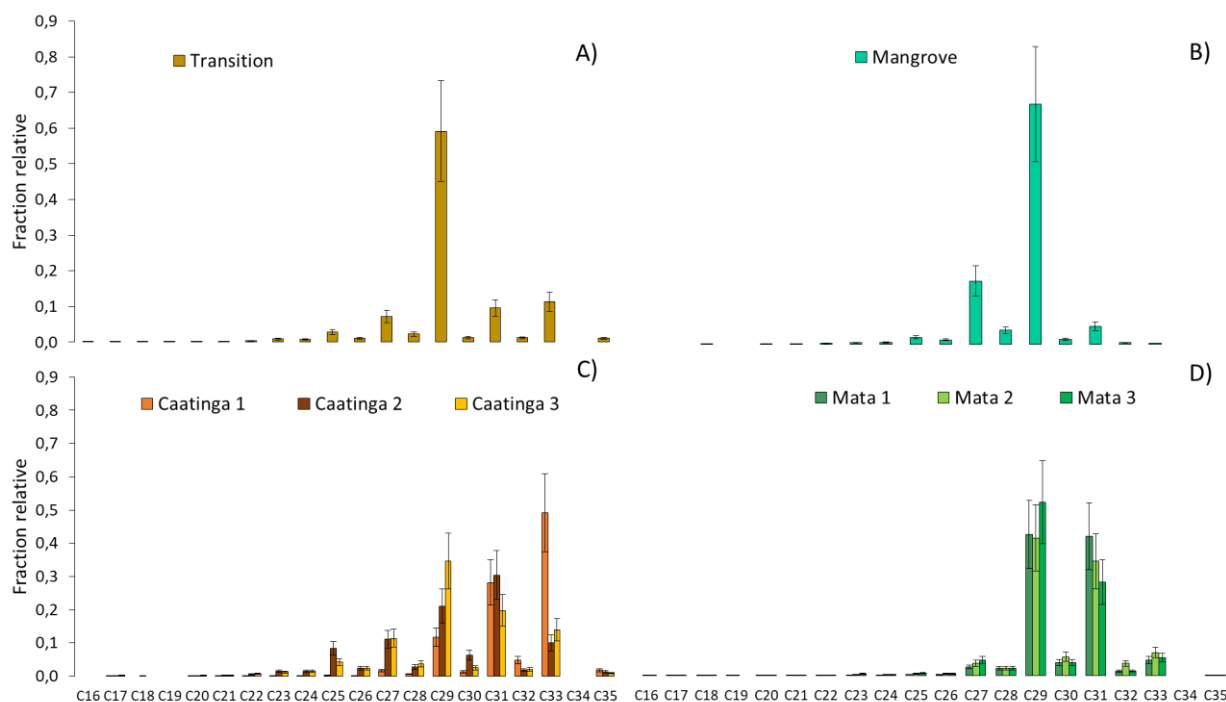


Figure 37 : Distribution des  $n$ -alcanes dans les échantillons de A) Transition Mata-Caatinga, B) Mangrove, C) caatinga, D) Forêt Atlantique tropicale (Mata Atlantica) exprimées en fraction relative de l'abondance totale des  $n$ -alcanes au sein du même échantillon. L'incertitude sur les fractions relative a été déterminée sur des répliques, elle représente l'erreur moyenne la plus importante déterminée sur ces répliques

L'échantillon prélevé au site de transition entre la caatinga et la forêt Atlantique tropicale est largement dominé par l'homologue  $n\text{-C}_{29}$  ( $59 \pm 14\%$  ; Figure 37) tandis que les composés  $n\text{-C}_{33}$  et  $n\text{-C}_{31}$  représentent respectivement  $10 \pm 2\%$  et  $11 \pm 2\%$  de l'abondance totale en  $n$ -alcanes, reflétant les deux signatures présentées ci-dessus. Enfin, la mangrove du Nord-Est du Brésil échantillonnée présente une distribution largement dominée par le  $n\text{-C}_{29}$  dont la prédominance semble être une signature caractéristique de mangrove Atlantique d'Amérique du Sud (Albergaria-Barbosa et al., 2023; Ceccopieri et al., 2021).

Tableau 10 : Distribution des *n*-alcanes des échantillons de référence collectés au Nord-Est du Brésil

Type de litière	Gamme <sup>1</sup>	<i>n</i> -C <sub>max</sub>	ACL (C <sub>27</sub> -C <sub>35</sub> )	CPI (C <sub>27</sub> -C <sub>35</sub> )	C <sub>33</sub> /(C <sub>31</sub> +C <sub>29</sub> )	Paq
Forêt Atlantique tropicale ( <i>Mata Atlantica</i> )	<i>n</i> -C <sub>27</sub> -C <sub>33</sub>	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	30	10,6	0,07	0,01
Transition Mata Atlantica/Caatinga	<i>n</i> -C <sub>27</sub> -C <sub>33</sub>	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	29,6	17,3	0,16	0,05
Formation arbustive						
<i>Caatinga 1</i>	<i>n</i> -C <sub>29</sub> -C <sub>33</sub>	<i>n</i> -C <sub>33</sub>	31,8	13,4	1,23	0,01
<i>Caatinga 2</i>	<i>n</i> -C <sub>25</sub> -C <sub>33</sub>	<i>n</i> -C <sub>31</sub>	30,1	6,2	0,20	0,16
<i>Caatinga 3</i>	<i>n</i> -C <sub>27</sub> -C <sub>33</sub>	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	29,9	9,0	0,26	0,09
Mangrove	<i>n</i> -C <sub>27</sub> -C <sub>29</sub>	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	28,7	14,5	0,00	0,03

<sup>1</sup>Les homologues respectivement le plus court et le plus long de la gamme doivent représenter chacun au moins 5% de l'abondance de l'ensemble des *n*-alcanes.

L'analyse de la composition moléculaire en *n*-alcanes a permis d'identifier des compositions différentes entre les types de végétation, notamment entre les végétations humides (forêt Atlantique et mangrove) et arides (caatinga ; Tableau 10). Alors que les valeurs d'ACL sont similaires entre la forêt Atlantique tropicale et la caatinga (Tableau 10) excepté pour l'échantillon « caatinga 1 », le rapport C<sub>33</sub>/(C<sub>31</sub>+C<sub>29</sub>) semble capable de discriminer les différentes végétations dans cette région notamment grâce au *n*-C<sub>33</sub>. En effet, la caatinga présente des valeurs strictement supérieures à 0,2 tandis que la forêt Atlantique et la mangrove sont caractérisées par de très faibles valeurs (< 0,1) de cet indice (Tableau 10).

### 3.2.5 Influence des conditions environnementales sur la composition moléculaire de la végétation

Une analyse en composantes principales (ACP ; Figure 38) a été réalisée sur ces échantillons de litière afin de mieux comprendre l'influence des conditions environnementales sur la répartition spatiale et la composition floristique et géochimique de la végétation. Ainsi, en plus des compositions totales et moléculaires mesurées, la latitude, la longitude et le cumul de précipitations annuel des sites échantillonnés ont également été inclus comme variables car l'hydroclimat du Nord-Est du Brésil présente une grande variabilité spatiale (Souza et Cavalcanti, 2009).

Les observations incluent tous les échantillons de litière échantillonnés (Figure 38). La composante principale 1 (37,5% de la variance des données) regroupe, entre autres, les compositions élémentaires et isotopiques (%C<sub>org</sub>, %N<sub>tot</sub>, δ<sup>13</sup>C, δ<sup>15</sup>N) les *n*-alcanes *n*-C<sub>25</sub>, *n*-C<sub>31</sub> et *n*-C<sub>33</sub>, l'ACL et

le Paq caractérisés par des valeurs positives et la longitude, les précipitations, le  $n\text{-C}_{29}$  présentant des valeurs négatives (Figure 38). Cette première composante semble déterminée par le type d'échantillon et les conditions d'humidité avec les litières de caatinga d'un côté (arides, valeurs positives) et les litières de forêt Atlantique et de mangrove de l'autre (humides, valeurs négatives). Ces végétations diffèrent notamment par les conditions d'humidité et la composante 1 est justement portée par, entre autres, le couple longitude/précipitations (Figure 38). De plus, l'échantillon de transition entre caatinga et Mata présente une composition intermédiaire entre ceux-ci ( $\sim 0$  selon la composante 1). La composante 2 (26,6% de la variance) associe des valeurs positives à la latitude, aux homologues  $n\text{-C}_{25}$ ,  $n\text{-C}_{27}$  et  $n\text{-C}_{29}$  et des valeurs négatives à l'ACL et aux  $n\text{-C}_{31}$  et  $n\text{-C}_{33}$  notamment (Figure 38). Cette seconde composante semble également être déterminée par le type d'échantillon, distinguant les échantillons de caatinga entre eux et les échantillons de forêt Atlantique avec celui de mangrove. La distance entre les points rend également compte de la diversité floristique au sein des végétations. En outre, l'échantillon de caatinga 1 semble graphiquement très différent des échantillons 2 et 3 de caatinga. Celui-ci est bien plus riche en  $n\text{-C}_{31}$  et  $n\text{-C}_{33}$  et pauvre en  $n\text{-C}_{27}$  et  $n\text{-C}_{29}$  que les échantillons 2 et 3, tel qu'observé précédemment. Ce site est proche géographiquement des autres sites de caatinga, indiquant que ce ne sont pas les conditions environnementales mais la composition floristique qui pourrait expliquer ces différences.

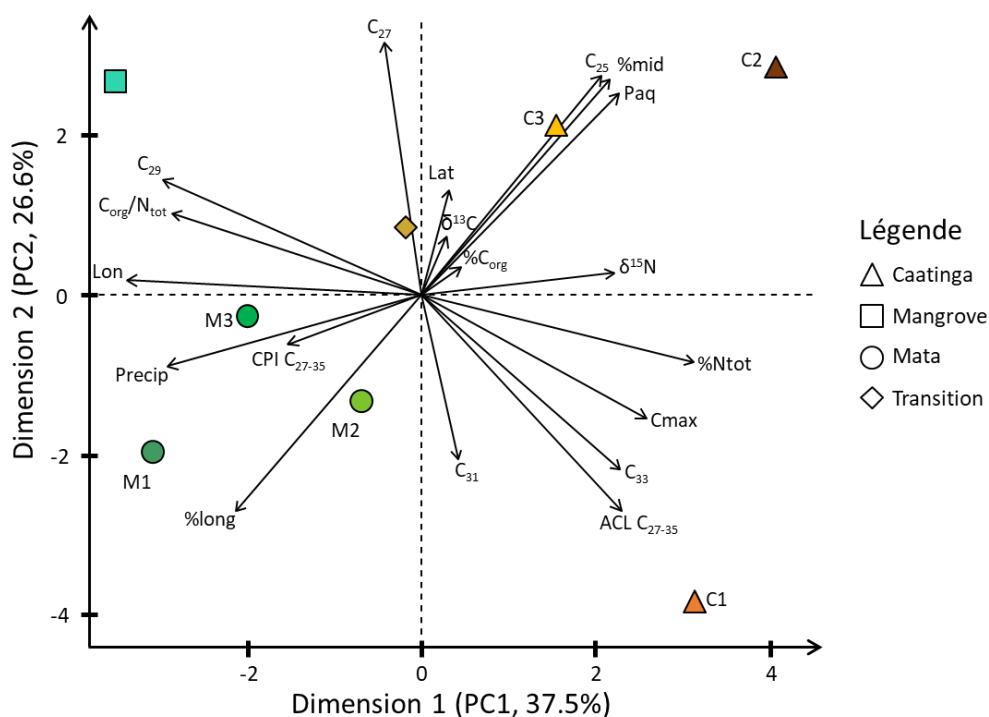


Figure 38 : Biplot de l'analyse en composantes principales réalisée sur les données de végétation et représentée avec ses dimensions 1 et 2. Les points C1 à C3 et M1 à M3 représentent respectivement les échantillons de Caatinga 1 à Caatinga 3 et de Mata 1 à Mata 3.

Une analyse de clusters par hiérarchie basée sur les scores de l'ACP décrite ci-dessus (Figure 39) confirme que les composantes 1 et 2 de l'ACP présentée précédemment sont principalement déterminées par le type d'échantillon. L'analyse de clusters distingue les échantillons de caatinga d'une part, et de forêt Atlantique et de mangrove d'autre part. Ce sont les précipitations (et la longitude du fait de l'effet de continentalité sur les précipitations ; Figure 15), la composition en azote et également la distribution en *n*-alcanes qui permettent de distinguer ces végétations. L'abondance des *n*-alcanes est un facteur discriminant, porté par les composantes 1 et 2. Ces résultats indiquent que, malgré des signatures géochimiques qui semblent similaires, les différentes végétations du Nord-Est du Brésil, dont la répartition est contrôlée par les précipitations, présentent une composition en *n*-alcanes permettant leur distinction. Ces résultats confortent les hypothèses précédentes obtenues en étudiant la composition moléculaire en *n*-alcanes des litières de végétation.

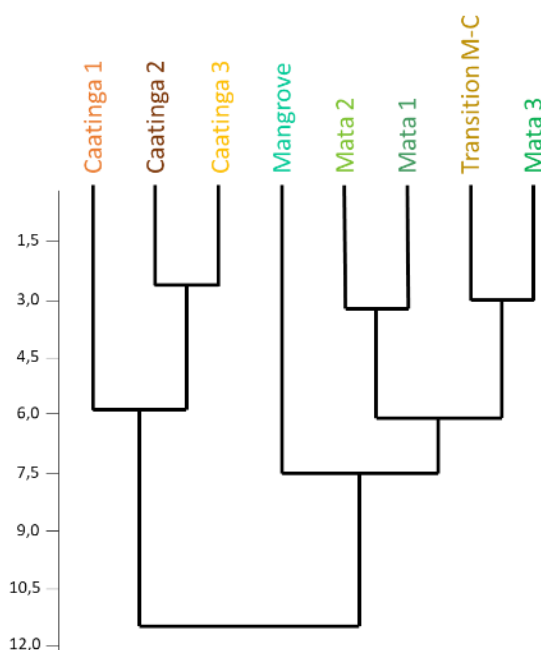


Figure 39 : Analyse des clusters par hiérarchie des données de végétations à partir des composantes de l'ACP (PC1 à PC7) selon la méthode de Ward.

### 3.3 Sédiments de la carotte marine GL-1180

#### 3.3.1 Composition élémentaire et isotopique totale

Les échantillons de sédiments de la carotte GL-1180 présentent un  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  variant entre -19,8‰ et -25,2‰, avec une moyenne de -22‰ (Tableau 11). Le  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  moyen est similaire à celui du phytoplancton marin, i.e. -21‰ (e.g. Ogrinc et al., 2005). La gamme de valeurs du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  indique que certaines profondeurs montrent une signature isotopique relativement plus appauvrie en  $^{13}\text{C}$ , qui

tend vers la signature isotopique de la végétation en C<sub>3</sub> i.e. -28‰ (Sikes et al., 2009). Les valeurs élevés de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  (jusqu'à -20‰) peuvent être expliquées par des apports issus du phytoplancton marin (pouvant atteindre -18‰ ; Lamb et al., (2006)) et des apports de plantes en C<sub>4</sub> (-14‰ en moyenne ; e.g. Twichell et al., (2002)).

Tableau 11 : Compositions isotopique et élémentaire de la matière organique totale des échantillons de la GL-1180

Grandeur mesurée	Gamme [min ; max]	Moyenne	Ecart-type
%C <sub>org</sub>	0,52 ; 1,67	0,96	0,19
%N <sub>tot</sub>	0,06 ; 0,17	0,11	0,02
C <sub>org</sub> /N <sub>tot</sub>	5,7 ; 14,5	8,8	1,61
$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰ vs. PDB)	-19,8 ; -25,2	-22,0	0,93
$\delta^{15}\text{N}_{\text{tot}}$	4,6 ; 9,5	6,8	6,7

Comme pour le  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ , le rapport C<sub>org</sub>/N<sub>tot</sub> des sédiments de la carotte GL-1180 oscille autour de 8,8, une signature proche de celle du pôle particulaire marin (< 10). Elle atteint cependant, pour certains échantillons, des valeurs supérieures à 12 (et allant jusqu'à 14,5), indiquant que le matériel organique est majoritairement produit par des végétaux terrestres (Lamb et al., 2006) (Tableau 11). Les différentes profondeurs échantillonnées le long de la carotte ont été classées selon leur appartenance à un intervalle de déglaciations (Terminaisons I, II et III), glaciaire (MIS 2, 3, 4, 6 et 8), d'optimum interglaciaire (MIS 1, 5e, 7e) et interglaciaire au sens large (MIS 5a, 5b, 5c, 5d, 7a, 7b, 7c et 7d).

Les échantillons présentent (Figure 40) : (i) pour la plupart (plus de 100 échantillons), une signature appartenant au pôle particulaire marin, (ii) pour une minorité (~20 échantillons), une signature issue du mélange entre le pôle marin et celui de la végétation terrestre réalisant la photosynthèse en C<sub>3</sub> et pour quelques profondeurs (iii) une signature majoritairement de plantes en C<sub>3</sub>. L'absence de contribution significative de plantes en C<sub>4</sub> est en accord avec les signatures majoritairement C<sub>3</sub> des différentes végétations du Nord-Est du Brésil comme discuté précédemment (cf. section 3.2.1 ; Figure 40). De plus, la faible teneur en carbone organique (%C<sub>org</sub>) des sédiments, qui n'excède pas 2% (Tableau 11), est en accord avec de faibles apports de MO continentale au niveau du site de la carotte GL-1180, en parallèle d'une faible production marine comme précédemment observé le long des côtes du Nord-Est du Brésil (Jennerjahn et al., 2004).

L'origine principalement marine de la MO dans les sédiments de la carotte GL-1180 s'explique par les conditions hydroclimatiques de la région. Dans la zone semi-aride du Nord-Est du Brésil, les

masses d'air humides sont transportées depuis l'océan Atlantique à l'est par les alizés (Hastenrath, 2012). Les précipitations se concentrent sur le littoral (> 1 500 mm en cumul annuel) tandis que l'intérieur du continent est qualifié de « polygone de la sécheresse » caractérisé par un faible cumul de précipitations annuelles, i.e. inférieur à 600 mm avec 6 mois quasiment secs centrés autour de l'hiver austral (Carvalho et al., 2020). Ces faibles précipitations à l'intérieur des terres du Nord-Est du Brésil alimentent le réseau hydrographique qui ne se compose que de rivières de taille moyenne (avec un débit moyen annuel à l'estuaire d'environ 120 m<sup>3</sup>/s, 4 fois inférieur à celui de la Seine par exemple) (Schettini et al., 2017). Le seul fleuve majeur à proximité de la région est le Sao Francisco, deuxième fleuve du Brésil qui présente un débit à l'exutoire de 8 000 m<sup>3</sup>/s. Néanmoins, ce fleuve se situe à environ 500 km au Sud-Ouest du site de la GL-1180, la contribution du matériel sédimentaire qu'il transporte y est donc supposée minimale (Figure 28).

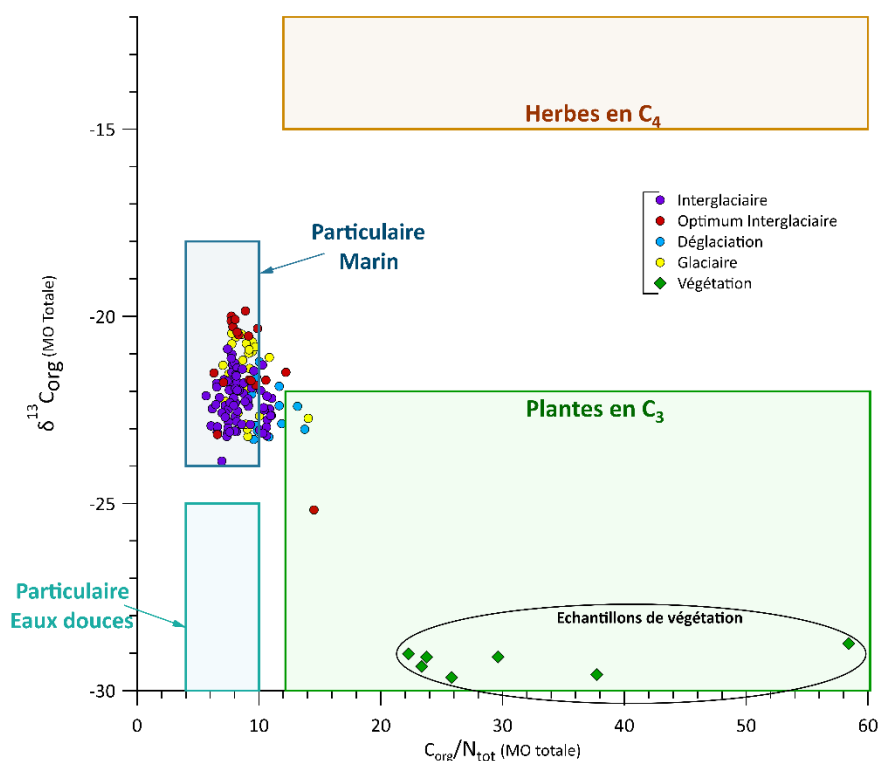


Figure 40 : Principales sources de la matière organique dans un diagramme de composition isotopique  $\delta^{13}C_{org}$  en fonction du  $C_{org}/N_{tot}$ . Les différentes profondeurs sont classées selon leur âge en fonction de leur appartenance à une période glaciaire, à un optimum interglaciaire ou interglaciaire ou à une déglaciation. Pour la classification, se référer aux annexes Tableau S2 et Figure S5. Les échantillons de litière de végétation prélevés pendant la campagne de septembre 2022 ont également été représentés.

Les eaux de l'Atlantique tropical de l'Ouest sont oligotrophes, c'est-à-dire qu'elles présentent des faibles concentrations en nutriments (Cordeiro et al., 2013). D'une part, la fertilisation du phytoplancton marin par les apports terrigènes est restreinte par les faibles débits des cours d'eau du Nord-Est du Brésil. D'autre part, le régime de vents est dominé par les alizés qui sont des vents d'est

empêchant ainsi les phénomènes d'*upwelling* (remontée physique des eaux profondes) côtier et ainsi les apports de nutriments par les eaux intermédiaires (SACW, Gériques Ribeiro et al., 2016). Les compositions élémentaire et isotopique des sédiments de la GL-1180 reflètent principalement ces conditions régionales et semblent capables de n'enregistrer que des variations importantes des contributions relatives des sources de la MO.

### 3.3.2 Composition moléculaire en *n*-alcane

Dans les échantillons de la GL-1180, une distribution de *n*-alcane a été observée, dominée principalement par les homologues à longues chaînes (Figure 41).

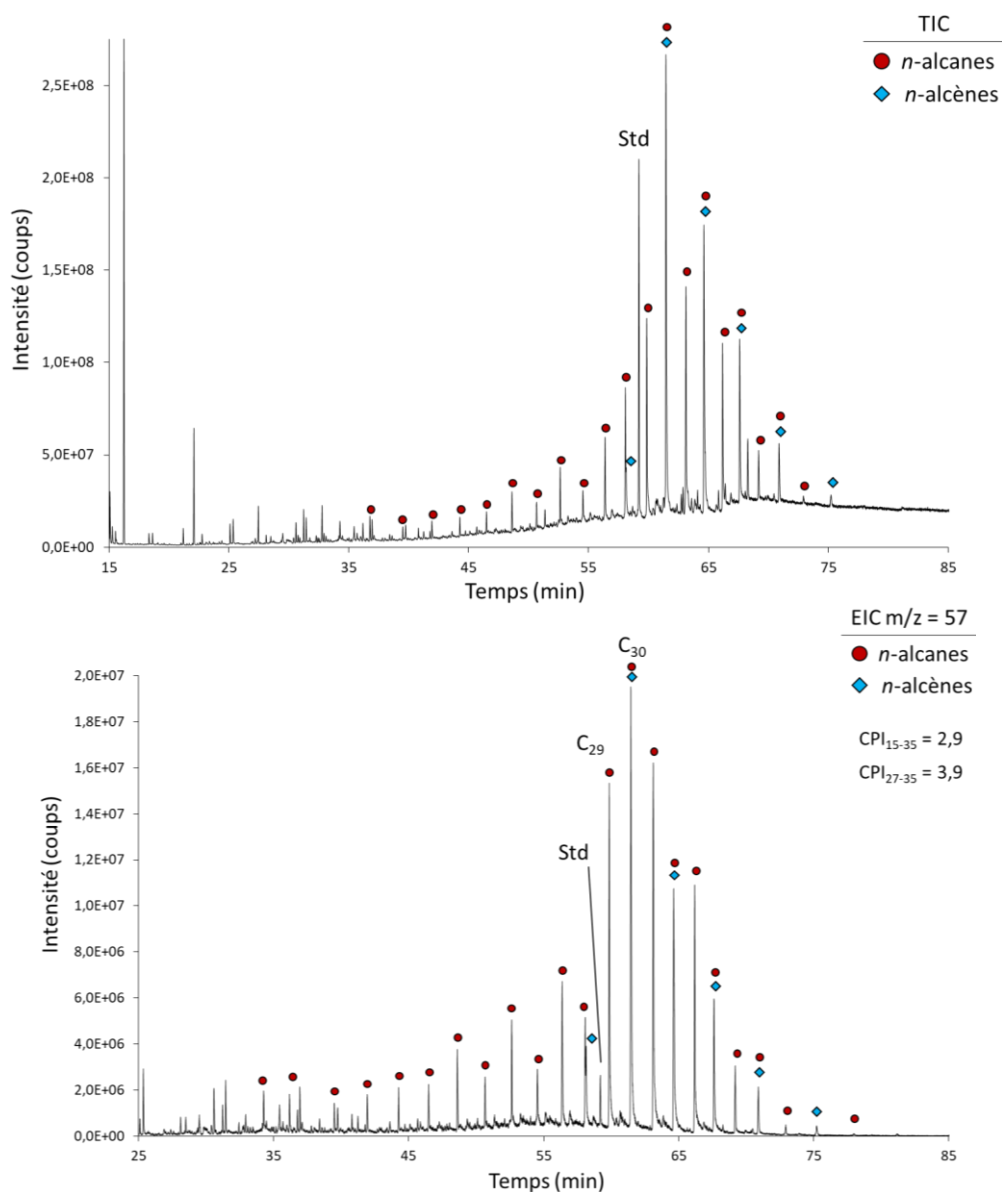


Figure 41 : Chromatogramme de la fraction apolaire (f1) de l'échantillon 1008 cm analysée par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. En haut, est représenté le chromatogramme en courant ionique total (TIC) et en bas le chromatogramme en courant ionique extrait à la masse  $m/z = 57$  pour visualisation des *n*-alcane.



La concentration en *n*-alcanes oscille entre 0,1 et 30 µg/gTOC. Ce sont les *n*-alcanes à longues chaînes, issus de la végétation terrestre (*n*-C<sub>27</sub> à *n*-C<sub>35</sub>), qui dominent la distribution dans les sédiments de la GL-1180 (60 ± 10% en moyenne, *n*-C<sub>29</sub> et *n*-C<sub>31</sub> majoritaires) également montré par l'ACL (26,4 ± 1,5) (Tableau 12, Figure 42). Les différents intervalles temporels ne semblent pas présenter de différences majeures de composition en *n*-alcanes (Figure 42). Néanmoins, des échantillons de sédiments présentent une signature plus marquée des courtes (*n*-C<sub>27</sub> à *n*-C<sub>35</sub>) et moyennes (*n*-C<sub>27</sub> à *n*-C<sub>35</sub>) chaînes, respectivement jusqu'à 60 ± 10% et 40 ± 10% du total des *n*-alcanes (Tableau 12). Le Paq qui représente la contribution des plantes aquatiques (*n*-C<sub>23</sub> et *n*-C<sub>25</sub>) vs. terrestres montre également des valeurs très variables pouvant atteindre 0,6 ± 0,1 indiquant des apports significatifs des végétaux aquatiques émergents (correspondant aux valeurs de Paq comprises entre 0,4 et 0,6) (Tableau 12 ; Baker et al., 2016). L'indice CPI présente des valeurs comprises entre 0,9 et 4,2 (2,2 ± 0,8 en moyenne). Cet indice est couramment utilisé pour qualifier la qualité de la MO et mettre en évidence (i) une dégradation avancée et/ou une contamination pétrogénique de la MO (valeurs de CPI ≤ 1) ou (ii) une contribution marine accrue caractérisée par un CPI inférieur à 4 (Sikes et al., 2009).

Tableau 12 : Concentration et caractéristiques de la distribution de *n*-alcanes *n*-C<sub>15</sub> à *n*-C<sub>35</sub> des sédiments de la carotte GL-1180 représentant la contribution de l'ensemble des sources de ces composés

Traceur des <i>n</i> -alcanes	Gamme [min ; max]	Moyenne	Ecart-type
<b>m(<i>n</i>-C<sub>15</sub>-C<sub>35</sub>, µg/gTOC)</b>	0,1 ; 29,8	7,4	5,7
<b>ACL (<i>n</i>-C<sub>15</sub>-C<sub>35</sub>)</b>	20,8 ; 28,7	26,4	1,5
<b>CPI (<i>n</i>-C<sub>15</sub>-C<sub>35</sub>)</b>	0,9 ; 4,2	2,2	0,8
<b>Paq</b>	0,0 ; 0,6	0,2	0,1
<b>TAR</b>	0,8 ; 43,1	8,2	6,8
<b>C<sub>max</sub></b>	20,0 ; 31,0	29,0	2,3
<b>%courtes chaînes<sup>1</sup></b>	0,0 ; 0,6	0,2	0,1
<b>%chaînes moyennes<sup>2</sup></b>	0,0 ; 0,4	0,2	0,1
<b>%longues chaînes<sup>3</sup></b>	0,2 ; 0,9	0,6	0,1

<sup>1</sup> Les courtes chaînes correspondent aux *n*-alcanes jusqu'au *n*-C<sub>20</sub>

<sup>2</sup> Les chaînes moyennes correspondent aux *n*-alcanes entre *n*-C<sub>21</sub> et *n*-C<sub>26</sub> inclus

<sup>3</sup> Les longues chaînes correspondent aux *n*-alcanes compris entre *n*-C<sub>27</sub> et *n*-C<sub>35</sub>

Les gammes de variations de ces différents traceurs (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) indiquent des variations temporelles dans les contributions des sources de *n*-alcanes. Les gammes de variations importantes des indices CPI<sub>15-35</sub>, d'ACL<sub>15-35</sub> TAR et Paq témoignent de changements majeurs de la contribution terrigène vs aquatique des *n*-alcanes. Sur le diagramme ternaire de la Figure 42, ces profondeurs sont identifiables par leurs abondances relatives élevées en *n*-alcanes à chaînes courtes et moyennes et se détachent du nuage moyen de points et des échantillons de

végétation. Le chevauchement des barres d'erreur d'abondance des différents  $n$ -alcanes pour les intervalles considérés (Figure 42) empêchent de les discuter de manière rigoureuse. Néanmoins, la différence la plus nette est observée pour les  $n$ -C<sub>29</sub> et  $n$ -C<sub>31</sub> semblent bien moins abondants pendant les optimums interglaciaires.

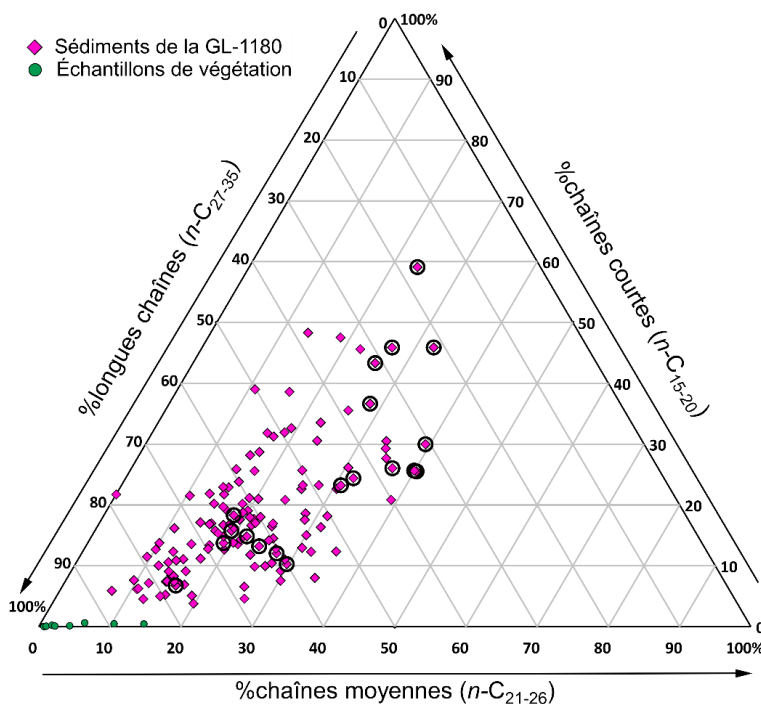
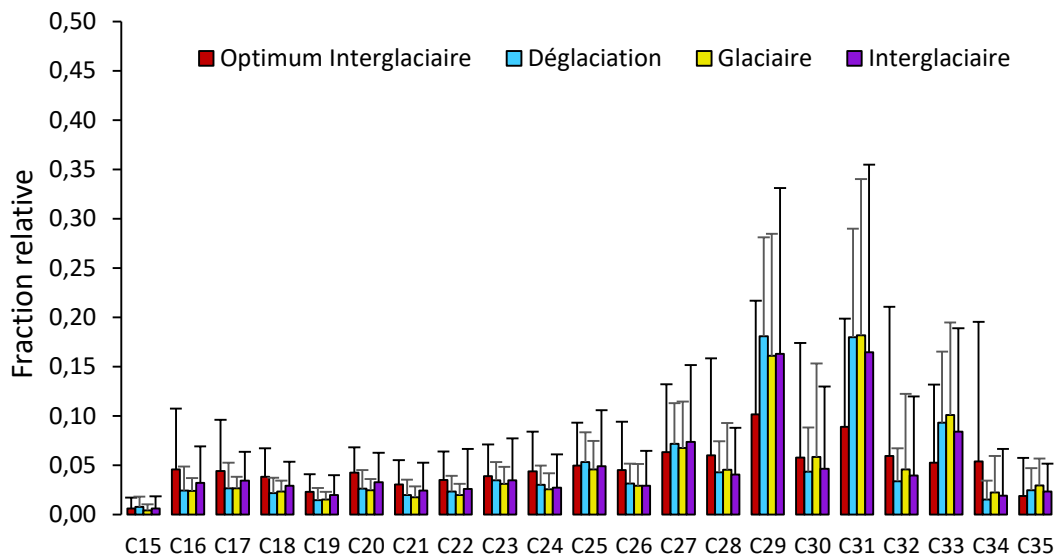


Figure 42 : En haut : Distribution des  $n$ -alcanes dans les échantillons de la carotte sédimentaire marine GL-1180 exprimées en fraction relative de l'abondance totale des  $n$ -alcanes au sein du même échantillon. Les barres d'erreur représentent la variabilité pour chaque homologue ( $\pm 1\sigma$ ) le long de la carotte GL-1180. En bas : diagrammes ternaire représentant l'abondance des  $n$ -alcanes à courte, moyenne et longues chaînes dans les sédiments de la GL-1180 et les échantillons de végétations collectés au Nord-Est du Brésil. Les profondeurs des intervalles optimums interglaciaires sont entourées par des cercles noirs.

### 3.3.3 Composition moléculaire en brGDGTs

En complément de l'étude des *n*-alcanes, les brGDGTs sont également étudiés ici afin de mieux contraindre les apports terrigènes (chromatogramme en Figure S8). Ces composés sont produits principalement dans les sols (contrairement aux *n*-alcanes) et dans les environnements aquatiques (comme les *n*-alcanes). La concentration en brGDGTs varie entre 9,3 et 43,1 (9,3 en moyenne)  $\mu\text{g/gTOC}$  (Tableau 13). L'indice BIT vaut  $0,7 \pm 0,1$  en moyenne indiquant une quantité importante de brGDGTs en comparaison du crénarchéol (Hopmans et al., 2004) (cf. section 1.4.2.6). Les valeurs de BIT supérieures à 0,4 sont couramment interprétées, pour des sédiments marins, comme indiquant des apports importants de MO issue des sols (Cao et al., 2020). Les rapports  $\Sigma\text{IIIa}/\Sigma\text{IIa}$  et  $\#\text{rings}_{\text{tetra}}$  (Wang et al., 2022) sont employés pour distinguer les contributions des sources continentales et marines de brGDGTs. Les distributions de brGDGTs marines présentent des valeurs de  $\Sigma\text{IIIa}/\Sigma\text{IIa} \geq 0,92$  et des valeurs de  $\#\text{rings}_{\text{tetra}} > 0,7$  (Liu et al., 2021). Les valeurs moyennes des rapports  $\Sigma\text{IIIa}/\Sigma\text{IIa}$  ( $0,7 \pm 0,8$ ) et  $\#\text{rings}_{\text{tetra}}$  ( $0,2 \pm 0,1$ ) indiquent que les brGDGTs sont majoritairement issus du pôle continental (Tableau 13, Figure 43). De plus, la distribution des brGDGTs dans les sédiments de la carotte est dominée par les homologues tetraméthylés ( $70 \pm 10\%$  du total en moyenne), ce qui est couramment observé pour des sols tropicaux (Hopmans et al., 2004; Schouten et al., 2013) soumis à une température de l'air élevée (De Jonge et al., 2014).

Tableau 13 : Concentration et caractéristiques de la distribution des brGDGTs des sédiments de la carotte GL-1180

Traceur des brGDGTs	Gamme [min ; max]	Moyenne	Ecart-type
m(brGDGTs, $\mu\text{g/gTOC}$ )	9,3 ; 43,1	9,3	7,4
BIT	0,4 ; 0,9	0,7	0,1
$\Sigma\text{IIIa}/\Sigma\text{IIa}$	0,2 ; 5,3	0,7	0,8
$\#\text{rings}_{\text{tetra}}$	0,0 ; 0,6	0,2	0,1
% tetraméthylés <sup>1</sup>	0,5 ; 0,8	0,7	0,1
% pentaméthylés <sup>2</sup>	0,1 ; 0,3	0,2	0,0
% hexaméthylés <sup>3</sup>	0,0 ; 0,4	0,1	0,1

<sup>1</sup> Les tetraméthyles correspondent aux brGDGTs Ia, Ib et Ic

<sup>2</sup> Les pentaméthylés correspondent aux brGDGTs IIa (et IIa'), IIb (et IIb') et IIc (et IIc')

<sup>3</sup> Les hexaméthylés correspondent aux brGDGTs IIIa (et IIIa'), IIIb (et IIIb') et IIIc (et IIIc')

Néanmoins, comme pour les *n*-alcanes, les gammes de variations indiquent que certains intervalles de temps sont associés à des valeurs caractéristiques du pôle marin de brGDGTs ( $\#\text{rings}_{\text{tetra}} > 0,7$  et  $\Sigma\text{IIIa}/\Sigma\text{IIa} > 0,92$  ; Tableau 13). Sur l'histogramme d'abondance de la Figure 43,

on observe que les optimums interglaciaires sont des intervalles appauvris en brGDGT-Ia et brGDGT-IIa et enrichis en brGDGT-IIIa et brGDGT-IIIa'.

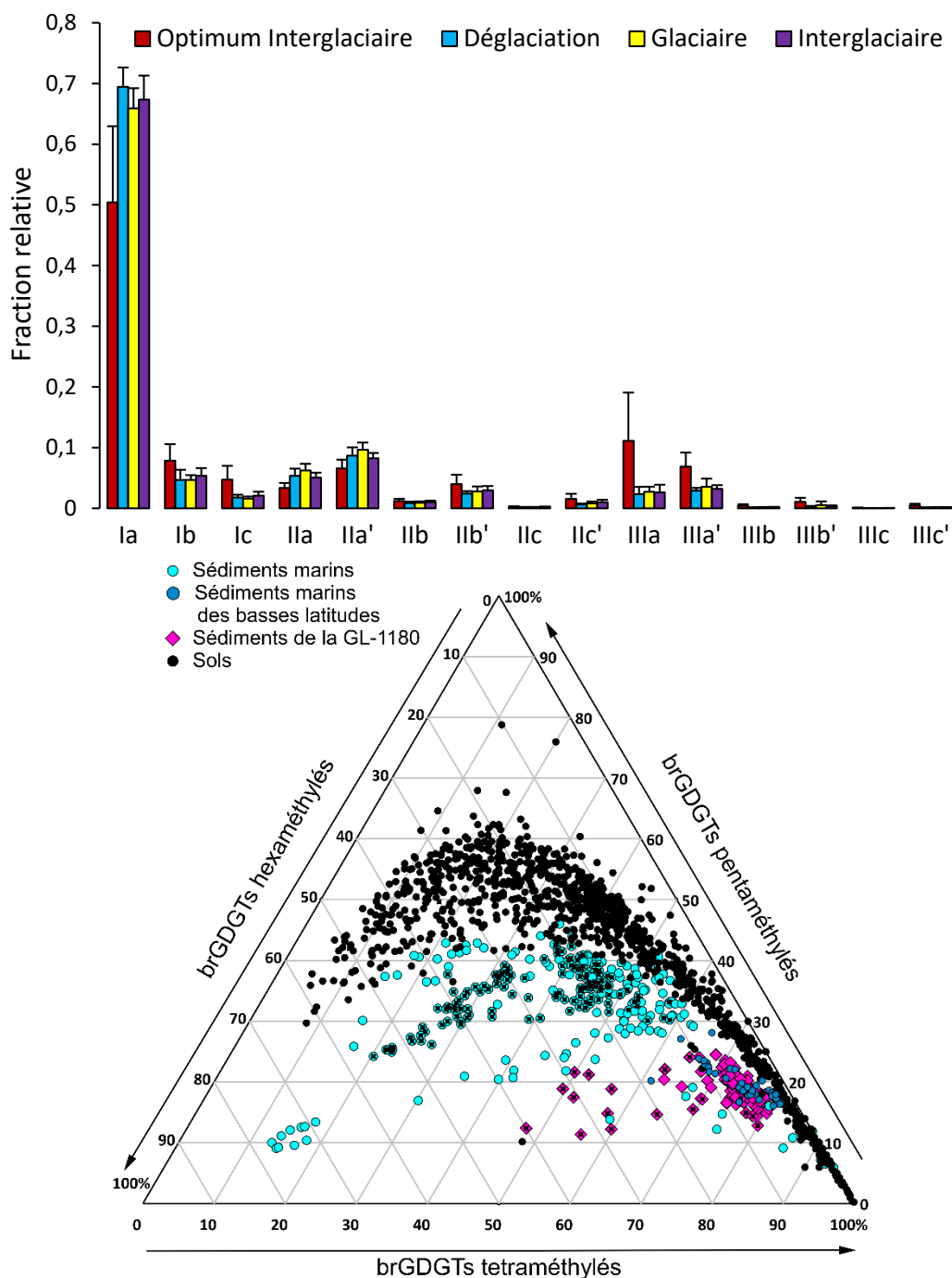


Figure 43 : En haut : distribution des brGDGTs dans les échantillons de la carotte sédimentaire marine GL-1180 exprimées en fraction relative de l'abondance totale des brGDGTs au sein du même échantillon. Les barres d'erreur représentent la variabilité pour chaque homologue ( $\pm 1\sigma$ ) le long de la carotte GL-1180. En bas : diagramme ternaire représentant l'abondance des brGDGTs tetra, penta et hexaméthylés dans les sédiments de la GL-1180. Ces échantillons sont confrontés à un jeu de données mondial de sols et de sédiments marins (Raberg et al., 2022). Les profondeurs des intervalles optimums interglaciaires sont entourées par des cercles noirs. Les sédiments marins du jeu de données mondial présentant un  $\Sigma IIIa/\Sigma IIa \geq 0,92$  et un  $\#rings_{tetra} > 0,7$ , caractéristiques d'une production marine in situ présentent un point noir en leur centre.

Le diagramme ternaire de la Figure 43 indique également une distribution différente pour les profondeurs d'optimums interglaciaires, représentés par des points entourés par des cercles noirs. Ces profondeurs se distinguent de l'ensemble de sédiments marins et sols à l'échelle mondiale (Raberg et al., 2022). De plus, les échantillons de sédiments de ce jeu de données à l'échelle mondiale caractérisés par une forte production marine *in situ* i.e.  $\#ring_{Stetra} > 0,7$  et  $\Sigma IIIa/\Sigma IIa > 0,92$ , sont représentés par des losanges noirs. Ces échantillons s'écartent également du jeu de sédiments marins par un appauvrissement en brGDGTs tetraméthylés. Les profondeurs de la carotte GL-1180 identifiées par un cercle noir sur la Figure 43 présentent elles aussi une faible abondance de brGDGTs tetraméthylés. Les valeurs associées de  $\Sigma IIIa/\Sigma IIa$  comprises entre 0,59 et 0,92 (Tableau 13) sont caractéristiques d'un mélange de brGDGTs continentaux et marins (Liu et al., 2021). Cette tendance similaire d'appauvrissement des échantillons de la GL-1180 par rapport au jeu de données de référence confirme la présence non négligeable de brGDGTs produits *in situ* dans l'océan au cours des optimums interglaciaires.

En résumé, l'analyse de la composition de la matière organique totale des sédiments marins de l'Atlantique tropical de l'ouest indique une provenance majoritairement marine sur les derniers 300 000 ans. À l'échelle moléculaire, la végétation continentale et les bactéries des sols sont les principaux producteurs de *n*-alcanes et de brGDGTs respectivement. Néanmoins, au cours de certaines périodes, une diminution de la contribution de ces sources terrestres est observée, en liaison à une hausse de la contribution des sources aquatiques de ces composés. L'étude des variations temporelles des traceurs présentés précédemment a été réalisée afin d'identifier ces périodes.

### **3.4 Variations des contributions relatives des sources de matière organique au cours des derniers 300 000 ans**

#### **3.4.1 A l'échelle de la matière organique totale**

Les compositions isotopiques en  $^{13}C_{org}$  et  $^{15}N_{tot}$  montrent respectivement une tendance à l'enrichissement en  $^{13}C$  (de -22,5 à -20,5‰) et à l'appauvrissement en  $^{15}N$  (de 8 à 5‰) au cours des derniers 300 000 ans (Figure 44). Cette évolution du  $\delta^{13}C_{org}$  pourrait indiquer une augmentation progressive et relative de la MO d'origine marine (-18 à -21‰) (Gireeshkumar et al., 2013). La diminution du  $\delta^{15}N_{tot}$  résulte probablement d'un ensemble complexe de processus. Elle pourrait indiquer, entre autres, (i) une contribution accrue des sources de MO terrigène (pauvre en  $^{15}N$  ;

Montoya, 2008; Ogrinc et al., 2005) mais serait ainsi en contradiction avec l'enregistrement de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ . Cette évolution du  $\delta^{15}\text{N}_{\text{tot}}$  semble alors plutôt résulter de modifications dans le cycle de l'azote marin (Kienast, 2000; Savoye et al., 2003). Les tendances à long terme des compositions isotopiques pourraient également être la conséquence de processus diagénétiques (Lehmann et al., 2002; Macko et al., 1994). Enfin, la teneur en carbone organique ( $\%C_{\text{org}}$ ) et le rapport  $C_{\text{org}}/N_{\text{tot}}$  varient au cours derniers 300 000 ans, sans tendance particulière sur l'ensemble de la carotte.

L'interprétation des résultats à l'échelle glaciaire/interglaciaire est ici limitée du fait de la résolution temporelle différente entre ces périodes (cf. section 2.3.1). Néanmoins, les enregistrements isotopiques et celui de la teneur en  $C_{\text{org}}$  ne montrent pas de comportements distincts au cours des derniers 300 000 ans. Le rapport  $C_{\text{org}}/N_{\text{tot}}$  est cependant dans l'ensemble légèrement supérieur en période glaciaire ( $9,6 \pm 1,6$  en comparaison des interglaciaires :  $8,8 \pm 1,2$ ) et suit une tendance à l'augmentation au cours de ces périodes avec des valeurs élevées atteintes avant ( $\sim 250$  ka BP), pendant ( $\sim 15$  ka BP) et après ( $\sim 125$  ka BP) les déglaciations (périodes caractérisées par des fortes diminutions du  $\delta^{18}\text{O}$  des foraminifères benthiques, Figure 44). Néanmoins le  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ , qui enregistre également les contributions relatives des sources terrigènes et marines ne montre pas les mêmes tendances que le  $C_{\text{org}}/N_{\text{tot}}$  pendant ces intervalles. Ces traceurs ne répondent pas uniquement aux changements des contributions des différentes sources mais aussi aux variations des conditions de préservation et/ou dégradation (Savoye et al., 2003; Usui et al., 2006).

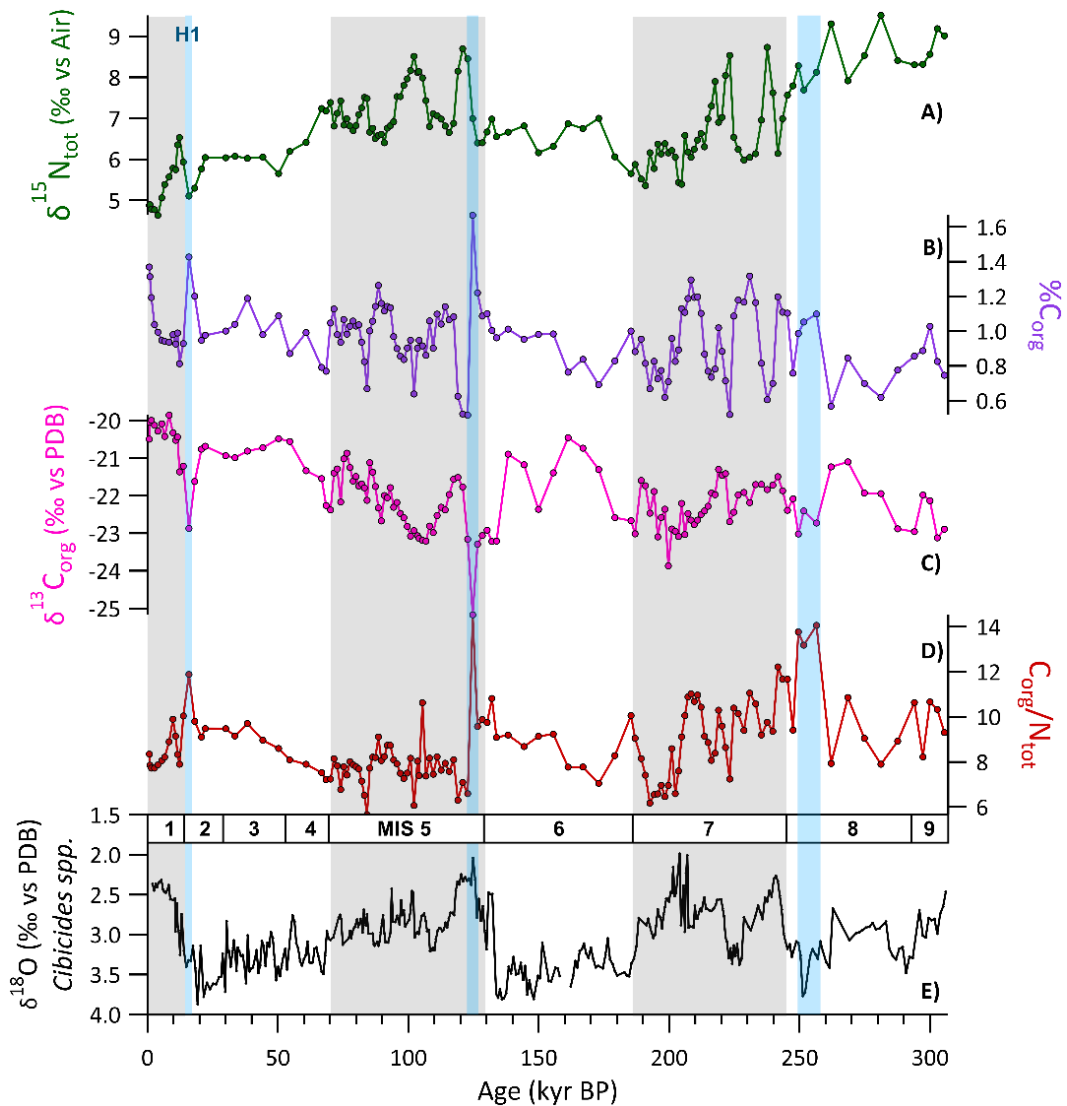


Figure 44 : Évolution temporelle des compositions élémentaire et isotopique à l'échelle de la matière organique totale de la carotte GL-1180. A) Composition isotopique en azote ( $\delta^{15}\text{N}$ , en ‰ vs Air). B) Teneur en carbone organique ( $\%C_{\text{org}}$ ). C) Composition isotopique en carbone ( $\delta^{13}\text{C}$  en ‰ vs PDB). D) Rapport  $C_{\text{org}}/N_{\text{tot}}$ . E) Composition isotopique en oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$  en ‰ vs PDB) des foraminifères benthiques (*Cibicides spp.*). Les périodes interglaciaires sont représentés par des rectangles grisés. Les intervalles supposés humides discutés en 3.4.1 dont l'évènement de Heinrich 1 (H1) sont marqués par un rectangle bleu clair.

Des évènements durant entre 2 et 10 ka (représentés en bleu sur la Figure 44) sont observés dans les enregistrements de la composition en carbone ( $\%C_{\text{org}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  et  $C_{\text{org}}/N_{\text{tot}}$ ). Les deux évènements principaux sont associés à une augmentation du  $\%C_{\text{org}}$  (+ 0,5%) et du  $C_{\text{org}}/N_{\text{tot}}$  (+ 4), ainsi qu'une diminution du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  (- 2‰) à 16 et 125 ka Before Present (BP) (Figure 44). Ces variations correspondent à une augmentation de la contribution terrigène qui présente un fort  $C_{\text{org}}/N_{\text{tot}}$  et une composition isotopique très appauvrie en  $^{13}\text{C}$  (végétation en  $\text{C}_3$  dominante au Nord-Est du Brésil ; Figure 40). L'évènement autour de 16 ka correspond à l'évènement de Heinrich 1 (H1), associé à des conditions d'humidité plus intenses au Nord-Est du Brésil (Jaeschke et al., 2007; Waelbroeck et

al., 2018). L'augmentation des précipitations continentales induit une érosion et un transport accru de MO terrigène à l'origine de la signature continentale plus marquée pendant cet intervalle (Jennerjahn et al., 2004). L'évènement à 125 ka a lieu pendant l'optimum interglaciaire MIS 5e et serait associé lui aussi à un évènement humide intense au Nord-Est du Brésil. L'absence d'enregistrements dans la zone d'étude recouvrant le MIS 5e ne nous permet pas de conclure davantage quant à cet épisode humide. De plus, un intervalle plus long durant près de 7 000 ans, caractérisé par les mêmes variations traduisant une contribution terrigène accrue, est également observé entre 249 et 257 ka BP (Figure 44). Cet évènement pourrait être la conséquence de débâcles massives d'icebergs dans l'Atlantique Nord à la fin du MIS 8 (Barker et al., 2019) étant donné que ces débâcles sont associés à des conditions humides au Nord-Est du Brésil (Arz et al., 1998).

### 3.4.2 A l'échelle moléculaire

A l'échelle glaciaire-interglaciaire, les différents traceurs développés à partir de la distribution et de l'abondance des *n*-alcanes ne montrent pas de tendance remarquable (Figure 45). Néanmoins, au cours de certaines subdivisions des périodes interglaciaires, des valeurs extrêmes sont observées. L'Holocène et le dernier interglaciaire (MIS 5e) sont caractérisés par des valeurs minimales d'ACL (~24), de CPI (~1), de TAR (~2) et d'abondance des *n*-alcanes (~2 µg/gC<sub>org</sub>) tandis que le Paq présente une valeur maximale (~0,5) (Figure 45). Pendant ces intervalles, la contribution relative des végétaux terrestres (ACL > 27, CPI > 4, TAR > 10) est moins marquée (Tableau 10) (Ankit et al., 2017) et s'accompagne d'une augmentation de la contribution des autres sources qui synthétisent des *n*-alcanes à chaînes plus courtes. Parmi ces sources, les plantes aquatiques présentent une contribution dominante comme montré par l'ACL moyenne (~24) et le Paq élevé (~0,5) (Figure 45, Feakins et al., (2007)). Pendant les subdivisions des interglaciaires (MIS 5a, 5c, 7a et 7c ainsi que l'optimum interglaciaire 7e) des tendances similaires sont également mises en lumière. Cependant, tous les indices ne montrent pas de co-variations et, selon les subdivisions, les variations de ces traceurs sont d'ampleur variable (Figure 45).

Toutes les périodes associées à une faible contribution terrigène sont concomitantes avec une forte élévation du niveau marin (minima de δ<sup>18</sup>O des foraminifères benthiques). Or, il a été démontré que les variations du niveau marin ont contrôlé les apports terrigènes dans les environnements côtiers d'Amérique du sud au cours du Quaternaire (e.g. Arz et al., 1999; Hou et al., 2022; Peeters et al., 2023). La forte élévation du niveau marin favorise le dépôt de la matière organique terrigène plus en « amont » sur le plateau continental diminuant ainsi sa contribution aux sédiments marins



dans l'océan ouvert. La baisse de la contribution continentale (et l'augmentation relative de la contribution marine) serait donc une conséquence de l'élévation maximale du niveau marin pendant les optimums et certaines subdivisions des interglaciaires des derniers 300 ka. La variabilité dans l'élévation du niveau marin entre ces subdivisions (Siddall et al., 2007) expliquerait que la contribution des sources marines soit différente entre ces périodes.

Parmi les périodes supposées humides discutées précédemment (cf. section 3.4.1), l'évènement Heinrich 1 est associé, à l'échelle moléculaire, à un maximum de l'indice TAR (plus forte valeur de tout l'enregistrement) et des valeurs élevées de CPI et d'ACL. Cet évènement a lieu au début de la déglaciation lorsque le niveau marin a déjà augmenté mais reste bien inférieur à l'élévation observée en période interglaciaire (Figure 45F). C'est pourquoi, même si une légère baisse de concentration absolue en *n*-alcanes est observée, les indices qualitatifs mentionnés ci-dessus (CPI, ACL et TAR) indiquent une contribution accrue des plantes terrestres pendant cet évènement humide au Nord-Est du Brésil (Arz et al., 1999). Au cours de cet évènement, le développement de végétation arbustive au détriment de la caatinga a été mis en évidence (Behling et al., 2000; Dupont et al., 2009; Wang et al., 2004). Les deux autres intervalles de contribution continentale accrue, autour de 125 et 253 ka BP (cf. section 3.4.1), présentent des tendances différentes à l'échelle moléculaire (Figure S5). L'évènement à 125 ka BP a lieu pendant l'optimum interglaciaire et aucun pic de contribution de végétation continentale n'est observé (Figure 45). Cette absence de réponse dans les enregistrements de *n*-alcanes est surprenante au regard de la baisse significative du  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  pendant cet intervalle, indiquant une contribution forte de végétation en  $\text{C}_3$  (Figure 44). L'élévation maximale du niveau marin pendant cet intervalle est probablement responsable de l'absence de tendance dans les enregistrements de *n*-alcanes. Enfin, l'intervalle autour de 253 ka BP est moins marqué que H1, il est associé à une légère augmentation des indices ACL, CPI et TAR ainsi qu'une baisse du Paq et de l'abondance des *n*-alcanes (Figure 45). Les différences de réponse des traceurs entre les trois périodes supposées humides semblent s'expliquer par des contextes climatiques différents. L'évènement le plus récent (H1) a lieu pendant une déglaciation, le deuxième pendant un optimum interglaciaire et le troisième à la fin d'une période glaciaire. De plus, la complexité du signal de la matière organique totale explique également les divergences observées avec les traceurs moléculaires.

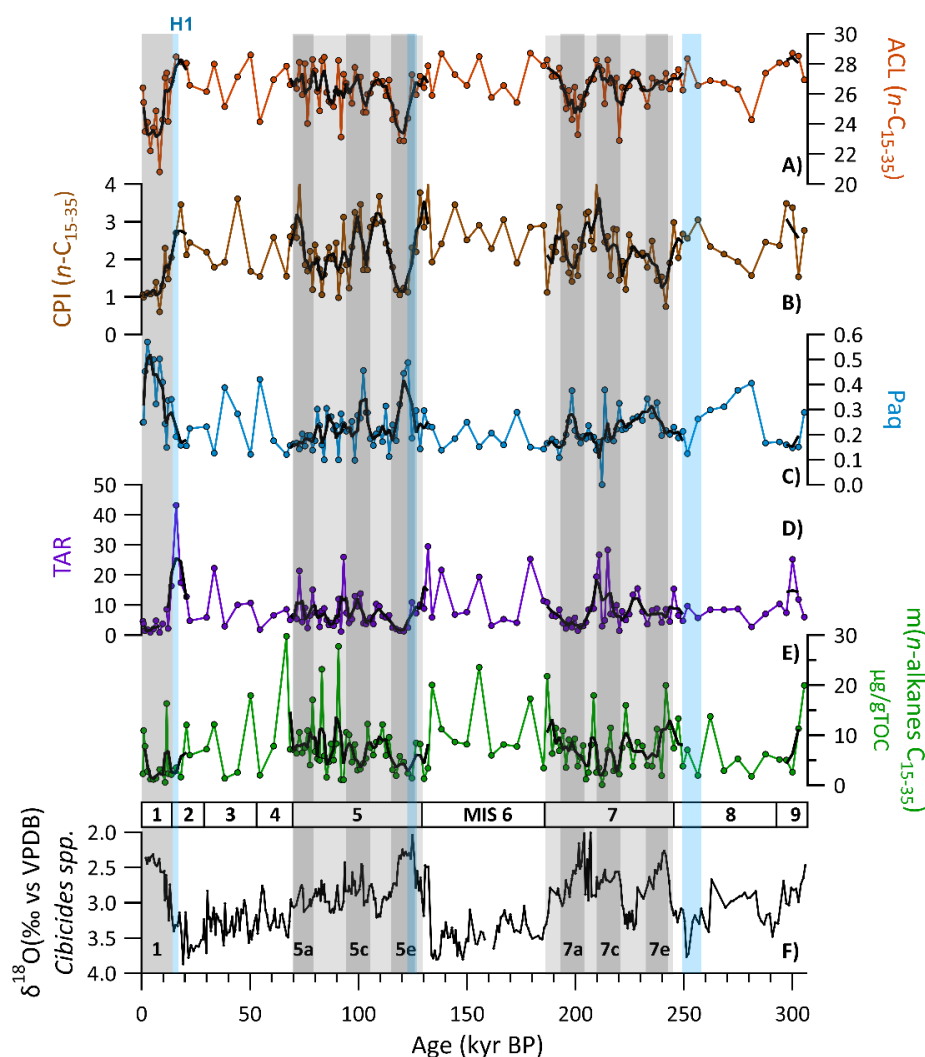


Figure 45 : Concentration et distribution des *n*-alcane de la GL-1180 au cours des derniers 300 000 ans. A) Longueur de chaîne moyenne (Average Chain Length ACL) des *n*-alcane entre C<sub>15</sub> et C<sub>35</sub>. B) Indice de prédominance des homologues impairs, Carbon Preference Index (CPI) des *n*-alcane entre C<sub>15</sub> et C<sub>35</sub>. C) Indice de contribution des plantes aquatiques Paq. D) Indice TAR (Terrestrial over Aquatic Ratio) de contribution des plantes terrestres vs plantes aquatiques. E) Abondance des *n*-alcane entre C<sub>15</sub> et C<sub>35</sub> exprimé en µg/gTOC. F) Composition isotopique en oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$  en ‰ vs PDB) des foraminifères benthiques (*Cibicides* spp.). Les périodes en gris clair correspondent aux interglaciaires tandis que les périodes en gris foncé correspondent aux optimums (MIS 1, 5e et 7e) des périodes interglaciaires et leurs subdivisions MIS 5a, 5c, 7a et 7c. Les évènements supposés humides discutés en 3.4.1 dont l'évènement de Heinrich 1 (H1) sont marqués par un rectangle bleu clair.

Les enregistrements de la distribution des brGDGTs indiquent également des périodes de diminution relative des apports de brGDGTs continentaux (MO des sols). Les périodes les plus marquées correspondent aux optimums interglaciaires que sont l'Holocène, les MIS 5e et 7e et les subdivisions 7a et 7c (Figure 46). Comme pour les enregistrements basés sur les *n*-alcane, les variations les plus importantes sont observées pendant l'Holocène et le MIS 5<sup>e</sup>, périodes où notre résolution temporelle est élevée. La diminution de la contribution continentale est mise en évidence par la baisse de l'abondance relative de l'homologue brGDGT-Ia (de 70 à 40%), majoritaire dans les sols tropicaux, et de l'indice BIT (de 0,8 à 0,4) (De Jonge et al., 2014; Zell et al., 2014). En

parallèle, les indices #rings<sub>tetra</sub> et  $\Sigma IIIa/\Sigma IIa$  ainsi que l'abondance du brGDGT-IIIa augmentent significativement pendant ces périodes, indiquant la prédominance des sources marines de brGDGTs (Cao et al., 2020; Liu et al., 2021) (Figure 46). Une évolution similaire est également mise en évidence pendant les subdivisions de l'avant-dernier interglaciaire, les MIS 7a, 7c et 7e (Figure 46).

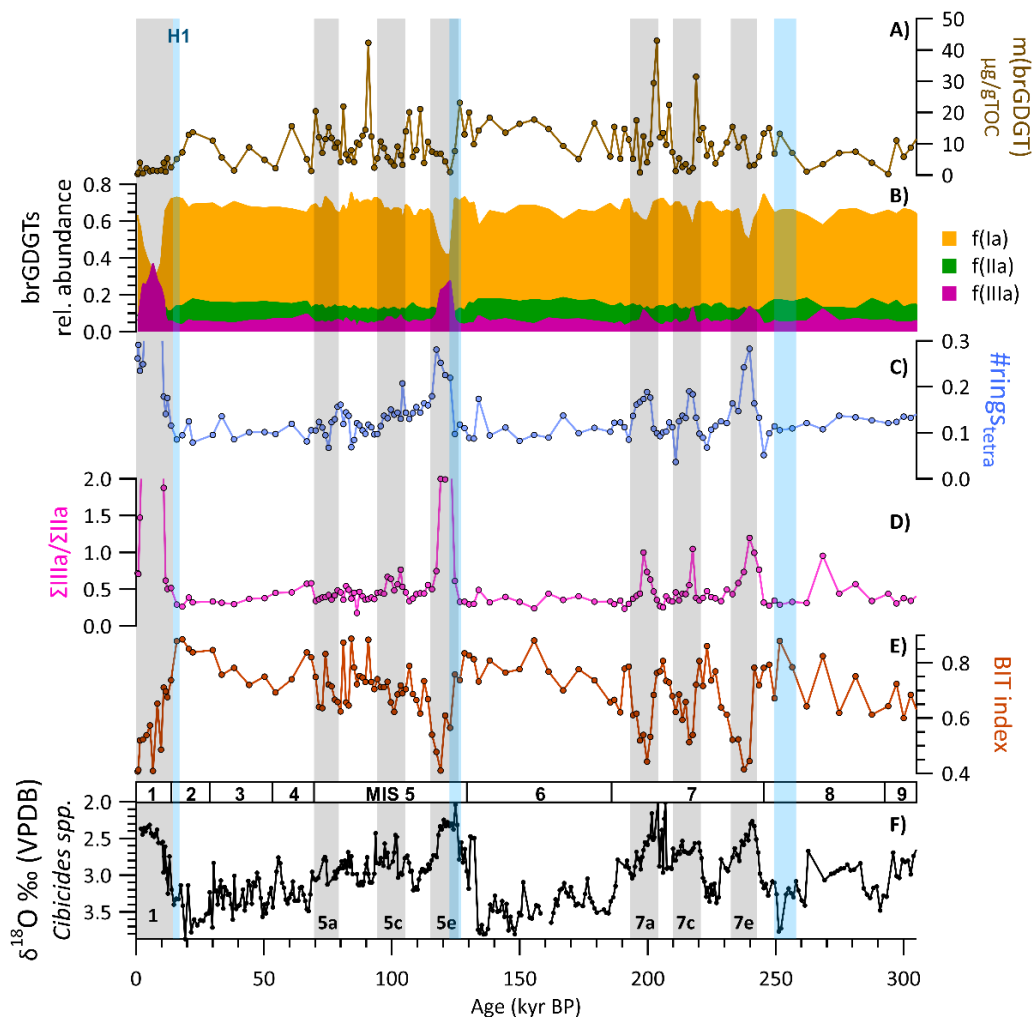


Figure 46 : Concentration et distribution des brGDGTs de la GL-1180 au cours des derniers 300 000 ans. A) Abondance des brGDGTs exprimée en  $\mu\text{g/gTOC}$ . B) Abondance relative des brGDGTs Ia, IIa et IIIa par rapport au total des brGDGTs. C) Indice #rings<sub>tetra</sub>. D) Indice  $\Sigma IIIa/\Sigma IIa$ . E) Indice BIT. F) Composition isotopique en oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$  en ‰ vs PDB) des foraminifères benthiques (*Cibicides* spp.). Les périodes grisées correspondent aux optimums (MIS 1, 5e et 7e) des périodes interglaciaires et leurs subdivisions (MIS 5a, 5c, 7a et 7c). Les intervalles humides discutés en 3.4.1 dont l'évènement de Heinrich 1 (H1) sont marqués par un rectangle bleu clair.

Les périodes supposées humides à partir des enregistrements de la MO totale (Figure 44) ne montrent pas de changement significatif des traceurs basés sur les brGDGTs (Figure 46, Figure S5). Alors que l'évènement H1 est remarquable dans tous les enregistrements de *n*-alcanes, celui-ci est absent des enregistrements de brGDGTs malgré une valeur élevée de l'indice BIT. Alors que les traceurs basés sur les brGDGTs permettent d'identifier les sources de ces composés et les apports

de matière organique des sols, certains traceurs de *n*-alcanes (Paq et TAR) représentent la composition de la végétation. Pendant l'évènement de Heinrich 1, ce ne serait donc pas une modification des contributions continentales qui est observée mais plutôt une modification de la végétation par le développement de végétation humide.

### 3.5 Conclusion et implications

La caractérisation géochimique d'échantillons modernes de végétation et des sédiments de la carotte sédimentaire marine GL-1180, avait pour objectif d'identifier leurs signatures totales et moléculaires afin de comprendre l'évolution de la contribution des différentes sources de matière organique au Nord-Est du Brésil et dans l'Atlantique tropical de l'Ouest. La matière organique des échantillons modernes de litière de forêt Atlantique tropicale, de caatinga et de mangrove présente des signatures élémentaires et isotopiques similaires, toutes caractéristiques de végétation en C<sub>3</sub>. **Les différences de distribution en *n*-alcanes mises en évidence permettent une distinction entre les types de végétation basée notamment sur l'abondance des homologues à longues chaînes i.e.  $\geq C_{31}$ .**

Les sédiments de la carotte GL-1180 présentent à l'échelle de la matière organique totale une signature principalement marine qui résulte des faibles apports terrigènes par le réseau hydrographique du Nord-Est du Brésil. Les traceurs de la MO totale (composition élémentaire et isotopique) distinguant les contributions marines et continentales ne présentent pas de tendance marquée à l'échelle des variations glaciaire-interglaciaire des derniers 300 000 ans.

À l'échelle moléculaire, les *n*-alcanes et brGDGTs ont été utilisés comme traceurs des sources autotrophes (végétaux terrestres, aquatiques et phytoplancton marin) et des apports des sols, respectivement. **Les résultats obtenus indiquent que les végétaux terrestres et les bactéries des sols sont les principaux producteurs respectivement de *n*-alcanes (principalement à longues chaînes) et de brGDGTs.** Cependant, au cours des périodes de haut niveau marin tels que les interglaciaires et leurs interstades, une diminution de la contribution continentale a été mise en évidence au profit de la contribution marine de ces deux familles de biomarqueurs. L'élévation du niveau marin favorise le dépôt de matière organique terrigène sur le plateau continental au détriment du bassin océanique. Ainsi, une contribution réduite (accrue) des sources terrigènes (marine) a été mise en lumière au cours des périodes de haut niveau marin. Alors que l'Holocène et le MIS 5e présentent les changements de contribution les plus marqués, certaines subdivisions des MIS 5 et 7

montrent une même tendance. De plus, le MIS 7 apparaît comme l'interglaciaire le plus contrasté des derniers 300 000 ans du fait de l'ampleur des variations des traceurs moléculaires.

Des périodes supposées humides incluant l'évènement Heinrich 1 ont été mises en évidence à l'échelle de la MO totale. Parmi ces intervalles, seul l'évènement H1 (~16 ka BP) se retrouve dans les enregistrements moléculaires. Celui-ci serait associé à un changement de la composition de la végétation continentale en réponse à des conditions plus humides sur le continent en comparaison des autres intervalles. L'évènement à ~125 ka BP est absent des enregistrements moléculaires probablement à cause de l'élévation maximale du niveau marin durant cette période. Enfin, l'évènement à ~253 ka BP n'est associé qu'avec de très faibles variations dans les traceurs basés sur les *n*-alcanes. Ces divergences entre les traceurs de la MO aux échelles totale et moléculaire mettent en lumière la complexité des processus contrôlant la production et le devenir de la matière organique ainsi que les comportements distincts entre matière organique totale et biomarqueurs lipidiques le long du continuum continent-océan.

Ce premier travail a permis d'identifier les sources principales de matière organique au Nord-Est du Brésil et les variations de leur contribution respective au cours du temps. La caractérisation des signatures géochimiques permettra par la suite d'étudier les variations paléoenvironnementales et les dynamiques de ces organismes, et notamment de la végétation terrestre.

**Chapitre 4 – Subsurface warming in the tropical Atlantic for  
the last 3 deglaciations: insights from organic molecular  
proxies**

*Article en révision pour publication dans Quaternary Science Reviews*

Louis Rouyer-Denimal, Aline Govin, Ioanna Bouloubassi, Thanh Thuy Nguyen Tu, Ana Luiza Spadano Albuquerque, Christelle Anquetil, Arnaud Huguet

Ce chapitre est actuellement en révision avant publication dans la revue *Quaternary Science Reviews*. Dans ce chapitre, deux enregistrements de température ont été produits. Nous allons par la suite examiner ces enregistrements et tenter d'expliquer leurs variations en réponse à des changements climatiques à l'échelle mondiale.

## **Abstract**

During glacial terminations, the role of cross-equatorial currents in the northward spreading of warm and salty waters is essential to the reach of the following interglacial state. In the western tropical Atlantic, where the interhemispheric North Brazil Current develops, most of the existing temperature records focused on the last deglaciation. Here, using a marine sediment core covering the last 305 kyr before present (BP), we present two records of the surface (mixed layer) and the subsurface (upper thermocline) temperatures based on organic proxies  $U^{K'}_{37}$  and  $TEX^H_{86}$ , respectively. During the last three glacial terminations, these records exhibit large temperature increases especially in the subsurface layer. We suggest the combined influences of the thermal bipolar seesaw and the Agulhas Leakage, acting together to warm the interior South Atlantic, to explain the strong warming of the tropical western Atlantic thermocline (+5°C) during these periods of reduced Atlantic meridional overturning circulation (AMOC). In addition, we propose an enhanced cross-equatorial gyre to elucidate the synchronous deglacial warming of the western and eastern sides of the tropical Atlantic. The resumption of the AMOC at the onset of the following interglacial leads to the release of heat stored in thermocline waters mainly in the whole South Atlantic, as highlighted by the sharp upper ocean cooling recorded at the end of the deglacial interval. The combination of this temperature record and previously published ones in the western tropical Atlantic confirms the strong sensitivity of the upper ocean to AMOC changes in this region.

## **4.1 Introduction**

The Atlantic meridional overturning circulation (AMOC) plays a key role in the Earth's climate system (Buckley and Marshall, 2016; Trenberth and Fasullo, 2017). The AMOC experienced strong changes at both millennial and orbital scales over the late Pleistocene (Kageyama et al., 2010; Meniel et al., 2020; Paillard, 1998). Changes in AMOC intensity affected the spatial distribution of heat and water budgets (e.g. Castañeda et al., 2009; Wang et al., 2004), the atmospheric concentration of carbon dioxide (e.g. Deaney et al., 2017; Ma et al., 2021) and the intensity of monsoon regimes over the globe (e.g. Rodríguez-Zorro et al., 2020; Simon et al., 2015). Future

projections suggest an AMOC slowdown in response to the anthropogenic climate change (Liu et al., 2020). Therefore, it appears crucial to fully understand AMOC behaviour and associated climatic changes to elucidate, among others, the future evolution of Earth's system.

In the course of the late Pleistocene, millennial-scale events of massive icebergs discharges in the North Atlantic (Heinrich, 1988) were responsible of substantial AMOC weakening (McManus et al., 2004). The melting of these large ice blocks led to considerable freshwater inputs to the North Atlantic surface waters reducing the North Atlantic Deep Water production (Lynch-Stieglitz, 2017). As a result, the AMOC weakening induces a decrease of northward heat advection and thus a warming (cooling) in the South (North) Atlantic. Attempts to explain this opposite climatic behaviour between the North and the South Atlantic rely on the bipolar seesaw thermodynamic model (Broecker et al., 1990; Crowley, 1992; Stocker and Johnsen, 2003). These "Heinrich events" occurred during some of the cold phase of the Dansgaard-Oeschger cycles, i.e. Greenland stadials (Bond et al., 1992; Rasmussen et al., 2014; Stocker, 2000) and deglaciations (Denton et al., 2010; Knorr and Lohmann, 2007). Glacial terminations are also associated with a poleward shift of the southern subtropical front, leading to an increase in the Agulhas Leakage (Bard and Rickaby, 2009). Indeed, this sudden deglacial outflow of saline and warm waters originating from the Indo-Pacific oceans and propagating over the South Atlantic through the Cape basin is proposed to play a key role in the triggering of interglacial periods (Caley et al., 2011; Durgadoo et al., 2013; Peeters et al., 2004). As a consequence, the South Atlantic turns into a large heat reservoir during deglacial periods and abrupt climatic changes, with major reorganizations of the Earth's climate system such as a southward migration of the intertropical convergence zone (ITCZ) over the tropical South Atlantic (McGee et al., 2014; Portilho-Ramos et al., 2017)

The western tropical Atlantic is the oceanic gateway between the North and the South Atlantic where the interhemispheric North Brazil Current (NBC) forms (Rodrigues et al., 2007). This region experienced strong changes in response to Heinrich events and associated decrease in AMOC intensity. The reduced cross-equatorial transport by the North Brazil Current (Vink et al., 2001) led to an accumulation of warm waters in the western tropical Atlantic, as generally exhibited by surface temperature records (Crivellari et al., 2019; Nace et al., 2014; Weldeab et al., 2006). However, some temperature proxies disagree with such warming trend, probably due to non-thermal influences on these proxies (e.g. Jaeschke et al., 2007). This general warming of the tropical and South Atlantic then caused a southward migration of the ITCZ (Portilho-Ramos et al., 2017), a weakening of



southeasterly (SE) trades (Kim and Schneider, 2003) and a shoaling of the thermocline (Venancio et al., 2018). Moreover, in freshwater hosing experiments, the modelled tropical surface and thermocline layers exhibit large temperature increases and circulation changes (Chang et al., 2008; Dahl et al., 2005; Laurian and Drijfhout, 2011).

Paleotemperature proxies based on lipid biomarkers, namely long-chain C<sub>37</sub>-alkenones and isoprenoid glycerol dialkyl glycerol tetraethers (iGDGTs), are among the most largely used to reconstruct past upper ocean temperatures. The distribution of long-chain C<sub>37</sub>-alkenones, produced by *Prymnesiophyceae* algae, has been related to seawater temperature in both culture (Prahl and Wakeham, 1987), marine particles (Conte et al., 2006) and sediment studies (Müller et al., 1998; Tierney and Tingley, 2018) through the U<sup>K'</sup><sub>37</sub> index. *Prymnesiophyceae* can thrive in different depths into the euphotic zone. In the oligotrophic (nutrient-poor) South Atlantic waters, they mostly develop in the lower euphotic zone (Cordeiro et al., 2013), where they find both light and nutrients (the deep chlorophyll maximum, Latasa et al., 2017) supplied by underlying waters (Benthien and Müller, 2000; Gérikas Ribeiro et al., 2016; Latasa et al., 2017). In the western tropical Atlantic, alkenones producers have been reported to thrive mainly above the thermocline, between 50 and 100 m depth (Dauner et al., 2019; Poulton et al., 2017) into the mixed layer. The C<sub>37</sub>-alkenones U<sup>K'</sup><sub>37</sub> index can be used as a temperature proxy of this layer (later referred as surface, Figure 47).

Isoprenoid glycerol dialkyl glycerol tetraethers (iGDGTs) are produced by marine *Nitrosphaerota*, and their distribution, reflected in the TEX<sub>86</sub> index, is strongly correlated with seawater temperature (Kim et al., 2010; Schouten et al., 2002; Tierney and Tingley, 2014). These chemo-autotroph ammonia-oxidizers archaea may develop within the whole water column (Ceccopieri et al., 2018; Zhang and Liu, 2018) but are prominent below the euphotic zone (Hurley et al., 2018), close to the NO<sub>2</sub><sup>-</sup> maximum. Depending on local settings, this maximum is observed in the mixed layer (surface; Dauner et al., 2019) or below, in the upper thermocline (subsurface; Zakem et al., 2018). In oligotrophic and highly stratified waters like the western tropical Atlantic, *Nitrosphaerota* develop in the upper thermocline because of a shallow thermocline and competition with primary producers (Inglis and Tierney, 2020; Schouten et al., 2013; Smith et al., 2014). This implies that the TEX<sub>86</sub> can be used as a proxy of the upper thermocline temperature (hereafter referred as subsurface, Figure 47). The complementarity of the U<sup>K'</sup><sub>37</sub> and TEX<sub>86</sub> temperature proxies was shown by previous studies carried out in the eastern tropical Atlantic (Lopes dos Santos et al.,

2010), in the subtropical South Atlantic (Dauner et al., 2019), in the South China Sea (Li et al., 2013) and in the gulf of California (McClymont et al., 2012).

The sediment cores investigated so far in the western tropical Atlantic cover at most the last 200 kyr BP, mainly focusing on the last glacial cycle (Behling et al., 2000; Dauner et al., 2019) and the last deglaciation (Chiessi et al., 2015; Meier et al., 2021; Santos et al., 2022). In this study, we reconstructed the variations of upper ocean temperature using a marine sediment core collected in the western tropical Atlantic and covering the last 305 kyr BP. The surface and subsurface temperature records presented here, which are based on the  $U^{K'}_{37}$  and  $TEX^H_{86}$  organic proxies, respectively, cover, for the first time in this area, the last three glacial terminations, with a higher temporal resolution during interglacial and deglacial times. We aimed to examine the response of the upper ocean temperature (surface and subsurface) in conjunction with changes in ocean stratification and atmospheric reorganizations, especially during deglacial AMOC slowdowns. We investigated the role of both the bipolar seesaw and Agulhas Leakage outflow to explain the magnitude of the strong upper ocean warmings reconstructed during glacial terminations in the western tropical Atlantic.

## 4.2 Material and Methods

### 4.2.1 Regional oceanographic settings

South Atlantic surface waters originate from both Indian, Pacific and Southern Oceans (Mignac et al., 2018). The subtropical gyre is the main circulation feature in the South Atlantic (Figure 47). This anticyclonic gyre flows, on average at the surface, between  $\sim 10^\circ\text{S}$  and  $\sim 20^\circ\text{S}$  (NW boundary) and  $40^\circ\text{S}$  (southern boundary) (Schettini et al., 2017; Stramma and England, 1999). In the first 800 m depth, the South Atlantic Central Waters (SACW) are the dominant water mass and they are fed by exchanges with the Indian, Pacific and Southern Oceans. Southern Ocean waters enter the subtropical gyre through the Malvinas Current ( $\sim 200 - 400$  m depth, SW corner) to supply the South Atlantic Current (SAC) flowing eastward (Figure 47). Around the Cape Basin, the South Atlantic Current meets the Indo-Pacific waters spreading through the Agulhas Leakage (AL) rings and eddies ( $\sim 100 - 600$  m depth) (Souza et al., 2018). Agulhas waters are an important supply of heat and salt to the South Atlantic (Beal et al., 2011). These waters mix with the South Atlantic Current to form the South Equatorial Current (SEC) flowing across the South Atlantic in a northwestward direction (Figure 47). The southern branch of the South Equatorial Current (sSEC) bifurcates at the

northwestern boundary and forms the Brazil Current and the North Brazil Undercurrent (NBUC) flowing southward and northward respectively (Rodrigues et al., 2007). The NBUC is a subsurface current along the Northeast Brazil that mixes with the South Equatorial Current to form the North Brazil Current (NBC; Goes et al., 2005; Krelling et al., 2020; Schott et al., 1998). This North Brazil Current is the main surface interhemispheric pathway linking the South and North Atlantic basins.

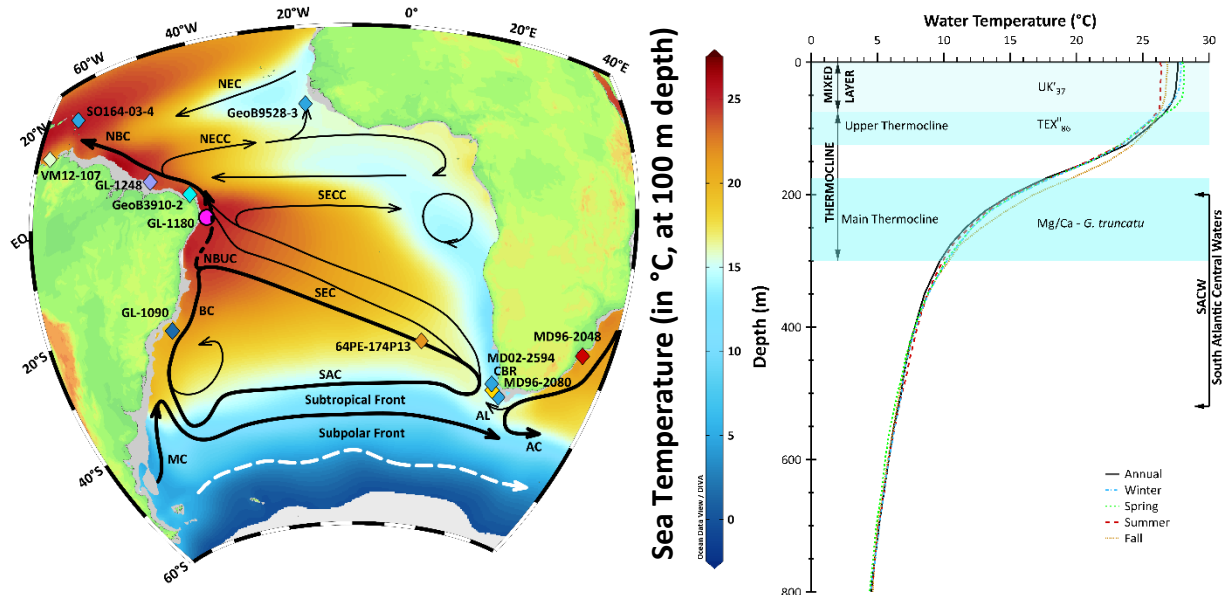


Figure 47: Regional oceanographic settings. Left panel: Upper South Atlantic Ocean currents and investigated (previously published) sediments cores plotted on the mean annual sea temperature at 150 m depth (World Ocean Atlas 2013) plotted at  $1^\circ \times 1^\circ$  grid and spatially interpolated using DIVA gridding (Ocean Data View software, Schlitzer, 2005). AC = Agulhas Current, AL = Agulhas Leakage, SEC = South Equatorial Current, SECC = South Equatorial Counter Current, NECC = North Equatorial Counter Current, NEC = North Equatorial Current, NBUC = North Brazil Undercurrent, NBC = North Brazil Current, BC = Brazil Current, MC = Malvinas Current, SAC = South Atlantic Current. GL-1180 (this study), MD96-2048 (Caley et al., 2011), MD96-2080 and MD02-2594 (Kasper et al., 2014), CBR (Peeters et al., 2004), 64PE-174P13 (Scussolini et al., 2015), GL-1090 (Santos et al., 2017), GeoB3910-2 (Waelbroeck et al., 2018), GL-1248 (Venancio et al., 2018), VM12-107 (Schmidt et al., 2012), SO164-03-4 (Reißig et al., 2019), GeoB9528-3 (Lopes dos Santos et al., 2010). Right panel: Annual and seasonal temperature profiles at  $8.5^\circ\text{S}$ ,  $33.5^\circ\text{W}$  (World Ocean Atlas 13).

The core studied here is located at the northernmost position of the bifurcation of the southern branch of the South Equatorial Current, around  $10^\circ\text{S}$  (Rodrigues et al., 2007). At this location, surface waters are predominantly tropical waters (high salinity and temperature) with minor contributions (3 – 5%) of fresh and relatively cold coastal waters of riverine origin (Schettini et al., 2017). Mean annual sea surface temperature (SST) and salinity (SSS) at the core site are  $27.7^\circ\text{C}$  and 36.3 psu respectively (Locarnini et al., 2013). The mixed layer is 70 – 90 m deep and overlies on a thermocline that extends up to 300 m (Figure 47). Seasonal variability of temperature and stratification of the upper layer is very low at this location. The temperature of the mixed layer oscillates between  $26.3^\circ\text{C}$  and  $28.1^\circ\text{C}$  and its width varies between 70 and 120 m, while the

thermocline depth and temperature are overall constant over the year (80 – 120 m depth for the upper thermocline with an average temperature of 25°C).

#### 4.2.2 Sediment core and age model

The marine sediment core GL-1180 (8°27'18"S, 33°32'53"W, 1 037 m water depth) was collected on the Northeastern Brazilian margin, in the western tropical Atlantic ocean by the Petrobras oil company as described by Nascimento et al. (2021b) and stored at low temperature (4°C). 135 depths were subsampled corresponding to a resolution of 1.5 kyr and 7.1 kyr for deglacial/interglacial times and glacial periods, respectively. After sampling, sediments were freeze-dried and then stored at room temperature prior to preparation for lipid biomarker analyses.

We use the published age model of GL-1180 core, which is detailed in Nascimento et al. (2021b). Briefly, 6 depths were selected for radiocarbon ( $^{14}\text{C}$ ) dating on *Globigerinoides ruber* and *Trilobatus sacculifer* shells by AMS (Accelerator Mass Spectrometry). The age model is also based on the visual alignment between the benthic foraminifera (*Cibicidoides sp.*)  $\delta^{18}\text{O}$  and the global reference stack LR04 (Lisiecki and Raymo, 2005). It was then constructed using Bacon software v2.3 (Blaauw and Christen, 2011). Records of stable oxygen ( $\delta^{18}\text{O}$ ) and carbon ( $\delta^{13}\text{C}$ ) isotopic composition measured on the thermocline (*Globorotalia truncatulinoides*) and benthic (*Cibicides spp.*) foraminifera species are available along the GL-1180 core (Nascimento et al., 2021a).

#### 4.2.3 Sample preparation

For each sample of core GL-1180 taken for lipid biomarker analyses, between 5 and 10 g of dry sediment (corresponding to 1 cm of sediment), were extracted using a mixture of dichloromethane/methanol ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ ), 9/1 (v/v) in an ultrasonic bath. The extraction consisted in five ultrasonication cycles (10 min each) followed by centrifugation (5 min  $\times$  3 000 rpm) using 20 mL, 15 mL and 10 mL (for the three last cycles only) of solvent mixture. The supernatants were combined, concentrated to dryness using rotary evaporator and dissolved into 8 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ , 9/1 (v/v).

Separation of the total lipid extract into three fractions of increasing polarity was performed over activated ( $150^\circ\text{C}$ ,  $\geq 2$  h) and extracted ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  followed by *n*-heptane) silica (0.8 g of  $\text{SiO}_2$  per column). The first fraction (apolar fraction) was eluted with 5.5 mL of *n*-heptane, the second fraction containing alkenones with 8 mL of a mixture of heptane/ethyl acetate, 92.5/7.5 (v/v) and finally the

third fraction containing GDGT with 8 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH, 1/1 (v/v). The fractions were concentrated at 35°C to dryness under gentle N<sub>2</sub> flux and dissolved into 2 mL of solvent corresponding to the mixture used for the elution of the respective fraction.

#### 4.2.4 Lipid biomarker analyses

Alkenone analyses were performed using a gas chromatograph coupled with a flame ionization detector (GC-FID) HP 6890 Series plus and equipped with an autosampler. Separation was carried out using an Agilent CP-Sil 5 CB column (50 m × 0.32 mm, 0.25 μm inner diameter film thickness). Injections were performed with 5- $\alpha$ -cholestane (4 ppm final concentration) as injection standard in on-column mode. Helium was used as carrier gas at a constant flow of 2 mL/min. The GC oven program was: 50 °C to 140 °C at 30 °C/min, then to 280 °C at 20 °C/min and finally to 305 °C at 0.5 °C/min. Individual alkenones were identified based on their retention times. For 14 samples (0 – 45, 75 – 105, 135, 150, 560 and 660 cm), alkenones were below the detection limit.

GDGTs were analysed by a high-pressure liquid chromatography coupled with mass spectrometry with an atmospheric pressure chemical ionization source (HPLC–APCI-MS) using a Shimadzu LCMS 2020 in selected ion monitoring mode, with a procedure slightly modified from Hopmans et al. (2016) and Huguet et al. (2019). Briefly, GDGT analysis was performed using two Acquity UHPLC BEH HILIC columns in tandem (150 mm × 2.1 mm, 1.7 μm; Waters, USA), thermally controlled at 40°C. Injection volume was 30 μL. The flow rate was set at 0.2 mL/min. GDGTs were eluted isocratically for 25 min with 82%A/18% B, followed by a linear gradient to 65%A/35% B in 25 min, then a linear gradient to 100% B in 30 min, and back to 82%A/18% B in 4 min, maintained for 50 min (A= hexane, B=hexane/isopropanol 9/1, v/v). Semi-quantification of iGDGTs and brGDGTs was performed by comparing the integrated signal of the respective compound with the signal of a C<sub>46</sub> synthesised internal standard (Huguet et al., 2006) assuming their response factors to be identical.

#### 4.2.5 Lipid-based temperature proxies

##### 4.2.5.1 Core tops used for the selection of temperature proxy calibrations

We used published lipid-based data on core tops (0–1 cm) close to the location of core GL-1180 (–8.5°S, –34°W) to determine the most accurate calibration (i.e. exhibiting the lowest residual error) to convert the U<sup>K</sup><sub>37</sub> and TEX<sub>86</sub> values into temperatures. U<sup>K</sup><sub>37</sub> and TEX<sub>86</sub> values from these core

tops were obtained from dataset published in Benthien and Müller (2000) and Kim et al. (2008), respectively. We tested different  $U_{37}^{K'}$  and  $TEX_{86}$  calibrations and compared the calculated temperature estimates to modern *in situ* sea temperatures values from the World Ocean Atlas 13 (WOA 13; Locarnini et al., 2013). We used both mean annual and seasonal temperatures over the period 1955-2014 for the comparison. When needed, spatial interpolation with DIVA gridding was performed using the Ocean Data View software (Schlitzer, 2020) to better fit with the location of core top temperature data.

#### 4.2.5.2 The $U_{37}^{K'}$ index as a mixed layer temperature proxy

Past sea surface (mixed layer) temperatures in core GL-1180 were reconstructed using the long-chain alkenones ( $C_{37}$  di- or tri-unsaturated methyl-ketones) through calculation of the  $U_{37}^{K'}$  index (Eq. 1; Prahl and Wakeham, 1987):

$$U_{37}^{K'} = \frac{[C_{37:2}]}{[C_{37:2}] + [C_{37:3}]} \quad (eq. 3)$$

where  $[C_{37:X}]$  refers to the fractional abundance of  $C_{37}$  alkenone with  $x$  insaturations

The main environmental variable influencing the  $U_{37}^{K'}$  index is seawater temperature (Prahl and Wakeham, 1987). Nevertheless, non-thermal factors (i.e. lateral transport, seasonality and nutrient availability) can impact the  $U_{37}^{K'}$  signal and all these processes have to be constrained before application of the index as a temperature proxy. They were examined close to the GL-1180 location by Benthien and Müller (2000), who highlighted the main influence of seawater temperature on the  $U_{37}^{K'}$  signal in the western tropical Atlantic.

Various global and regional calibrations were developed to convert the  $U_{37}^{K'}$  values into sea surface temperature (SST) estimates (Conte et al., 2006; Tierney and Tingley, 2015 and references therein). Based on the core top data in our study area, we found that the global calibration (60°N-60°S, core top calibration, mean annual SST at 0 m depth, Müller et al., 1998; eq. 2) yields the most accurate reconstruction of modern SST (mean residual error of 0.3°C), even though all tested calibrations provided realistic values (residual errors < 1°C; see Supplementary Table S1 and Figure S2).

$$SST = \frac{(U_{37}^{K'} - 0.044)}{0.033} \quad (R^2 = 0.96, n = 370, Error: \pm 1^\circ C) \quad (eq. 4)$$

In the oligotrophic waters of the western tropical Atlantic, alkenones producers thrive preferentially in the lower mixed layer (see

Ce chapitre est actuellement en révision avant publication dans la revue *Quaternary Science Reviews*. Dans ce chapitre, deux enregistrements de température ont été produits. Nous allons par la suite examiner ces enregistrements et tenter d'expliquer leurs variations en réponse à des changements climatiques à l'échelle mondiale.

## Abstract

During glacial terminations, the role of cross-equatorial currents in the northward spreading of warm and salty waters is essential to the reach of the following interglacial state. In the western tropical Atlantic, where the interhemispheric North Brazil Current develops, most of the existing temperature records focused on the last deglaciation. Here, using a marine sediment core covering the last 305 kyr before present (BP), we present two records of the surface (mixed layer) and the subsurface (upper thermocline) temperatures based on organic proxies UK'37 and TEXH86, respectively. During the last three glacial terminations, these records exhibit large temperature increases especially in the subsurface layer. We suggest the combined influences of the thermal bipolar seesaw and the Agulhas Leakage, acting together to warm the interior South Atlantic, to explain the strong warming of the tropical western Atlantic thermocline (+5°C) during these periods of reduced Atlantic meridional overturning circulation (AMOC). In addition, we propose an enhanced cross-equatorial gyre to elucidate the synchronous deglacial warming of the western and eastern sides of the tropical Atlantic. The resumption of the AMOC at the onset of the following interglacial leads to the release of heat stored in thermocline waters mainly in the whole South Atlantic, as highlighted by the sharp upper ocean cooling recorded at the end of the deglacial interval. The combination of this temperature record and previously published ones in the western tropical Atlantic confirms the strong sensitivity of the upper ocean to AMOC changes in this region.

Introduction). As the main export of alkenones is reported within the mixed layer (Dauner et al., 2019), we assume that the  $U^{K'}_{37}$  is a surface proxy reconstructing the temperature of this layer (surface,  $U^{K'}_{37}$ -SST), as generally observed in the study area (Crivellari et al., 2019; Müller and Fischer, 2004; Sikes et al., 1991). The calibration standard error ( $\pm 1\sigma$ ; Müller et al., 1998) and total analytical error were respectively of 1°C (0.03  $U^{K'}_{37}$  unit) and 0.31°C (0.01  $U^{K'}_{37}$  unit). The analytical error was evaluated on the replicated injection of 10 different samples.

### 4.2.5.3 The TEX<sub>86</sub> index as an upper thermocline temperature proxy

Past temperature of the subsurface (upper thermocline) was reconstructed based on the TEX<sub>86</sub> index, calculated as follows (Schouten et al., 2002):

$$TEX_{86} = \frac{[GDGT - 2] + [GDGT - 3] + [Cren']}{[GDGT - 1] + [GDGT - 2] + [GDGT - 3] + [Cren']} \quad (eq. 5)$$

where [GDGT-X] refers to the fractional abundance (relative to total iGDGTs) of compound GDGT-X and Cren' is the regio-isomer of crenarchaeol. See Figure 46 for respective molecular structures.

Other factors than temperature were reported to have an influence on the distribution of iGDGTs. Thus, even though the TEX<sub>86</sub> index is based on the distribution of iGDGTs produced by marine *Nitrosphaerota*, these lipids are synthesised by all archaea (Inglis and Tierney, 2020), notably terrestrial *Nitrosphaerota* (Hopmans et al., 2004), methanogenic (Inglis et al., 2015) and methanotrophic archaea (Zhang et al., 2011). In order to constrain the effect of non-marine *Nitrosphaerota*-derived iGDGTs on the TEX<sub>86</sub> signal, we calculated the diagnostic ratios previously developed (Weijers et al., 2014; Zhang et al., 2016, 2011). The values obtained (Supplementary Figure S1, Table S2) confirmed that in our record, marine *Nitrosphaerota* are the main iGDGT producers and that seawater temperature is the main factor influencing the iGDGT distribution.

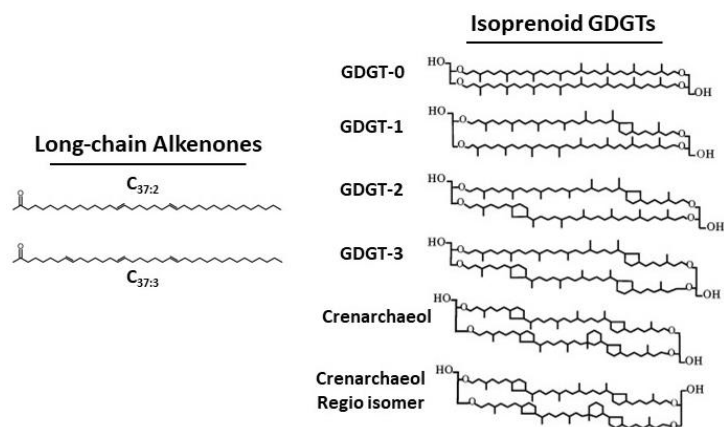


Figure 48: Molecular structure of long-chain C<sub>37</sub> alkenones and isoprenoid GDGTs for the calculation of temperature proxies

Among all developed surface and subsurface calibrations based on the TEX<sub>86</sub> index, the calibration based on the logarithmic transformation of the TEX<sub>86</sub> i.e. TEX<sup>H</sup><sub>86</sub> was specifically designed for “warm environments” i.e. SST > 15°C (Kim et al., 2010) and the Bayesian calibration developed by (Tierney and Tingley, 2014) is the most up to date.



Using the same approach as for U<sup>K</sup><sub>37</sub> temperature calibration selection, we selected the calibration based on the TEX<sup>H</sup><sub>86</sub> index (eq. 4; Kim et al., 2010) as this calibration provides the most accurate (residual error of -1.5°C on average; see Supplementary Table S3 and Figure S2) SST estimates for our study area.

$$TEX_{86}^H = \log(TEX_{86}) ; SST = 68.4 * TEX_{86}^H + 38.6$$

$$(R^2 = 0.87, n = 255, \text{Error: } \pm 2.5^\circ\text{C}, \pm 1\sigma) \text{ (eq. 18)}$$

Since in the south western tropical Atlantic the *Nitrosphaerota* preferentially develop below the mixed layer and within the upper thermocline (see

Ce chapitre est actuellement en révision avant publication dans la revue Quaternary Science Reviews. Dans ce chapitre, deux enregistrements de température ont été produits. Nous allons par la suite examiner ces enregistrements et tenter d'expliquer leurs variations en réponse à des changements climatiques à l'échelle mondiale.

#### Abstract

During glacial terminations, the role of cross-equatorial currents in the northward spreading of warm and salty waters is essential to the reach of the following interglacial state. In the western tropical Atlantic, where the interhemispheric North Brazil Current develops, most of the existing temperature records focused on the last deglaciation. Here, using a marine sediment core covering the last 305 kyr before present (BP), we present two records of the surface (mixed layer) and the subsurface (upper thermocline) temperatures based on organic proxies UK'37 and TEXH86, respectively. During the last three glacial terminations, these records exhibit large temperature increases especially in the subsurface layer. We suggest the combined influences of the thermal bipolar seesaw and the Agulhas Leakage, acting together to warm the interior South Atlantic, to explain the strong warming of the tropical western Atlantic thermocline (+5°C) during these periods of reduced Atlantic meridional overturning circulation (AMOC). In addition, we propose an enhanced cross-equatorial gyre to elucidate the synchronous deglacial warming of the western and eastern sides of the tropical Atlantic. The resumption of the AMOC at the onset of the following interglacial leads to the release of heat stored in thermocline waters mainly in the whole South Atlantic, as highlighted by the sharp upper ocean cooling recorded at the end of the deglacial

interval. The combination of this temperature record and previously published ones in the western tropical Atlantic confirms the strong sensitivity of the upper ocean to AMOC changes in this region.

Introduction) we use the  $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}$  as a subsurface i.e. upper thermocline temperature proxy (hereafter mentioned as  $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}\text{-SubT}$ ). The total analytical error is of 0.01  $\text{TEX}_{86}$  unit ( $0.8^{\circ}\text{C}$  for  $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}$  temperature) based on duplicate injections of 3 different samples.

### 4.3 Results

$\text{U}^{\text{K}'}_{37}$ -derived sea surface temperatures varied between  $26.1$  and  $28.9^{\circ}\text{C}$  (Figure 49). They show a typical glacial-interglacial pattern with high values ( $28.1^{\circ}\text{C}$  on average) found during the 230 – 185 and 132 – 70 kyr BP intervals, corresponding to MIS 7 (penultimate interglacial) and MIS 5 (last interglacial), respectively. The sharp increase of SST before these intervals of high SST correspond to the deglacial periods of Terminations II and III (TII and TIII), beginning at 133 and 250 kyr BP, respectively. Even though the record is not continuous over the last 30 kyr, the SST increased starting from around 20 kyr BP and remained high ( $\sim 28.5^{\circ}\text{C}$ ) during the Holocene (Figure 49).

The  $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}$  upper thermocline temperature values ranged between  $23.5^{\circ}\text{C}$  and  $29.4^{\circ}\text{C}$  (Figure 49). The upper thermocline temperature values reconstructed with  $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}$  are generally lower ( $1.4^{\circ}\text{C}$  on average) and show a larger range of variations than the  $\text{U}^{\text{K}'}_{37}\text{-SST}$  record.  $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}\text{-SubT}$  also shows a glacial-interglacial pattern, with high temperature values during MIS 7, MIS 5 and the Holocene. However, deglaciation intervals exhibit the highest temperature increases in the whole  $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}\text{-SubT}$  and  $\text{U}^{\text{K}'}_{37}\text{-SST}$  records.

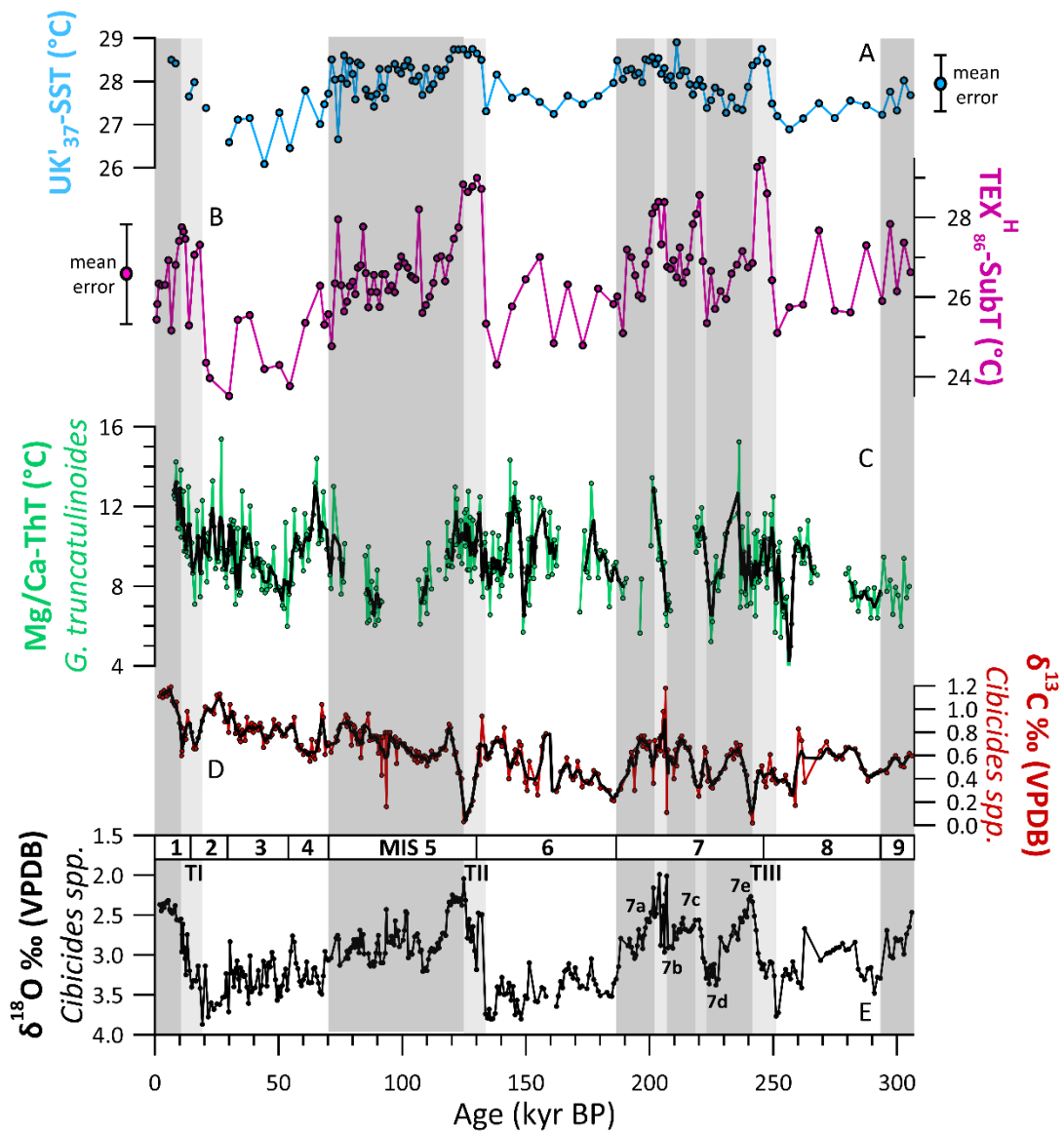


Figure 49: New temperature records (this study) compared to previously published records in the GL-1180 core: A)  $U^{K'}_{37}$ -derived sea surface temperature ( $U^{K'}_{37}$ -SST) using the global calibration at 0 m (Müller et al., 1998) record of GL-1180 core, this study; B)  $TEX^{H}_{86}$ -derived upper thermocline temperature ( $TEX^{H}_{86}$ -SubT)  $TEX_{86}$  calculated with the equation from Schouten et al., (2002) and inferred upper thermocline temperature (Kim et al., 2010) record of GL-1180 core, this study; C) Mg/Ca-main thermocline temperature (Mg/Ca-ThT) based on *G. truncatulinoides*, GL-1180 core (Nascimento et al., 2021b), thick black line representing 3-points running-average. The y-scale is reduced twice compared to organic proxies; D) benthic foraminifera  $\delta^{13}C$  (*Cibicides* spp.), GL-1180 core (Nascimento et al., 2021b); E) benthic foraminifera  $\delta^{18}O$  (*Cibicides* spp.) in black, GL-1180 core (Nascimento et al., 2021a), thick black line representing 3-points running-average. Dark and light shaded areas represent interglacial periods and glacial terminations (TI, TII and TIII) respectively. Squared numbers refers to Marine Isotope Stages (MIS 1 to MIS 9) identified on the benthic foraminifera  $\delta^{18}O$  record of GL-1180. Total mean (calibration + analytical) errors are represented along the Y-axes for  $U^{K'}_{37}$ -SST and  $TEX^{H}_{86}$ -SubT.

During Termination III,  $U^{K'}_{37}$ -SST and  $TEX^{H}_{86}$ -SubT records increased to reach a maximum around 245 kyr BP and started to decrease at the end of the deglacial interval (Figure 49). A similar temperature evolution is observed in both  $U^{K'}_{37}$ -SST and  $TEX^{H}_{86}$ -SubT records but the upper thermocline temperature only decreases before the onset of the following interglacial. Termination

I shows a decrease in the  $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}\text{-SubT}$  record around 14 kyr BP corresponding to the Bølling-Allerød period, while the Younger Dryas and Heinrich Event 1 are associated with high  $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}\text{-SubT}$  values (Figure 49). Besides,  $\text{U}^{\text{K}'}_{37}\text{-SST}$  and  $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}\text{-SubT}$  increased at the onset of Termination II and remained high over the whole interval. The temperature decrease of the  $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}\text{-SubT}$  record preceded the one of  $\text{U}^{\text{K}'}_{37}\text{-SST}$  by approximately three thousand years.

Furthermore, the  $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}\text{-SubT}$  (but not the  $\text{U}^{\text{K}'}_{37}\text{-SST}$ ) record exhibited strong increases during the transitions between the substages of the MIS 7 (MIS7a-7b and MIS 7c-7d). This temperature pattern was not observed during the MIS 5 and is specific to MIS 7 (Figure 49). Finally, at the onset of interglacial conditions, the  $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}\text{-SubT}$  records starts to decrease which contrasts to the relatively stable  $\text{U}^{\text{K}'}_{37}\text{-SST}$  evolution (for TI and TII) during optimum interglacial periods. This feature is particularly visible during the Last Interglacial (Figure 49).

## 4.4 Discussion

### 4.4.1 Upper Ocean warmings during glacial terminations of the last 305 kyr on the western boundary of the South Atlantic

Based on the GL-1180 core, the western tropical Atlantic experienced a warming in its upper limb over the last three glacial terminations (Figure 49 and Figure 50). The warming of the ocean upper limb is a well described feature for the last two terminations as reported by previous studies along the Brazilian margin (Figure 50). During Termination 1, the upper thermocline experienced temperature increase (Heinrich Event 1, H1, Younger Dryas, YD) and decrease (Bølling-Allerød, B/A) related to changes in upper layer heat transport. The H1 and YD events are associated with strong AMOC reduction (Lynch-Stieglitz, 2017) leading to a decrease in the cross-equatorial heat transport (Laurian and Drijfhout, 2011) and warm water accumulation in the South Atlantic (Arz et al., 1999; Chiessi et al., 2008; Santos et al., 2017). The deglacial seawater warming is common to the whole western South Atlantic, as exhibited by a stack of 17 surface temperature records (Santos et al., 2022, Figure 50C) from the Brazilian margins. However, in our records (Figure 49), the amplitude of the warming is lower in surface (+1.5°C) compared to upper thermocline (+4°C) waters, indicating warm water accumulation at deeper levels, as observed in freshwater hosing experiments (e.g. Rühlemann et al., 2004).

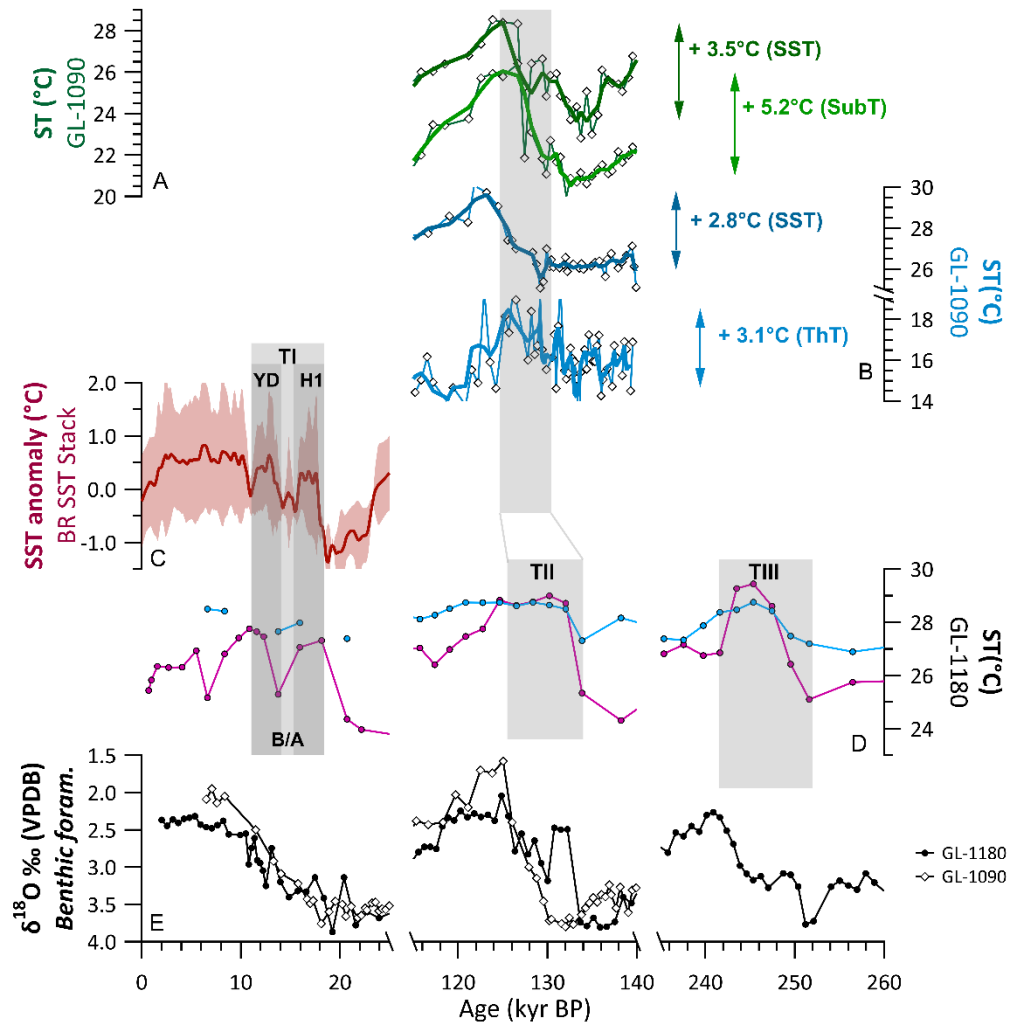


Figure 50: Western South Atlantic records of sea temperature -ST- (SST for surface, SubT for upper thermocline, ThT for main thermocline) over the last 3 glacial terminations, on their respective original chronologies. A) SST ( $TEX^{H_{86}}$ ) and SubT ( $U^{K_{37}}$ ) temperature records of GL-1090 core (Cruz et al., 2023). B) SST (Mg/Ca, *G. ruber*) and ThT (Mg/Ca *G. inflata*) temperature records of GL-1090 core (Ballalai et al., 2019; Santos et al., 2017). C) SST stack (presented in temperature anomaly versus the late Holocene) for the Brazilian margin (17 records) (Santos et al., 2022). D) SST ( $U^{K_{37}}$ ) and SubT ( $TEX^{H_{86}}$ ) temperature records of GL-1180 core, this study. E) Benthic foraminifera  $\delta^{18}O$  records for the above-mentioned cores. Light shaded areas represent glacial terminations (identified on respective benthic foraminifera  $\delta^{18}O$  records). Dark shaded areas represent the Heinrich Event 1 (H1) and the Younger Dryas (YD). The Bølling-Allerød (B/A) event is also indicated.

Over Termination II, the GL-1180 temperature records present similarities with those of the GL-1090 core (Brazilian margin,  $\sim 25^{\circ}S$ ) (see Figure 47 for core locations) in respect to: (i) the occurrence of temperature increase, (ii) the larger amplitude of the warming at the subsurface (upper and main thermocline) compared to the surface and (iii) the surface and subsurface decrease at the onset of the last interglacial (Figure 50A, B). In the GL-1090 temperature records, the vertical temperature gradient is stronger for organic proxies ( $U^{K_{37}}$  and  $TEX^{H_{86}}$ ) than for foraminifera-based (*G. ruber*, *G. inflata*) Mg/Ca records. At this location, these differences can be explained by distinct habitat depths between *G. ruber* and the *Nitrosphaerota* (mixed layer), the haptophytes (upper

thermocline) and *G. inflata* (main thermocline). The habitat depth is actually controlled by nutrient and lights supplies, themselves constrained by the structure of the water column (Hurley et al., 2018; Latasa et al., 2017). Such differences between organic and inorganic proxies have already been highlighted and attributed to distinct habitat depths, seasonality and transport to the sediment (Dauner et al., 2019; Richey et al., 2011). In addition, temporal changes in the structure of the upper water column could also lead to diverging temperature estimates from organisms dwelling at distinct depths.

In contrast, the GL-1180 temperature record of the main thermocline (*G. truncatulinoides*) differs clearly from the surface and upper thermocline records (Figure 49). First, the temperature estimates based on the  $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}$  index are higher than those based on the Mg/Ca ratio (*G. truncatulinoides*). This is in agreement with a shallower signal recorded by *Nitrosphaerota* (upper thermocline) compared to *G. truncatulinoides* (main thermocline). Secondly, there is no deglacial warming indicated by the main thermocline temperature record. In contrast, a precessional pace have been identified in the stratification proxy  $\Delta\delta^{18}\text{O}$  record (between *G. ruber* and *G. truncatulinoides*) whose variations have been attributed mainly to main thermocline temperature changes (Nascimento et al., 2021b). These differences between the temperature of the upper ( $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}$ -SubT) and main thermocline (Mg/Ca-ThT) are attributed to different mechanisms controlling subsurface variations within distinct layers of the thermocline. The South Atlantic Central Waters are cold and nutrient rich intermediate waters underlying the warm tropical waters as observed in local vertical nutrient profiles (Supplementary materials, Figure S4). The high nutrient concentrations in the lower half of the thermocline while tropical surface waters are nutrient-poor indicate the vertical incursions of SACW up to the main thermocline. Such SACW incursions into the thermocline have been reported along Brazilian margins, in response to ocean-atmosphere dynamics, mainly associated with wind and coastal upwelling on the west margin (Gérikas Ribeiro et al., 2016; Lessa et al., 2016). We suggest here that in contrast to *G. truncatulinoides*, the  $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}$  records the temperature of the upper thermocline which is not under the influence of SACW.

The observed deglacial warming are common features attributed, as for the Termination I, to the accumulation of warm waters in the South Atlantic during times of weakened AMOC. A similar thermal evolution is observed here within GL-1180 temperature records during the Termination III, indicating a recurring feature in this region for at least the last 3 deglaciations. In addition, the GL-1180 upper thermocline temperature records exhibit significant increases during the transition from

“cold” (MIS 7d and 7b) to “warm” (MIS 7c and 7a) sub-stages of the MIS 7 but with smaller amplitude of changes compared to the deglaciations (Figure 49). Regarding to the previous assumptions, these “sub-deglaciations” are smaller analogous to the deglaciations, driven by similar mechanisms.

Two principal climatic processes can explain the deglacial temperature changes observed within the western South Atlantic: (i) the thermodynamic model of the bipolar seesaw (Broecker et al., 1990) which was proposed to explain the opposite thermal behaviour between the (cooling) North and the (warming) South Atlantic during periods of reduced AMOC (Pedro et al., 2018) and (ii) the increase in Agulhas Leakage outflow during deglaciations of the Late Pleistocene (Peeters et al., 2004), suggested to be responsible of large inputs of saline and warm waters to the South Atlantic (Scussolini et al., 2015). The upper ocean warming recorded by the GL-1180 temperature record during the past 3 glacial terminations, at the extreme north-western boundary of the South Atlantic, could be explained by one (bipolar seesaw) or the other (Agulhas Leakage) hypothesis, or both of them. We investigated subsequently which of these hypotheses is the most likely to explain the water temperature variations observed in the western South Atlantic.

#### **4.4.2 Bipolar seesaw influence on millennial-scale changes in upper western tropical Atlantic temperature**

As suggested above, the upper ocean warming observed in core GL-1180 during the last three glacial terminations could be due (at least partly) to the thermal bipolar seesaw concept, an interhemispheric coupling in response to millennial-scale abrupt climatic events related to AMOC changes (Broecker et al., 1990; Crowley, 1992; Stocker and Johnsen, 2003). To fully assess the impact of millennial-scale abrupt events on the upper western Atlantic temperature, we examined the variations in GL-1180 temperature record over millennial-scale climatic events (Figure 51). We focus here on the upper thermocline record (TEX<sup>H</sup><sub>86</sub>-SubT), which exhibits larger variations compared to the U<sup>K</sup><sub>37</sub>-SST, and investigate the period between ~70 and 125 kyr BP, which has a higher temporal resolution than the last glacial period.

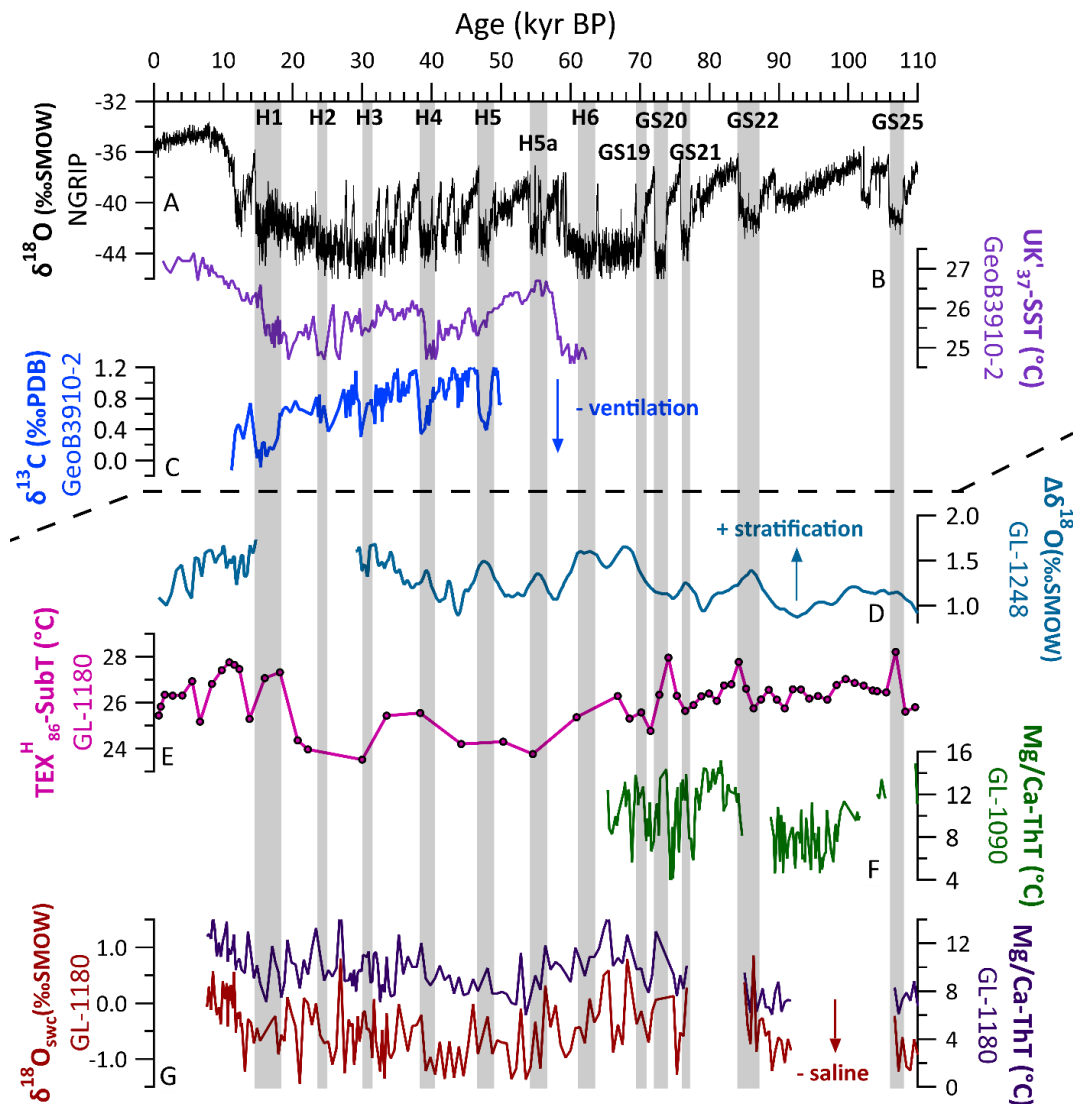


Figure 51: Investigating the Bipolar Seesaw impacts in the equatorial and subtropical western South Atlantic for the last 110 kyr. Above dash lines, selected paleoclimate records illustrating regional oceanic response to last glacial AMOC changes: A) Ice  $\delta^{18}\text{O}$  of NGRIP Greenland Ice core project (NorthGRIP Comm. Members, 2004); B)  $C_{37}$  alkenone derived-sea surface temperature ( $U^K_{37}\text{-SST}$ ) of GeoB3910-2 (Jaeschke et al., 2007); C) benthic foraminifera (*C. wuellerstorfi*)  $\delta^{13}\text{C}$  of core GeoB3910-2 (Waelbroeck et al., 2018). Below dash lines, selected records showing thermocline changes on the Brazilian margins: D) upper ocean stratification  $\Delta\delta^{18}\text{O}$  (between *G. ruber* and *N. dutertrei*) in core GL-1248 (Venancio et al., 2018); E) upper thermocline temperature ( $\text{TEX}^H_{86}\text{-SubT}$ ) of GL-1180 record (this study); F) thermocline dwelling *Globorotalia inflata* Mg/Ca-derived main thermocline temperature (Mg/Ca-ThT) from GL-1090 record (Santos et al., 2020); G)  $\delta^{18}\text{O}$  sea-water corrected for ice-volume changes and Mg/Ca-derived main thermocline temperature (*G. truncatulinoides*, Mg/Ca-ThT) of core GL-1180 (Nascimento et al., 2021b).

Within our age model uncertainties (Nascimento et al., 2021b), a subsurface warming (+ 2.5°C on average) is observed at 74, 84 and 107 kyr BP corresponding to Greenland Stadials (GS), i.e. cold phases of DO cycles (Rasmussen et al., 2014) 20, 22 and 25, respectively (Figure 51E). During these periods of cold North Atlantic (Martrat et al., 2007) and weakened AMOC (McManus et al., 2004; Piotrowski et al., 2005), the western tropical Atlantic experienced water mass ventilation (Waelbroeck et al., 2018), stratification (Venancio et al., 2018) and upper ocean temperature changes



(Jaeschke et al., 2007; Portilho-Ramos et al., 2017; Rama-Corredor et al., 2015) (Figure 51B, C, D). Within the main thermocline, the temperature record (Mg/Ca-ThT) of GL-1090 core (Santos et al., 2020) exhibits a seawater warming during GS19, GS20 and GS21 (Figure 51F). In addition, the Mg/Ca-ThT record of GL-1180 core (Nascimento et al., 2021b) also shows a temperature increase during GS20 (Figure 51G). Both warmings were induced by the reduced meridional heat transport and the accumulation of warm waters within the South Atlantic basin during such periods.

Based on the bipolar seesaw model (Stocker and Johnsen, 2003), the extension of sea-ice cover and the reduction of deep-water formation in the Nordic seas (Boers et al., 2018) led to a reduction of the interhemispheric northward heat advection and thus, to a warming of the South Atlantic basin (Landais et al., 2015), as observed in GL-1180 and GL-1090 temperature records. This thermal response is also well represented by freshwater hosing model experiments, i.e. forcing the reduction of deep water formation in the Nordic seas by large inputs of freshwater within the North Atlantic (Chang et al., 2008). The AMOC collapse leads to the accumulation of warm waters (Dahl et al., 2005) in the South and tropical Atlantic because of the reduction of the cross-equatorial North Brazil Current transport, especially at thermocline levels (Laurian and Drijfhout, 2011), thus inducing the upper thermocline warming ( $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}\text{-SubT}$ ) observed in the GL-1180 core (Figure 51E).

During glacial terminations, the occurrence of millennial-scale events, i.e. Heinrich events, led to a substantial warming of the South Atlantic as explained by the thermal bipolar seesaw model. Nevertheless, the upper thermocline temperature record of GL-1180 core exhibits an increase of  $+2^{\circ}\text{C}$  during Greenland Stadials which accounts only for the half of the deglacial warming (Figure 49, Figure 51). Thus, we cannot exclude that the bipolar see saw is responsible for, at least, part of the observed temperature increase during glacial terminations (Barker and Diz, 2014). However, deglaciations of the late Pleistocene are also associated with an increase of the Agulhas Leakage outflow, a major contributor of warm and saline thermocline waters to the South Atlantic (Peeters et al., 2004). Assuming the role of the bipolar seesaw in the upper ocean warming in the western tropical Atlantic, we therefore investigate the potential of Agulhas Leakage waters to explain these temperature increases.

#### 4.4.3 Impact on western tropical Atlantic upper ocean temperatures of the expansion of Agulhas Leakage waters during past terminations

In the GL-1180 core, the difference between the  $U^{K'_{37}}$ -SST and  $TEX_{86}$ -SubT temperatures (vertical gradient,  $\Delta ST$ , Figure 52C) exhibited minimal values over the last three deglaciations. A similar decrease in the vertical thermal contrast between the mixed layer and the upper thermocline over glacial terminations of the late Pleistocene is also observed in  $U^{K'_{37}}$  and  $TEX^H_{86}$  temperature records from cores collected within the Agulhas Current pathway along southern Africa (Caley et al., 2011; Figure 52A, B) and in the Cape Basin (Cartagena-Sierra et al., 2021). A similar deglacial temperature pattern was previously reported in the Cape Basin records (CBR cores, Figure 52D) (Peeters et al., 2004).

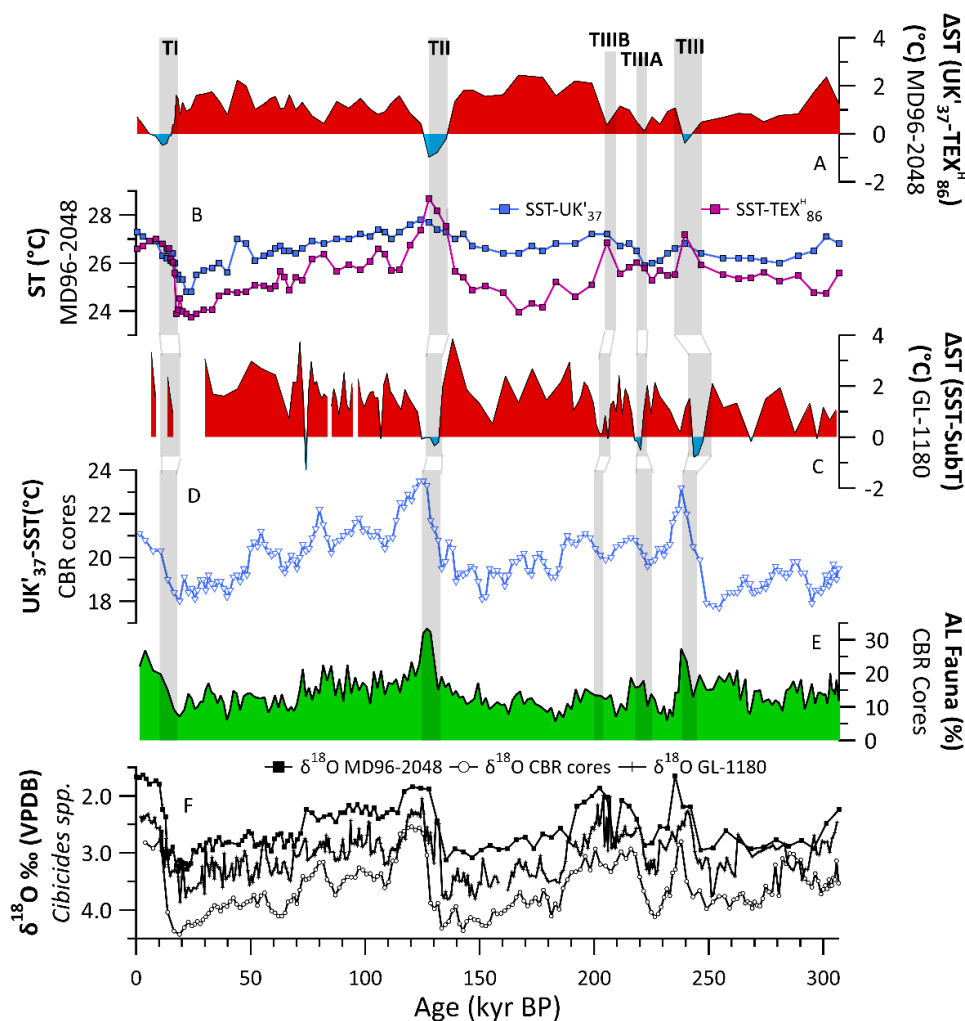


Figure 52: Records of the Agulhas Leakage. A) Difference between  $U^{K'_{37}}$  and  $TEX^H_{86}$  temperatures ( $\Delta ST$ ) in the MD96-2048 record (Caley et al., 2011); B) SST records of the MD96-2048 (Caley et al., 2011); C) Difference between  $U^{K'_{37}}$ -SST and  $TEX^H_{86}$ -SubT temperature ( $\Delta ST$ ) in the GL-1180 core (this study); D)  $U^{K'_{37}}$ -SST record in CBR (Cape Basin Records) cores (Peeters et al., 2004); E) Agulhas Leakage fauna assemblages in the CBR cores (Peeters et al., 2004); F) benthic foraminifera  $\delta^{18}O$  records of cores MD96-2048 (Caley et al., 2011), CBR (Peeters et al., 2004) and GL-1180 (this study).

Deglaciations are associated with an increase in the Agulhas Leakage, which is the outflow of warm and saline waters from the Agulhas Current in the South Atlantic (Nirmal et al., 2023; Peeters et al., 2004) (Figure 52E). The intensity of the Agulhas Leakage strongly depends on the position of the southern hemisphere mid-latitude westerlies (Biaostoch et al., 2009). This wind belt related with the subtropical front exhibits latitudinal migrations over orbital (Bard and Rickaby, 2009) and longer timescales (Cartagena-Sierra et al., 2021). During full glacial states, these westerlies were suggested to blow at a latitude of  $\sim 35^{\circ}\text{S}$  in the Cape Basin region (Bard and Rickaby, 2009), therefore blocking the Agulhas Leakage outflow in the South Atlantic. At the onset of the deglaciation, the poleward shift of the mid-latitude westerlies initiates the leakage of the Agulhas Current, i.e. the outflow of these warm and salty waters, to the South Atlantic. These waters then spread in the South Atlantic and mixed with South Atlantic central waters, imprinting their physical properties, high salinity (Scussolini et al., 2015), high temperatures (Kasper et al., 2014) and low vertical gradient ( $\Delta\text{ST}$ , Figure 52A) over the South Atlantic.

The changes in Agulhas Leakage outflow have first been reconstructed using subtropical foraminiferal assemblages (Peeters et al., 2004) including *G. menardii*, which is transported by Agulhas waters outflow from the Indian Ocean to the South Atlantic (Caley et al., 2014). On the western side of the South Atlantic, an increase in *G. menardii* abundance was also observed during Termination I (Santos et al., 2014) and imputed to the spreading of Agulhas Leakage warm and salty waters. The increase outflow of Agulhas waters during glacial terminations has also been suggested to explain the increase in upper ocean temperature and salinity reconstructed in the western South Atlantic during TII (Ballalai et al., 2019) and the eastern South Atlantic during TI and TII (Kasper et al., 2014; Scussolini et al., 2015). Agulhas warm and salty mode waters are spreading into the South Atlantic mainly within the thermocline (Guerra et al., 2022), and constitute the main source of heat and salt to the upper limb layers of this basin (Castellanos et al., 2017). The abovementioned records reported a stronger temperature and salinity increase at upper (Kasper et al., 2014) and permanent thermocline (Ballalai et al., 2019; Scussolini et al., 2015) levels compared to the surface.

Similarly, the temperature increase recorded in core GL-1180 during deglaciations has a higher amplitude in the upper thermocline ( $+ 5^{\circ}\text{C}$ ) than in surface ( $+2^{\circ}\text{C}$ ) water. In addition, the upper thermocline temperature maximum is reached during the glacial termination, while, at the surface, the temperature remains relatively high during the later interglacial. Upstream, the same temperature

pattern was reported in the Mozambique Channel (Caley et al., 2011), and in the Southeast Atlantic (Kasper et al., 2014; Peeters et al., 2004).

Therefore, these results indicate that the signature of Agulhas Leakage waters was observed during past glacial terminations along their pathway from the Indian Ocean to the western boundary of the South Atlantic through the Cape Basin. In addition, Agulhas Leakage waters were reported to reach the western South Atlantic on modern times (Castellanos et al., 2017; Guerra et al., 2022; Lübbecke et al., 2015) and over past deglaciations (Ballalai et al., 2019; Santos et al., 2014). Altogether, these observations suggest that the upper ocean warming in the western tropical Atlantic during the last three glacial terminations is due, at least partly, to the spreading of Agulhas Leakage waters in the South Atlantic.

#### **4.4.4 Proposed mechanisms to explain the upper western tropical Atlantic warming during the last 3 glacial terminations**

The warming of western tropical Atlantic subsurface waters occurred, at the onset of deglaciations (~19, ~135 and ~251 kyr BP respectively for TI, TII and TIII) with a large amplitude (+ 3 to + 5°C), especially at the upper thermocline, in a relatively short time interval (< 2 kyr) indicating the advection of considerable volumes of warm waters (Figure 53). A similar temperature pattern was also reported within the Mozambique Channel (Caley et al., 2011) and in the southeastern South Atlantic (Kasper et al., 2014), on the course of the cross-oceanic Agulhas Leakage (Figure 53). As discussed in section 4.3, the poleward shift of the southern westerlies at the onset of the deglaciation led to massive outflow of Indo-Pacific waters in the South Atlantic (Bard and Rickaby, 2009; Peeters et al., 2004). During the preceding glacial period, Indian Ocean waters were circulating in closed system because of the latitude of the southern westerlies (Beal et al., 2011), increasing gradually their heat (Sun et al., 2022) and salt contents. The millennial-scale and large increase observed in these temperature records is a consequence of the progressive advection and accumulation of these waters, especially at thermocline levels (Guerra et al., 2022) in the South Atlantic (Figure 54, left panel). In the South Atlantic, the subtropical gyre was suggested to intensify during deglaciations (Laurian and Drijfhout, 2011), concomitantly with a (i) a southward migration of the ITCZ, (ii) an intensification of the SE trades and (iii) a reduction of the cross-equatorial North Brazil Current in response to large iceberg discharges in the North Atlantic (Nace et al., 2014). These mechanisms allowed for the accumulation of warm and salty waters in the whole South Atlantic basin up to tropical latitudes (Figure 54), thus explaining the pattern observed in temperature records

on eastern and western boundaries of the South Atlantic (Figure 50, Figure 53). The restricted transport by Agulhas rings and eddies on short timescales (Guerra et al., 2022; Wang et al., 2015) would require, during deglaciations, centuries to millennia to spread the Agulhas heat over the whole South Atlantic at thermocline and intermediate levels and warm this basin as indicated by temperature records along Brazilian margins (Figure 50).

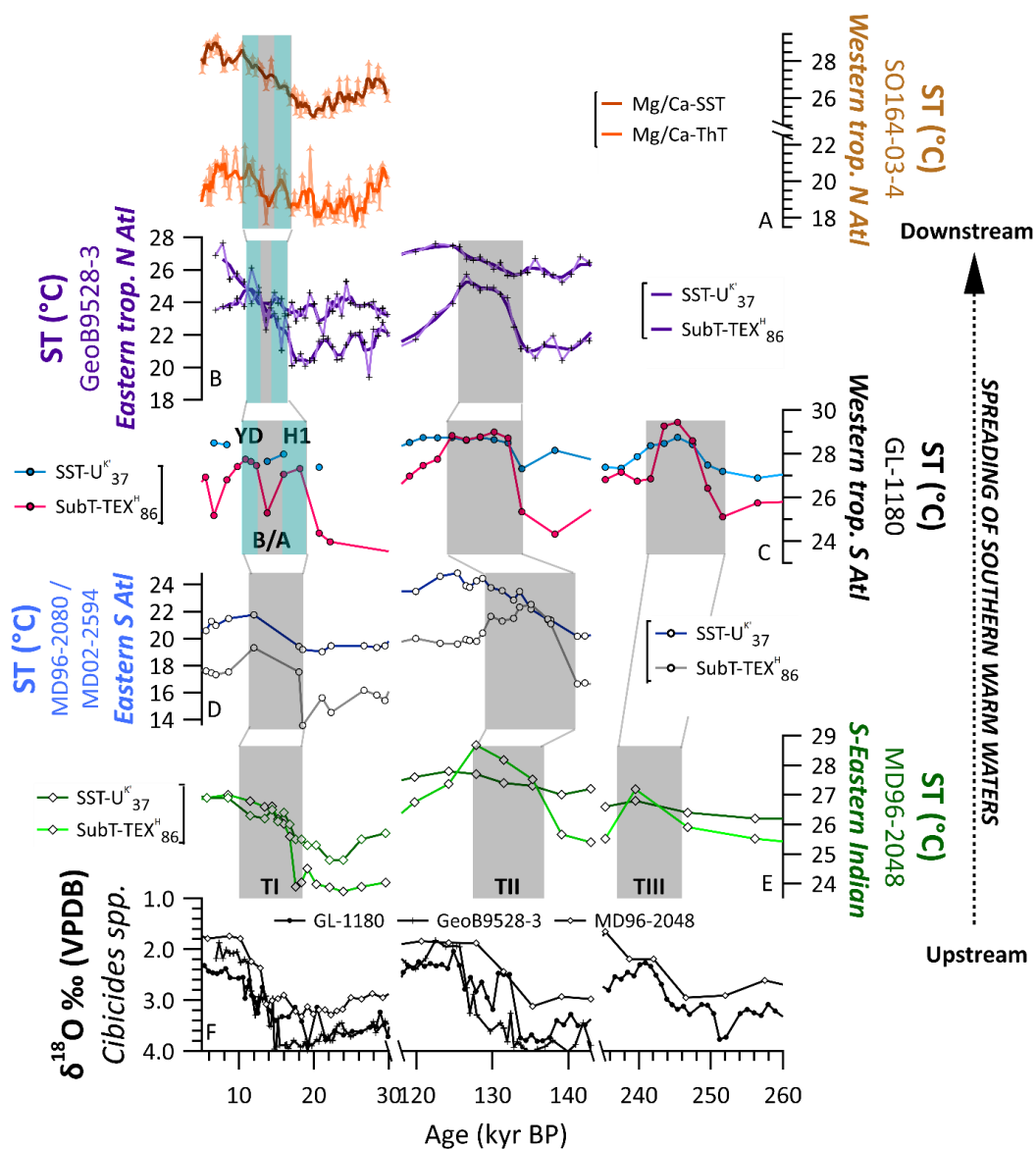


Figure 53: Sea Temperature (ST) records exhibiting a strong subsurface warming over deglacial interval from the Indian Ocean to the western tropical North Atlantic. A) SST (Mg/Ca, *G. ruber*) and main thermocline seawater temperature (Mg/Ca-ThT, *G. truncatulinoides*) records of core SO164-03-4 (Reißig et al., 2019). B) SST ( $U^{K_{37}}$ ) and SubT ( $TEX^{H_{86}}$ ) temperature records of GeoB9528-3 core (Lopes dos Santos et al., 2010). C) SST ( $U^{K_{37}}$ ) and SubT ( $TEX^{H_{86}}$ ) temperature records of MD96-2080 (Termination I) and MD02-2594 (TII) core (Kasper et al., 2014). D) SST ( $U^{K_{37}}$ ) and SubT ( $TEX^{H_{86}}$ ) temperature records of GL-1180 core (this study). E) SST ( $U^{K_{37}}$ ) and SubT ( $TEX^{H_{86}}$ ) temperature records of MD96-2048 core (Caley et al., 2011). F) Benthic foraminifera  $\delta^{18}O$  records for the above-mentioned cores for which data are available. Dark shaded areas represent deglacial intervals (noted TI, TII and TIII) and blue shaded areas represent the Heinrich Event 1 (H1) and the Younger Dryas (YD). The Bølling-Allerød (B/A) event is also indicated.

In addition, a similar temperature pattern, i.e. surface and subsurface deglacial warmings, was reported in the tropical North Atlantic, thus indicating the spreading of these warm waters across the equator (Lopes dos Santos et al., 2010; Reißig et al., 2019; Schmidt et al., 2012) (Figure 53). However, the main cross-equatorial upper ocean current in the Atlantic i.e. the North Brazil Current was suggested to strongly slowdown (Laurian and Drijfhout, 2011) during abrupt AMOC collapses of the last deglaciation (Arz et al., 1999; Bahr et al., 2018; Weldeab et al., 2006). In parallel, because the North Atlantic is cold during AMOC reduction events of glacial terminations, the eastward and cross-equatorial advection of the above-mentioned warm waters is required to explain the mirrored temperature pattern observed on the western (GL-1180 core, this study) and eastern (GeoB9528-3 core, Lopes dos Santos et al., 2010) sides of the tropical Atlantic (Figure 53).

We propose here a schematic overview of surface and thermocline circulations in the tropical Atlantic to shed light on the main currents and associated temperature patterns (Figure 54). During the deglaciation, the advection of warm waters from the Indo-Pacific basins warmed the South Atlantic in response to the increase of the Agulhas Leakage. In addition, the reduced cross-equatorial AMOC transport led to the accumulation of these warm waters within the South Atlantic. The South Atlantic basin warmed up, while the North Atlantic cooled during events of meltwater input and AMOC reduction, thus establishing a strong interhemispheric SST dipole in the Atlantic. The combined action of these processes over the deglaciation leads to the development of this tropical SST dipole during several millennia and maintains favourable conditions for reorganizations in the wind fields, associated surface currents and subsurface heat storages (Joyce et al., 2004; Figure 54, right panel), as observed nowadays (Chang et al., 1997; Lee and Wang, 2008). In response to the increased cross-equatorial temperature gradient, a stronger than normal cross-equatorial gyre develops (Laurian and Drijfhout, 2011). It is characterized by changes in upper ocean circulation in response to wind stresses (Joyce et al., 2004; Wu et al., 2008), with the formation of a westerly wind anomaly on the western part of the tropical Atlantic. The SST anomaly strengthens, alimanted by Bjerknes-type feedbacks observed on decadal timescales, and sustains these wind stresses (Lee and Wang, 2008). Together with the reduction of the North Brazil Current (Nace et al., 2014), these tropical westerlies would promote a prominent eastward current (Xie et al., 1999), probably an analogous of the North Brazil Current retroflexion, which is a precursor of the North Equatorial Countercurrent. This seasonal retroflexion (Lumpkin and Garzoli, 2005) was at least prolonged over the year or even stronger (Bahr et al., 2018; Vink et al., 2001) and persistent in response to the weakening of the North Brazil Current (Wilson et al., 2011) (Figure 54). An enhanced North

Equatorial Countercurrent, propagating rings and eddies within the upper layers (Lumpkin and Garzoli, 2005; Schott et al., 1995), crossed zonally the tropical Atlantic to its eastern boundary and diverged towards the African continent. Its southward branch re-circulated in the South Atlantic, while its northward one supplied warm waters to the eastern tropical North Atlantic (Meier et al., 2021). Finally, the strengthened northeast trades dragged these warm waters westward and limited their northward spreading into the North Atlantic. Existing records in the eastern (GeoB9528-3, Lopes dos Santos et al., 2010) and western (SO164-03-4, M78/1-235-1, VM12-107 Reißig et al., 2019; Schmidt et al., 2012) tropical North Atlantic exhibiting a pronounced surface and subsurface warming over glacial terminations indicates the propagation of South Atlantic waters, although interhemispheric upper ocean transport is reduced (Laurian and Drijfhout, 2011) (Figure 54).

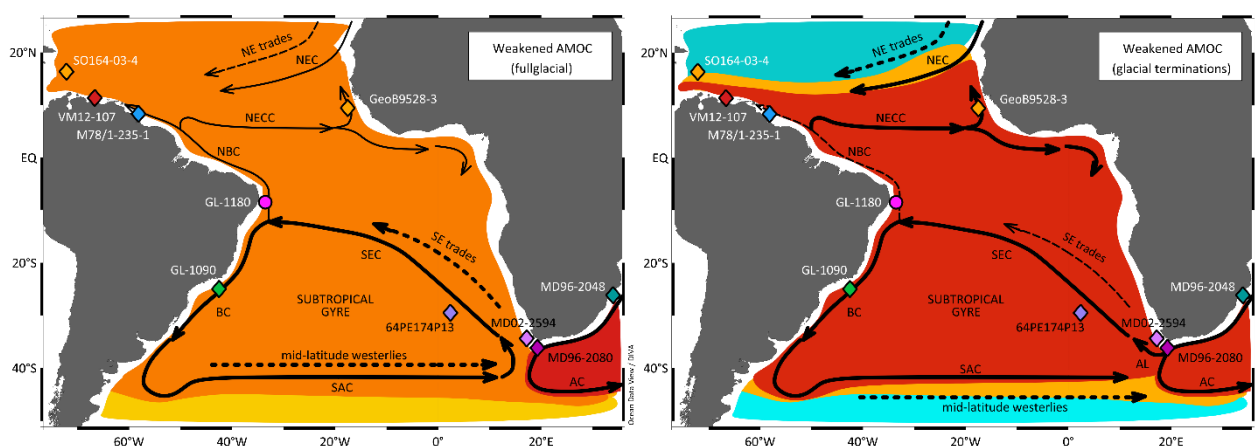


Figure 54: Schematic view of upper ocean temperature and surface currents during classical fullglacial interval (left) and the later deglacial period (right). Position of core exhibiting a surface and subsurface warmings over at least, one glacial termination are shown: VM12-107 (VM12 on the map, Schmidt et al., 2012), M78/1-235-1 (M78/1 on the map, Reißig et al., 2019), GeoB9528-3 (Lopes dos Santos et al., 2010), GL-1180 (this study), GL-1090 (Santos et al., 2017), 64Pe-174P13 (64PE on the map, Scussolini et al., 2015), MD02-2594 (2594 on the map, Kasper et al., 2014), MD96-2080 (2082 on the map, Kasper et al., 2014) and MD96-2048 (2048 on the map, Caley et al., 2011) cores used to explain the temperature pattern and circulations changes. Dotted lines correspond to winds (North-East trades and mid-latitudes westerlies). Solid arrows (thick when the current is strong, thin when it is weak) correspond to surface current: Agulhas Current (AC), Agulhas Leakage (AL), South-Equatorial Current (SEC), Brazil Current (BC), South Atlantic Current (SAC), North Brazil Current (NBC), North Equatorial Counter Current (NECC) and North Equatorial Current (NEC). Colour represent roughly upper ocean temperature between hot (red), temperate (orange) and cold (blue).

These South Atlantic waters spread meridionally and zonally within the tropical Atlantic, through mode waters at thermocline and intermediate levels (Guerra et al., 2022; Laurian and Drijfhout, 2011), explaining the large accumulation of warm waters up to 20°N (Schmidt et al., 2012; Weldeab et al., 2006). Due to air-sea interactions, the atmospheric and oceanic reorganizations greatly impact the heat transport in the tropical thermocline (Laurian and Drijfhout, 2011; Xie et al., 1999). At the end of the deglacial interval, the resumption of the AMOC and northward upper ocean transport drained out warm waters, especially at thermocline levels, explaining the subsurface i.e.

upper thermocline sharp cooling (compared to the surface) observed in the low-latitude temperature records (Lopes dos Santos et al., 2010; Reißig et al., 2019; Schmidt et al., 2012) including those of GL-1180.

## 4.5 Conclusions

In this study, the past upper ocean temperature (mixed layer i.e. surface, and upper thermocline i.e. subsurface) in the western tropical Atlantic were reconstructed over the last 305 kyr using organic temperature proxies,  $U^{K'}_{37}$  and  $TEX^H_{86}$  respectively. Besides a glacial-interglacial variability, the temperature records exhibited increases over the last 3 deglaciations especially at subsurface levels. Similar deglacial warmings were previously reported on the Brazilian margins and in the southeastern South Atlantic. The accumulation of warm waters in the whole South Atlantic basin were attributed, at least partly, to the reduction of the meridional cross-equatorial heat transport linked with deglacial Heinrich events. Nevertheless, the large magnitude of the subsurface warming is suggested here to be also due to the spreading, into the South Atlantic, of the Agulhas Leakage warm and salty waters in response to the poleward shift of the southern westerlies. These mode waters are propagating especially at thermocline level and were accumulating into the South Atlantic with the intensified subtropical gyre during deglacial periods. In addition, we attributed the interhemispheric spreading of these waters on the eastern and western tropical North Atlantic to the development of a cross-equatorial gyre in parallel of the reduction of the transport by the North Brazil Current. This gyre exhibits a strong eastward upper ocean current responding to an anomalous wind stress and allow the expansion of South Atlantic warm waters to the eastern boundary of the tropical North Atlantic during, at least, the last three glacial terminations of the Late Pleistocene.



## Supplementary Materials

In this Supplementary Material can be firstly found the results used for the selection of the most accurate calibrations for  $U^{K'}_{37}$  (Table S1). In Table S2 are presented the tests we performed to infer the non-thermal influences on the  $TEX_{86}$  signal and the relationship between our RI values and the global core top dataset is finally presented in Figure S1. The selection of the most accurate  $TEX_{86}$  calibration is based on values presented in the (Table S3). The comparison of temperature calibrations along the core GL-1180 are also shown here for  $U^{K'}_{37}$  (Figure S2) and  $TEX_{86}$  (Figure S3). The Figure S4 presents vertical CTD profiles of temperature, salinity and nitrates concentration near GL-1180 location to highlight the vertical structure of the water column.

### Selection of the most accurate $U^{K'}_{37}$ calibration

Seven core tops spatially close to the location of core GL-1180, and with available  $U^{K'}_{37}$  ratio data, were selected. The reconstructed SST based on existing global calibrations (Conte et al., 2006; Müller et al., 1998; Prahl and Wakeham, 1987; Tierney and Tingley, 2018) were then compared to SST from World Ocean Atlas 13 to calculate the mean residual error ( $\Delta$ SST, Table S1). In more than half of core-tops the global annual calibration at 0 m by Müller et al., 1998 shows the lowest residual (difference with sea temperature from WOA 13). This calibration exhibits the second lowest residual for other core-tops. Therefore, the calibration by Müller et al. (1998) provides, on average, the SST with lowest mean residual and standard deviation of the residuals. Thus, it was selected for  $U^{K'}_{37}$ -SST reconstruction along the GL-1180 core.

Table S1: Station data and UK<sub>37</sub>-based SST associated (adapted from dataset published by Müller et al., 1998).  
Lowest residual values are highlighted in green for each core top.

Core (GeoB)	Lat (°S)	Lon (°W)	Depth (m)	UK <sub>37</sub>	SST (WOA13)	ΔSST (Müller)	ΔSST (Conte)	ΔSST (Prah)	ΔSST (Bayspline)
2201-1	-8.17	-34.46	793	0.93	27.5	-0.7	-1.0	-1.3	0.1
2202-5	-8.2	-34.26	1 148	0.94	27.5	-0.4	-0.8	-1.1	0.6
2206-1	-8.56	-34.48	1 382	0.94	27.4	-0.3	-0.7	-1.0	0.8
2205-4	-8.57	-34.35	1 797	0.96	27.5	0.3	-0.1	-0.4	2.0
2204-1	-8.53	-34.02	2 085	0.94	27.5	-0.4	-0.8	-1.0	0.7
2207-2	-8.74	-34.14	2 590	0.95	27.5	0.0	-0.4	-0.7	1.3
2208-1	-8.92	-33.7	3 975	0.93	27.5	-0.6	-1.0	-1.2	0.3
<b>Mean residual</b>						-0.3	0.7	-1.0	0.8
<b>Standard deviation of residuals</b>						0.3	0.3	0.3	0.6

### Non-thermal influences on TEX<sub>86</sub> signal (BIT, MI, %GDGT-0, GDGT/2, [2/3], RI)

Nowadays, attention is paid to possible non-thermal biases disturbing the TEX<sub>86</sub> signal (Inglis and Tierney, 2020). Indeed, the TEX<sub>86</sub> index is based on the distribution of ubiquitous iGDGTs (Schouten et al., 2013). If it is well established that marine *Nitrosphaerota* production of iGDGTs respond mainly to temperature, this response has not been verified for all source organisms. Several indices have then been developed to highlight a non-*Nitrosphaerota* production of iGDGTs. Marine sediments on the northeastern Brazilian margin receives terrestrial organic matter from various environment including soils and rivers.

The BIT index represents the relative proportion of branched GDGTs to the crenarchaeol, a potential indicator of soil-derived organic matter. Most of the sediments of GL-1180 exhibit BIT values higher than the admitted threshold of 0.4, indicating plausible soil-derived iGDGTs. We employed the Ring Index to highlight an atypical iGDGTs distribution (Zhang et al., 2016). We determined the difference between RI values of the GL-1180 samples and the modern “undisturbed” global core top dataset ( $\Delta$ RI). For 134 among 135 samples, the  $\Delta$ RI was lower than 0.25, indicating the absence of significant allochthonous disturbance in the iGDGTs distribution. In our case, even though BIT values are high, our TEX<sub>86</sub> values don’t move away from the modern RI-TEX<sub>86</sub> relation as seen on the Figure S1 indicating non-thermal influences on the TEX<sub>86</sub> signal. This hypothesis is also supported by evidences from no methanogenic or methanotrophic influences as revealed by low Methane Index –MI– (< 0.3 for all samples), %GDGT-0 (< 67% for all samples) values (Inglis et al., 2015; Zhang et al., 2016) respectively. We therefore assume that temperature is the main factor

influencing the distribution of iGDGTs allowing us to convert  $TEX_{86}$  values into seawater temperatures.

Table S2: Values and interpretation on the non-thermal factors influencing the  $TEX_{86}$  record of GL-1180 core

Index	Reference	Threshold	GL-1180 values [a ; b], c	Interpretation
BIT Index	Hopmans et al., 2004	0.4	[0.41 ; 0.89], 100%	High brGDGTs inputs
Methane Index	Zhang et al., 2011	0.3	[0.17 ; 0.27], 0%	No methanotrophic inputs
%GDGT-0	Inglis et al., 2015	0.67	[0.26 ; 0.41], 0%	No methanogenic inputs
GDGT-2/GDGT-3	Taylor et al., 2013	5	[2.95 ; 6.41], 23%	Potential deep GDGT production
$\Delta$ Ring Index	Zhang et al., 2016	0.3	[0.00 ; 0.32], 1%	No influence of non-thermal effects on $TEX_{86}$

<sup>a,b</sup>respectively lower and upper range of values

<sup>c</sup>percentage of values above the accepted threshold

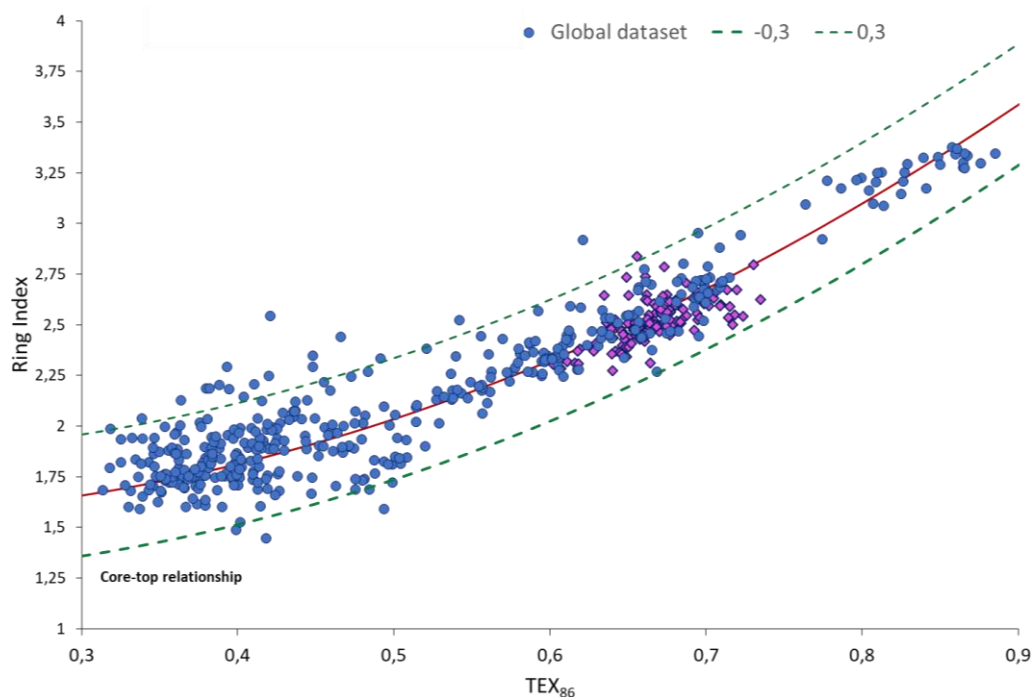


Figure S1: Ring Index- $TEX_{86}$  relationship for a global dataset (blue circles) and GL-1180 samples (purple diamonds). In red is plotted the global core top polynomial regression and dashed green lines the  $2\sigma$  standard deviation from the mean. Supposed allochthone-perturbed samples are out of the two dashed green lines. Adapted from (Zhang et al., 2016)

### Selection of the best $TEX_{86}$ calibration and associated depth recorded

Existing calibrations for  $TEX_{86}$  thermometer allow the reconstruction of sea surface temperature (Kim et al., 2010, 2008) or depth integrated 0 – 200 m temperature (Tierney and Tingley, 2014).

The most recent calibration called “BAYSPAR” is based on Bayesian spatially varying regression model and proposes two models: (i) the prediction model has been developed to allow the variations of the regression parameters depending on the sample location and (ii) the analogue model for which regression parameters are specified by the user, regardless of the geographic location. Because there is a lack of core top in western tropical Atlantic ( $n < 10$ ) in the database, the analogue method is the most adapted compared to the prediction one.

Table S3: Station data difference between measured and  $TEX_{86}$ -based SST as  $\Delta SST$  (adapted from dataset published by Kim et al., 2010). For each core top, lowest residual is highlighted in green.

Core (GeoB)	$TEX_{86}$	SST (WOA13)	$\Delta ST$ ( $TEX_{86}$ ) (Kim et al., 2008)	$\Delta ST$ ( $TEX_{86}^H$ )	$\Delta ST$ (Bayspar, modern prediction)	$\Delta ST$ (Bayspar, analog)
2201-1	0,68	27,5	0,0	-0,3	3,5	-5,3
2202-5	0,70	27,5	0,8	0,3	4,4	-6,8
2206-1	0,67	27,5	-0,4	-0,6	3,2	0,2
2205-4	0,65	27,5	-1,5	-1,5	1,9	-6,5
2207-2	0,63	27,5	-3,0	-2,7	0,1	1,1
2208-1	0,58	27,5	-5,8	-5,2	-2,8	-3,3
<b>Mean residual</b>			-1,6	-1,7	1,7	-3,4
<b>Standard deviation of residuals</b>			2,4	2,0	2,7	3,4

Six core tops spatially close to GL-1180 locations which available iGDGTs abundances were selected. The reconstructed SST were then compared to SST from World Ocean Atlas 13 to calculate the mean residual error ( $\Delta ST$ , Table S3). Compared to  $U^{K'_{37}}$ -SST residuals,  $TEX_{86}$ -SST residuals are greater in terms of magnitude, range, variability. Nevertheless,  $TEX_{86}^H$ -based calibration (Kim et al., 2010) shows the best results as  $TEX_{86}$  (Kim et al., 2008) for which only the GeoB2208-1 exhibits an anomalously value. Among Bayesian calibrations, the modern prediction is, based on this comparison, the most adapted. Nevertheless, we decided to use the global calibration for hot environments ( $SST > 15^\circ C$ ) proposed by (Kim et al., 2010) supposed to fit better in our tropical study area to reconstruct past temperatures in GL-1180 record.

## Comparison of global calibrations for sea temperature reconstruction

### Temporal changes of $U^{K'_{37}}$ -based sea surface temperature (SST)

Figure S2 presents the temperature record using all above-considered global temperature calibration for the  $U^{K'_{37}}$  values. The calibration proposed by Müller et al., 1998 exhibit the highest estimated SST while the calibrations developed by Prah and Wakeham, 1987 and Tierney and Tingley, 2018 present same minimal values.

The average temperature range between calibrations is around 1°C. In addition, as all calibrations are based on linear equations, at least for most of the range, all temperature calibrations exhibit same temporal trends. Please note that at our site location, temperature reconstructed using Prah and Wakeham, 1987 or Tierney and Tingley, 2018 calibrations allow same absolute values as explained by (Tierney and Tingley, 2018).

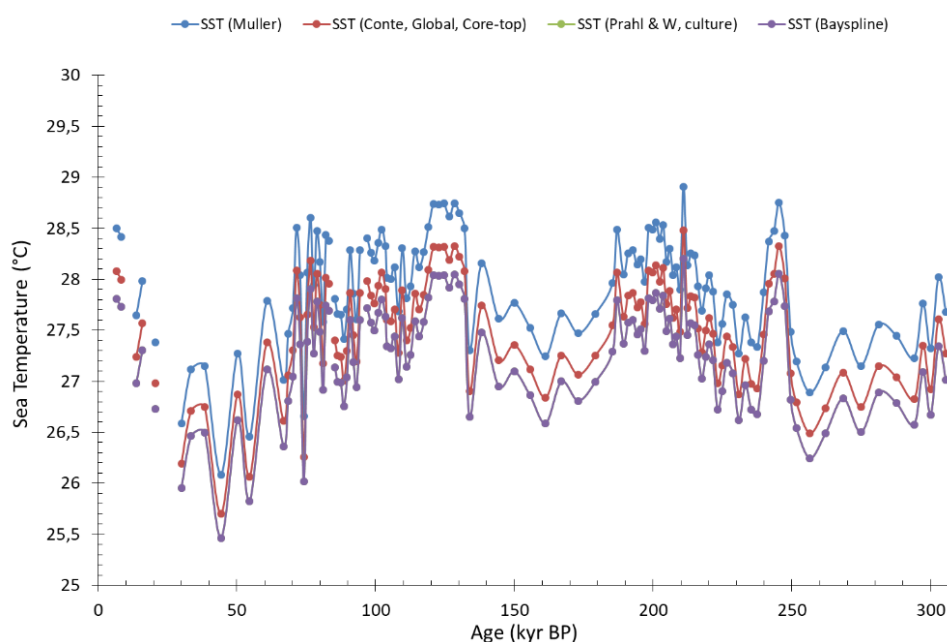


Figure S2: GL-1180 reconstruction of sea temperature using different calibration of the  $U^{K'_{37}}$  index. In blue, the global core-top 60°S-60°N annual temperature at 0 m (Müller et al., 1998), in red the global core-top sediment calibration annual temperature at 0 m (Conte et al., 2006), in green the culture experiment calibration (Prah and Wakeham, 1987), in purple Bayesian calibration model BAYSPLINE (Tierney and Tingley, 2018). The purple and green curves fully superimposed as expected by (Tierney and Tingley, 2018).

### Temporal changes of $TEX_{86}$ -based sea subsurface temperature (SubT)

On the Figure S3 are plotted, in a function of sediment age, the temperature changes along the GL-1180 core using all the above-mentioned  $TEX_{86}$ -based calibrations. The modern prediction

model exhibits the highest temperature up to 34°C with modern temperatures of about 29°C. These temperature estimates are unrealistic regarding to: (i) modern SST values of 27.5°C, (ii) the assumption that  $TEX_{86}$  is a temperature proxy for the upper thermocline at around 100 m depth and (iii) seawater temperature up to 34°C in the western tropical Atlantic higher than all previously published sea temperature in this region using various temperature proxies (e.g. Crivellari et al., 2019; Santos et al., 2022). Excluding this calibration, the temperature variations for the remaining calibrations fall in a range of 1.7°C exhibiting similar temperature estimates. Considering our selection of the calibration developed by Kim et al., 2010 based on the  $TEX_{86}^H$ , our temperature estimates exhibit the lowest magnitude of changes along the GL-1180 core (Figure S3).

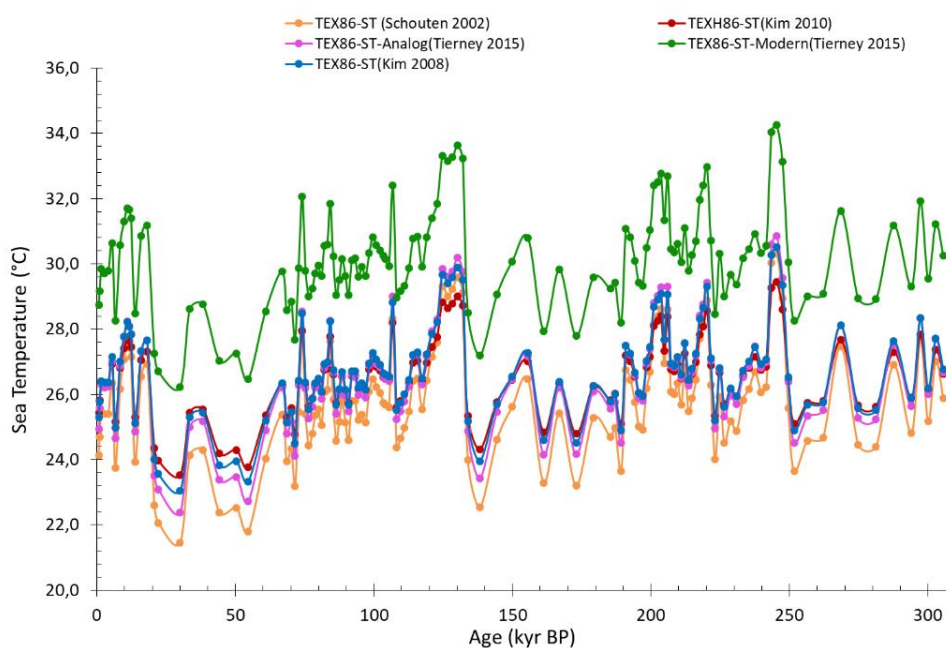


Figure S3: GL-1180 reconstruction of sea temperature using different calibration of the  $TEX_{86}$  index. In orange the global calibration for annual sea surface temperature (Schouten et al., 2002), in blue the global core-top calibration model at 0 m (Kim et al., 2008), in red the GDGT-index 2 ( $TEX_{86}^H$ ) for annual SST reconstruction  $> 15^\circ\text{C}$  (Kim et al., 2010), in green the Bayesian calibration model BAYSPAR predictive for modern and in purple the analog model (indicated suitable for deep-time reconstructions) (Tierney and Tingley, 2014).

### Vertical structure of the water column in the western tropical Atlantic (GL-1180 location)

The temperature records from the mixed layer (surface,  $U_{37}^K$ -SST), the upper thermocline ( $TEX_{86}^H$ -SubT) and the main thermocline (Mg/Ca-ThT) show distinct patterns over the last 3 deglaciations. These differences can be explained by distinct oceanographic influences. In the western South Atlantic, tropical waters (warm and saline) lay above the cold and nutrient-rich South Atlantic Central Waters (SACW). While in upwelling systems these waters can reach the surface, incursions of SACW up to the main thermocline have also been reported along Brazilian margins

(Lessa et al., 2016). SACW waters can be observed on nutrients profiles including nitrates (Figure S4). The western tropical Atlantic surface waters are oligotrophic i.e. nutrient poor. The main nutrient supply are from riverine or upwelling origins. The large increase in nitrate concentration between 150 and 300 m depth indicates the mixing between surface tropical waters and the underlying SACW from deeper levels.

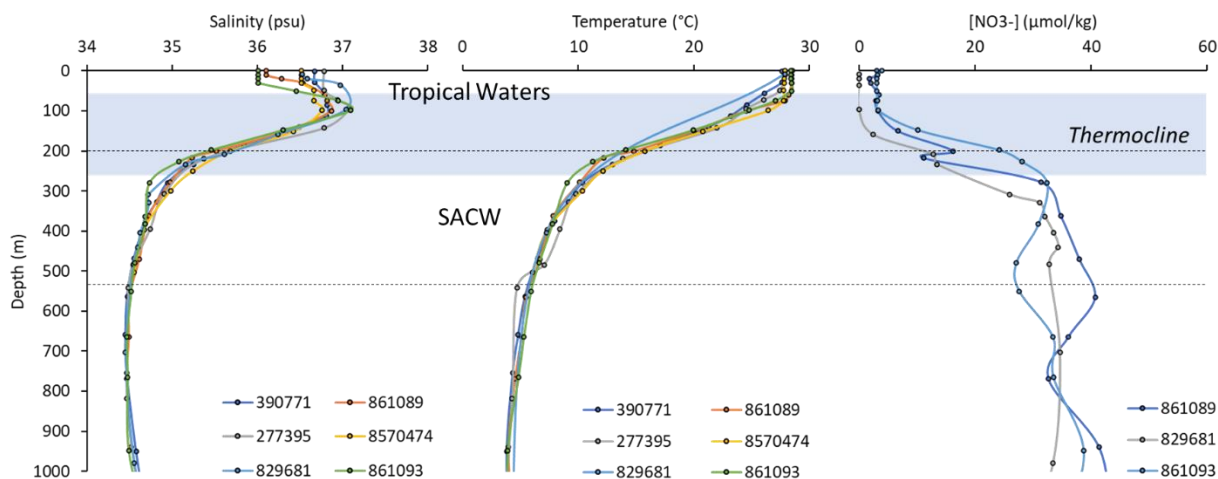


Figure S4: Salinity, temperature and nitrates profiles obtained from CTD profiles around GL-1180 location. The numbers correspond to the stations (details in Table S4).

Table S4: Informations on the CTD profile stations presented in Figure S4.

Station ID	Date	Time (UTC)	Longitude (°E)	Latitude (°N)
390771	1963-02-20	09:54	326,38	-8,43
861089	1986-05-13	03:12	326,467	-8,517
277395	1957-03-16	18:06	326,533	-8,508
8570474	1973-12-16	00:00	326,6	-8,48
829681	1983-02-17	07:25	326,643	-8,543
861093	1986-05-13	08:54	326,867	-8,5

## **Chapitre 5 – Variations hydroclimatiques et modifications du couvert de végétation dans la région Nord-Est du Brésil**



## 5.1 Introduction

La région semi-aride du Nord-Est du Brésil présente un hydroclimat caractérisé à l'actuel, par une longue saison sèche et une courte période humide qui s'étendent respectivement de juin à décembre et de mars à mai. Comme le Nord-Est du Brésil n'est pas sous l'influence de la mousson d'été sud-américaine, son régime de précipitations est étroitement lié aux propriétés de l'océan Atlantique tropical de l'Ouest (Behling et al., 2000). Les variations des précipitations continentales sont régies par le gradient interhémisphérique de température de surface de l'océan (SST, *Sea surface Temperature*) qui contrôle la position de la ZCIT, zone de rencontre des alizés (Hastenrath, 2012). À l'échelle interannuelle, la saison humide (mars-mai) correspond à la période de l'année où la ZCIT se situe la plus au sud (Utida et al., 2019), au-dessus d'un Atlantique tropical Sud chaud (Giannini et al., 2004). Cette migration méridionale s'accompagne d'une intensification (affaiblissement) des alizés du Nord-Est (Sud-Est) et résulte d'une diminution du gradient interhémisphérique de SST (Cruz et al., 2009).

Les variations passées de la circulation océanique dans l'Atlantique (AMOC ; Böhm et al., 2015) ont contrôlé le transport de chaleur à la surface de l'océan (Chiessi et al., 2015; Schmidt et al., 2017) et par extension le gradient interhémisphérique de SST (Mulitza et al., 2017). Les migrations associées de la ZCIT ont influencé les conditions hydroclimatiques dans la région du Nord-Est du Brésil (Waelbroeck et al., 2018). Des conditions humides y ont été notamment mises en évidence au cours des événements de Heinrich (Arz et al., 1998; Jaeschke et al., 2007) et des minimums d'insolation d'été austral (décembre-janvier-février) à 10°S (Campos et al., 2022; Cruz et al., 2009; Wang et al., 2004). Dans cette région, les précipitations contrôlent la répartition spatiale du couvert de végétation (Barbosa and Lakshmi Kumar, 2016). Les variations hydroclimatiques passées ont ainsi influencé des modifications du couvert de végétation (Behling et al., 2000). Alors qu'au cours de la dernière période glaciaire, la caatinga dominait le Nord-Est du Brésil comme à l'actuel (Hessler et al., 2010), une extension des aires de forêts décidues au dépend de la caatinga a été mise en évidence pendant les périodes humides du passé, notamment les événements de Heinrich (Behling et al., 2000; Wang et al., 2004).

En plus des événements climatiques abrupts, l'alternance entre les périodes glaciaires et interglaciaires s'est accompagnée de modifications de la circulation atmosphérique dans le bassin Atlantique Sud. Shi et al. (2001) ont reconstruit plusieurs périodes d'intensification des alizés du

Sud-Est au cours des derniers 135 000 ans, notamment pendant les intervalles glaciaires i.e. MIS 2, 3, 4, 5b, 5d et 6. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Stuut et al. (2002) qui indiquent également des alizés du Sud-Est plus intenses au MIS 8 en plus des périodes mentionnées ci-dessus. Pendant les périodes glaciaires du Pléistocène récent, le développement des calottes glaciaires aurait entraîné une migration de la ZCIT vers le Sud (Chiang et al., 2014; Schmidt and Spero, 2011). De plus, des contractions et expansions de la ZCIT ont probablement accompagné ces réorganisations (Chiessi et al., 2021; Collins et al., 2011). Toutes ces modifications de la circulation atmosphérique ont influencé les conditions hydroclimatiques au Nord-Est du Brésil à l'échelle glaciaire/interglaciaire (Utida et al., 2019; Wang et al., 2004).

**L'objectif de ce chapitre est de reconstruire, dans la région du Nord-Est du Brésil, les variations hydroclimatiques et du couvert de végétation au cours des derniers 300 000 ans.** Ces reconstructions se basent sur les propriétés des biomarqueurs terrigènes analysés dans les sédiments de la carotte marine GL-1180. L'influence du niveau marin sur le transport de ces marqueurs est tout d'abord discutée à l'échelle glaciaire-interglaciaire. Les changements passés de végétation sont ensuite estimés à partir de la composition isotopique moléculaire des *n*-alcanes, en lien avec les variations des conditions hydroclimatiques. Les propriétés de l'Atlantique tropical de l'Ouest sont ensuite examinées afin de comprendre leur rôle dans le contrôle de l'hydroclimat du Nord-Est du Brésil au cours des derniers 300 000 ans.

## **5.2 Changements paléoenvironnementaux au Nord-Est du Brésil au cours des derniers 300 000 ans**

### **5.2.1 Influence du niveau marin sur le transport de la matière organique continentale**

Dans le chapitre 3, les traceurs moléculaires ont montré une diminution générale des apports de matière organique (MO) continentale pendant les optimums interglaciaires (MIS 1, 5e et 7e). Des minimums ont été mis en évidence dans les enregistrements : (i) d'abondance des brGDGTs et des *n*-alcanes à longues chaînes (ii) d'indices BIT et Paq, (iii) de longueur de chaîne moyenne des *n*-alcanes longs (i.e. *n*-C<sub>27</sub> à *n*-C<sub>37</sub>) et (iv) d'abondance relative des brGDGTs-Ia, IIa et IIIa (Figure 55). Ces périodes de faibles apports continentaux correspondent aux interglaciaires au sens strict (MIS 1, 5e et 7e) ainsi qu'aux interstades (5a, 5c, 7a et 7c) associés à des minimums de  $\delta^{18}\text{O}$  benthique (Figure 55), c'est-à-dire des minimums du volume des calottes polaires indiquant des

périodes de haut niveau marin. La réduction importante des apports continentaux pendant ces périodes a déjà été observée sur les marges brésiliennes à partir des traceurs de matériel détritique (e.g. Arz et al., 1999). Pour expliquer cette baisse, les auteurs ont proposé que l'élévation maximale du niveau marin favorisait le dépôt de la MO terrigène sur le plateau continental plutôt que sur la pente continentale (Hou et al., 2022).

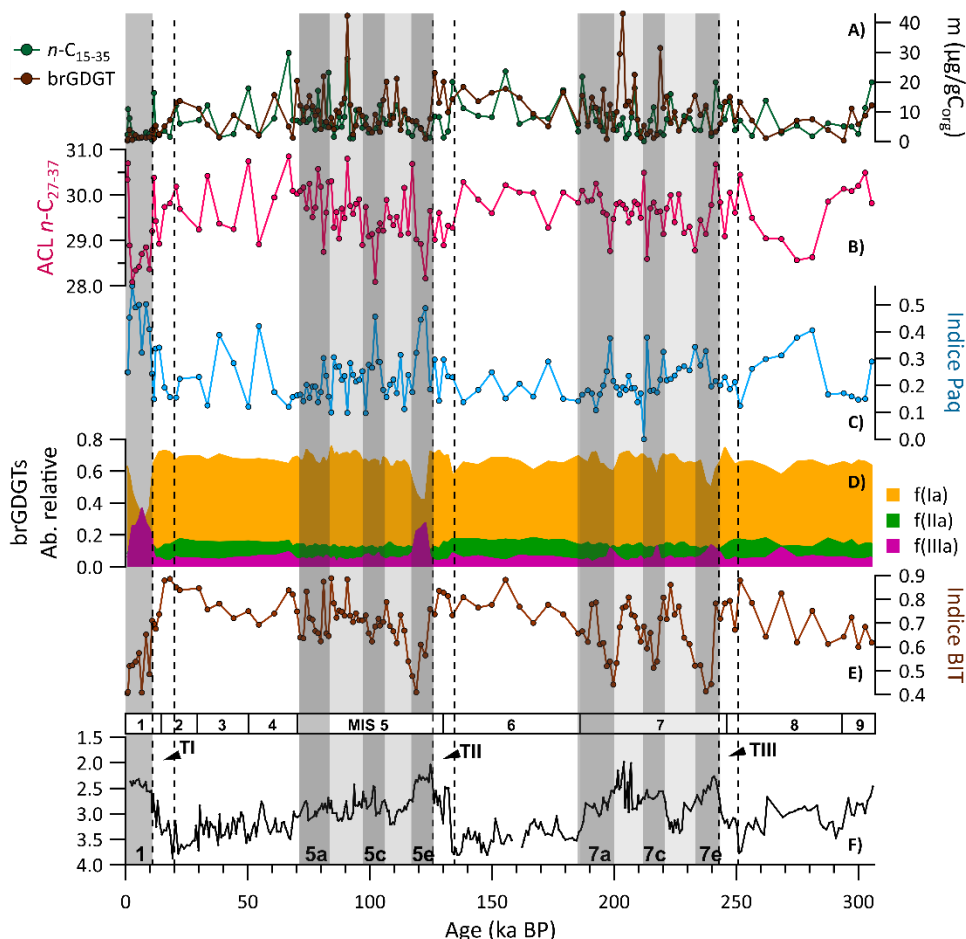


Figure 55 : Evolution temporelle des apports de matière organique continentale. A) Abondance des biomarqueurs (*n*-alcanes et brGDGTs) exprimée en  $\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$ . B) Longueur de chaîne moyenne (Average Chain Length ACL) des *n*-alcanes entre  $C_{27}$  et  $C_{37}$ . C) Indice de contribution des plantes aquatiques Paq. D) Abondance relative des brGDGTs Ia, IIa et IIIa par rapport au total des brGDGTs. E) Indice BIT. F) Composition isotopique en oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$  en ‰ vs PDB) des foraminifères benthiques (*Cibicides* spp.). Les périodes grisées correspondent aux optimums (MIS 1, 5e et 7e) des périodes interglaciaires et leurs interstades (MIS 5a, 5c, 7a et 7c). Les trois dernières déglaciations (TI, TII et TIII) sont également indiquées.

Comme représentée en Figure 56, une surface importante du plateau continental était exposée au cours des périodes glaciaires de faible niveau marin, diminuant ainsi la distance entre l'embouchure des cours d'eau et le site de la carotte GL-1180, favorisant ainsi le transport du matériel terrigène jusqu'aux sédiments du talus continental. Par conséquent, une diminution quantitative des apports continentaux est observée pendant les interglaciaires, intervalles d'élévation maximale du niveau marin. Au cours de ces périodes, la diminution de la quantité de matériel terrigène induit

l'augmentation relative de la contribution des sources marines de MO (section 3.3.2), impactant l'ensemble des traceurs quantitatifs (i.e. abondance des *n*-alcanes et des brGDGTs). Il est probable que la réduction des apports terrigènes soit également la conséquence d'autres variations environnementales. Des conditions plus arides peuvent aussi provoquer une baisse de l'indice BIT et une diminution de la quantité de brGDGTs par un ruissellement et une érosion des sols plus faibles (e.g. Ménot et al., 2006). De plus, le développement d'une végétation arborée pendant ces périodes pourrait provoquer une stabilisation des sols et réduire le transport de leur matériel vers l'océan.

Nous avons donc décidé de ne pas nous appuyer sur des traceurs quantitatifs ni d'utiliser des composés pouvant provenir à la fois de sources terrestres et marines. Nous n'utiliserons par la suite que des traceurs qualitatifs, au sein d'une même famille de molécules et indépendants des variations du niveau marin, tels que la composition isotopique moléculaire en  $^{13}\text{C}$  des *n*-alcanes, le rapport  $n\text{-C}_{33}/[n\text{-C}_{29}+n\text{-C}_{31}]$ , les indices ACL et le Paq entre autres.

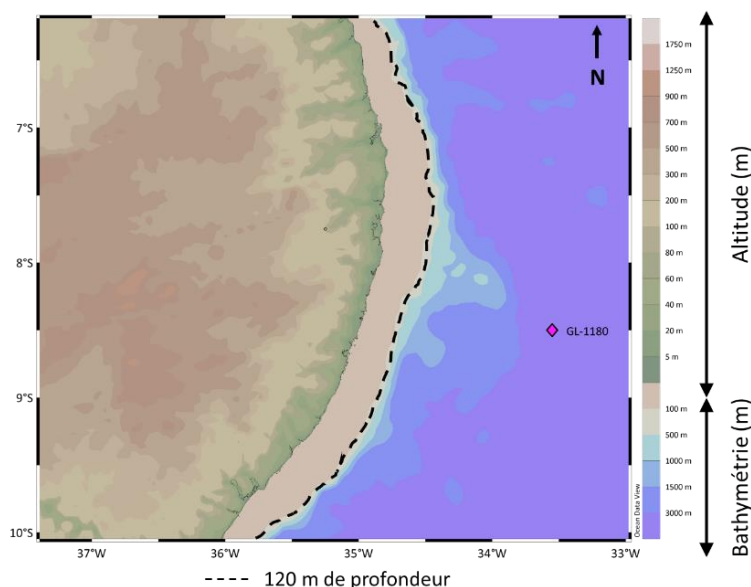


Figure 56 : Carte topographique et bathymétrique au Nord-Est du Brésil à partir de la base de données ETOPO1 (NOAA). La courbe bathymétrique 120 m de profondeur est représentée en pointillés noirs.

## 5.2.2 Changements passés de végétation au Nord-Est du Brésil

Des *n*-alcanes à longues chaînes ( $n\text{-C}_{27}$  à  $n\text{-C}_{35}$ ) ont été identifiés dans les litières des différentes végétations collectées au Nord-Est du Brésil (cf. section 3.2.4). Ces composés sont des cires épicuticulaires qui sont synthétisées par des végétaux terrestres (Sikes et al., 2009) puis transportées via le réseau hydrographique (Figure 35) jusqu'aux sédiments marins en conservant globalement leur distribution et leur composition isotopique (Eglinton and Eglinton, 2008).

Les périodes glaciaires (MIS 2-3-4 et MIS 6) présentent des valeurs d'ACL et du rapport  $n\text{-C}_{33}/[n\text{-C}_{29}+n\text{-C}_{31}]$  légèrement supérieures (Figure 57) à celles des périodes interglaciaires. Ce rapport est élevé ( $> 0,2$ ) dans les échantillons de litière de caatinga, faible dans ceux de forêt Atlantique tropicale, et nul dans ceux de mangrove (cf. section 3.2.4). Les valeurs légèrement supérieures du rapport  $n\text{-C}_{33}/[n\text{-C}_{29}+n\text{-C}_{31}]$  et de l'ACL pendant les périodes glaciaires (Figure 57) supposent l'extension de végétation sèche au cours de ces intervalles. De plus, le  $\delta^{13}\text{C}$  pondéré des  $n\text{-C}_{29}$  et  $n\text{-C}_{31}$  montre des valeurs moins négatives, donc plus riches en  $^{13}\text{C}$  au cours des deux dernières périodes glaciaires que pendant les MIS 5 et 7 (Figure 57).

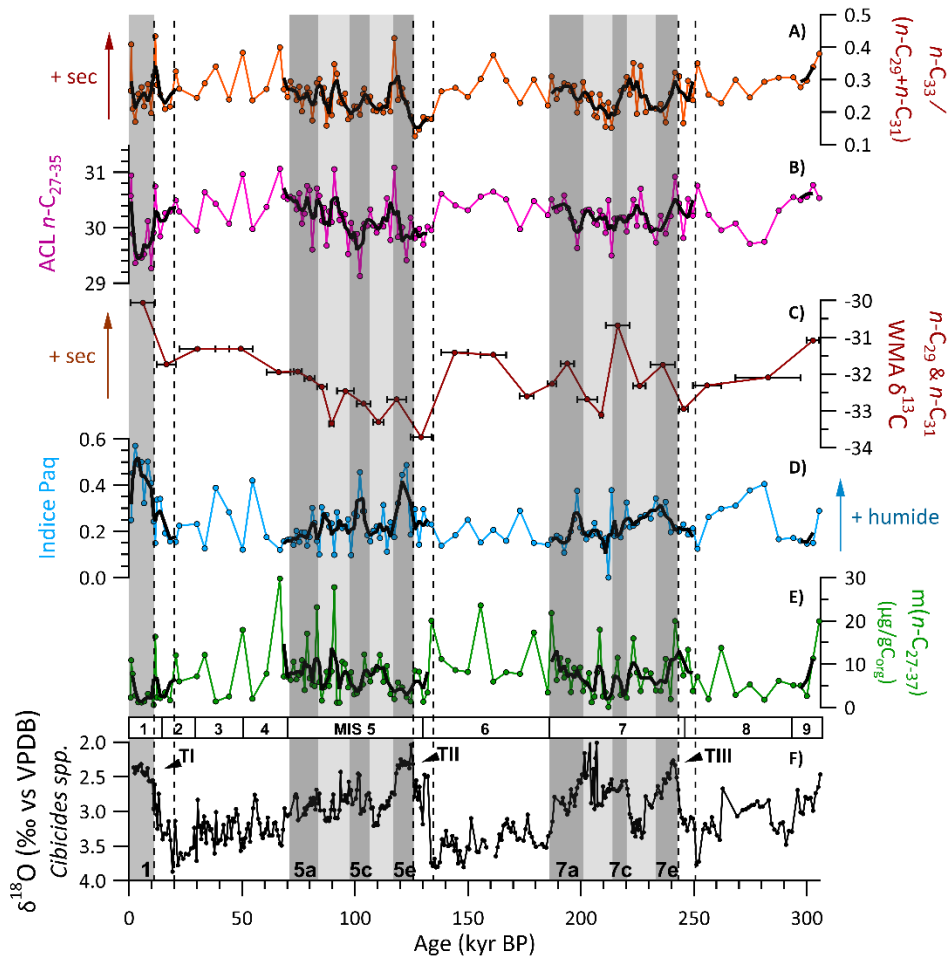


Figure 57 : Reconstruction des variations temporelles des couverts de végétation au Nord-Est du Brésil. A) Rapport d'abondance du  $n\text{-C}_{33}/[n\text{-C}_{29}+n\text{-C}_{31}]$ , traceur supposé de caatinga. B) Longueur de chaîne moyenne (Average Chain Length ACL) des  $n$ -alcanes entre  $\text{C}_{27}$  et  $\text{C}_{37}$ . C) Composition isotopique  $\delta^{13}\text{C}$  moléculaire moyenne des  $n\text{-C}_{29}$  et  $n\text{-C}_{31}$ , homologues les plus abondants, pondérée par l'abondance relative des deux homologues (Weighted Mean Average WMA). D) Indice de contribution des plantes aquatiques Paq. E) Abondance des  $n$ -alcanes exprimée en  $\mu\text{g}/\text{gC}_{\text{org}}$ . F) Composition isotopique en oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$  en ‰ vs PDB) des foraminifères benthiques (*Cibicides spp.*). Les périodes grisées correspondent aux optimums (MIS 1, 5e et 7e) des périodes interglaciaires et leurs interstades (MIS 5a, 5c, 7a et 7c). Les trois dernières déglaciations (TI, TII et TIII) sont indiquées entre des pointillés.

D'après les travaux de Farquhar et al., (1982) la composition isotopique en  $^{13}\text{C}$  chez la plante est principalement influencée par la voie photosynthétique et les conditions environnementales. À l'échelle glaciaire/interglaciaire, les variations du  $\delta^{13}\text{C}$  sont principalement expliquées par une modification des proportions de végétations  $\text{C}_3/\text{C}_4$  (Collins et al., 2014; Niedermeyer et al., 2010; Suh et al., 2020). Des variations de l'ordre de 2 à 4‰ sont non négligeables et peuvent correspondre à une conversion significative du couvert de végétation (Castañeda et al., 2009). Des conditions plus arides peuvent également exercer une pression sur la végétation et expliquer les variations observées du  $\delta^{13}\text{C}$ . L'enrichissement en  $^{13}\text{C}$  des  $n\text{-C}_{29}$  et  $n\text{-C}_{31}$  est représentatif de conditions plus arides au Nord-Est du Brésil. Il est la conséquence d'un développement de végétation réalisant la photosynthèse en  $\text{C}_4$  ( $\delta^{13}\text{C} \sim -14\text{‰}$ ; Eglinton and Eglinton, 2008), d'un stress hydrique ou de l'action conjuguée de ces deux facteurs.

La végétation réalisant la photosynthèse en  $\text{C}_4$  et enrichie en  $^{13}\text{C}$  est adaptée aux environnements arides d'Amérique du Sud dont le territoire du Nord-Est du Brésil (Pessenda et al., 2010). Nos résultats sont en accord avec les études menées au Nord-Est du Brésil qui ont mis en lumière la prédominance de caatinga dans cette région au cours de la dernière période glaciaire (cf. synthèse par Hessler et al., 2010). Nos enregistrements étendent ces résultats en suggérant une extension similaire de la végétation aride au cours du MIS 6 (Figure 57).

Les études menées au Nord-Est du Brésil s'accordent sur des conditions plutôt humides au cours de l'évènement de Heinrich 1 (Jacob et al., 2007; Waelbroeck et al., 2018). En outre, l'Holocène et le dernier maximum glaciaire auraient été associés à des conditions arides (Arz et al., 1998; Cruz et al., 2009). En accord avec ces résultats, le signal de  $\delta^{13}\text{C}$  moléculaire de la GL-1180 montre un appauvrissement en  $^{13}\text{C}$  au cours de Terminaison I et des valeurs plus enrichies en  $^{13}\text{C}$  avant et après la déglaciation (Figure 57). Cette tendance est similaire à celle du  $\delta^{13}\text{C}$  moléculaire reconstruite à plus haute résolution dans la même région (Mulitza et al., 2017). Tandis que les périodes arides seraient associées à l'extension de végétation sèche au Nord-Est du Brésil, les forêts décidues se seraient développées pendant les intervalles humides (Behling et al., 2000; Wang et al., 2004). Les végétations arborées et arbustives humides de forêts tropicales réalisent la photosynthèse en  $\text{C}_3$  et synthétisent des  $n$ -alcanes dont le  $\delta^{13}\text{C}$  moléculaire est très appauvri en  $^{13}\text{C}$  i.e.  $\sim -36\text{‰}$  (Niedermeyer et al., 2010) expliquant les valeurs appauvries observées au cours de la dernière déglaciation (Figure 57). Les deux autres déglaciations couvertes par les enregistrements de la carotte GL-1180 montrent également des minimas de  $\delta^{13}\text{C}$  moléculaire ( $-33$  à  $-34\text{‰}$ ) et des faibles

valeurs d'ACL (~29) et du rapport  $n\text{-C}_{33}/[n\text{-C}_{29}+n\text{-C}_{31}]$  indiquant, par analogie, le développement de végétation arborée de forêt tropicale pendant les événements de Heinrich de ces terminaisons.

Au cours des interglaciaires, des variations significatives du  $\delta^{13}\text{C}$  moléculaire sont observées (1 à 2‰ ; Figure 57). Les interstades MIS 5a, 5c, 5e, 7a, 7c et 7e présentent des valeurs plus enrichies en  $^{13}\text{C}$  que les stades MIS 5b, 5d, 7b et 7d. Les conclusions précédentes suggèrent respectivement une expansion de caatinga (conditions arides) au cours des interstades relativement plus chauds. Les stades, relativement plus froids seraient des périodes d'extension de forêt tropicale (conditions humides). Ces résultats sont en accord avec la synthèse de Nilsson-Kerr et al., (2021) sur les conditions d'humidité en Amérique du Sud tropicale. Néanmoins ces résultats sur les stades et interstades sont contradictoires avec l'évolution du  $\delta^{13}\text{C}$  moléculaire à l'échelle glaciaire/interglaciaire (Figure 57) qui montre des conditions plus chaudes et humides (froides et arides) au cours des périodes interglaciaires (glaciaires). Nous n'avons pour l'instant aucune explication à cette différence.

En parallèle des traceurs de végétation évoqués jusqu'à présent, l'indice Paq (contribution des plantes aquatiques) présente quant à lui des valeurs élevées pendant les MIS 1, 5c, 5e, 7a et 7e (Figure 57C). Pendant ces périodes supposées arides d'après les précédentes discussions, les plantes aquatiques semblent se développer au Nord-Est du Brésil. Cet indice est basé sur l'abondance relative des  $n\text{-C}_{23}$  et  $n\text{-C}_{25}$  vs.  $n\text{-C}_{29}$  et  $n\text{-C}_{31}$  (cf. éq 16, en section 1.4.2.7). Dans les archives continentales (lacs et tourbières), une hausse du Paq est associée à des conditions environnementales plus humides (Ankit et al., 2017; Baker et al., 2016; Ling et al., 2017). Ce traceur est donc en contradiction avec les interprétations formulées précédemment. Seule une partie de la hausse du Paq peut s'expliquer par la synthèse préférentielle de l'homologue  $n\text{-C}_{33}$  par la caatinga au dépend des composés  $n\text{-C}_{29}$  et  $n\text{-C}_{31}$ . De plus, le  $\delta^{13}\text{C}$  moléculaire est maximal au cours de l'Holocène, indiquant une expansion de végétation aride en  $\text{C}_4$  tandis que le Paq indique le développement de végétation aquatique. Nous n'avons à l'heure actuelle pas d'explication pour ces variations opposées du Paq. Néanmoins, cet indice est principalement appliqué aux archives continentales, en milieu marin son signal peut être difficile à interpréter (Baker et al., 2016).

Malgré l'influence des variations du niveau marin sur le transport du matériel terrigène, des modifications du couvert de végétation ont été mises en évidence. Les événements de Heinrich des déglaciations ont été les périodes les plus humides des derniers 300 000 ans. À l'échelle glaciaire/interglaciaire, des variations des conditions d'humidité accompagnent les variations de

température et sont associées à l'expansion de caatinga (glaciaire) ou de forêts décidues (interglaciaire). Nous étudierons dans la section suivante le rôle des conditions de l'océan Atlantique dans le contrôle des variations hydroclimatiques et de la végétation et au Nord-Est du Brésil.

### **5.3 Influence des conditions environnementales sur les conditions hydroclimatiques du Nord-Est du Brésil**

#### **5.3.1 Influence des changements de température de l'Atlantique tropical de l'Ouest**

A l'actuel, des réchauffements de l'Atlantique tropical de l'Ouest s'accompagnent à l'échelle interannuelle d'une augmentation des précipitations au Nord-Est du Brésil (Pereira et al., 2020). Lorsque l'Atlantique tropical Sud se réchauffe, le gradient interhémisphérique de SST diminue, ce qui favorise la migration de la ZCIT au Sud et la confluence des masses d'air humide au-dessus du Nord-Est du Brésil où les précipitations s'intensifient alors (Hastenrath, 2012; Wagner, 1996).

Les enregistrements de température de surface ( $U^{K'}_{37}$ -SST) et de subsurface ( $TEX^{H}_{86}$ -SubT) de la carotte GL-1180 montrent un profil glaciaire-interglaciaire marqué, avec un Atlantique tropical de l'Ouest plus chaud en périodes interglaciaires qu'en périodes glaciaires (section 4.3 ; Figure 58). En parallèle, des valeurs relativement appauvries (enrichies) en  $^{13}C$  des *n*-alcanes à longues chaînes (*n*-C<sub>29</sub> et *n*-C<sub>31</sub>) associées à une diminution du rapport  $n\text{-C}_{33}/[n\text{-C}_{29}+n\text{-C}_{31}]$  au cours des périodes interglaciaires (glaciaires) indiquent une région du Nord-Est du Brésil plus humide en interglaciaire qu'en glaciaire (Figure 58). Comme observé à l'actuel au cours du cycle saisonnier (Hastenrath, 2012), des valeurs élevées de température de surface ( $U^{K'}_{37}$ -SST) et de subsurface ( $TEX^{H}_{86}$ -SubT) de l'Atlantique tropical de l'Ouest semblent favorables à une humidification du Nord-Est du Brésil au cours du Pléistocène tardif. Le réchauffement de l'Atlantique tropical au cours des interglaciaires des derniers 300 ka est donc associé à une extension des forêts décidues en réponse à des conditions plus humides au Nord-Est du Brésil (Figure 58). Cette similarité entre les tendances à long terme des enregistrements de température et du  $\delta^{13}C$  moléculaire est mise en évidence lorsque les données de température ( $U^{K'}_{37}$ -SST et  $TEX^{H}_{86}$ -SubT) sont moyennées afin d'obtenir la même résolution temporelle que l'enregistrement de  $\delta^{13}C$  moléculaire (Figure S10).



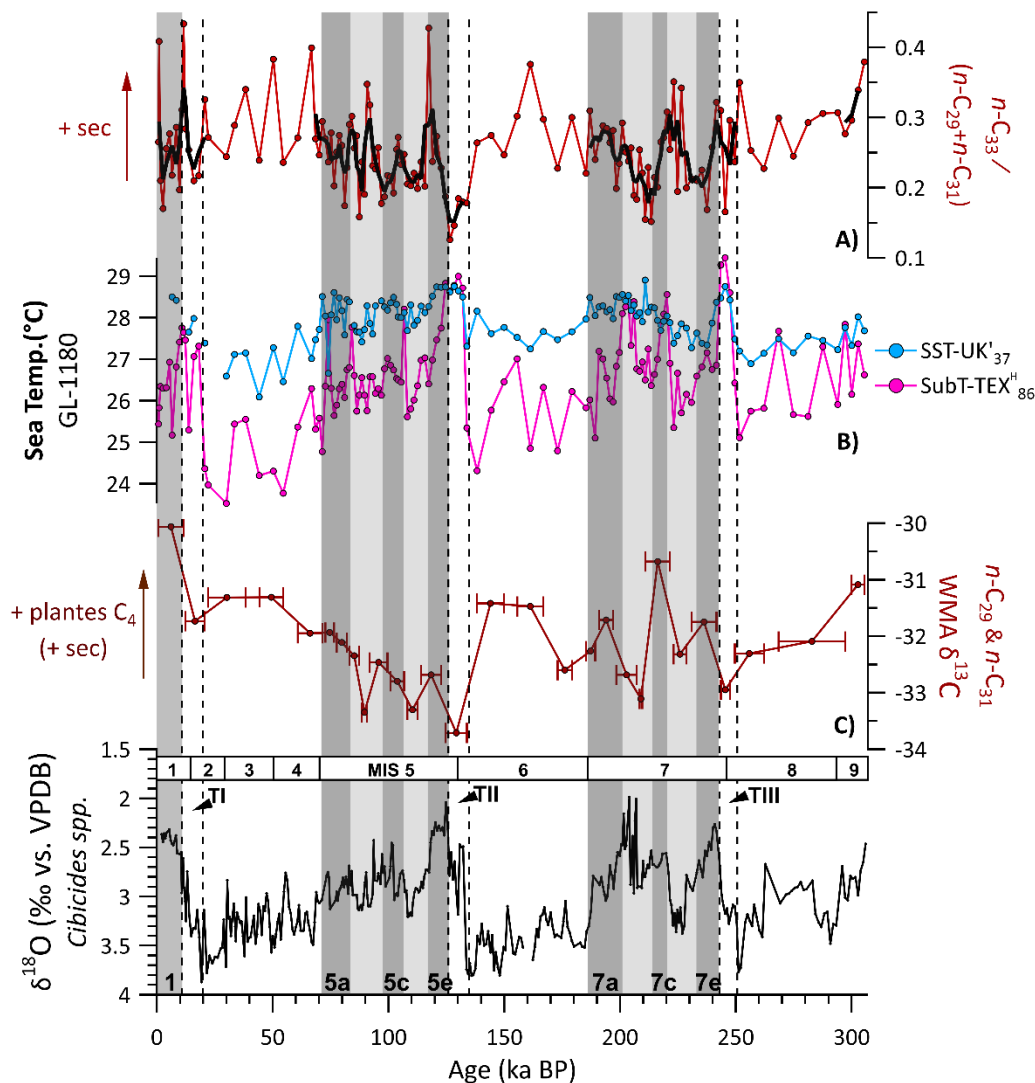


Figure 58 : Reconstruction des variations temporelles des couverts de végétation au Nord-Est du Brésil en lien avec la température de l'Atlantique tropical de l'Ouest. A) Rapport d'abondance du  $n\text{-C}_{33}/[n\text{-C}_{29}+n\text{-C}_{31}]$ , traceur supposé de caatinga. B) Température de surface (SST-UK'37) et de thermocline supérieure (TEX<sup>H</sup><sub>86</sub>-SubT) de la carotte GL-1180. C) Composition isotopique  $\delta^{13}\text{C}$  moléculaire moyenne des  $n\text{-C}_{29}$  et  $n\text{-C}_{31}$ , homologues les plus abondants, pondérée par l'abondance relative des deux homologues. D) Composition isotopique en oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$  en ‰ vs PDB) des foraminifères benthiques (*Cibicides* spp.). Les périodes grisées correspondent aux optimums (MIS 1, 5e et 7e) des périodes interglaciaires et leurs interstades (MIS 5a, 5c, 7a et 7c). Les trois dernières déglaciations (TI, TII et TIII) sont indiquées entre les pointillés.

En revanche, l'Atlantique tropical de l'Ouest est plus chaud au cours des interstades (stades chauds : 5a, 5c, 5e, 7a, 7c et 7e) que pendant les stades (stades froids : 5b, 5d, 7b et 7d ; Figure 58). Ces interstades chauds sont associés à des conditions arides dans la région Nord-Est du Brésil (indiquées par des  $n$ -alcanes à longues chaînes enrichis en  $^{13}\text{C}$ , Figure 58), tandis que les conditions sont plutôt humides lors des stades froids. Pour ces intervalles, la relation entre la température de l'Atlantique tropical de l'Ouest et les conditions d'humidité au Nord-Est du Brésil est contraire à celle observée à l'échelle glaciaire-interglaciaire, indiquant l'influence d'autres paramètres climatiques, encore non élucidés.

Enfin, au cours des Terminaisons, la réduction de l'AMOC et du transport interhémisphérique de chaleur par le Courant du Nord Brésil (Vink et al., 2001) conduit à un réchauffement de l'Atlantique Sud (Kasper et al., 2014; Santos et al., 2017) et de l'Atlantique tropical de l'ouest (Figure 58 ; Schmidt et al., 2012; Weldeab et al., 2006). Ce réchauffement renforce encore la migration vers le Sud de la ZCIT, induite par le refroidissement majeur de l'Atlantique Nord lors d'un événement de Heinrich (Portilho-Ramos et al., 2017). Au cours de la dernière déglaciation, cette position plus australe de la ZCIT aurait également favorisé des conditions plus humides et le développement des forêts décidues dans la région Nord-Est du Brésil (cf. 5.2.2 ; Behling et al., 2000; Jacob et al., 2007; Mulitza et al., 2017). Ces mécanismes sont en accord avec les traceurs de végétation ( $\delta^{13}\text{C}$  moléculaire et le rapport  $n\text{-C}_{33}/[n\text{-C}_{29}+n\text{-C}_{31}]$  ; Figure 58A, C) de la carotte GL-1180 qui suggèrent le développement de forêts humides au cours des déglaciations.

Le réchauffement de l'Atlantique tropical favorise l'évaporation en surface et l'augmentation du contenu en eau des masses d'air de basse altitude. Ces masses d'air riches en eau sont ensuite transportées sur le continent par les vents des alizés. Le rôle des alizés dans les variations hydroclimatiques passées au Nord-Est du Brésil est étudié dans la section suivante.

### **5.3.2 Reconstruction et rôle des variations passées d'intensité des alizés**

Dans cette section, la relation entre la température de l'Atlantique tropical de l'Ouest, la stratification et l'intensité des alizés est étudiée. Des traceurs de l'intensité des alizés sont par la suite proposés et leur lien avec les variations du couvert de végétation sont enfin discutés.

#### **5.3.2.1 Relation entre les alizés et la structure verticale de la colonne d'eau dans l'Atlantique tropical de l'Ouest**

Pour reconstruire l'intensité des alizés, facteur clé contrôlant les conditions d'humidité au Nord-Est du Brésil, nous avons développé une approche basée sur l'étude des interactions océan-atmosphère dans l'Atlantique tropical de l'Ouest.

L'intensité des alizés influence la stratification des couches superficielles de l'océan en contrôlant les mouvements verticaux et horizontaux des eaux de surface (Peterson and Stramma, 1991). Dans le bassin Atlantique tropical, les alizés constituent le régime de vent dominant à basse altitude, soufflant d'Est en Ouest (Wolff et al., 1999). En réponse, la thermocline est peu profonde à l'Est du bassin Atlantique tropical du fait de l'upwelling (remontée des eaux) côtier induit par les alizés du

NE, notamment pendant l'été boréal (de juin à septembre ; Rual and Jarrige, 1984). L'accumulation des eaux de surface entraînées d'Est en Ouest par les alizés induit un épaissement de la couche de mélange et une plongée de la thermocline dans l'Atlantique tropical de l'Ouest (Arz et al., 1998; Ravelo et al., 1990 ; Figure 59). Le rôle des alizés dans le contrôle de la structure de la colonne d'eau et de la profondeur de la thermocline tropicale a été mis en lumière à l'actuel (Hastenrath and Merle, 1986) et au cours du Pléistocène récent (Venancio et al., 2018; Wolff et al., 1999).

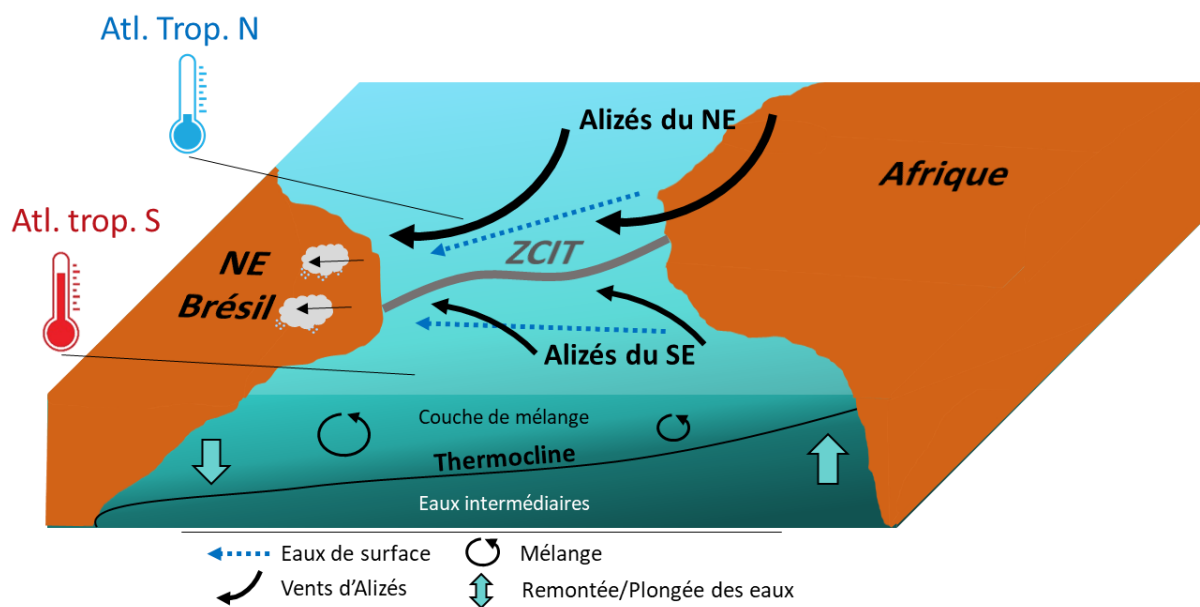


Figure 59 : Représentation schématique de la dynamique de la thermocline dans le bassin Atlantique tropical. Ici est représentée la configuration favorable à des conditions humides au Nord-Est du Brésil. Un bassin Atlantique tropical Sud (Nord) chaud (plus froid), induit une migration de la ZCIT vers le Sud et une intensification (affaiblissement) des alizés du Nord-Est (Sud-Est).

En se basant sur ces observations (Figure 59), nous avons étudié le lien entre l'intensité des alizés et le gradient vertical de température, qui est considéré comme représentant la stratification de l'océan de surface. Pour cela, nous avons représenté sur la Figure 60 la variation intra-annuelle dans l'Atlantique tropical de l'Ouest des moyennes mensuelles :

- Du gradient vertical de température entre la surface (0 m) et le sommet de la thermocline permanente (100 m de profondeur au site de la GL-1180 ; données du World Ocean Atlas, Locarnini et al., (2013) ;
- De la profondeur du sommet de la thermocline (définie comme la profondeur à partir de laquelle la température chute brusquement ; données du World Ocean Atlas, Locarnini et al., (2013)) ;
- De la vitesse et de la direction cardinale du vent côtier (Schettini et al., 2017).

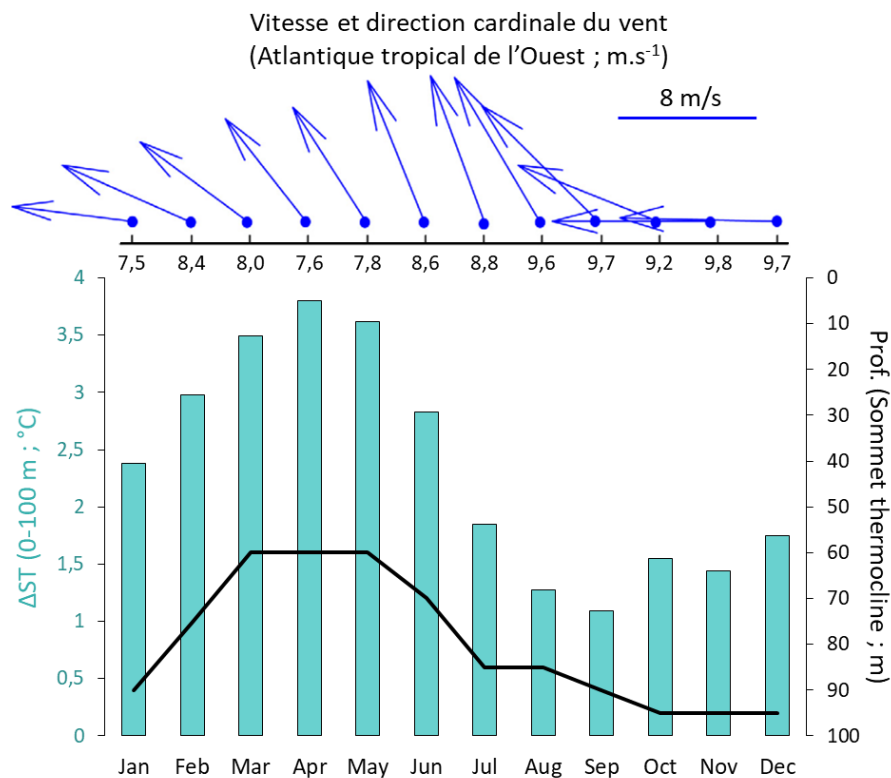


Figure 60 : Graphique combiné : histogramme du gradient vertical de température entre 0 et 100 m mensuel moyen (Locarnini et al., 2013). Courbe de la profondeur moyenne mensuelle de la thermocline (Locarnini et al., 2013). Vitesse et direction cardinale mensuelles moyennes (Schettini et al., 2017).

Ces trois grandeurs varient en phase à l'échelle saisonnière (Figure 60). Le gradient vertical de température entre 0 et 100 m montre une corrélation positive et significative avec la profondeur du sommet de la thermocline saisonnière ( $R^2 = 0,83$  ; valeur  $p < 0,05$ ) et avec la vitesse du vent ( $R^2 = 0,75$  ; valeur  $p < 0,05$  ; Figure 61). Ces résultats sont en accord avec les mécanismes théoriques mettant en jeu ces variables (Figure 59) : l'intensité des alizés contrôle la plongée (par accumulation) des eaux de surface dans l'Atlantique tropical de l'Ouest, et par extension, la stratification de l'océan de surface et la profondeur de la thermocline. En réponse à ces changements de structure de la colonne d'eau, le gradient vertical de température entre 0 et 100 m varie entre des valeurs élevées lorsque les alizés sont faibles, les eaux de surface sont bien stratifiées, et la thermocline est peu profonde en Atlantique tropical de l'Ouest, et des valeurs basses quand les alizés sont intenses, les eaux sont peu stratifiées et la thermocline est profonde dans la même région. De plus, la direction moyenne mensuelle des vents (Figure 59) indique que ce sont effectivement les alizés du SE qui soufflent dans notre zone d'étude (autour de 33,5°W, 8,5°S), influençant alors le gradient vertical de température tel que décrit précédemment.

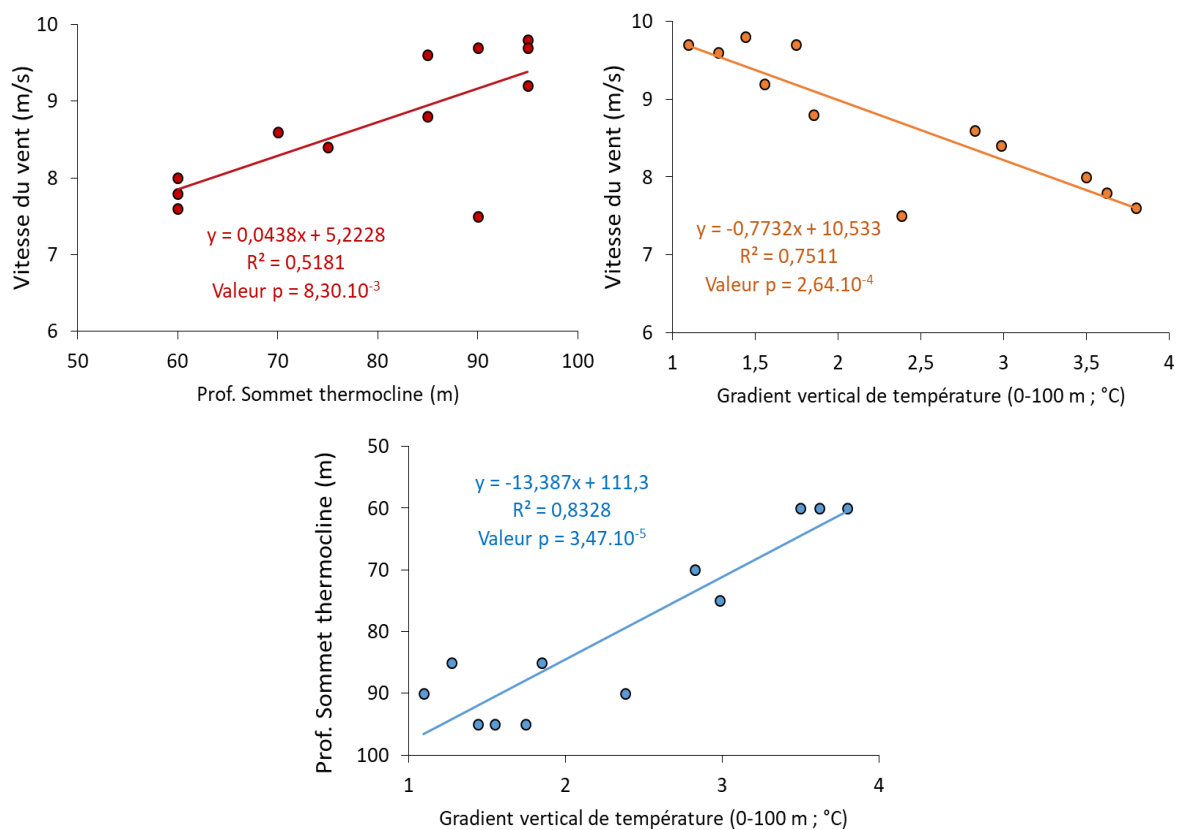


Figure 61 : Diagrammes de dispersion entre le gradient vertical de température (0-100 m), la profondeur du sommet de la thermocline et la vitesse des vents. Les paramètres statistiques ont été calculés à l'aide du logiciel R v.4.0.5.

Nous utiliserons donc par la suite le gradient vertical de température entre la surface et le sommet de la thermocline reconstruit à l'aide des traceurs organiques pour estimer les variations d'intensité des alizés du SE au cours des derniers 300 000 ans. Les changements de profondeur de la thermocline ne seront pas reconstruits mais la corrélation significative de celle-ci avec le gradient vertical de température (Figure 61) nous a permis de confirmer statistiquement le lien entre ces deux grandeurs.

Le gradient vertical dans l'Atlantique tropical de l'Ouest est ainsi calculé comme la différence entre les températures reconstruites de surface ( $U_{37}^{K'}\text{-SST}$ ) et du sommet de la thermocline ( $\text{TEX}_{86}^{\text{H}}\text{-SubT}$ ) au site de la carotte GL-1180 (éq. 19). Ce gradient est noté  $\Delta\text{ST}$  et exprimé en degré Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ). Sa résolution temporelle dépend de l'enregistrement d' $U_{37}^{K'}\text{-SST}$  qui n'a pas pu être déterminé pour l'ensemble des échantillons (abondance des alcénones sous la limite de quantification).

$$\Delta\text{ST} = \text{SST}(U_{37}^{K'}) - \text{SubT}(\text{TEX}_{86}^{\text{H}}) \text{ (éq. 19)}$$

Où  $U_{37}^{K'}\text{-SST}$  correspond à l'enregistrement de température de surface et  $\text{TEX}_{86}^{\text{H}}\text{-SubT}$  à l'enregistrement de température du sommet de la thermocline au site de la GL-1180.

L'enregistrement du gradient vertical  $\Delta ST$  de la carotte GL-1180 présente des valeurs élevées pendant les périodes glaciaires, faibles pendant les interglaciaires et minimales pendant les déglaciations (Figure 62C). Au cours des périodes glaciaires, les alizés du SE sont particulièrement intenses (Figure 62A, B ; (Shi et al., 2001; Stuut et al., 2002) induisant théoriquement une accumulation des eaux de surface à l'origine d'une plongée de la thermocline dans l'Atlantique tropical de l'Ouest (Hou et al., 2020). Le schéma contraire est observé pendant les périodes interglaciaires. Néanmoins, les variations de  $\Delta ST$  observées à l'échelle glaciaire/interglaciaire dans la carotte GL-1180 (Figure 62C) indiquent une thermocline plus en surface (profonde) et donc des alizés du SE qui seraient relativement plus faibles (plus forts) pendant les intervalles glaciaires (interglaciaires). Ce résultat semble en désaccord avec les enregistrements d'intensité des alizés du SE de la marge namibienne (Figure 62A, B). Cette réponse du gradient vertical en Atlantique tropical de l'Ouest en apparence contraire à celle attendue d'après les enregistrements d'intensité des alizés du SE de la marge namibienne (Shi et al., 2001; Stuut et al., 2002) peut s'expliquer par : une modification de l'extension zonale des alizés du SE (Schneider et al., 1995) et/ou une réponse différente du  $\Delta ST$  au cours du Pléistocène par rapport à celle observée actuellement et illustrée par les Figure 59 et Figure 60. Ce dernier point pourrait s'expliquer par des migrations verticales des *Nitrosphaerota* au sein de la colonne d'eau en réponse aux variations de la structure de la colonne d'eau (Sinninghe Damsté, 2016).

Les Terminaisons sont associées aux valeurs les plus faibles du  $\Delta ST$  de l'Atlantique tropical de l'Ouest (Figure 62C). Ces valeurs pourraient suggérer une faible stratification de la colonne d'eau, associée à une thermocline profonde, en réponse à des alizés du SE intenses (Figure 62A, B). Néanmoins, la réduction de l'AMOC et l'augmentation du transport par l'*Agulhas Leakage* pendant les déglaciations (section 4.4.3) conduisent à l'accumulation d'eaux chaudes, notamment en subsurface, dans l'Atlantique tropical de l'Ouest. Par conséquent, le très faible gradient vertical de température est dominé par le réchauffement des eaux notamment au sommet de la thermocline. Il reste faible malgré l'affaiblissement progressif des alizés du SE au cours des Terminaisons (Figure 62A, C) qui devrait au contraire augmenter la stratification des eaux de surface (valeurs  $\Delta ST$  élevées) en Atlantique tropical de l'Ouest. Cet exemple montre la limite de ce traceur  $\Delta ST$  comme indicateur d'intensité des alizés lorsque des réorganisations climatiques se superposent aux variations d'intensité des alizés du SE.

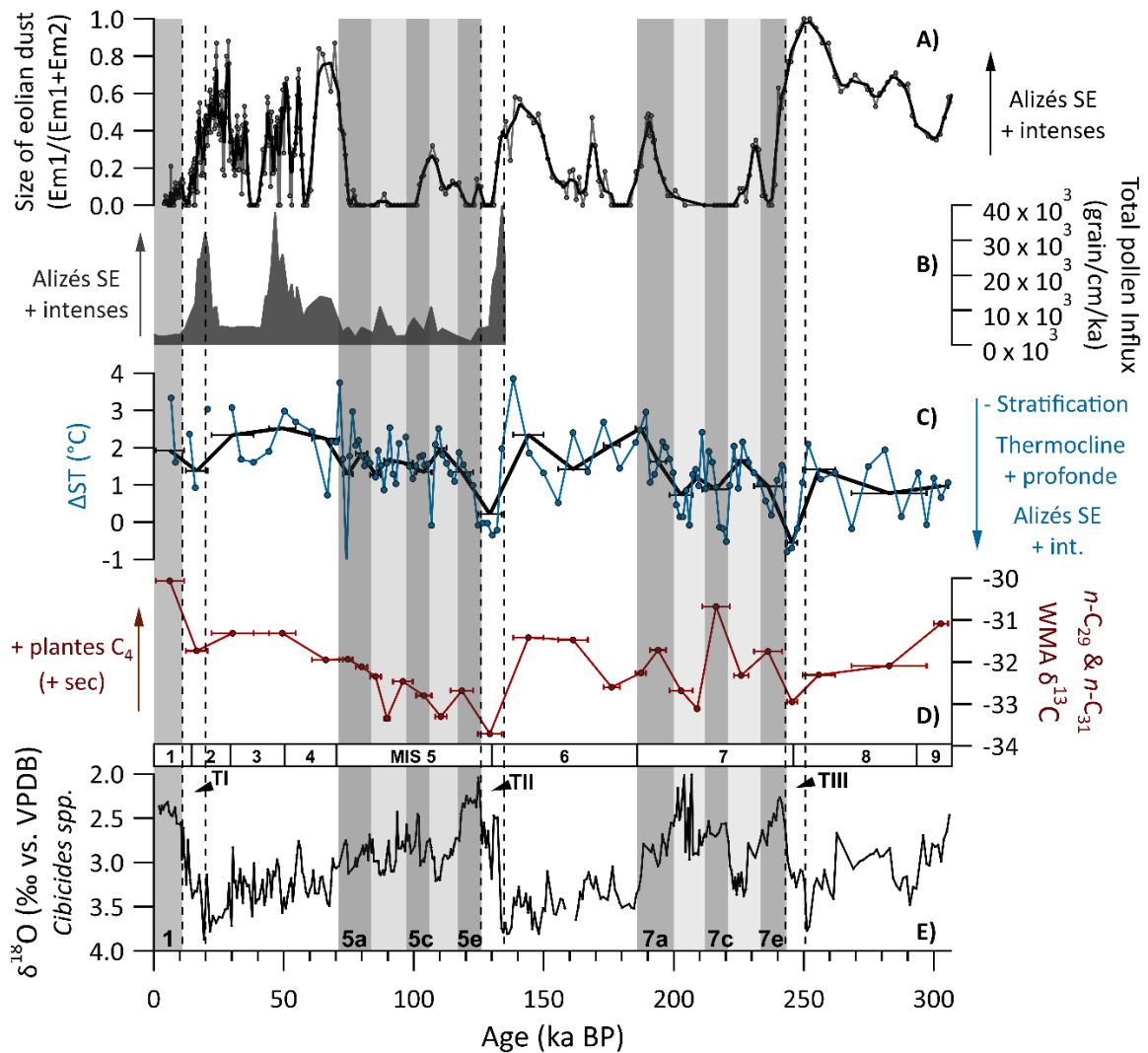


Figure 62 : Reconstruction de l'intensité des alizés dans le bassin Atlantique Sud. A) Intensité des alizés du SE reconstruite à partir des fractions fine (End member 1, Em1) et grossière (End member 2, Em2) des grains terrigènes de la carotte MD96-2094, à proximité de la marge namibienne (Stuut et al., 2002). B) Intensité des alizés du SE reconstruite à partir du flux de pollens de la carotte GeoB1711-4, sur la marge namibienne (Shi et al., 2001). C) Gradient vertical de température ( $\Delta ST$ ) entre la surface et le sommet de la thermocline ( $U^{K'_{37}}-SST - TEX^H_{86}-SubT$ ) de la carotte GL-1180, cette étude ; la courbe noire représente le gradient vertical de température moyenné avec la résolution temporelle de l'enregistrement de  $\delta^{13}C$  moléculaire. D) Composition isotopique  $\delta^{13}C$  moléculaire moyenne des  $n-C_{29}$  et  $n-C_{31}$ , homologues les plus abondants, pondérée par l'abondance relative des deux homologues de la carotte GL-1180. E) Composition isotopique en oxygène ( $\delta^{18}O$  en ‰ vs PDB) des foraminifères benthiques (*Cibicides* spp.) de la carotte GL-1180.

Malgré ces limites, le  $\Delta ST$  montre une tendance présentant des similarités avec la composition isotopique en  $^{13}C$  de la végétation du Nord-Est du Brésil (Figure 62D), et ce d'autant plus lorsque le gradient vertical est moyenné sur les mêmes intervalles temporels que le  $\delta^{13}C$  (Figure 62C, trait noir). Les périodes de faible gradient vertical de température  $\Delta ST$  (i.e. interglaciaires) sont associées à un appauvrissement en  $^{13}C$  des  $n-C_{29}$  et  $n-C_{31}$ . Ainsi, les périodes de thermocline profonde sont associées à une extension de la végétation humide et des conditions humides au Nord-Est du Brésil (cf. section 5.1).

La relation entre ces deux grandeurs a été explorée à partir de données actuelles. Néanmoins, aucune des relations testées entre les variables exploitées précédemment (profondeur moyenne mensuelle de la thermocline, vitesse moyenne mensuelle du vent et gradient vertical moyen mensuel de température) et les cumuls de précipitations mensuelles à Macéio (ville côtière) et à Pérolina (ville à l'intérieur des terres ; Figure 13 pour leur localisation spatiale) n'a montré de corrélation significative ( $R^2 > 0,5$  ; valeur  $p < 0,05$ ). L'absence de corrélation significative démontre la complexité des mécanismes et la relation indirecte avec le cumul de précipitations à l'échelle annuelle.

Malgré une relation claire avec l'intensité des alizés du SE à l'actuel (Figure 61), le gradient vertical de température ( $\Delta ST$ ) dans l'Atlantique tropical de l'Ouest au site de la GL-1180 montre des variations contraires à celles attendues en réponse aux variations reconstruites des alizés du SE au cours des derniers 300 000 ans (Figure 62). Pourtant, ses variations passées similaires à celles de couvert végétal au Nord-Est du Brésil à l'échelle glaciaire/interglaciaire suggèrent que le gradient vertical est bien associé aux conditions hydroclimatiques au Nord-Est du Brésil. Néanmoins, il semble être influencé par plusieurs mécanismes et pas uniquement par l'intensité des alizés du SE.

Dans la section suivante, nous allons développer encore l'approche menée jusqu'ici en couplant notre enregistrement  $\Delta ST$  avec un autre situé dans l'Atlantique tropical de l'Est afin d'étudier la réponse zonale du gradient de température aux variations d'intensité des alizés, ainsi que leur lien avec l'hydroclimat du Nord-Est du Brésil.

### **5.3.2.2 Reconstruction passée de la structure horizontale de l'océan Atlantique tropical**

Dans le but de développer un traceur zonal de la thermocline tropicale qui soit sensible aux variations d'intensité des alizés du SE, nous combinons ici des enregistrements de température (surface et subsurface) de la GL-1180 avec ceux de la carotte GeoB9528-3 prélevée en Atlantique tropical de l'Est (09°N, 17°E ; Castañeda et al., 2009), sur la marge de l'Afrique de l'Ouest (Figure 63).



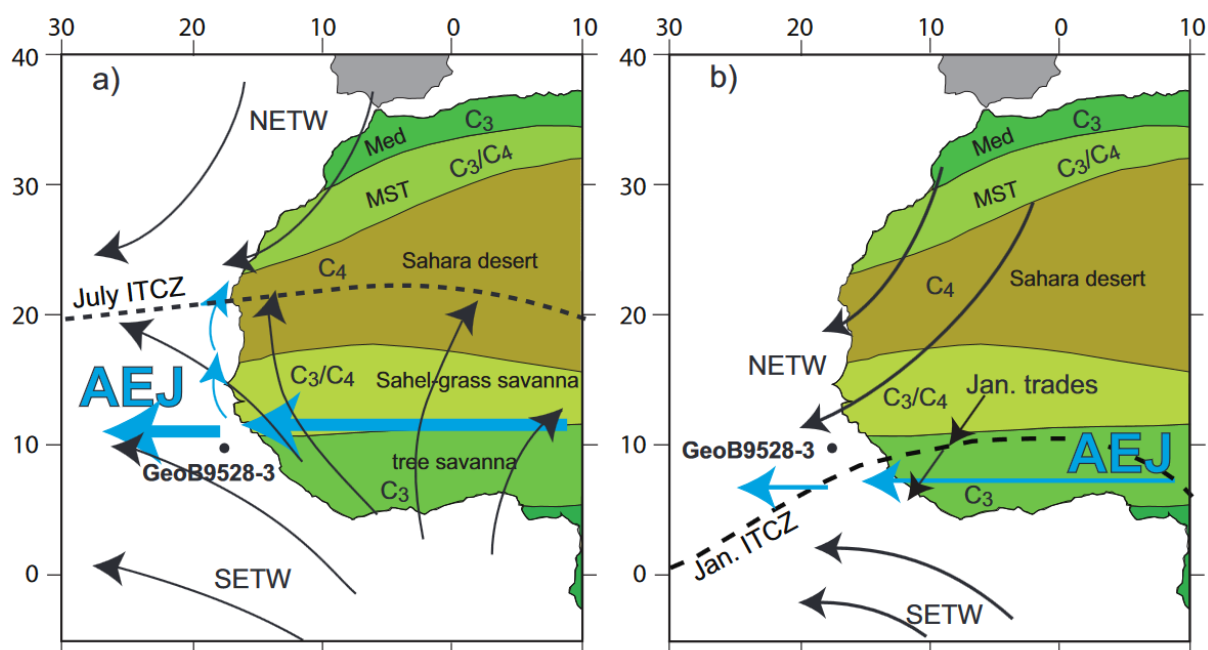


Figure 63 : Régimes de vents et répartition de la végétation dans l'Afrique de l'Ouest. À gauche (a) conformation météorologique en juillet et en janvier à droite (b). Les positions de la ZCIT (ITCZ en anglais), des alizés du Nord-Est (NorthEast trade winds, NETW en anglais) et du Sud-Est (SouthEast Trade Winds en anglais) sont indiquées (Castañeda et al., 2009).

Deux enregistrements de température de surface ( $U_{37}^K$ ) et de subsurface ( $TEX_{86}^H$ ) sont disponibles sur cette carotte (Lopes dos Santos et al., 2010). Ils présentent des tendances similaires à celles produites dans le cadre de cette thèse sur la carotte GL-1180, notamment : (i) un contraste marqué de température entre glaciaire et interglaciaire et (ii) des réchauffements importants de surface et subsurface pendant les Terminaisons (Figure 64B, C, section 4.3). Cependant, l'extension temporelle de la GeoB9528-3 est plus réduite, couvrant les derniers 192 000 ans seulement (Lopes dos Santos et al., 2010). Ainsi, nous nous basons ici : (i) sur les similarités entre les enregistrements de température (surface et subsurface) entre la GeoB9528-3 et la GL-1180 et (ii) sur les influences distinctes des alizés entre l'Atlantique tropical du Sud-Ouest (GL-1180) et du Nord-Est (GeoB9528-3). Située à 10°N environ, la carotte GeoB9528-3 est, à l'échelle annuelle, principalement sous influence des alizés du NE (Figure 63) excepté pendant l'été boréal au cours duquel une intensification des alizés du SE est observée (Castañeda et al., 2009; Hastenrath, 2012).

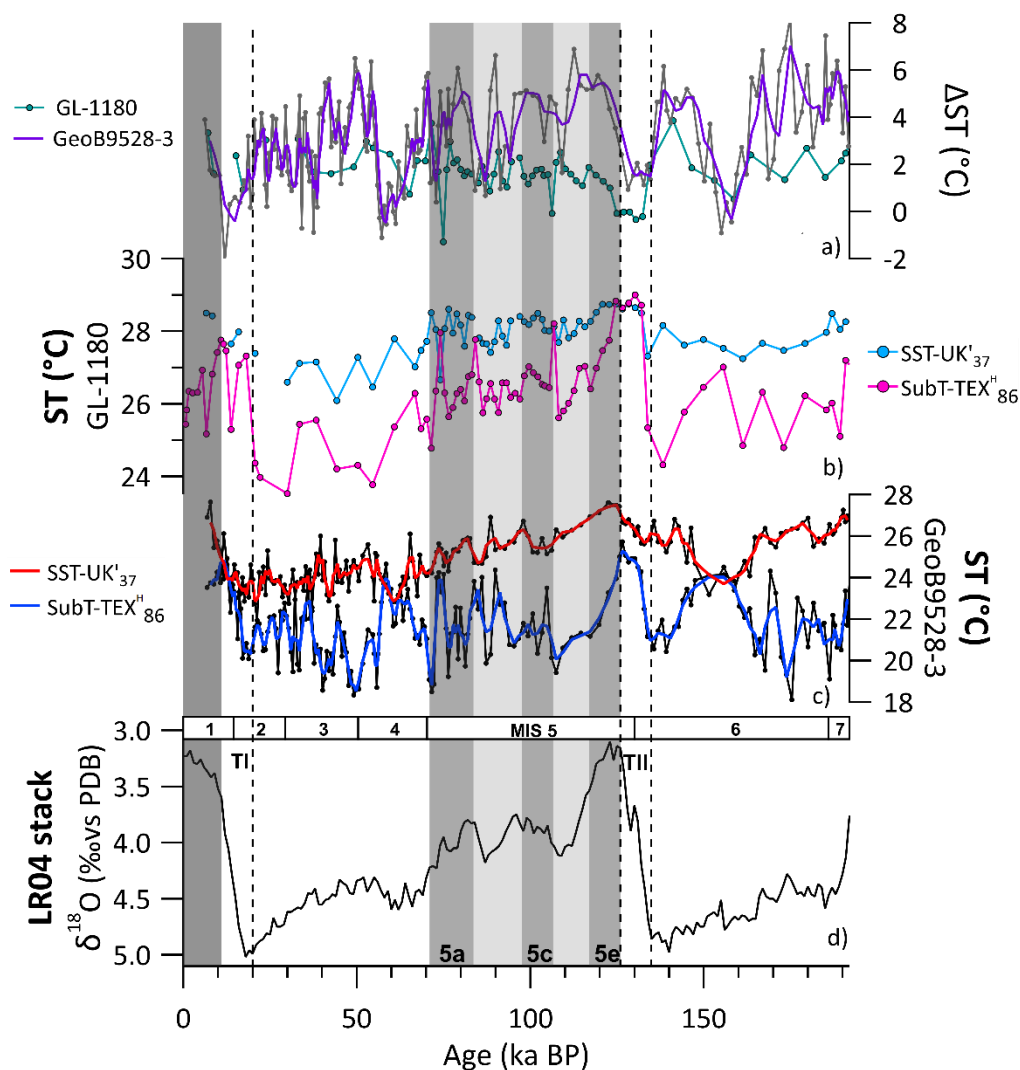


Figure 64 : Comparaison des enregistrements tropicaux de température avec leur nouveau modèle d'âge sur les derniers 192 ka. a) gradient vertical de température  $\Delta ST$  calculé comme la différence entre la température de surface ( $U^{K'}_{37}$ -SST) et de subsurface ( $TEX^H_{86}$ -SubT) des carottes GL-1180 (cette étude) et GeoB9525-3 (Lopes dos Santos et al., 2010). b) enregistrements de température de la carotte GL-1180 (cette étude). c) enregistrements de température de la carotte GeoB9525-3 (Lopes dos Santos et al., 2010). d) stack à l'échelle mondiale de la composition isotopique ( $\delta^{18}O$ ) des foraminifères benthiques (Lisiecki and Raymo, 2005)

Afin de pouvoir comparer les enregistrements de température de la GL-1180 (cette étude) avec ceux de la GeoB9528-3 (Lopes dos Santos et al., 2010) un nouveau modèle d'âge a été construit pour chacune des archives. Si le modèle d'âge de la carotte GL-1180 était construit à partir du stack LR04 (Lisiecki and Raymo, 2005), celui de la GeoB9528-3 avait été développé en utilisant comme référence la carotte MD95-2042 (Shackleton et al., 2000). Un nouveau modèle d'âge a été construit pour chaque carotte en utilisant une référence commune, le stack LR04. Par souci de cohérence, le modèle d'âge de la GL-1180 a ainsi été de nouveau réalisé en suivant la même méthodologie que pour la GeoB9528-3. Brièvement, l'alignement visuel des enregistrements de  $\delta^{18}O$  des foraminifères benthiques avec le stack LR04 a d'abord été réalisé (Figure S12, Figure S13). Ensuite, le modèle

d'âge a été construit en incluant des éventuelles datations  $^{14}\text{C}$  en utilisant le package Rbacon (Blaauw and Christen, 2011). La comparaison entre le modèle d'âge nouvellement produit et celui précédemment publié est présentée en annexe à la fin de ce chapitre (Figure S14).

Les gradients verticaux de température ( $\Delta\text{ST}$ ) des carottes GL-1180 et GeoB9528-3 présentent des tendances similaires sur les derniers 192 000 ans (Figure 64A). Puisque la thermocline permanente est moins profonde à l'est de l'Atlantique tropical qu'à l'Ouest (Figure 59), le  $\Delta\text{ST}$  de la GeoB9528-3 a été déterminé entre 0 et 40 m de profondeur (profondeur de la thermocline permanente dans cette zone). Le  $\Delta\text{ST}$  à l'Est (GeoB9528-3) présente une plus grande variabilité que le  $\Delta\text{ST}$  à l'Ouest (GL-1180) notamment du fait de sa résolution temporelle largement supérieure. L'amplitude des variations est aussi différente entre les deux enregistrements en réponse à des contextes climatiques régionaux distincts. La variabilité saisonnière de température de surface de l'océan est bien plus forte dans la région Nord-Est de l'Atlantique tropical (GeoB9528-3) qu'au Sud-Ouest (GL-1180 ; Figure S15). Malgré cela, le cycle annuel du gradient vertical de température entre les deux sites est similaire avec des valeurs maximales du gradient de février à juin et minimales en août-septembre (Figure S15).

Pour représenter la structure zonale de la thermocline en Atlantique tropical, nous définissons le gradient zonal de température Est-Ouest ( $\Delta\Delta\text{ST O-E}$ ) défini comme la différence entre le gradient vertical de température à l'Ouest et celui à l'Est (éq. 20). Les gradients considérés par la suite sont des gradients normalisés et présentent donc des amplitudes qui sont incomparables avec les gradients absolus (calculés directement à partir des températures mesurées).

$$\Delta\Delta\text{ST O} \cdot \text{E} = n\Delta\text{ST}_{\text{Ouest}} - n\Delta\text{ST}_{\text{Est}} \text{ (éq. 20)}$$

*Avec  $n\Delta\text{ST}$ , le gradient vertical normalisé de température entre la surface (0 m) et le sommet de la thermocline permanente (100 m à l'Ouest du bassin Atlantique tropical, 40 m à l'Est). Ce gradient normalisé est calculé en soustrayant à chaque valeur la moyenne, puis la différence est ensuite divisée par l'écart-type. Lorsque ce gradient horizontal ( $\Delta\Delta\text{ST O-E}$ ) est appliqué dans le passé, le  $n\Delta\text{ST}_{\text{Est}}$  est normalisé après avoir calculé la différence entre les enregistrements de température (UK'37-SST-TEXH86-SubT) de la GeoB9528-3, le  $n\Delta\text{ST}_{\text{Ouest}}$  est normalisé suite au calcul de la différence des enregistrements de température (UK'37-SST-TEXH86-SubT) de la GL-1180.*

Malgré une variabilité temporelle similaire entre les deux sites (GL-1180 et GeoB9528-3 ; Figure 65), ces sites sont sous des influences distinctes d'alizés. Au long de l'année, ce sont les alizés du SE qui soufflent sur l'Atlantique tropical de l'Ouest (Schettini et al., 2017). L'Atlantique tropical de

l'Est est sous l'influence des alizés du NE d'octobre à mars, tandis que les alizés du SE dominent de mars à septembre (Figure 63 ; Castañeda et al., 2009). Le  $\Delta\Delta\text{ST}$  O-E présente une cyclicité saisonnière caractérisée par des valeurs élevées ( $\geq 0$ ) d'avril à septembre et relativement plus faibles ( $\leq 0$ ) d'octobre à mars (Figure 65). Cette cyclicité reflète d'une part l'alternance d'influence entre alizés du NE et du SE dans l'Atlantique tropical de l'Est et d'autre part la variation d'intensité des alizés du SE observée dans l'Atlantique tropical de l'Ouest (Figure 65 ; Schettini et al., 2017).

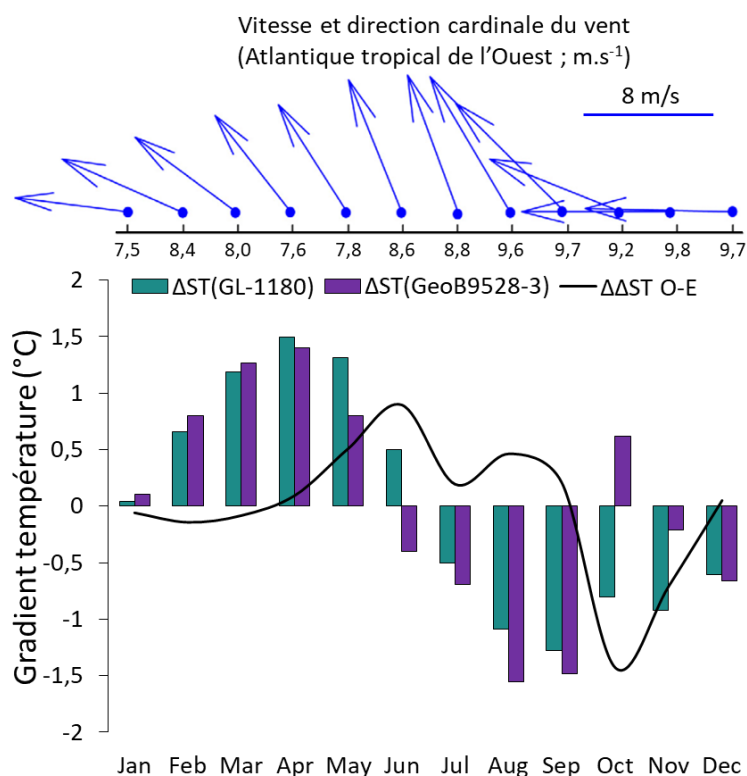


Figure 65 : Histogramme du gradient vertical de température mensuel moyen et normalisé (World Ocean Atlas 2013) entre la surface et le sommet de la thermocline permanente (annuelle) aux deux sites étudiés. À l'Ouest (GL-1180) la différence est calculée entre 0 et 100 m de profondeur où la thermocline est plus profonde qu'à l'Est (GeoB9528-3) où le gradient vertical est déterminé entre 0 et 40 m de profondeur (Locarnini et al., 2013). Le gradient longitudinal  $\Delta\Delta\text{ST}$  moyen mensuel est représenté par la courbe noire. La vitesse et la direction cardinale mensuelles moyennes des alizés du Sud-Est sur la côte du Nord-Est du Brésil sont également présentées en haut (Schettini et al., 2017).

La Figure 66 présente la variation intra-annuelle du gradient zonal (ou horizontal) normalisé de température  $\Delta\Delta\text{ST}$  O-E aux mois de mars et d'août qui correspondent respectivement à des périodes de faible et de forte intensité des alizés. Au site de la GL-1180, l'intensification des alizés du SE de mars à septembre induit une diminution du gradient vertical de température  $\Delta\text{ST}$  entre 0 et 100 m de profondeur (de 3,4 à 1,3°C). À l'Est, les alizés du NE dominent en mars favorisant l'upwelling tandis qu'au cours de l'été boréal, l'intensification des alizés du SE réduit l'upwelling, induisant une diminution du gradient vertical  $\Delta\text{ST}$  de température entre mars et août (Figure 66).

Le gradient zonal  $\Delta\Delta\text{ST}$  O-E reflète le contraste Ouest-Est et, même si l'Est du bassin est sous l'influence des alizés du NE et du SE à l'échelle annuelle, le gradient zonal  $\Delta\Delta\text{ST}$  O-E capture ces variations en suivant l'intensité des alizés du SE. Lorsque les alizés du SE sont intenses (été boréal), ils influencent les deux côtés de l'Atlantique tropical et conduisent à un fort contraste zonal caractérisé par un  $\Delta\Delta\text{ST}$  O-E relativement élevé (Figure 66, bas). Au contraire en été austral, l'affaiblissement des alizés du SE en parallèle de l'intensification des alizés du NE induit un faible gradient zonal  $\Delta\Delta\text{ST}$  O-E (Figure 66, haut).

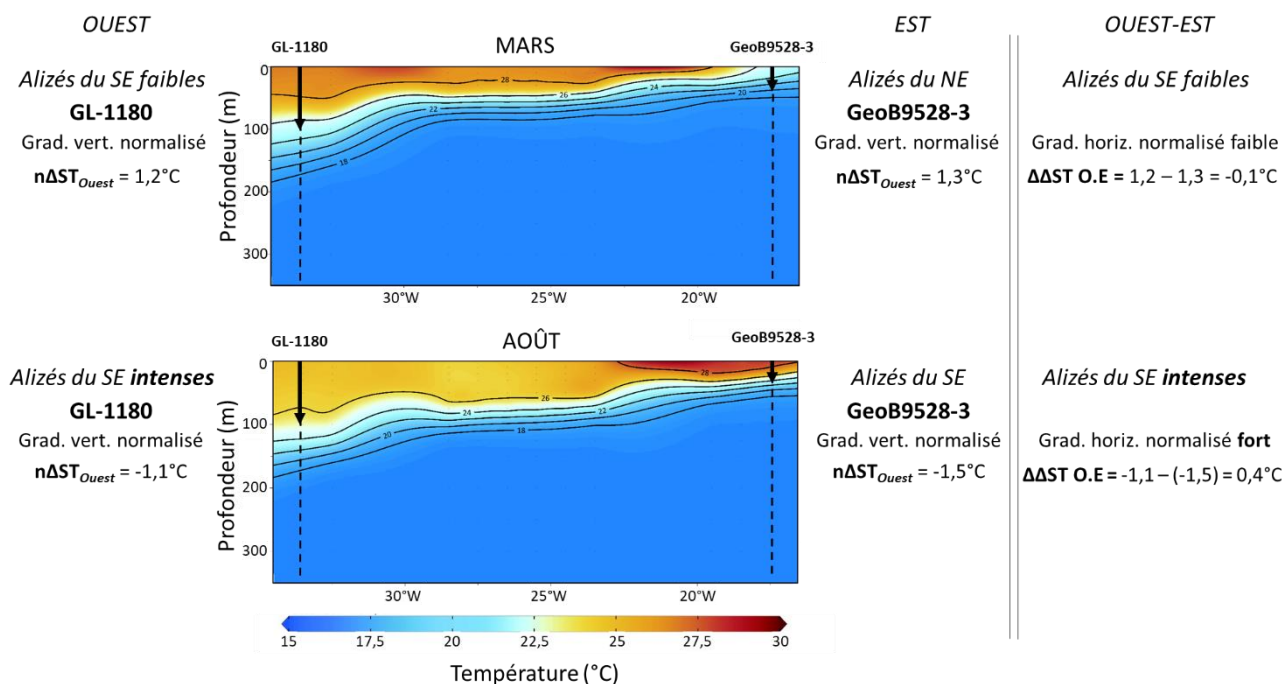


Figure 66 : Variation annuelle à l'actuel des gradients verticaux ( $\Delta\text{ST}$ ) et du gradient horizontal ( $\Delta\Delta\text{ST}$  O-E) de température normalisés de l'océan (World Ocean Atlas 13 ; Locarnini et al., 2013). La température des premiers 350 m de profondeur est tracée à l'actuel en mars (au-dessus) et en août (en-dessous) selon un transect allant du site de la carotte GL-1180 à l'Ouest jusqu'au site de la carotte GeoB9528-3 à l'Est. L'intensité des alizés est également indiquée. On observe ici que si le gradient vertical est élevé à l'Est, il varie davantage dans l'Atlantique tropical de l'Ouest.

Après avoir mis en lumière la sensibilité à l'actuel du gradient zonal  $\Delta\Delta\text{ST}$  O-E aux variations d'intensité des alizés, nous avons déterminé les variations des derniers 192 000 ans du gradient zonal ( $\Delta\text{ST}_{\text{GL-1180}} - \Delta\text{ST}_{\text{GeoB9528-3}}$  ; cf. éq. 20) de l'Atlantique tropical à partir des enregistrements de température de surface ( $U^{\text{K}'}_{37}\text{-SST}$ ) et de subsurface ( $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}\text{-SubT}$ ) (Figure 67D). À l'échelle orbitale, le  $\Delta\Delta\text{ST}$  O-E est généralement plus faible en interglaciaire qu'en glaciaire. Les valeurs les plus faibles ont été reconstruites au début du MIS 6 (190-170 ka BP) ainsi qu'au cours de la Terminaison II (TII, 135-130 ka) et du MIS 5e (130-118 ka). Cette grandeur n'a pas été calculée pour la dernière déglaciation et l'Holocène (à cause de concentrations en alcénones sont sous le seuil

de quantification dans la carotte GL-1180). Une tendance à l'augmentation du  $\Delta\Delta\text{ST}$  O-E est toutefois observée entre le MIS 5e et le dernier maximum glaciaire (DMG, ~20 ka BP).

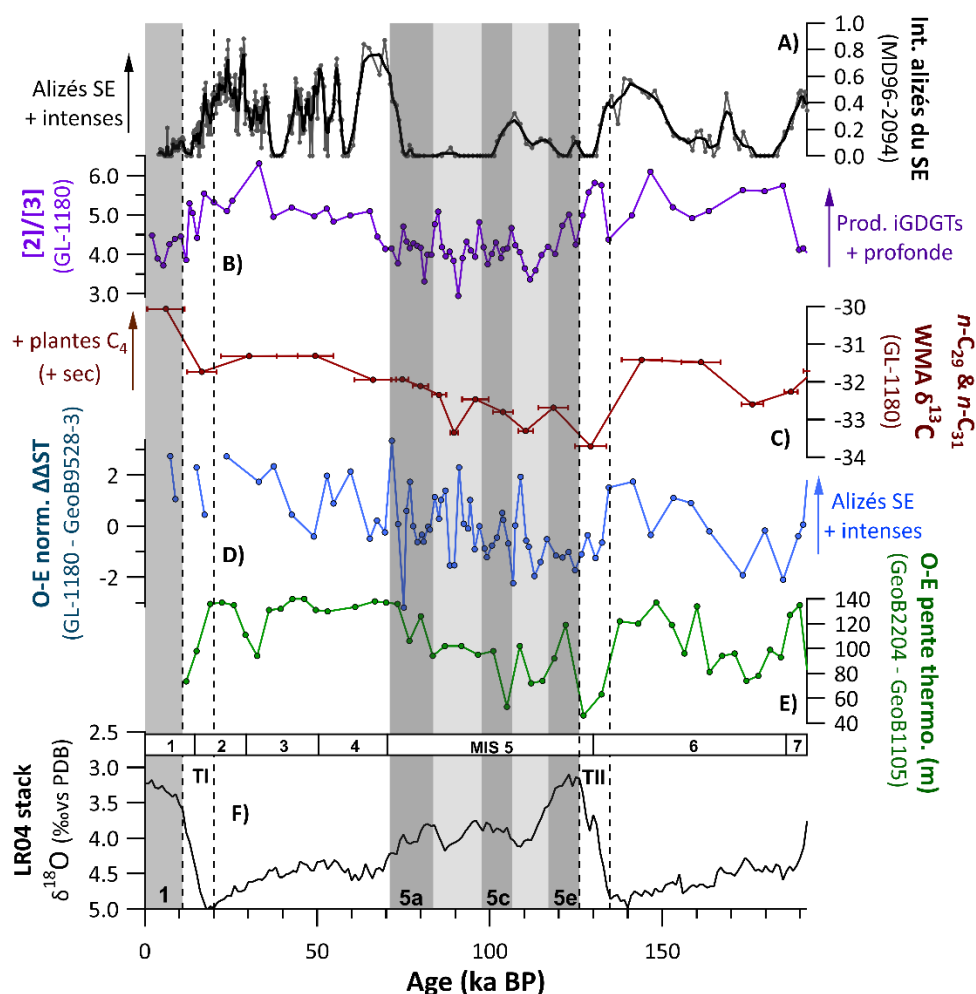


Figure 67 : Reconstructions de l'intensité des alizés dans le bassin Atlantique tropical. A) Intensité des alizés du SE reconstruite à partir des fractions fine (End member 1, Em1) et grossière (End member 2, Em2) des grains terrigènes de la carotte MD96-2094, à proximité de la marge namibienne (Stuut et al., 2002). B) Rapport des GDGTs isopréniques iGDGT-2 et iGDGT-3 de la carotte GL-1180 comme traceur de la profondeur de production des iGDGTs (Taylor et al., 2013) C) Composition isotopique  $\delta^{13}\text{C}$  moléculaire moyenne des  $n\text{-C}_{29}$  et  $n\text{-C}_{31}$ , homologues les plus abondants, pondérée par l'abondance relative des deux homologues, dans la carotte GL-1180. D) Différence entre le gradient vertical Est – Ouest de température (surface - sommet de la thermocline,  $U^{K_{37}\text{-SST}} - \text{TEX}^{H_{86}\text{-SubT}}$ ) des carottes GeoB9528-3 et GL-1180, présentée sur un axe vertical inversé. E) Pente de la thermocline Est-Ouest à partir de la technique des analogues modernes (appliquée aux assemblages de faune de foraminifères planctoniques) entre les carottes GeoB2204-2 (Est) et GeoB1105-4 (Ouest) (Wolff et al., 1999). F) Composition isotopique en oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$ ) du stack mondial LR04 (Lisiecki and Raymo, 2005).

Le  $\Delta\Delta\text{ST}$  O-E développé ici est un traceur de la différence Est-Ouest de la profondeur de la thermocline. Il est similaire à celui de la pente Ouest-Est de la thermocline tropicale proposé par Wolff et al., 1999 (déterminée à partir d'assemblages de faune de foraminifères planctoniques) (Figure 67E). Le  $\Delta\Delta\text{ST}$  O-E semble ainsi capable d'enregistrer les variations temporelles de

profondeur de la thermocline et sa pente selon un transect zonal Ouest-Est au cours du Pléistocène récent.

La comparaison avec les enregistrements disponibles de l'intensité des alizés du SE (Stuut et al., 2002) montre que le traceur  $\Delta\Delta\text{ST}$  O-E semble lui aussi sensible aux variations d'intensité des alizés du SE au Pléistocène tardif (Figure 67A, D), selon les mécanismes présentés ci-dessus (Figure 66). Pendant les périodes glaciaires, le  $\Delta\Delta\text{ST}$  O-E est relativement élevé (Figure 67D) et les alizés du SE sont plus intenses (Figure 67A). En réponse à l'intensification glaciaire des alizés, l'accumulation des eaux ainsi entraînées à l'Ouest du bassin induit une augmentation du  $\Delta\Delta\text{ST}$  O-E (Figure 66).

Au cours des derniers 192 000 ans, le  $\Delta\Delta\text{ST}$  O-E montre également des variations semblables à celles du  $\delta^{13}\text{C}$  moléculaire des *n*-alcanes à longues chaînes (Figure 67C), i.e. lorsque le gradient zonal est fort, les *n*-alcanes sont relativement enrichis en  $^{13}\text{C}$ . Par analogie avec l'actuel, des conditions plus arides au Nord-Est du Brésil sont associées à des alizés du SE intenses (et une ZCIT plus au Nord) illustrés par un fort gradient zonal. Ces résultats semblent indiquer que le  $\Delta\Delta\text{ST}$  O-E est un traceur de l'intensité des alizés du SE qui contrôlent les conditions hydroclimatiques au Nord-Est du Brésil.

Le  $\Delta\Delta\text{ST}$  O-E montre également des variations similaires à celles de l'enregistrement du rapport  $[\text{iGDGT-2}]/[\text{iGDGT-3}]$  de la GL-1180 (Figure 67B), un traceur de la profondeur de production des iGDGTs, marqueurs de températures utilisés dans le calcul du  $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}$  (Taylor et al., 2013). Lors des périodes glaciaires, les valeurs plus élevées du rapport  $[2]/[3]$  dans l'Atlantique tropical de l'Ouest (carotte GL-1180, Figure 67B) peuvent être expliquées par une production plus en profondeur des iGDGTs. Au cours de ces périodes, l'intensification des alizés du SE conduit à une accumulation des eaux et une plongée de la thermocline à l'Ouest (Hurley et al., 2018; van der Weijst et al., 2022). Ces résultats sont en accord avec la sensibilité du  $\Delta\Delta\text{ST}$  O-E aux variations de stratification déjà démontrées plus tôt.

Cette section a mis en évidence le potentiel du gradient zonal Ouest-Est de température de l'Atlantique tropical, qui représente la pente Ouest-Est de la thermocline tropicale et semble capturer les variations passées d'intensité des alizés du SE. A la fois, le gradient vertical de l'Atlantique tropical de l'Ouest et le gradient zonal de température de l'Atlantique tropical montrent des variations en phase avec les changements du couvert de végétation au Nord-Est du Brésil. Nous supposons ici que les conditions de surface de l'Atlantique tropical (température et intensité des

alizés) contrôlent l'hydroclimat du Nord-Est du Brésil et par extension la répartition spatiale des couverts de végétation. Les périodes humides au Nord-Est du Brésil sont associées à un réchauffement de l'Atlantique tropical de l'Ouest favorisant la migration vers le Sud de la ZCIT et s'accompagne d'un affaiblissement des alizés du Sud-Est.

## 5.4 Conclusion et implications

La composition isotopique moléculaire en  $^{13}\text{C}$  de biomarqueurs de la végétation continentale a été comparée à d'autres traceurs de la végétation au Nord-Est du Brésil, couramment employés ou développés au cours de ce travail de thèse.

Dans un premier temps, les variations passées du couvert de végétation ont été reconstruites après avoir contraint l'influence du niveau marin sur le dépôt du matériel continental. Tout d'abord, l'influence du niveau marin mise en évidence a été explorée par l'étude des traceurs de matière organique continentale. Au cours des périodes de haut niveau marin i.e. les interglaciaires (l'Holocène et les MIS 5e et 7e) et les interstades (les MIS 5a, 5c, 7a et 7c), la forte réduction de la concentration en biomarqueurs est associée à une augmentation de la contribution des sources marines de ces composés. **Ces résultats sont expliqués par le dépôt préférentiel de la matière organique terrigène sur le plateau continental lorsque le niveau marin est haut.**

Ensuite, l'évolution au cours des derniers 300 000 ans des traceurs qualitatifs du couvert de végétation indique des modifications notables dans la composition du couvert de végétation liées à des modifications des conditions d'humidité. Les résultats présentés ici sont en accord avec les études préalablement menées dans la région du Nord-Est du Brésil indiquant : **(i) des périodes glaciaires plus arides que les périodes interglaciaires et (ii) des conditions particulièrement humides pendant les déglaciations.** Les variations de l'indice Paq sont en désaccord avec les autres traceurs et ceci démontre les limites de l'utilisation de ce traceur en milieu marin.

Dans un second temps, l'influence de facteurs contrôlant les conditions d'humidité au Nord-Est du Brésil a été testée. Les températures de surface et de subsurface reconstruites présentent une tendance similaire à celle de l'évolution du couvert de végétation. Lorsque l'Atlantique tropical de l'Ouest est chaud, cela favorise des conditions humides sur le territoire adjacent du Nord-Est du Brésil et l'extension de forêts humides.



L'intensité des alizés du SE est également un facteur clé contrôlant les conditions d'humidité au Nord-Est du Brésil. Une analyse de données modernes a permis de mettre en lumière le lien entre le gradient vertical de température de l'océan Atlantique tropical et l'intensité des alizés. Au cours des derniers 300 000 ans, des variations contraires ont été mises en évidence entre le gradient vertical de température dans l'Atlantique tropical de l'Ouest et des enregistrements de l'intensité des alizés du SE à l'échelle glaciaire/interglaciaire.

**Nous avons donc développé un enregistrement de la pente de la thermocline tropicale ( $\Delta\Delta\text{ST}$  O-E) en combinant la carotte GL-1180 étudiée ici et une autre archive située dans l'Atlantique tropical du Nord-Est.** Après avoir testé la robustesse de cet enregistrement, la comparaison avec des enregistrements de l'intensité des alizés a révélé des tendances très similaires entre eux. Au cours des périodes glaciaires (interglaciaires), l'intensification (affaiblissement) des alizés du Sud-Est est associée à une augmentation (diminution) du gradient zonal  $\Delta\Delta\text{ST}$  O-E.

Enfin, les deux gradients verticaux et horizontaux montrent des variations similaires à celles du couvert de végétation. Par exemple, l'aridification reconstruite du Nord-Est du Brésil pendant les périodes glaciaires est associée à de fortes valeurs des deux types de gradients. La pente de la thermocline tropicale semble ainsi capable de représenter les conditions de l'Atlantique tropical qui contrôlent l'hydroclimat et la répartition spatiale des couverts de végétation au Nord-Est du Brésil.

L'ensemble de ces résultats permet d'étendre la compréhension des facteurs contrôlant les conditions hydroclimatiques et la répartition de la végétation au Nord-Est du Brésil. Dans cette région où les conditions d'humidité sont le principal facteur qui influence les couverts de végétation, l'Atlantique tropical adjacent joue un rôle majeur dans les variations hydroclimatiques. Sa température notamment contrôle la position de la ZCIT ainsi que l'intensité et la direction des alizés du SE. Cette étude a également montré qu'au-delà de la dernière période glaciaire, l'Atlantique tropical exerçait déjà un contrôle sur l'hydroclimat du Nord-Est du Brésil. La végétation dominante réalise la photosynthèse en  $C_3$  et se développe notamment pendant les déglaciations, période de réchauffements majeurs de l'Atlantique tropical de l'Ouest.

## **Conclusion générale et Perspectives**

La bande équatoriale est une zone clé dans le transport méridional de chaleur et d'énergie. Au large des côtes de la région Nord-Est du Brésil, les migrations de la zone de convergence intertropicale et des courants interhémisphériques de surface contrôlent les conditions hydroclimatiques de cette région semi-aride. Au cours du Pléistocène récent, les changements d'intensité de la circulation océanique, les migrations de la zone de convergence intertropicale et les variations d'insolation d'été austral ont contrôlé l'occurrence de périodes humides au Nord-Est du Brésil.

Nous avons analysé les propriétés de marqueurs organiques extraits des sédiments de la carotte marine GL-1180 (marge du Nord-Est du Brésil) afin d'étudier les interactions entre l'hydroclimat de cette région et l'Atlantique tropical de l'Ouest. Par la présente étude, nous avons été capables de répondre aux problématiques suivantes :

Dans un premier temps, nous avons identifié les principales sources de matière organique dans les sédiments marins de la marge du Nord-Est du Brésil. En analysant la matière organique aux échelles totale et moléculaire, **nous avons montré que malgré des conditions oligotrophiques, la matière organique sédimentaire était principalement produite par des organismes marins. Sur le continent, les principaux producteurs de matière organique sont la végétation et les microorganismes des sols synthétisant en abondance respectivement des *n*-alcanes à longues chaînes et des alkyls tétraéthers de glycérols ramifiés.** De plus, l'analyse d'échantillons modernes de végétaux prélevés au cours de la thèse dans le territoire du Nord-Est du Brésil a permis de développer un traceur spécifique à la caatinga (végétation aride de la zone d'étude) qui est basé sur l'abondance de certains *n*-alcanes à longues chaînes (le rapport  $C_{33}/[C_{31}+C_{29}]$ ).

Au cours des derniers 300 000 ans, des variations d'abondance des biomarqueurs continentaux cités ci-dessus ont été mises en évidence à l'échelle glaciaire/interglaciaire en réponse aux variations de l'élévation du niveau marin. Au cours des périodes glaciaires, suite à la baisse de niveau marin liée à l'important volume des calottes glaciaires, l'exposition du plateau continental a favorisé le dépôt de matériel terrestre au niveau du talus continental de l'étroite marge nord-est brésilienne. En revanche, le matériel terrestre s'est déposé en période interglaciaire sur le plateau continental, induisant une hausse relative de la contribution des sources marines de matière organique pendant ces périodes.

**Enfin, l'analyse des variations de contribution des sources marines et continentales de MO a mis en évidence des variations des apports terrigènes indépendamment de fluctuations majeures du niveau marin.** Notamment, trois périodes de changements d'ampleur ont été identifiées à environ 16, 125 et 253 ka BP, probablement associées à des variations des conditions hydroclimatiques au Nord-Est du Brésil.

Dans un second temps, deux traceurs de la température de l'océan, basés sur l'abondance de biomarqueurs lipidiques, ont été utilisés pour reconstruire les conditions de surface et subsurface de l'Atlantique tropical de l'Ouest au cours des derniers 300 000 ans. Les eaux de surface et de subsurface présentent des variations de température avec un rythme glaciaire-interglaciaire. **De plus, les eaux de subsurface ont subi des réchauffements intenses au cours des déglaciations.**

Nous avons identifié deux mécanismes climatiques responsables de ces réchauffements au cours des Terminaisons glaciaires et dont l'amplitude de réchauffement est insuffisante lorsqu'ils sont pris séparément. D'une part, le modèle de bascule bipolaire explique en partie ce réchauffement en Atlantique tropical de l'Ouest par l'accumulation d'eaux chaudes dans l'Atlantique Sud en réponse au ralentissement de la circulation océanique Atlantique. D'autre part, la reprise de l'advection d'eaux chaudes de l'océan Indien via l'*Agulhas Leakage* suite à la migration vers le sud des vents d'ouest austraux lors des déglaciations induit une augmentation de la température de tout l'Atlantique Sud pendant ces mêmes intervalles.

**Nous avons également proposé un schéma de circulation de surface et subsurface au cours de ces déglaciations expliquant la propagation des eaux chaudes jusque dans l'Atlantique tropical du Nord-Est.** Un gyre interhémisphérique et zonal entraîné par des anomalies des vents de surface se développe pendant les déglaciations en réponse à l'affaiblissement du courant du Nord Brésil.

Dans un troisième temps, en mesurant la composition isotopique des *n*-alcanes à longues chaînes, nous avons pu déterminer les variations de la composition du couvert de végétation au Nord-Est du Brésil au cours des derniers 300 000 ans. Au cours des périodes glaciaires et des interstades, une expansion de végétation adaptée aux environnements arides et réalisant la photosynthèse en  $C_4$  a été reconstruite. Nous avons émis l'hypothèse que cette modification du couvert de végétation a été favorisée par des conditions plus sèches sur le continent. En outre, la croissance maximale des forêts décidues humides au cours des déglaciations nous a permis de questionner le rôle de la température de l'Atlantique tropical de l'Ouest dans le contrôle des conditions hydroclimatiques.

L'alternance entre des périodes glaciaires et interglaciaires s'accompagne également de modifications des conditions d'humidité et de changements dans la composition du couvert de végétation. **Le traceur de caatinga développé dans le cadre de ce travail indique des expansions de cette végétation en lien avec des conditions plus arides au Nord-Est du Brésil en parallèle d'eaux relativement froides dans l'Atlantique tropical de l'Ouest.**

À partir de la corrélation significative observée à l'actuel et à l'échelle saisonnière entre le gradient vertical de température et l'intensité des alizés, nous avons développé une approche pour reconstruire l'intensité passée des alizés à partir de nos enregistrements de température. En approfondissant le raisonnement, nous avons cherché à intégrer selon un axe Ouest-Est la réponse zonale de l'Atlantique tropical aux variations d'intensité des alizés. Nous avons reconstruit la pente

zonale de la thermocline tropicale à partir de la différence Ouest-Est des gradients verticaux (surface – subsurface) de température à l’Ouest et à l’Est du bassin. Cette hypothèse a été testée et validée à partir des observations modernes saisonnières de température et profondeur de la thermocline. Nous l’avons ensuite appliquée à nos enregistrements passés de température de surface et de subsurface de la carotte GL-1180 (Ouest) en comparaison des données publiées de la carotte GeoB9528-3 à l’Est du bassin.

**Cette approche nous a donc permis de développer un traceur de l’intensité des alizés du Sud-Est basé uniquement sur des enregistrements organiques de température. Nos travaux ont permis de mettre en lumière les interactions hydroclimat continental et océan :** au cours des périodes glaciaires par exemple, la migration vers le Nord de la ZCIT est associée à l’intensification des alizés qui réduit la stratification (et le gradient vertical de température) dans l’Atlantique tropical de l’Ouest. En réponse, l’aridification du Nord-Est du Brésil s’accompagne d’une extension de la végétation xérophyte.

L’ensemble des travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont mis en évidence les interactions étroites existantes au Pléistocène récent entre la circulation océanique dans l’Atlantique et l’hydroclimat et la végétation du Nord-Est du Brésil. Néanmoins, les hypothèses formulées et les nouveaux résultats présentés soulèvent d’importantes questions qui restent aujourd’hui en suspens.

Néanmoins, des améliorations sont possibles afin de mieux contraindre les traceurs et approfondir nos connaissances des variations climatiques passées. Nous présentons ci-après quelques perspectives de travaux à mener dans ce sens.

Les mouvements verticaux et les variations de la structure de la colonne d'eau sont autant d'influences qui jouent sur la profondeur optimale des *Nitrosphaerota* (Park et al., 2018) à l'échelle saisonnière. Or, la température reconstruite à partir des iGDGTs n'est pas nécessairement la température de la couche où est observé le maximum d'abondance de *Nitrosphaerota* (Hurley et al., 2018). C'est pourquoi de nombreuses calibrations existent, certaines pour retracer la température de surface et d'autres pour la température de subsurface, et toutes ont leur limite dans le cadre de reconstruction des paléotempératures (e.g. Ho et Laepple, 2016).

Nous avons émis l'hypothèse dans ce travail que les *Nitrosphaerota* ont migré verticalement de manière à toujours rester dans la même couche de la thermocline malgré des changements passés de stratification et de disponibilité en nutriments. Cependant, au cours des périodes passées de ralentissement de l'AMOC, le réchauffement des eaux de surface a favorisé des conditions humides au Nord-Est du Brésil conduisant respectivement à une plongée de la thermocline et une fertilisation de l'océan issue de l'érosion continentale.

Afin de mieux contraindre la réponse des *Nitrosphaerota* à ces changements, au moins à l'actuel, il faudrait sélectionner des sites présentant une forte variabilité saisonnière de stratification et d'apports continentaux. En plaçant des pièges à sédiments à différentes profondeurs et collectant les particules sédimentaires à l'échelle mensuelle il serait ainsi possible d'évaluer l'influence des migrations de la thermocline sur les *Nitrosphaerota* et leur production d'iGDGTs. En parallèle, des collectes saisonnières d'échantillons d'eau à plusieurs profondeurs permettraient d'établir des profils précis : (i) de température mesurée, (ii) de nutriments, (iii) d'abondance de *Nitrosphaerota* (iv) de la distribution en iGDGTs et (v) de température estimée par le TEX<sub>86</sub>. Une telle étude apporterait sans doute des réponses aux questions soulevées ci-dessus mais nécessiterait des sites contrastés afin de mieux contraindre l'évidente diversité dans la réponse des *Nitrosphaerota* aux conditions environnementales.

Nous avons observé des différences notables de timing et d'amplitude principalement entre les enregistrements de température basés sur des traceurs organiques et inorganiques. Ces différences sont observées dans la couche de mélange et dans la thermocline. Les différences observées entre les enregistrements de température organique et inorganique pourraient éventuellement s'expliquer par des physiologies distinctes entre ces organismes en réponse aux pressions environnementales. Néanmoins, les maximums de température reconstruits à l'aide des deux familles de traceurs sont

déphasés selon un décalage temporel important (jusqu'à 8 000 ans) et récurrent (Ballalai et al., 2019; Cruz et al., 2023; Nascimento et al., 2022) dans les systèmes océaniques des marges brésiliennes.

Ce décalage temporel peut être expliqué par des processus affectant la sédimentation. Les foraminifères sont facilement transportés jusqu'aux sédiments marins grâce à la masse relativement élevée de leur test carbonaté. Les biomarqueurs lipidiques sont transportés par agrégation à des particules plus lourdes (déchets organiques ou détritiques) qui sédimentent en participant au phénomène de « neige marine » (Inglis and Tierney, 2020). En mesurant l'âge  $^{14}\text{C}$  de test de foraminifères et d'alcénones, des études ont montré que le décalage temporel pouvait atteindre jusqu'à 3 000 ans en fonction de l'intensité du transport latéral et de la remobilisation de matériel antérieur (Mollenhauer et al., 2008; Schwing et al., 2023).

De telles études n'ont pas été menées sur les marges brésiliennes où les conditions oligotrophiques et les faibles mouvements verticaux ne peuvent expliquer cet important décalage temporel. Nous pourrions appliquer cette méthode de datation  $^{14}\text{C}$  aux différents marqueurs à la dernière déglaciation mais les foraminifères et biomarqueurs lipidiques évoluent en phase au cours de cette terminaison. Nous proposons de développer un modèle de production/transport des lipides en prenant en compte les différences éco-physiologiques de ces organismes et les conditions environnementales de l'Atlantique Sud-Ouest.

Tandis qu'il existe aujourd'hui un consensus sur l'influence de l'*Agulhas Leakage* sur les variations de l'AMOC, il manque encore des travaux mettant en lumière le lien entre l'accumulation des eaux chaudes et salées dans l'Atlantique tropical et la reprise de l'AMOC lors des déglaciations. Nathan Stevenard, doctorant en fin de thèse dirigé par Aline Govin et Catherine Kissel au LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement), étudie les variations de l'intensité de l'ISOW (*Iceland-Scotland Overflow Water*), un courant profond dans l'Atlantique Nord. Les enregistrements que nous avons produits dans le cadre de notre thèse permettent de faire le lien entre le réservoir de chaleur qu'est l'Atlantique tropical et l'intensité de l'AMOC dans l'Atlantique Nord. Au cours de Terminaisons II, III, IIIa et IIIb, la reprise de l'ISOW est observée plusieurs milliers d'années après que l'Atlantique tropical de l'Ouest ait atteint sa température de subsurface maximale.

Nous sommes en train de réfléchir à un scénario de déglaciation basé sur la reprise de l'AMOC en réponse à des changements du gradient de densité causés par l'accumulation de chaleur dans les bassins Atlantique Sud et tropical. Nous interagissons aussi avec le modélisateur Didier Swingedouw (EPOC, Bordeaux) qui fait actuellement tourner une simulation avec le modèle du climat IPSL-CM5A. Celle-ci débute par une réduction forcée de l'AMOC (apport massif d'eau douce dans l'Atlantique Nord) suivie par une migration (probablement forcée) des vents d'Ouest induisant une augmentation du transport par l'*Agulhas Leakage*. Nous observerions ensuite la réponse de l'intensité de l'AMOC notamment à l'accumulation d'eaux chaudes dans l'Atlantique Sud et tropical.

Nos travaux ont démontré que les variations hydroclimatiques et du couvert de végétation au Nord-Est du Brésil étaient étroitement liées. Il apparaît donc important d'approfondir ce travail en étudiant leurs variations avec des traceurs « directs » et si possible au sein d'une même archive.

Pour mieux contraindre les variations passées du cycle hydrologique nous aurions préféré étudier la composition isotopique en hydrogène  $\delta^2\text{H}$  en complément du  $\delta^{13}\text{C}$ . Cependant, l'abondance des *n*-alcanes dans les sédiments de la marge brésilienne était déjà si faible que nous avons dû rassembler plusieurs échantillons pour la mesure du  $^{13}\text{C}$ , alors que quantifier le  $^2\text{H}$  nécessite encore davantage de matériel pour une mesure fiable. Le long des marges brésiliennes, seules les archives sédimentaires se trouvant à proximité de l'embouchure des fleuves présentent des contenus en carbone organique et en *n*-alcanes suffisants pour mesurer les  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^2\text{H}$  moléculaires. Il existe deux fleuves principaux qui s'écoulent au Nord-Est du Brésil. Le São Francisco est le troisième fleuve d'Amérique du Sud par son débit, son vaste bassin versant est sous influence de l'hydroclimat du Nord-Est du Brésil mais de la mousson Sud-Américaine. L'autre fleuve est le Parnaíba, mais le taux de sédimentation important à l'embouchure restreint l'extension temporelle des archives collectées au dernier cycle climatique.

Afin d'obtenir une reconstruction des conditions hydrologiques en utilisant les *n*-alcanes et sur de longues échelles de temps nous pourrions étudier les spéléothèmes. Au cours des dernières années, des avancées majeures ont été réalisées dans l'étude la matière organique contenue dans les spéléothèmes (Blyth et al., 2016; Wynn and Brocks, 2014) qui pour certains peuvent couvrir plus de 100 000 ans (Cruz et al., 2005). Puisque les conditions hydrologiques au Nord-Est du Brésil sont principalement reconstruites à partir du  $\delta^{18}\text{O}$  des spéléothèmes (Cruz et al., 2009; Wang et al., 2004) nous pourrions étudier la composition isotopique en  $^{13}\text{C}$  et  $^2\text{H}$  des *n*-alcanes contenus dans ces archives et observer les covariations entre les traceurs. Ce travail permettrait ainsi de mieux contraindre les variations hydroclimatiques passées à partir de deux traceurs indépendants sur de longues échelles de temps.

L'ensemble des propositions faites ici permettrait de mieux contraindre les traceurs, d'approfondir les interactions océan-hydroclimat du Nord-Est du Brésil et d'utiliser certains enregistrements pour affiner le scénario des déglaciations à une échelle globale.



## Références bibliographiques

- Albergaria-Barbosa, A.C.R., Schefuß, E., Taniguchi, S., Santos, P.S., Cunha-Lignon, M., Tassoni-Filho, M., Figueira, R.C.L., Mahiques, M.M., Bicego, M.C., 2023. Characterization of the organic matter produced by Atlantic Rainforest plants and its influence in the surface sediments deposited in a protected subtropical Estuarine–Lagoon system. *Regional Studies in Marine Science* 57, 102728. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2022.102728>
- Alvarez-Solas, J., Charbit, S., Ritz, C., Paillard, D., Ramstein, G., Dumas, C., 2010. Links between ocean temperature and iceberg discharge during Heinrich events. *Nature Geosci* 3, 122–126. <https://doi.org/10.1038/ngeo752>
- Alvarez-Solas, J., Ramstein, G., 2011. On the triggering mechanism of Heinrich events. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108, E1359–E1360. <https://doi.org/10.1073/pnas.1116575108>
- Ankit, Y., Mishra, P.K., Kumar, P., Jha, D.K., Kumar, V.V., Ambili, V., Anoop, A., 2017. Molecular distribution and carbon isotope of n -alkanes from Ashtamudi Estuary, South India: Assessment of organic matter sources and paleoclimatic implications. *Marine Chemistry* 196, 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.08.002>
- Arz, H.W., Pätzold, J., Wefer, G., 1999. The deglacial history of the western tropical Atlantic as inferred from high resolution stable isotope records off northeastern Brazil. *Earth and Planetary Science Letters* 167, 105–117. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(99\)00025-4](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(99)00025-4)
- Arz, H.W., Pätzold, J., Wefer, G., 1998. Correlated Millennial-Scale Changes in Surface Hydrography and Terrigenous Sediment Yield Inferred from Last-Glacial Marine Deposits off Northeastern Brazil. *Quat. res.* 50, 157–166. <https://doi.org/10.1006/qres.1998.1992>
- Awo, F.M., 2018. Modes interannuels de la variabilité climatique de l'Atlantique tropical, dynamiques oscillatoires et signatures en salinité de surface de la mer (phdthesis). Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier).
- Azar, E., Piñango, A., Wallner-Kersanach, M., Kerr, R., 2021. Source waters contribution to the tropical Atlantic central layer: New insights on the Indo-Atlantic exchanges. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 168, 103450. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2020.103450>
- Azevedo, V., 2021. Paleovegetation seesaw in Brazil since the Late Pleistocene: A multiproxy study of two biomes. *Earth and Planetary Science Letters* 9.
- Baker, A., Routh, J., Roychoudhury, A.N., 2016. Biomarker records of palaeoenvironmental variations in subtropical Southern Africa since the late Pleistocene: Evidences from a coastal peatland. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 451, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.03.011>
- Ballalai, J.M., Santos, T.P., Lessa, D.O., Venancio, I.M., Chiessi, C.M., Johnstone, H.J.H., Kuhnert, H., Claudio, M.R., Toledo, F., Costa, K.B., Albuquerque, A.L.S., 2019. Tracking Spread of the Agulhas Leakage Into the Western South Atlantic and Its Northward Transmission During the Last Interglacial. *Paleoceanography and Paleoclimatology* 34, 1744–1760. <https://doi.org/10.1029/2019PA003653>
- Barbosa, H.A., Lakshmi Kumar, T.V., 2016. Influence of rainfall variability on the vegetation dynamics over Northeastern Brazil. *Journal of Arid Environments* 124, 377–387. <https://doi.org/10.1016/j.jaridenv.2015.08.015>
- Bard, E., Rickaby, R.E.M., 2009. Migration of the subtropical front as a modulator of glacial climate. *Nature* 460, 380–383. <https://doi.org/10.1038/nature08189>
- Barker, S., Diz, P., 2014. Timing of the descent into the last Ice Age determined by the bipolar seesaw. *Paleoceanography* 29, 489–507. <https://doi.org/10.1002/2014PA002623>
- Barker, S., Diz, P., Vautravers, M.J., Pike, J., Knorr, G., Hall, I.R., Broecker, W.S., 2009. Interhemispheric Atlantic seesaw response during the last deglaciation. *Nature* 457, 1097–1102. <https://doi.org/10.1038/nature07770>

- Barker, S., Knorr, G., 2021. Millennial scale feedbacks determine the shape and rapidity of glacial termination. *Nat Commun* 12, 2273. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22388-6>
- Barker, S., Knorr, G., Conn, S., Lordsmith, S., Newman, D., Thornalley, D., 2019. Early Interglacial Legacy of Deglacial Climate Instability. *Paleoceanography and Paleoclimatology* 34, 1455–1475. <https://doi.org/10.1029/2019PA003661>
- Beal, L.M., De Ruijter, W.P.M., Biastoch, A., Zahn, R., SCOR/WCRP/IAPSO Working Group 136, Cronin, M., Hermes, J., Lutjeharms, J., Quartly, G., Tozuka, T., Baker-Yeboah, S., Bornman, T., Cipollini, P., Dijkstra, H., Hall, I., Park, W., Peeters, F., Penven, P., Ridderinkhof, H., Zinke, J., 2011. On the role of the Agulhas system in ocean circulation and climate. *Nature* 472, 429–436. <https://doi.org/10.1038/nature09983>
- Beck, J.W., Zhou, W., Li, C., Wu, Z., White, L., Xian, F., Kong, X., An, Z., 2018. A 550,000-year record of East Asian monsoon rainfall from <sup>10</sup>Be in loess. *Science* 360, 877–881. <https://doi.org/10.1126/science.aam5825>
- Behling, H., W. Arz, H., Pätzold, J., Wefer, G., 2000. Late Quaternary vegetational and climate dynamics in northeastern Brazil, inferences from marine core GeoB 3104-1. *Quaternary Science Reviews* 19, 981–994. [https://doi.org/10.1016/S0277-3791\(99\)00046-3](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(99)00046-3)
- Benthien, A., Müller, P.J., 2000. Anomalously low alkenone temperatures caused by lateral particle and sediment transport in the Malvinas Current region, western Argentine Basin. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 47, 2369–2393. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(00\)00030-3](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(00)00030-3)
- Berger, A., 1988. Milankovitch theory and climate. *Reviews of geophysics* 26, 624–657.
- Bianchi, T.S., Canuel, E.A., 2011. *Chemical biomarkers in aquatic ecosystems*. Princeton university press, Princeton (N.J.).
- Biastoch, A., Böning, C.W., Schwarzkopf, F.U., Lutjeharms, J.R.E., 2009. Increase in Agulhas leakage due to poleward shift of Southern Hemisphere westerlies. *Nature* 462, 495–498. <https://doi.org/10.1038/nature08519>
- Bischoff, T., Schneider, T., 2016. The Equatorial Energy Balance, ITCZ Position, and Double-ITCZ Bifurcations. *Journal of Climate* 29, 2997–3013. <https://doi.org/10.1175/JCLI-D-15-0328.1>
- Blaauw, M., Christen, J.A., 2011. Flexible paleoclimate age-depth models using an autoregressive gamma process. *Bayesian Analysis* 6, 457–474. <https://doi.org/10.1214/11-BA618>
- Blyth, A.J., Hartland, A., Baker, A., 2016. Organic proxies in speleothems – New developments, advantages and limitations. *Quaternary Science Reviews* 149, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2016.07.001>
- Bocherens, H., Friis, E.M., Mariotti, A., Pedersen, K.R., 1993. Carbon isotopic abundances in Mesozoic and Cenozoic fossil plants: Palaeoecological implications. *Lethaia* 26, 347–358. <https://doi.org/10.1111/j.1502-3931.1993.tb01541.x>
- Böhm, E., Lippold, J., Gutjahr, M., Frank, M., Blaser, P., Antz, B., Fohlmeister, J., Frank, N., Andersen, M.B., Deininger, M., 2015. Strong and deep Atlantic meridional overturning circulation during the last glacial cycle. *Nature* 517, 73–76. <https://doi.org/10.1038/nature14059>
- Bond, G., Heinrich, H., Broecker, W., Labeyrie, L., McManus, J., Andrews, J., Huon, S., Jantschik, R., Clasen, S., Simet, C., Tedesco, K., Klas, M., Bonani, G., Ivy, S., 1992. Evidence for massive discharges of icebergs into the North Atlantic ocean during the last glacial period. *Nature* 360, 245–249. <https://doi.org/10.1038/360245a0>
- Bouimetarhan, I., 2018. Intermittent development of forest corridors in northeastern Brazil during the last deglaciation: Climatic and ecologic evidence. *Quaternary Science Reviews* 11.
- Bourbonnière, R.A., Meyers, P.A., 1996. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. *Limnology and Oceanography* 41, 352–359.

- Briggs, R.A., Ruttenberg, K.C., Glazer, B.T., Ricardo, A.E., 2013. Constraining Sources of Organic Matter to Tropical Coastal Sediments: Consideration of Nontraditional End-members. *Aquat Geochem* 19, 543–563. <https://doi.org/10.1007/s10498-013-9219-2>
- Broecker, W.S., Bond, G., Klas, M., Bonani, G., Wolfli, W., 1990. A salt oscillator in the glacial Atlantic? 1. The concept. *Paleoceanography* 5, 469–477. <https://doi.org/10.1029/PA005i004p00469>
- Buckley, M.W., Marshall, J., 2016. Observations, inferences, and mechanisms of the Atlantic Meridional Overturning Circulation: A review. *Reviews of Geophysics* 54, 5–63. <https://doi.org/10.1002/2015RG000493>
- Bush, R.T., McInerney, F.A., 2013. Leaf wax n-alkane distributions in and across modern plants: Implications for paleoecology and chemotaxonomy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 117, 161–179. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.04.016>
- Caley, T., Kim, J.-H., Malaizé, B., Giraudeau, J., Laepple, T., Caillon, N., Charlier, K., Rebaubier, H., Rossignol, L., Castañeda, I.S., Schouten, S., Sinninghe Damsté, J.S., 2011. High-latitude obliquity as a dominant forcing in the Agulhas current system. *Climate of the Past* 7, 1285–1296. <https://doi.org/10.5194/cp-7-1285-2011>
- Campos, M.C., Chiessi, C.M., Novello, V.F., Crivellari, S., Campos, J.L.P.S., Albuquerque, A.L.S., Venancio, I.M., Santos, T.P., Melo, D.B., Cruz, F.W., Sawakuchi, A.O., Mendes, V.R., 2022. South American precipitation dipole forced by interhemispheric temperature gradient. *Sci Rep* 12, 10527. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-14495-1>
- Campos, M.C., Chiessi, C.M., Prange, M., Mulitza, S., Kuhnert, H., Paul, A., Venancio, I.M., Albuquerque, A.L.S., Cruz, F.W., Bahr, A., 2019. A new mechanism for millennial scale positive precipitation anomalies over tropical South America. *Quaternary Science Reviews* 225, 105990. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2019.105990>
- Canuel, E.A., Martens, C.S., 1993. Seasonal variations in the sources and alteration of organic matter associated with recently-deposited sediments. *Organic Geochemistry* 20, 563–577. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(93\)90024-6](https://doi.org/10.1016/0146-6380(93)90024-6)
- Cao, J., Duan, X., Jin, X., Lian, E., Yin, P., Li, L., Jia, G., 2020. Sedimentary core brGDGTs in the East China Sea are mainly produced in situ as evidenced by their similar distributions with brGDGTs derived from intact polar lipids. *Organic Geochemistry* 149, 104095. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2020.104095>
- Capron, E., Govin, A., Stone, E.J., Masson-Delmotte, V., Mulitza, S., Otto-Bliesner, B., Rasmussen, T.L., Sime, L.C., Waelbroeck, C., Wolff, E.W., 2014. Temporal and spatial structure of multi-millennial temperature changes at high latitudes during the Last Interglacial. *Quaternary Science Reviews* 103, 116–133. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2014.08.018>
- Carvalho, A.A. de, Montenegro, A.A. de A., Silva, H.P. da, Lopes, I., Morais, J.E.F. de, Silva, T.G.F. da, 2020. Trends of rainfall and temperature in Northeast Brazil. *Rev. bras. eng. agríc. ambient.* 24, 15–23. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v24n1p15-23>
- Carvalho, A.A. de, Montenegro, A.A. de A., Silva, H.P. da, Lopes, I., Morais, J.E.F. de, Silva, T.G.F. da, 2019. Trends of rainfall and temperature in Northeast Brazil. *Rev. bras. eng. agríc. ambient.* 24, 15–23. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v24n1p15-23>
- Castañeda, I.S., Mulitza, S., Schefuß, E., Lopes dos Santos, R.A., Sinninghe Damsté, J.S., Schouten, S., 2009. Wet phases in the Sahara/Sahel region and human migration patterns in North Africa. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 106, 20159–20163. <https://doi.org/10.1073/pnas.0905771106>
- Castellanos, P., Campos, E.J.D., Piera, J., Sato, O.T., Dias, M.A.F.S., 2017. Impacts of Agulhas Leakage on the Tropical Atlantic Western Boundary Systems. *Journal of Climate* 30, 6645–6659. <https://doi.org/10.1175/JCLI-D-15-0878.1>
- Ceccopieri, M., Scofield, A.L., Almeida, L., Araújo, M.P., Hamacher, C., Farias, C.O., Soares, M.L.G., Carreira, R.S., Wagener, A.L.R., 2021. Carbon isotopic composition of leaf wax n-alkanes in mangrove plants along a latitudinal gradient in Brazil. *Organic Geochemistry* 161, 104299. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2021.104299>

- Chang, P., Zhang, R., Hazeleger, W., Wen, C., Wan, X., Ji, L., Haarsma, R.J., Breugem, W.-P., Seidel, H., 2008. Oceanic link between abrupt changes in the North Atlantic Ocean and the African monsoon. *Nature Geoscience* 1, 444–448. <https://doi.org/10.1038/ngeo218>
- Cheng, H., Edwards, R.L., Broecker, W.S., Denton, G.H., Kong, X., Wang, Y., Zhang, R., Wang, X., 2009. Ice Age Terminations. *Science* 326, 248–252. <https://doi.org/10.1126/science.1177840>
- Cheng, Z., Yu, F., Ruan, X., Cheng, P., Chen, N., Tao, S., Zong, Y., Yang, H., Huang, Z., 2021. GDGTs as indicators for organic-matter sources in a small subtropical river-estuary system. *Organic Geochemistry* 153, 104180. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2021.104180>
- Chiang, J.C.H., Lee, S.-Y., Putnam, A.E., Wang, X., 2014. South Pacific Split Jet, ITCZ shifts, and atmospheric North–South linkages during abrupt climate changes of the last glacial period. *Earth and Planetary Science Letters* 406, 233–246. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.09.012>
- Chiessi, C.M., Mulitza, S., Mollenhauer, G., Silva, J.B., Groeneveld, J., Prange, M., 2015. Thermal evolution of the western South Atlantic and the adjacent continent during Termination 1. *Clim. Past* 11, 915–929. <https://doi.org/10.5194/cp-11-915-2015>
- Chiessi, C.M., Mulitza, S., Taniguchi, N.K., Prange, M., Campos, M.C., Häggi, C., Schefuß, E., Pinho, T.M.L., Frederichs, T., Portilho-Ramos, R.C., Sousa, S.H.M., Crivellari, S., Cruz, F.W., 2021. Mid- to Late Holocene Contraction of the Intertropical Convergence Zone Over Northeastern South America. *Paleoceanography and Paleoclimatology* 36. <https://doi.org/10.1029/2020PA003936>
- Chikaraishi, Y., Naraoka, H., 2003. Compound-specific  $\delta D$ – $\delta^{13}C$  analyses of n-alkanes extracted from terrestrial and aquatic plants. *Phytochemistry* 63, 361–371. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(02\)00749-5](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(02)00749-5)
- Colleoni, F., Masina, S., Cherchi, A., Navarra, A., Ritz, C., Peyaud, V., Otto-Bliesner, B., 2014. Modeling Northern Hemisphere ice-sheet distribution during MIS 5 and MIS 7 glacial inception. *Clim. Past* 10, 269–291. <https://doi.org/10.5194/cp-10-269-2014>
- Collins, J.A., Schefuß, E., Govin, A., Mulitza, S., Tiedemann, R., 2014. Insolation and glacial–interglacial control on southwestern African hydroclimate over the past 140 000 years. *Earth and Planetary Science Letters* 398, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.04.034>
- Collins, J.A., Schefuß, E., Heslop, D., Mulitza, S., Prange, M., Zabel, M., Tjallingii, R., Dokken, T.M., Huang, E., Mackensen, A., Schulz, M., Tian, J., Zarriess, M., Wefer, G., 2011. Interhemispheric symmetry of the tropical African rainbelt over the past 23,000 years. *Nature Geosci* 4, 42–45. <https://doi.org/10.1038/ngeo1039>
- Collins, J.A., Schefuß, E., Mulitza, S., Prange, M., Werner, M., Tharammal, T., Paul, A., Wefer, G., 2013. Estimating the hydrogen isotopic composition of past precipitation using leaf-waxes from western Africa. *Quaternary Science Reviews* 65, 88–101. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2013.01.007>
- Conte, M.H., Sicre, M.-A., Rühlemann, C., Weber, J.C., Schulte, S., Schulz-Bull, D., Blanz, T., 2006. Global temperature calibration of the alkenone unsaturation index (UK'37) in surface waters and comparison with surface sediments. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 7, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2005GC001054>
- Cordeiro, T.A., Brandini, F.P., Rosa, R.S., Sassi, R., 2013. Deep Chlorophyll Maximum in Western Equatorial Atlantic - How does it Interact with Islands Slopes and Seamounts? *Marine Science* 3, 30–37. <https://doi.org/10.5923/j.ms.20130301.03>
- Cortese, G., Abelmann, A., Gersonde, R., 2007. The last five glacial-interglacial transitions: A high-resolution 450,000-year record from the subantarctic Atlantic: ODP SITE 1089 SST RECORD OVER LAST 450 ka. *Paleoceanography* 22, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2007PA001457>
- Craig, H., 1953. The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 3, 53–92. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(53\)90001-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(53)90001-5)
- Cranwell, P.A., House, T.F., 1984. Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake. *Organic Geochemistry* 7, 25–37. [http://dx.doi.org/10.1016/01466380\(84\)90134-7](http://dx.doi.org/10.1016/01466380(84)90134-7)
- Crivellari, S., Chiessi, C.M., Kuhnert, H., Häggi, C., Mollenhauer, G., Hefter, J., Portilho-Ramos, R., Schefuß, E., Mulitza, S., 2019. Thermal response of the western tropical Atlantic to slowdown of the Atlantic

- Meridional Overturning Circulation. *Earth and Planetary Science Letters* 519, 120–129. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.05.006>
- Crowley, T.J., 1992. North Atlantic Deep Water cools the southern hemisphere. *Paleoceanography* 7, 489–497. <https://doi.org/10.1029/92PA01058>
- Cruz, F.W., Burns, S.J., Karmann, I., Sharp, W.D., Vuille, M., Cardoso, A.O., Ferrari, J.A., Silva Dias, P.L., Viana, O., 2005. Insolation-driven changes in atmospheric circulation over the past 116,000 years in subtropical Brazil. *Nature* 434, 63–66. <https://doi.org/10.1038/nature03365>
- Cruz, F.W., Vuille, M., Burns, S.J., Wang, X., Cheng, H., Werner, M., Lawrence Edwards, R., Karmann, I., Auler, A.S., Nguyen, H., 2009. Orbitally driven east–west antiphasing of South American precipitation. *Nature Geosci* 2, 210–214. <https://doi.org/10.1038/ngeo444>
- Cruz, J.F., Bouloubassi, I., Hugué, A., Rodrigues, A.M.S., Santos, T.P., Venancio, I.M., Lessa, D., Sobrinho, R.L., Nascimento, R.A., Bernardes, M.C., 2023. Multiproxy reconstruction of late quaternary upper ocean temperature in the subtropical southwestern Atlantic. *Quaternary Science Reviews* 307, 108044. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2023.108044>
- Curry, W.B., Oppo, D.W., 2005. Glacial water mass geometry and the distribution of  $\delta^{13}\text{C}$  of  $\Sigma\text{CO}_2$  in the western Atlantic Ocean. *Paleoceanography* 20. <https://doi.org/10.1029/2004PA001021>
- Dahl, K.A., Broccoli, A.J., Stouffer, R.J., 2005. Assessing the role of North Atlantic freshwater forcing in millennial scale climate variability: a tropical Atlantic perspective. *Climate Dynamics* 24, 325–346. <https://doi.org/10.1007/s00382-004-0499-5>
- Dansgaard, W., Johnsen, S.J., Clausen, H.B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N.S., Hammer, C.U., Hvidberg, C.S., Steffensen, J.P., Sveinbjörnsdóttir, A.E., Jouzel, J., Bond, G., 1993. Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature* 364, 218–220. <https://doi.org/10.1038/364218a0>
- Davtian, N., Bard, E., 2023. A new view on abrupt climate changes and the bipolar seesaw based on paleotemperatures from Iberian Margin sediments. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 120, e2209558120. <https://doi.org/10.1073/pnas.2209558120>
- Dawson, T.E., Mambelli, S., Plamboeck, A.H., Templer, P.H., Tu, K.P., 2002. Stable Isotopes in Plant Ecology. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 33, 507–559. <https://doi.org/10.1146/annurev.ecolsys.33.020602.095451>
- de Bar, M.W., Rampen, S.W., Hopmans, E.C., Sinninghe Damsté, J.S., Schouten, S., 2019. Constraining the applicability of organic paleotemperature proxies for the last 90 Myrs. *Organic Geochemistry* 128, 122–136. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2018.12.005>
- De Jonge, C., Hopmans, E.C., Zell, C.I., Kim, J.-H., Schouten, S., Sinninghe Damsté, J.S., 2014. Occurrence and abundance of 6-methyl branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in soils: Implications for palaeoclimate reconstruction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 141, 97–112. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.06.013>
- De Oliveira, P.E., Barreto, A.M.F., Suguio, K., 1999. Late Pleistocene/Holocene climatic and vegetational history of the Brazilian caatinga: the fossil dunes of the middle São Francisco River. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 152, 319–337. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(99\)00061-9](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(99)00061-9)
- Deaney, E.L., Barker, S., van de Flierdt, T., 2017. Timing and nature of AMOC recovery across Termination 2 and magnitude of deglacial  $\text{CO}_2$  change. *Nature Communications* 8, 14595. <https://doi.org/10.1038/ncomms14595>
- Dearing Crampton-Flood, E., Peterse, F., Munsterman, D., Sinninghe Damsté, J.S., 2018. Using tetraether lipids archived in North Sea Basin sediments to extract North Western European Pliocene continental air temperatures. *Earth and Planetary Science Letters* 490, 193–205. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.03.030>
- Denton, G.H., Anderson, R.F., Toggweiler, J.R., Edwards, R.L., Schaefer, J.M., Putnam, A.E., 2010. The Last Glacial Termination. *Science* 328, 1652–1656. <https://doi.org/10.1126/science.1184119>

- Diefendorf, A.F., Freimuth, E.J., 2017. Extracting the most from terrestrial plant-derived n-alkyl lipids and their carbon isotopes from the sedimentary record: A review. *Organic Geochemistry* 103, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.10.016>
- Domingues, E. de C., Schettini, C.A.F., Truccolo, E.C., Oliveira Filho, J.C. de, 2017. Hydrography and currents on the Pernambuco Continental Shelf. *RBRH* 22. <https://doi.org/10.1590/2318-0331.0217170027>
- Dupont, L.M., Schlütz, F., Ewah, C.T., Jennerjahn, T.C., Paul, A., Behling, H., 2009. Two-step vegetation response to enhanced precipitation in Northeast Brazil during Heinrich event 1: VEGETATION RESPONSE IN NE BRAZIL DURING H1. *Global Change Biology* 16, 1647–1660. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2009.02023.x>
- Durgadoo, J.V., Loveday, B.R., Reason, C.J.C., Penven, P., Biastoch, A., 2013. Agulhas Leakage Predominantly Responds to the Southern Hemisphere Westerlies. *Journal of Physical Oceanography* 43, 2113–2131. <https://doi.org/10.1175/JPO-D-13-047.1>
- Dutton, A., Lambeck, K., 2012. Ice Volume and Sea Level During the Last Interglacial. *Science* 337, 216–219. <https://doi.org/10.1126/science.1205749>
- Eglinton, T.I., Eglinton, G., 2008. Molecular proxies for paleoclimatology. *Earth and Planetary Science Letters* 275, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.07.012>
- Erasmí, S., 2014. Vegetation Greenness in Northeastern Brazil and Its Relation to ENSO Warm Events 18.
- Farquhar, G., O’Leary, M., Berry, J., 1982. On the Relationship Between Carbon Isotope Discrimination and the Intercellular Carbon Dioxide Concentration in Leaves. *Functional Plant Biol.* 9, 121. <https://doi.org/10.1071/PP9820121>
- Feakins, S.J., Bentley, L.P., Salinas, N., Shenkin, A., Blonder, B., Goldsmith, G.R., Ponton, C., Arvin, L.J., Wu, M.S., Peters, T., West, A.J., Martin, R.E., Enquist, B.J., Asner, G.P., Malhi, Y., 2016. Plant leaf wax biomarkers capture gradients in hydrogen isotopes of precipitation from the Andes and Amazon. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 182, 155–172. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.03.018>
- Feakins, S.J., Eglinton, T.I., deMenocal, P.B., 2007. A comparison of biomarker records of northeast African vegetation from lacustrine and marine sediments (ca. 3.40Ma). *Organic Geochemistry* 38, 1607–1624. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.06.008>
- Ficken, K.J., Li, B., Swain, D.L., Eglinton, G., 2000. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/ floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry*.
- Gao, X., Yang, Y., Wang, C., 2012. Geochemistry of organic carbon and nitrogen in surface sediments of coastal Bohai Bay inferred from their ratios and stable isotopic signatures. *Marine Pollution Bulletin* 64, 1148–1155. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.03.028>
- Garzoli, S.L., Matano, R., 2011. The South Atlantic and the Atlantic Meridional Overturning Circulation. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 58, 1837–1847. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2010.10.063>
- Gérikas Ribeiro, C., Lopes dos Santos, A., Marie, D., Helena Pellizari, V., Pereira Brandini, F., Vaulot, D., 2016. Pico and nanoplankton abundance and carbon stocks along the Brazilian Bight. *PeerJ* 4, e2587. <https://doi.org/10.7717/peerj.2587>
- Giannini, A., Saravanan, R., Chang, P., 2004. The preconditioning role of Tropical Atlantic Variability in the development of the ENSO teleconnection: implications for the prediction of Nordeste rainfall. *Climate Dynamics* 22, 839–855. <https://doi.org/10.1007/s00382-004-0420-2>
- Gingele, F.X., De Deckker, P., Hillenbrand, C.-D., 2004. Late Quaternary terrigenous sediments from the Murray Canyons area, offshore South Australia and their implications for sea level change, palaeoclimate and palaeodrainage of the Murray–Darling Basin. *Marine Geology* 212, 183–197. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2004.09.001>
- Gireeshkumar, T.R., Deepulal, P.M., Chandramohanakumar, N., 2013. Distribution and sources of sedimentary organic matter in a tropical estuary, south west coast of India (Cochin estuary): A baseline study. *Marine Pollution Bulletin* 66, 239–245. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.10.002>

- Gordon, A.L., Weiss, R.F., Smethie, W.M., Warner, M.J., 1992. Thermocline and intermediate water communication between the south Atlantic and Indian oceans. *J. Geophys. Res.* 97, 7223. <https://doi.org/10.1029/92JC00485>
- Govin, A., Capron, E., Tzedakis, P.C., Verheyden, S., Ghaleb, B., Hillaire-Marcel, C., St-Onge, G., Stoner, J.S., Bassinot, F., Bazin, L., Blunier, T., Combourieu-Nebout, N., El Ouahabi, A., Genty, D., Gersonde, R., Jimenez-Amat, P., Landais, A., Martrat, B., Masson-Delmotte, V., Parrenin, F., Seidenkrantz, M.-S., Veres, D., Waelbroeck, C., Zahn, R., 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>
- Grimm, A.M., 2011. Interannual climate variability in South America: impacts on seasonal precipitation, extreme events, and possible effects of climate change. *Stoch Environ Res Risk Assess* 25, 537–554. <https://doi.org/10.1007/s00477-010-0420-1>
- Guerra, L.A.A., Mill, G.N., Paiva, A.M., 2022. Observing the spread of Agulhas Leakage into the Western South Atlantic by tracking mode waters within ocean rings. *Frontiers in Marine Science* 9, 958733. <https://doi.org/10.3389/fmars.2022.958733>
- Halamka, T.A., Raberg, J.H., McFarlin, J.M., Younkin, A.D., Mulligan, C., Liu, X.-L., Kopf, S.H., 2023. Production of diverse brGDGTs by *Acidobacterium Solibacter usitatus* in response to temperature, pH, and O<sub>2</sub> provides a culturing perspective on brGDGT proxies and biosynthesis. *Geobiology* 21, 102–118. <https://doi.org/10.1111/gbi.12525>
- Hammer, O., Harper, D.A.T., Ryan, P.D., 2001. PAST: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis. *Palaeontologia Electronica* 10.
- Hastenrath, S., 2012. Exploring the climate problems of Brazil's Nordeste: a review. *Climatic Change* 112, 243–251. <https://doi.org/10.1007/s10584-011-0227-1>
- Hastenrath, S., Merle, J., 1986. Annual cycle of subsurface thermal structure in the tropical Atlantic Ocean. *Journal of Physical Oceanography* 17, 1518–1538.
- Heinrich, H., 1988. Origin and consequences of cyclic ice rafting in the Northeast Atlantic Ocean during the past 130,000 years. *Quaternary Research* 29, 142–152. [https://doi.org/10.1016/0033-5894\(88\)90057-9](https://doi.org/10.1016/0033-5894(88)90057-9)
- Henry, L.G., McManus, J.F., Curry, W.B., Roberts, N.L., Piotrowski, A.M., Keigwin, L.D., 2016. North Atlantic ocean circulation and abrupt climate change during the last glaciation. *Science* 353, 470–474. <https://doi.org/10.1126/science.aaf5529>
- Hessler, I., Dupont, L., Bonnefille, R., Behling, H., González, C., Helmens, K.F., Hooghiemstra, H., Lebamba, J., Ledru, M.-P., Lézine, A.-M., Maley, J., Marret, F., Vincens, A., 2010. Millennial-scale changes in vegetation records from tropical Africa and South America during the last glacial. *Quaternary Science Reviews* 29, 2882–2899. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2009.11.029>
- Ho, S.L., Laepple, T., 2016. Flat meridional temperature gradient in the early Eocene in the subsurface rather than surface ocean. *Nature Geosci* 9, 606–610. <https://doi.org/10.1038/ngeo2763>
- Hodell, D.A., Channell, J.E.T., Curtis, J.H., Romero, O.E., Röhl, U., 2008. Onset of “Hudson Strait” Heinrich events in the eastern North Atlantic at the end of the middle Pleistocene transition (~640 ka)? *Paleoceanography* 23. <https://doi.org/10.1029/2008PA001591>
- Hoefs, M.J.L., Versteegh, G.J.M., Rijpstra, W.I.C., de Leeuw, J.W., Damsté, J.S.S., 1998. Postdepositional oxic degradation of alkenones: Implications for the measurement of palaeo sea surface temperatures. *Paleoceanography* 13, 42–49. <https://doi.org/10.1029/97PA02893>
- Hopmans, E.C., Schouten, S., Sinninghe Damsté, J.S., 2016. The effect of improved chromatography on GDGT-based palaeoproxies. *Organic Geochemistry* 93, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.12.006>
- Hopmans, E.C., Weijers, J.W.H., Schefuß, E., Herfort, L., Sinninghe Damsté, J.S., Schouten, S., 2004. A novel proxy for terrestrial organic matter in sediments based on branched and isoprenoid tetraether lipids. *Earth and Planetary Science Letters* 224, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.05.012>

- Hou, A., Bahr, A., Chiessi, C.M., Jaeschke, A., Albuquerque, A.L.S., Pross, J., Koutsodendris, A., Friedrich, O., 2022. Obliquity Influence on Low-Latitude Coastal Precipitation in Eastern Brazil During the Past ~850 kyr. *Paleoceanog and Paleoclimatol* 37. <https://doi.org/10.1029/2021PA004238>
- Hou, A., Bahr, A., Schmidt, S., Strebl, C., Albuquerque, A.L., Chiessi, C.M., Friedrich, O., 2020. Forcing of western tropical South Atlantic sea surface temperature across three glacial-interglacial cycles. *Global and Planetary Change* 188, 103150. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2020.103150>
- Huguet, C., Hopmans, E.C., Febo-Ayala, W., Thompson, D.H., Sinninghe Damsté, J.S., Schouten, S., 2006. An improved method to determine the absolute abundance of glycerol dibiphytanyl glycerol tetraether lipids. *Organic Geochemistry* 37, 1036–1041. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.05.008>
- Hurley, S.J., Elling, F.J., Könneke, M., Buchwald, C., Wankel, S.D., Santoro, A.E., Lipp, J.S., Hinrichs, K.-U., Pearson, A., 2016. Influence of ammonia oxidation rate on thaumarchaeal lipid composition and the TEX<sub>86</sub> temperature proxy. *Proc Natl Acad Sci USA* 113, 7762–7767. <https://doi.org/10.1073/pnas.1518534113>
- Hurley, S.J., Lipp, J.S., Close, H.G., Hinrichs, K.-U., Pearson, A., 2018. Distribution and export of isoprenoid tetraether lipids in suspended particulate matter from the water column of the Western Atlantic Ocean. *Organic Geochemistry* 116, 90–102. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.11.010>
- Inglis, G.N., Bhattacharya, T., Hemingway, J.D., Hollingsworth, E.H., Feakins, S.J., Tierney, J.E., 2022. Biomarker Approaches for Reconstructing Terrestrial Environmental Change. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 50, 369–394. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-032320-095943>
- Inglis, G.N., Farnsworth, A., Lunt, D., Foster, G.L., Hollis, C.J., Pagani, M., Jardine, P.E., Pearson, P.N., Markwick, P., Galsworthy, A.M.J., Raynham, L., Taylor, Kyle.W.R., Pancost, R.D., 2015. Descent toward the Icehouse: Eocene sea surface cooling inferred from GDGT distributions. *Paleoceanography* 30, 1000–1020. <https://doi.org/10.1002/2014PA002723>
- Inglis, G.N., Tierney, J.E., 2020. *The TEX<sub>86</sub> Paleotemperature Proxy*, 1st ed. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/9781108846998>
- Jacob, J., Huang, Y., Disnar, J.-R., Sifeddine, A., Boussafir, M., Spadano Albuquerque, A.L., Turcq, B., 2007. Paleohydrological changes during the last deglaciation in Northern Brazil. *Quaternary Science Reviews* 26, 1004–1015. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2006.12.004>
- Jaeschke, A., Rühlemann, C., Arz, H., Heil, G., Lohmann, G., 2007. Coupling of millennial-scale changes in sea surface temperature and precipitation off northeastern Brazil with high-latitude climate shifts during the last glacial period. *Paleoceanography* 22, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2006PA001391>
- Jennerjahn, T.C., Ittekkot, V., Arz, H.W., Behling, H., Pätzold, J., Wefer, G., 2004. Asynchronous Terrestrial and Marine Signals of Climate Change During Heinrich Events. *Science* 306, 2236–2239. <https://doi.org/10.1126/science.1102490>
- Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Dreyfus, G., Falourd, S., Hoffmann, G., Minster, B., Nouet, J., Barnola, J.M., Chappellaz, J., Fischer, H., Gallet, J.C., Johnsen, S., Leuenberger, M., Loulergue, L., Luethi, D., Oerter, H., Parrenin, F., Raisbeck, G., Raynaud, D., Schilt, A., Schwander, J., Selmo, E., Souchez, R., Spahni, R., Stauffer, B., Steffensen, J.P., Stenni, B., Stocker, T.F., Tison, J.L., Werner, M., Wolff, E.W., 2007. Orbital and Millennial Antarctic Climate Variability over the Past 800,000 Years. *Science* 317, 793–796. <https://doi.org/10.1126/science.1141038>
- Karner, M.B., De Long, E.F., Karl, D.M., 2001. Archaeal dominance in the mesopelagic zone of the Pacific Ocean. *Nature* 409, 507–510.
- Kasper, S., van der Meer, M.T.J., Mets, A., Zahn, R., Sinninghe Damsté, J.S., Schouten, S., 2014. Salinity changes in the Agulhas leakage area recorded by stable hydrogen isotopes of C<sub>37</sub> alkenones during Termination I and II. *Climate of the Past* 10, 251–260. <https://doi.org/10.5194/cp-10-251-2014>
- Kienast, M., 2000. Unchanged nitrogen isotopic composition of organic matter in the South China Sea during the last climatic cycle: Global implications. *Paleoceanography* 15, 244–253. <https://doi.org/10.1029/1999PA000407>



- Kim, J.-H., Romero, O.E., Lohmann, G., Donner, B., Laepple, T., Haam, E., Sinninghe Damsté, J.S., 2012. Pronounced subsurface cooling of North Atlantic waters off Northwest Africa during Dansgaard–Oeschger interstadials. *Earth and Planetary Science Letters* 339–340, 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.05.018>
- Kim, J.-H., Schouten, S., Hopmans, E.C., Donner, B., Sinninghe Damsté, J.S., 2008. Global sediment core-top calibration of the TEX86 paleothermometer in the ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 1154–1173. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.12.010>
- Kim, J.-H., van der Meer, J., Schouten, S., Helmke, P., Willmott, V., Sangiorgi, F., Koç, N., Hopmans, E.C., Damsté, J.S.S., 2010. New indices and calibrations derived from the distribution of crenarchaeal isoprenoid tetraether lipids: Implications for past sea surface temperature reconstructions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 4639–4654. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.05.027>
- Knight, J.R., Allan, R.J., Folland, C.K., Vellinga, M., Mann, M.E., 2005. A signature of persistent natural thermohaline circulation cycles in observed climate. *Geophysical Research Letters* 32. <https://doi.org/10.1029/2005GL024233>
- Knorr, G., Lohmann, G., 2007. Rapid transitions in the Atlantic thermohaline circulation triggered by global warming and meltwater during the last deglaciation. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 8. <https://doi.org/10.1029/2007GC001604>
- Knutti, R., Flückiger, J., Stocker, T.F., Timmermann, A., 2004. Strong hemispheric coupling of glacial climate through freshwater discharge and ocean circulation. *Nature* 430, 851–856.
- Kukla, G.J., Bender, M.L., de Beaulieu, J.-L., Bond, G., Broecker, W.S., Cleveringa, P., Gavin, J.E., Herbert, T.D., Imbrie, J., Jouzel, J., Keigwin, L.D., Knudsen, K.-L., McManus, J.F., Merkt, J., Muhs, D.R., Müller, H., Poore, R.Z., Porter, S.C., Seret, G., Shackleton, N.J., Turner, C., Tzedakis, P.C., Winograd, I.J., 2002. Last Interglacial Climates. *Quat. res.* 58, 2–13. <https://doi.org/10.1006/qres.2001.2316>
- Lamb, A.L., Wilson, G.P., Leng, M.J., 2006. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using  $\delta^{13}\text{C}$  and C/N ratios in organic material. *Earth-Science Reviews* 75, 29–57. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2005.10.003>
- Landais, A., Masson-Delmotte, V., Stenni, B., Selmo, E., Roche, D.M., Jouzel, J., Lambert, F., Guillevic, M., Bazin, L., Arzel, O., Vinther, B., Gkinis, V., Popp, T., 2015. A review of the bipolar see–saw from synchronized and high resolution ice core water stable isotope records from Greenland and East Antarctica. *Quaternary Science Reviews* 114, 18–32. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2015.01.031>
- Latasa, M., Cabello, A.M., Morán, X.A.G., Massana, R., Scharek, R., 2017. Distribution of phytoplankton groups within the deep chlorophyll maximum: Distribution of phytoplankton groups in the DCM. *Limnology and Oceanography* 62, 665–685. <https://doi.org/10.1002/lno.10452>
- Lattaud, J., Lo, L., Huang, J., Chou, Y., Gorbarenko, S.A., Sinninghe Damsté, J.S., Schouten, S., 2018. A Comparison of Late Quaternary Organic Proxy-Based Paleotemperature Records of the Central Sea of Okhotsk. *Paleoceanography and Paleoclimatology* 33, 732–744. <https://doi.org/10.1029/2018PA003388>
- Ledru, M.-P., Ceccantini, G., Gouveia, S.E.M., Lopez-Saez, J.-A., Pessenda, L.C.R., Ribeiro, A.S., 2006. Millennial-scale climatic and vegetation changes in a northern Cerrado (Northeast, Brazil) since the Last Glacial Maximum. *Quaternary Science Reviews* 25, 1110–1126.
- Lee, S.-Y., Chiang, J.C.H., Matsumoto, K., Tokos, K.S., 2011. Southern Ocean wind response to North Atlantic cooling and the rise in atmospheric CO<sub>2</sub>: Modeling perspective and paleoceanographic implications. *Paleoceanography* 26. <https://doi.org/10.1029/2010PA002004>
- Lehmann, M.F., Bernasconi, S.M., Barbieri, A., McKenzie, J.A., 2002. Preservation of organic matter and alteration of its carbon and nitrogen isotope composition during simulated and in situ early sedimentary diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 3573–3584. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00968-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00968-7)
- Leider, A., Hinrichs, K.-U., Mollenhauer, G., Versteegh, G.J.M., 2010. Core-top calibration of the lipid-based U37K' and TEX86 temperature proxies on the southern Italian shelf (SW Adriatic Sea, Gulf of

- Taranto). *Earth and Planetary Science Letters* 300, 112–124. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.09.042>
- Lessa, D.V., Venancio, I.M., Dos Santos, T.P., Belem, A.L., Turcq, B.J., Sifeddine, A., Albuquerque, A.L.S., 2016. Holocene oscillations of Southwest Atlantic shelf circulation based on planktonic foraminifera from an upwelling system (off Cabo Frio, Southeastern Brazil). *The Holocene* 26, 1175–1187. <https://doi.org/10.1177/0959683616638433>
- Ling, Y., Zheng, M., Sun, Q., Dai, X., 2017. Last deglacial climatic variability in Tibetan Plateau as inferred from n-alkanes in a sediment core from Lake Zabuye. *Quaternary International, Third Pole: The Last 20,000 Years - Part III* 454, 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2017.08.030>
- Lisiecki, L.E., Raymo, M.E., 2005. A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic  $\delta^{18}O$  records. *Paleoceanography* 20, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2004PA001071>
- Liu, Y., Xiao, W., Wu, J., Han, L., Zhang, H., Xu, Y., 2021. Source, composition, and distributional pattern of branched tetraethers in sediments of northern Chinese marginal seas. *Organic Geochemistry* 157, 104244. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2021.104244>
- Lloyd, J., Bird, M.I., Vellen, L., Miranda, A.C., Veenendaal, E.M., Djabbletey, G., Miranda, H.S., Cook, G., Farquhar, G.D., 2008. Contributions of woody and herbaceous vegetation to tropical savanna ecosystem productivity: a quasi-global estimate. *Tree Physiology* 28, 451–468. <https://doi.org/10.1093/treephys/28.3.451>
- Locarnini, R.A., Mishonov, A.V., Antonov, John I., Boyer, Timothy P., Garcia, H.E., Baranova, Olga K., Zweng, M.M., Paver, C.R., Reagan, James R., Johnson, D.R., Seidov, D., 2013. *World Ocean Atlas 2013 Volume 1: Temperature*. NOAA Atlas NESDIS 73 40.
- Lopes dos Santos, R.A., Prange, M., Castañeda, I.S., Schefuß, E., Mulitza, S., Schulz, M., Niedermeyer, E.M., Sinninghe Damsté, J.S., Schouten, S., 2010. Glacial–interglacial variability in Atlantic meridional overturning circulation and thermocline adjustments in the tropical North Atlantic. *Earth and Planetary Science Letters* 300, 407–414. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.10.030>
- Lübbecke, J.F., Durgadoo, J.V., Biastoch, A., 2015. Contribution of Increased Agulhas Leakage to Tropical Atlantic Warming. *Journal of Climate* 28, 9697–9706. <https://doi.org/10.1175/JCLI-D-15-0258.1>
- Lumpkin, R., Garzoli, S.L., 2005. Near-surface circulation in the Tropical Atlantic Ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 52, 495–518. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2004.09.001>
- Lüthi, D., Le Floch, M., Bereiter, B., Blunier, T., Barnola, J.-M., Siegenthaler, U., Raynaud, D., Jouzel, J., Fischer, H., Kawamura, K., Stocker, T.F., 2008. High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present. *Nature* 453, 379–382. <https://doi.org/10.1038/nature06949>
- Ma, Y., Weldeab, S., Schneider, R.R., Andersen, N., Garbe-Schönberg, D., Friedrich, T., 2021. Strong Southern African Monsoon and weak Mozambique Channel throughflow during Heinrich events: Implication for Agulhas leakage. *Earth and Planetary Science Letters* 574, 117148. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2021.117148>
- Macko, S.A., Engel, M.H., Qian, Y., 1994. Early diagenesis and organic matter preservation — a molecular stable carbon isotope perspective. *Chemical Geology* 114, 365–379. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90064-7](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90064-7)
- Maioli, O.L.G., de Oliveira, C.R., Dal Sasso, M.A., Madureira, L.A. dos S., Azevedo, D. de A., de Aquino Neto, F.R., 2012. Evaluation of the organic matter sources using the  $\delta^{13}C$  composition of individual n-alkanes in sediments from Brazilian estuarine systems by GC/C/IRMS. *Estuarine, Coastal and Shelf Science, Research and Management for the conservation of coastal lagoon ecosystems* 114, 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2012.09.001>
- Marengo, J.A., Liebmann, B., Grimm, A.M., Misra, V., Silva Dias, P.L., Cavalcanti, I.F.A., Carvalho, L.M.V., Berbery, E.H., Ambrizzi, T., Vera, C.S., Saulo, A.C., Noguez-Paegle, J., Zipser, E., Seth, A., Alves, L.M., 2012. Recent developments on the South American monsoon system. *Int. J. Climatol.* 32, 1–21. <https://doi.org/10.1002/joc.2254>

- Martrat, B., Jimenez-Amat, P., Zahn, R., Grimalt, J.O., 2014. Similarities and dissimilarities between the last two deglaciations and interglaciations in the North Atlantic region. *Quaternary Science Reviews* 99, 122–134. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2014.06.016>
- Marzi, R., Torkelson, B.E., Olson, R.K., 1993. A revised carbon preference index. *Organic Geochemistry* 20, 1303–1306. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(93\)90016-5](https://doi.org/10.1016/0146-6380(93)90016-5)
- Max, L., Nürnberg, D., Chiessi, C.M., Lenz, M.M., Mulitza, S., 2022. Subsurface ocean warming preceded Heinrich Events. *Nat Commun* 13, 4217. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-31754-x>
- McGee, D., Donohoe, A., Marshall, J., Ferreira, D., 2014. Changes in ITCZ location and cross-equatorial heat transport at the Last Glacial Maximum, Heinrich Stadial 1, and the mid-Holocene. *Earth and Planetary Science Letters* 390, 69–79. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.12.043>
- McManus, J.F., Francois, R., Gherardi, J.-M., Keigwin, L.D., Brown-Leger, S., 2004. Collapse and rapid resumption of Atlantic meridional circulation linked to deglacial climate changes. *Nature* 428, 834–837. <https://doi.org/10.1038/nature02494>
- Ménot, G., Bard, É., Rostek, F., Weijers, J.W.H., Hopmans, E.C., Schouten, S., Sinninghe Damste, J.S., 2006. Early Reactivation of European Rivers During the Last Deglaciation. *Science* 313, 1623–1625.
- Meyers, P.A., 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry* 34, 261–289. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00168-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00168-7)
- Meyers, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology* 114, 289–302. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90059-0](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90059-0)
- Mollenhauer, G., Eglinton, T.I., Hopmans, E.C., Sinninghe Damsté, J.S., 2008. A radiocarbon-based assessment of the preservation characteristics of crenarchaeol and alkenones from continental margin sediments. *Organic Geochemistry* 39, 1039–1045. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.02.006>
- Montoya, J.P., 2008. Nitrogen Stable Isotopes in Marine Environments, in: *Nitrogen in the Marine Environment*. Elsevier, pp. 1277–1302. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-372522-6.00029-3>
- Montoya, M., Storch, H. von, Crowley, T.J., 2000. Climate Simulation for 125 kyr BP with a Coupled Ocean–Atmosphere General Circulation Model. *Journal of Climate* 13, 1057–1072. [https://doi.org/10.1175/1520-0442\(2000\)013<1057:CSFKBW>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0442(2000)013<1057:CSFKBW>2.0.CO;2)
- Mulitza, S., Chiessi, C.M., Schefuß, E., Lippold, J., Wichmann, D., Antz, B., Mackensen, A., Paul, A., Prange, M., Rehfeld, K., Werner, M., Bickert, T., Frank, N., Kuhnert, H., Lynch-Stieglitz, J., Portillo-Ramos, R.C., Sawakuchi, A.O., Schulz, M., Schwenk, T., Tiedemann, R., Vahlenkamp, M., Zhang, Y., 2017. Synchronous and proportional deglacial changes in Atlantic meridional overturning and northeast Brazilian precipitation. *Paleoceanography* 32, 622–633. <https://doi.org/10.1002/2017PA003084>
- Müller, P.J., Fischer, G., 2004. C37-Alkenones as Paleotemperature Tool: Fundamentals Based on Sediment Traps and Surface Sediments from the South Atlantic Ocean, in: Wefer, G., Mulitza, S., Ratmeyer, V. (Eds.), *The South Atlantic in the Late Quaternary: Reconstruction of Material Budgets and Current Systems*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 167–193. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-18917-3\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-642-18917-3_9)
- Müller, P.J., Kirst, G., Ruhland, G., von Storch, I., Rosell-Melé, A., 1998. Calibration of the alkenone paleotemperature index U37K' based on core-tops from the eastern South Atlantic and the global ocean (60°N–60°S). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1757–1772. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00097-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00097-0)
- Nace, T.E., Baker, P.A., Dwyer, G.S., Silva, C.G., Rigsby, C.A., Burns, S.J., Giosan, L., Otto-Bliesner, B., Liu, Z., Zhu, J., 2014. The role of North Brazil Current transport in the paleoclimate of the Brazilian Nordeste margin and paleoceanography of the western tropical Atlantic during the late Quaternary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 415, 3–13. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2014.05.030>
- Nascimento, R.A., Shimizu, M.H., Venancio, I.M., Chiessi, C.M., Kuhnert, H., Johnstone, H.J.H., Govin, A., Lessa, D., Ballalai, J.M., Piacsek, P., Mulitza, S., Albuquerque, A.L.S., 2022. Warmer western tropical

- South Atlantic during the Last Interglacial relative to the current interglacial period. *Global and Planetary Change* 215, 103889. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2022.103889>
- Nascimento, R.A., Venancio, I.M., Chiessi, C.M., Ballalai, J.M., Kuhnert, H., Johnstone, H., Santos, T.P., Prange, M., Govin, A., Crivellari, S., Mulitza, S., Albuquerque, A.L.S., 2021. Tropical Atlantic stratification response to late Quaternary precessional forcing. *Earth and Planetary Science Letters* 568, 117030. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2021.117030>
- Niedermeyer, E.M., Schefuß, E., Sessions, A.L., Mulitza, S., Mollenhauer, G., Schulz, M., Wefer, G., 2010. Orbital- and millennial-scale changes in the hydrologic cycle and vegetation in the western African Sahel: insights from individual plant wax  $\delta D$  and  $\delta^{13}C$ . *Quaternary Science Reviews* 29, 2996–3005. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2010.06.039>
- Nilsson-Kerr, K., Anand, P., Holden, P.B., Clemens, S.C., Leng, M.J., 2021. Dipole patterns in tropical precipitation were pervasive across landmasses throughout Marine Isotope Stage 5. *Commun Earth Environ* 2, 64. <https://doi.org/10.1038/s43247-021-00133-7>
- NorthGRIP Comm. Members, 2004. High-resolution record of Northern Hemisphere climate extending into the last interglacial period. *Nature* 431, 147–151. <https://doi.org/10.1038/nature02805>
- Ogrinc, N., Fontolan, G., Faganeli, J., Covelli, S., 2005. Carbon and nitrogen isotope compositions of organic matter in coastal marine sediments (the Gulf of Trieste, N Adriatic Sea): indicators of sources and preservation. *Marine Chemistry* 95, 163–181. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.09.003>
- O’Leary, M.H., 1988. Carbon Isotopes in Photosynthesis. *BioScience* 38, 328–336. <https://doi.org/10.2307/1310735>
- Oliveira, A.F.M., Meirelles, S.T., Salatino, A., 2003. Epicuticular waxes from caatinga and cerrado species and their efficiency against water loss. *An. Acad. Bras. Ciênc.* 75, 431–439. <https://doi.org/10.1590/S0001-37652003000400003>
- Oliveira, A.F.M., Salatino, A., 2000. Major Constituents of the Foliar Epicuticular Waxes of Species from the Caatinga and Cerrado. *Zeitschrift für Naturforschung C* 55, 688–692. <https://doi.org/10.1515/znc-2000-9-1003>
- Oliveira, G.F., 2016. Are conservation units in the Caatinga biome, Brazil, efficient in the protection of biodiversity? An analysis based on the drosophilid fauna. *Journal for Nature Conservation* 6.
- Oliveira-Ferreira, J., Lacerda, M.V., Brasil, P., Ladislau, J.L., Tauil, P.L., Daniel-Ribeiro, C.T., 2010. Malaria in Brazil: an overview. *Malar J* 9, 115. <https://doi.org/10.1186/1475-2875-9-115>
- Orsi, A.J., Cornuelle, B.D., Severinghaus, J.P., 2014. Magnitude and temporal evolution of Dansgaard–Oeschger event 8 abrupt temperature change inferred from nitrogen and argon isotopes in GISP2 ice using a new least-squares inversion. *Earth and Planetary Science Letters* 395, 81–90. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.03.030>
- Paillard, D., Labeyrie, L., Yiou, P., 1996. Macintosh Program performs time-series analysis. *Eos, Transactions American Geophysical Union* 77, 379–379. <https://doi.org/10.1029/96EO00259>
- Park, E., Hefter, J., Fischer, G., Mollenhauer, G., 2018. TEX86 in sinking particles in three eastern Atlantic upwelling regimes. *Organic Geochemistry* 124, 151–163. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2018.07.015>
- Past Interglacials Working Group of PAGES, 2016. Interglacials of the last 800,000 years. *Rev. Geophys.* 54, 162–219. <https://doi.org/10.1002/2015RG000482>
- Patalano, R., Roberts, P., Boivin, N., Petraglia, M.D., Mercader, J., 2021. Plant wax biomarkers in human evolutionary studies. *Evolutionary Anthropology* 30, 385–398. <https://doi.org/10.1002/evan.21921>
- Pedro, J.B., Jochum, M., Buizert, C., He, F., Barker, S., Rasmussen, S.O., 2018. Beyond the bipolar seesaw: Toward a process understanding of interhemispheric coupling. *Quaternary Science Reviews* 192, 27–46. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2018.05.005>
- Peeters, F.J.C., Acheson, R., Brummer, G.-J.A., de Ruijter, W.P.M., Schneider, R.R., Ganssen, G.M., Ufkes, E., Kroon, D., 2004. Vigorous exchange between the Indian and Atlantic oceans at the end of the past five glacial periods. *Nature* 430, 661–665. <https://doi.org/10.1038/nature02785>

- Peeters, F.J.C., van der Lubbe, H.J.L., Scussolini, P., 2023. Age-Depth Models for Tropical Marine Hemipelagic Deposits Improve Significantly When Proxy-Based Information on Sediment Composition Is Included. *Paleoceanography and Paleoclimatology* 38, e2022PA004476. <https://doi.org/10.1029/2022PA004476>
- Pereira, M.P.S., Mendes, K.R., Justino, F., Couto, F., da Silva, A.S., da Silva, D.F., Malhado, A.C.M., 2020. Brazilian Dry Forest (Caatinga) Response To Multiple ENSO: the role of Atlantic and Pacific Ocean. *Science of The Total Environment* 705, 135717. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135717>
- Pessenda, L.C.R., Gouveia, S.E.M., Ribeiro, A. de S., De Oliveira, P.E., Aravena, R., 2010. Late Pleistocene and Holocene vegetation changes in northeastern Brazil determined from carbon isotopes and charcoal records in soils. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 297, 597–608. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2010.09.008>
- Peterson, R.G., Stramma, L., 1991. Upper-level circulation in the South Atlantic Ocean. *Progress in Oceanography* 26, 1–73.
- Piacsek, P., Behling, H., Strikis, N.M., Ballalai, J.M., Venancio, I.M., Rodrigues, A.M. da S., Albuquerque, A.L.S., 2022. Response of vegetation to hydroclimate changes in northeast Brazil over the last 130 kyrs. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 605, 111232. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2022.111232>
- Pisias, N.G., Martinson, D.G., Moore, T.C., Shackleton, N.J., Prell, W., Hays, J., Boden, G., 1984. High resolution stratigraphic correlation of benthic oxygen isotopic records spanning the last 300,000 years. *Marine Geology* 56, 119–136. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(84\)90009-4](https://doi.org/10.1016/0025-3227(84)90009-4)
- Portilho-Ramos, R.C., Chiessi, C.M., Zhang, Y., Mulitza, S., Kucera, M., Siccha, M., Prange, M., Paul, A., 2017. Coupling of equatorial Atlantic surface stratification to glacial shifts in the tropical rainbelt. *Scientific Reports* 7, 1561. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01629-z>
- Poulton, A.J., Holligan, P.M., Charalampopoulou, A., Adey, T.R., 2017. Coccolithophore ecology in the tropical and subtropical Atlantic Ocean: New perspectives from the Atlantic meridional transect (AMT) programme. *Progress in Oceanography, The Atlantic Meridional Transect programme (1995-2016)* 158, 150–170. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2017.01.003>
- Powell, R.L., Yoo, E.-H., Still, C.J., 2012. Vegetation and soil carbon-13 isoscapes for South America: integrating remote sensing and ecosystem isotope measurements. *Ecosphere* 3, art109. <https://doi.org/10.1890/ES12-00162.1>
- Poynter, J.G., Farrimond, P., Robinson, N., Eglinton, G., 1989. Aeolian-Derived Higher Plant Lipids in the Marine Sedimentary Record: Links with Palaeoclimate, in: *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport*, NATO ASI Series, Series C. Leinen, M. and Sarnthein, M., pp. 435–462.
- Prahl, F.G., Wakeham, S.G., 1987. Calibration of unsaturation patterns in long-chain ketone compositions for palaeotemperature assessment. *Nature* 330, 367–369. <https://doi.org/10.1038/330367a0>
- Qin, W., Carlson, L.T., Ambrust, E.V., 2015. Confounding effects of oxygen and temperature on the TEX86 signature of marine Thaumarchaeota. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112, 10979–84.
- R Core Team, n.d. R: A language and environment for statistical computing.
- Raberg, J.H., Miller, G.H., Geirsdóttir, Á., Sepúlveda, J., 2022. Near-universal trends in brGDGT lipid distributions in nature. *Sci. Adv.* 8, eabm7625. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abm7625>
- Rahmstorf, S., 2002. Ocean circulation and climate during the past 120,000 years. *Nature* 419, 207–214. <https://doi.org/10.1038/nature01090>
- Rao, V.B., De Lima, M.C., Franchito, S.H., 1993. Seasonal and interannual variations of rainfall over eastern Northeast Brazil. *Journal of Climate* 6, 1754–1763.
- Rao, Z., Guo, W., Cao, J., Shi, F., Jiang, H., Li, C., 2017. Relationship between the stable carbon isotopic composition of modern plants and surface soils and climate: A global review. *Earth-Science Reviews* 165, 110–119. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.12.007>

- Ravelo, A.C., Fairbanks, R.G., Philander, S.G.H., 1990. Reconstructing tropical Atlantic hydrography using planktonic foraminifera and an ocean model. *Paleoceanography* 5, 409–431. <https://doi.org/10.1029/PA005i003p00409>
- Reimer, P.J., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Blackwell, P.G., Ramsey, C.B., Buck, C.E., Cheng, H., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P.M., Guilderson, T.P., Hafliðason, H., Hajdas, I., Hatté, C., Heaton, T.J., Hoffmann, D.L., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kaiser, K.F., Kromer, B., Manning, S.W., Niu, M., Reimer, R.W., Richards, D.A., Scott, E.M., Southon, J.R., Staff, R.A., Turney, C.S.M., 2013. INTCAL13 and MARINE13 radiocarbon age calibration curves 0–50,000 years cal BP. *Radiocarbon* 55, 1869–1887.
- Remeikaitė-Nikienė, N., Lujanienė, G., Malejevas, V., Barisevičiūtė, R., Žilius, M., Garnaga-Budrė, G., Stankevičius, A., 2016. Distribution and sources of organic matter in sediments of the south-eastern Baltic Sea. *Journal of Marine Systems* 157, 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2015.12.011>
- Rezende, C.L., 2018. From hotspot to hopespot: An opportunity for the Brazilian Atlantic Forest. *Perspectives in Ecology and Conservation* 8.
- Ribeiro, M.C., Martensen, A.C., Metzger, J.P., Tabarelli, M., Scarano, F., Fortin, M.-J., 2011. The Brazilian Atlantic Forest: A Shrinking Biodiversity Hotspot, in: Zachos, F.E., Habel, J.C. (Eds.), *Biodiversity Hotspots: Distribution and Protection of Conservation Priority Areas*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 405–434. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-20992-5\\_21](https://doi.org/10.1007/978-3-642-20992-5_21)
- Rice, A., Nooteboom, P.D., van Sebille, E., Peterse, F., Ziegler, M., Sluijs, A., 2022. Limited Lateral Transport Bias During Export of Sea Surface Temperature Proxy Carriers in the Mediterranean Sea. *Geophysical Research Letters* 49. <https://doi.org/10.1029/2021GL096859>
- Roberts, W.H.G., Valdes, P.J., Singarayer, J.S., 2017. Can energy fluxes be used to interpret glacial/interglacial precipitation changes in the tropics? *Geophys. Res. Lett.* 44, 6373–6382. <https://doi.org/10.1002/2017GL073103>
- Rodrigues, R.R., Rothstein, L.M., Wimbush, M., 2007. Seasonal Variability of the South Equatorial Current Bifurcation in the Atlantic Ocean: A Numerical Study. *Journal of Physical Oceanography* 37, 16–30. <https://doi.org/10.1175/JPO2983.1>
- Rodríguez-Zorro, P.A., Ledru, M.-P., Bard, E., Aquino-Alfonso, O., Camejo, A., Daniau, A.-L., Favier, C., Garcia, M., Mineli, T.D., Rostek, F., Ricardi-Branco, F., Sawakuchi, A.O., Simon, Q., Tachikawa, K., Thouveny, N., 2020. Shut down of the South American summer monsoon during the penultimate glacial. *Scientific Reports* 10, 6275. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-62888-x>
- Rontani, J.-F., Volkman, J.K., Prahl, F.G., Wakeham, S.G., 2013. Biotic and abiotic degradation of alkenones and implications for paleoproxy applications: A review. *Organic Geochemistry* 59, 95–113. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2013.04.005>
- Rosell-Melé, A., Prahl, F.G., 2013. Seasonality of UK'37 temperature estimates as inferred from sediment trap data. *Quaternary Science Reviews* 72, 128–136. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2013.04.017>
- Rual, P., Jarrige, F., 1984. Tropical Atlantic thermal structures along the Europe-Brazil ship line. *Geophys. Res. Lett.* 11, 775–778. <https://doi.org/10.1029/GL011i008p00775>
- Rühs, S., Durgadoo, J.V., Behrens, E., Biastoch, A., 2013. Advective timescales and pathways of Agulhas leakage. *Geophysical Research Letters* 40, 3997–4000. <https://doi.org/10.1002/grl.50782>
- Sage, R.F., Wedin, D.A., Li, M., 1999. The Biogeography of C4 Photosynthesis: Patterns and Controlling Factors, in: *C4 Plant Biology*. Elsevier, pp. 313–I. <https://doi.org/10.1016/B978-012614440-6/50011-2>
- Santos, T.P., Lessa, D.O., Venancio, I.M., Chiessi, C.M., Mulitza, S., Kuhnert, H., Govin, A., Machado, T., Costa, K.B., Toledo, F., Dias, B.B., Albuquerque, A.L.S., 2017. Prolonged warming of the Brazil Current precedes deglaciations. *Earth and Planetary Science Letters* 463, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.01.014>
- Santos, T.P., Shimizu, M.H., Nascimento, R.A., Venancio, I.M., Campos, M.C., Portilho-Ramos, R.C., Ballalai, J.M., Lessa, D.O., Crivellari, S., Nagai, R.H., Chiessi, C.M., Kuhnert, H., Bahr, A., Albuquerque, A.L.S., 2022. A data-model perspective on the Brazilian margin surface warming from the Last Glacial

- Maximum to the Holocene. *Quaternary Science Reviews* 286, 107557. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2022.107557>
- Savoie, N., Aminot, A., Tréguer, P., Fontugne, M., Naulet, N., Kérouel, R., 2003. Dynamics of particulate organic matter  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  during spring phytoplankton blooms in a macrotidal ecosystem (Bay of Seine, France). *Marine Ecology Progress Series* 255, 27–41. <https://doi.org/10.3354/meps255027>
- Schäfer, I.K., Lanny, V., Franke, J., Eglinton, T.I., Zech, M., Vysloužilová, B., Zech, R., 2016. Leaf waxes in litter and topsoils along a European transect. *SOIL* 2, 551–564. <https://doi.org/10.5194/soil-2-551-2016>
- Schefuß, E., Kuhlmann, H., Mollenhauer, G., Prange, M., Pätzold, J., 2011. Forcing of wet phases in southeast Africa over the past 17,000 years. *Nature* 480, 509–512. <https://doi.org/10.1038/nature10685>
- Schettini, C.A.F., Domingues, E. de C., Truccolo, E.C., Oliveira Filho, J.C. de, Mazzini, P.L.F., 2017. Seasonal variability of water masses and currents at the eastern Brazilian continental shelf (7.5–9 ° S). *Regional Studies in Marine Science* 16, 131–144. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2017.08.012>
- Schettini, C.A.F., Silva, L.A., Valença, L.M.M., Manso, V.A.V., 2021. Transport processes in the Santa Cruz Channel, Brazil. *Regional Studies in Marine Science* 45, 101812. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2021.101812>
- Schlitzer, R., 2020. Ocean Data View.
- Schmidt, M.W., Chang, P., Hertzberg, J.E., Them, T.R., Ji, L., Otto-Bliesner, B.L., 2012. Impact of abrupt deglacial climate change on tropical Atlantic subsurface temperatures. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109, 14348–14352. <https://doi.org/10.1073/pnas.1207806109>
- Schmidt, M.W., Chang, P., Parker, A.O., Ji, L., He, F., 2017. Deglacial Tropical Atlantic subsurface warming links ocean circulation variability to the West African Monsoon. *Scientific Reports* 7, 15390. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15637-6>
- Schmidt, M.W., Spero, H.J., 2011. Meridional shifts in the marine ITCZ and the tropical hydrologic cycle over the last three glacial cycles. *Paleoceanography* 26, PA1206. <https://doi.org/10.1029/2010PA001976>
- Schneider, R.R., Müller, P.J., Ruhland, G., 1995. Late Quaternary surface circulation in the east equatorial South Atlantic: Evidence from Alkenone sea surface temperatures. *Paleoceanography* 10, 197–219. <https://doi.org/10.1029/94PA03308>
- Schouten, S., Hopmans, E.C., Schefuß, E., Sinninghe Damsté, J.S., 2002. Distributional variations in marine crenarchaeotal membrane lipids: a new tool for reconstructing ancient sea water temperatures? *Earth and Planetary Science Letters* 204, 265–274. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(02\)00979-2](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00979-2)
- Schouten, S., Hopmans, E.C., Sinninghe Damsté, J.S., 2013. The organic geochemistry of glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids: A review. *Organic Geochemistry* 54, 19–61. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.09.006>
- Schwab, V.F., Sachs, J.P., 2011. Hydrogen isotopes in individual alkenones from the Chesapeake Bay estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 7552–7565. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.09.031>
- Schwing, P., Chanton, J., Bosman, S., Brooks, G., Larson, R.A., Romero, I., Diercks, A., 2023. Organic carbon and planktic foraminifera radiocarbon derived Holocene sediment accumulation rates in the northern slopes of the Gulf of Mexico. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 193, 103959. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2022.103959>
- Shackleton, N.J., Hall, M.A., Vincent, E., 2000. Phase relationships between millennial-scale events 64,000–24,000 years ago. *Paleoceanography* 15, 565–569. <https://doi.org/10.1029/2000PA000513>
- Shi, N., Schneider, R., Beug, H.-J., Dupont, L.M., 2001. Southeast trade wind variations during the last 135 kyr: evidence from pollen spectra in eastern South Atlantic sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 187, 311–321. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(01\)00267-9](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00267-9)
- Siddall, M., Chappell, J., Potter, E.-K., 2007. 7. Eustatic sea level during past interglacials, in: *Developments in Quaternary Sciences*. Elsevier, pp. 75–92. [https://doi.org/10.1016/S1571-0866\(07\)80032-7](https://doi.org/10.1016/S1571-0866(07)80032-7)
- Sikes, E.L., Uhle, M.E., Nodder, S.D., Howard, M.E., 2009. Sources of organic matter in a coastal marine environment: Evidence from n-alkanes and their  $\delta^{13}\text{C}$  distributions in the Hauraki Gulf, New Zealand. *Marine Chemistry* 113, 149–163. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2008.12.003>

- Silveira, M.H.B., Mascarenhas, R., Cardoso, D., Batalha-Filho, H., 2019. Pleistocene climatic instability drove the historical distribution of forest islands in the northeastern Brazilian Atlantic Forest. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 527, 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2019.04.028>
- Simon, M.H., Arthur, K.L., Hall, I.R., Peeters, F.J.C., Loveday, B.R., Barker, S., Ziegler, M., Zahn, R., 2013. Millennial-scale Agulhas Current variability and its implications for salt-leakage through the Indian–Atlantic Ocean Gateway. *Earth and Planetary Science Letters* 383, 101–112. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.09.035>
- Simon, M.H., Ziegler, M., Bosmans, J., Barker, S., Reason, C.J.C., Hall, I.R., 2015. Eastern South African hydroclimate over the past 270,000 years. *Scientific Reports* 5, 18153. <https://doi.org/10.1038/srep18153>
- Sinninghe Damsté, J.S., 2016. Spatial heterogeneity of sources of branched tetraethers in shelf systems: The geochemistry of tetraethers in the Berau River delta (Kalimantan, Indonesia). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 186, 13–31. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.04.033>
- Smith, J.M., Chavez, F.P., Francis, C.A., 2014. Ammonium Uptake by Phytoplankton Regulates Nitrification in the Sunlit Ocean. *PLOS ONE* 9, e108173. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0108173>
- Souza, P., Cavalcanti, I.F.A., 2009. Atmospheric centres of action associated with the Atlantic ITCZ position. *Int. J. Climatol.* 29, 2091–2105. <https://doi.org/10.1002/joc.1823>
- Stock, W.D., Chuba, D.K., Verboom, G.A., 2004. Distribution of South African C3 and C4 species of Cyperaceae in relation to climate and phylogeny. *Austral Ecol* 29, 313–319. <https://doi.org/10.1111/j.1442-9993.2004.01368.x>
- Stocker, T.F., Johnsen, S.J., 2003. A minimum thermodynamic model for the bipolar seesaw. *Paleoceanography* 18. <https://doi.org/10.1029/2003PA000920>
- Stramma, L., England, M., 1999. On the water masses and mean circulation of the South Atlantic Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 104, 20863–20883. <https://doi.org/10.1029/1999JC900139>
- Struck, J., Bliedtner, M., Strobel, P., Schumacher, J., Bazarradnaa, E., Zech, R., 2020. Leaf wax n-alkane patterns and compound-specific d13C of plants and topsoils from semi-arid and arid Mongolia. *Biogeosciences* 17, 567–580. <https://doi.org/10.5194/bg-17-567-2020>
- Stuut, J.-B.W., Prins, M.A., Schneider, R.R., Weltje, G.J., Jansen, J.H.F., Postma, G., 2002. A 300-kyr record of aridity and wind strength in southwestern Africa: inferences from grain-size distributions of sediments on Walvis Ridge, SE Atlantic. *Marine Geology* 180, 221–233. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(01\)00215-8](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(01)00215-8)
- Suh, Y.J., Diefendorf, A.F., Freimuth, E.J., Hyun, S., 2020. Last interglacial (MIS 5e) and Holocene paleohydrology and paleovegetation of midcontinental North America from Gulf of Mexico sediments. *Quaternary Science Reviews* 227, 106066. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2019.106066>
- Szczepańska, A., Zaborska, A., Maciejewska, A., Kuliński, K., Pempkowiak, J., 2012. Distribution and origin of organic matter in the Baltic Sea sediments dated with 210Pb and 137Cs. *Geochronometria* 39, 1–9. <https://doi.org/10.2478/s13386-011-0058-x>
- Tang, Z., Shi, X., Zhang, X., Chen, Z., Chen, M.-T., Wang, X., Wang, H., Liu, H., Lohmann, G., Li, P., Ge, S., Huang, Y., 2016. Deglacial biogenic opal peaks revealing enhanced Southern Ocean upwelling during the last 513 ka. *Quaternary International* 425, 445–452. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2016.09.020>
- Taylor, K.W.R., Huber, M., Hollis, C.J., Hernandez-Sanchez, M.T., Pancost, R.D., 2013. Re-evaluating modern and Palaeogene GDGT distributions: Implications for SST reconstructions. *Global and Planetary Change* 108, 158–174. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2013.06.011>
- Tcherkez, G., 2010. *Isotopie biologique : Introduction aux effets isotopiques et à leurs applications en biologie, Lavoisier. Editions Tec & Doc.*



- Tierney, J.E., Tingley, M.P., 2018. BAYSPLINE: A New Calibration for the Alkenone Paleothermometer. *Paleoceanography and Paleoclimatology* 33, 281–301. <https://doi.org/10.1002/2017PA003201>
- Tierney, J.E., Tingley, M.P., 2014. A Bayesian, spatially-varying calibration model for the TEX<sub>86</sub> proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 127, 83–106. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.11.026>
- Toledo, F.A.L., Costa, K.B., Pivel, M.A.G., 2007. Salinity changes in the western tropical South Atlantic during the last 30 kyr. *Global and Planetary Change* 57, 383–395. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2007.01.001>
- Tomasella, J., 2018. Desertification trends in the Northeast of Brazil over the period 2000–2016 10.
- Tütken, T., 2011. The diet of sauropod dinosaurs – Implications from carbon isotope analysis of teeth, bones, and plants, in: *Biology of the Sauropod Dinosaurs: Understanding the Life of Giants*. pp. 57–79.
- Twichell, S.C., Meyers, P.A., Diester-Haass, L., 2002. Significance of high C/N ratios in organic-carbon-rich Neogene sediments under the Benguela Current upwelling system. *Organic Geochemistry* 33, 715–722. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00042-6](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00042-6)
- Tzedakis, P.C., Raynaud, D., McManus, J.F., Berger, A., Brovkin, V., Kiefer, T., 2009. Interglacial diversity. *Nature Geosciences* 2, 751–755.
- Udoh, E.C., Li, L., Chen, M., Dan, S.F., Chen, L., Zhang, J., Jia, G., He, J., 2022. Distribution characteristics of terrestrial and marine lipid biomarkers in surface sediment and their implication for the provenance and palaeoceanographic application in the northern South China Sea. *Marine Geology* 452, 106899. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2022.106899>
- Umling, N.E., Oppo, D.W., Chen, P., Yu, J., Liu, Z., Yan, M., Gebbie, G., Lund, D.C., Pietro, K.R., Jin, Z.D., Huang, K.-F., Costa, K.B., Toledo, F.A.L., 2019. Atlantic Circulation and Ice Sheet Influences on Upper South Atlantic Temperatures During the Last Deglaciation. *Paleoceanography and Paleoclimatology* 34, 990–1005. <https://doi.org/10.1029/2019PA003558>
- Urey, H.C., Lowenstam, H.A., Epstein, S., McKinney, C.R., 1951. Measurement of paleotemperatures and temperatures of the upper cretaceous of England, Denmark and the Southeastern United States. *GSA Bulletin* 62, 399–416. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1951\)62\[399:MOPATO\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1951)62[399:MOPATO]2.0.CO;2)
- Usui, T., Nagao, S., Yamamoto, M., Suzuki, K., Kudo, I., Montani, S., Noda, A., Minagawa, M., 2006. Distribution and sources of organic matter in surficial sediments on the shelf and slope off Tokachi, western North Pacific, inferred from C and N stable isotopes and C/N ratios. *Marine Chemistry* 98, 241–259. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.10.002>
- Utida, G., Cruz, F.W., Etourneau, J., Bouloubassi, I., Schefuß, E., Vuille, M., Novello, V.F., Prado, L.F., Sifeddine, A., Klein, V., Zular, A., Viana, J.C.C., Turcq, B., 2019. Tropical South Atlantic influence on Northeastern Brazil precipitation and ITCZ displacement during the past 2300 years. *Sci Rep* 9, 1698. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-38003-6>
- van der Weijst, C.M.H., van der Laan, K.J., Peterse, F., Reichert, G.-J., Sangiorgi, F., Schouten, S., Veenstra, T.J.T., Sluijs, A., 2022. A 15-million-year surface- and subsurface-integrated TEX<sub>86</sub> temperature record from the eastern equatorial Atlantic. *Clim. Past* 18, 1947–1962. <https://doi.org/10.5194/cp-18-1947-2022>
- Venancio, I.M., Mulitza, S., Govin, A., Santos, T.P., Lessa, D.O., Albuquerque, A.L.S., Chiessi, C.M., Tiedemann, R., Vahlenkamp, M., Bickert, T., Schulz, M., 2018. Millennial- to Orbital-Scale Responses of Western Equatorial Atlantic Thermocline Depth to Changes in the Trade Wind System Since the Last Interglacial. *Paleoceanography and Paleoclimatology* 33, 1490–1507. <https://doi.org/10.1029/2018PA003437>
- Véquaud, P., Derenne, S., Anquetil, C., Collin, S., Poulenard, J., Sabatier, P., Hugué, A., 2021. Influence of environmental parameters on the distribution of bacterial lipids in soils from the French Alps: Implications for paleo-reconstructions. *Organic Geochemistry* 153, 104194. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2021.104194>
- Vink, A., Rühlemann, C., Zonneveld, K.A.F., Mulitza, S., Hüls, M., Willems, H., 2001. Shifts in the position of the north equatorial current and rapid productivity changes in the western tropical Atlantic during the last glacial. *Paleoceanography* 16, 479–490. <https://doi.org/10.1029/2000PA000582>

- Vogts, A., Schefuß, E., Badewien, T., Rullkötter, J., 2012. n-Alkane parameters from a deep sea sediment transect off southwest Africa reflect continental vegetation and climate conditions. *Organic Geochemistry* 47, 109–119. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.03.011>
- Voigt, I., Cruz, A.P.S., Mulitza, S., Chiessi, C.M., Mackensen, A., Lippold, J., Antz, B., Zabel, M., Zhang, Y., Barbosa, C.F., Tisserand, A.A., 2017. Variability in mid-depth ventilation of the western Atlantic Ocean during the last deglaciation: Deglacial Ventilation Changes. *Paleoceanography* 32, 948–965. <https://doi.org/10.1002/2017PA003095>
- Waelbroeck, C., Pichat, S., Böhm, E., Lougheed, B.C., Faranda, D., Vrac, M., Missiaen, L., Vazquez Riveiros, N., Burckel, P., Lippold, J., Arz, H.W., Dokken, T., Thil, F., Dapoigny, A., 2018. Relative timing of precipitation and ocean circulation changes in the western equatorial Atlantic over the last 45 kyr. *Climate of the Past* 14, 1315–1330. <https://doi.org/10.5194/cp-14-1315-2018>
- Waelbroeck, C., Skinner, L.C., Labeyrie, L., Duplessy, J.-C., Michel, E., Vazquez Riveiros, N., Gherardi, J.-M., Dewilde, F., 2011. The timing of deglacial circulation changes in the Atlantic. *Paleoceanography* 26, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2010PA002007>
- Wagner, R.G., 1996. Mechanisms Controlling Variability of the Interhemispheric Sea Surface Temperature Gradient in the Tropical Atlantic. *Journal of Climate* 9, 2010–2019. [https://doi.org/10.1175/1520-0442\(1996\)009<2010:MCVOTI>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0442(1996)009<2010:MCVOTI>2.0.CO;2)
- Wang, M., Zong, Y., Zheng, Z., Man, M., Hu, J., Tian, L., 2018. Utility of brGDGTs as temperature and precipitation proxies in subtropical China. *Sci Rep* 8, 194. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-17964-0>
- Wang, X., Auler, A.S., Edwards, R.L., Cheng, H., Cristalli, P.S., Smart, P.L., Richards, D.A., Shen, C.-C., 2004. Wet periods in northeastern Brazil over the past 210 kyr linked to distant climate anomalies. *Nature* 432, 740–743. <https://doi.org/10.1038/nature03067>
- Wang, Y., Yang, J., Wang, G., Zhang, Y., Zhang, R., Li, T., Russell, J., Wang, J., Wang, X., Zhang, F., Song, Y., Yu, X., Hu, J., Liu, Z., Guan, M., Han, Q., 2022. Source Identification of brGDGTs in the Surface Sediments of the East China Sea. *Front. Earth Sci.* 9, 796539. <https://doi.org/10.3389/feart.2021.796539>
- Weiss, G.M., Schouten, S., Sinninghe Damsté, J.S., van der Meer, M.T.J., 2019. Constraining the application of hydrogen isotopic composition of alkenones as a salinity proxy using marine surface sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 250, 34–48. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.01.038>
- Weldeab, S., Schneider, R.R., Kölling, M., 2006. Deglacial sea surface temperature and salinity increase in the western tropical Atlantic in synchrony with high latitude climate instabilities. *Earth and Planetary Science Letters* 241, 699–706. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.11.012>
- Wendt, K.A., Li, X., Edwards, R.L., Cheng, H., Spötl, C., 2021. Precise timing of MIS 7 substages from the Austrian Alps. *Climate of the Past* 17, 1443–1454.
- Williams, C.J.R., Guarino, M.-V., Capron, E., Malmierca-Vallet, I., Singarayer, J.S., Sime, L.C., Lunt, D.J., Valdes, P.J., 2020. CMIP6/PMIP4 simulations of the mid-Holocene and Last Interglacial using HadGEM3: comparison to the pre-industrial era, previous model versions and proxy data. *Climate of the Past* 16, 1429–1450. <https://doi.org/10.5194/cp-16-1429-2020>
- Wilson, G.P., Lamb, A.L., Leng, M.J., Gonzalez, S., Huddart, D., 2005. Variability of organic  $\delta^{13}\text{C}$  and C/N in the Mersey Estuary, U.K. and its implications for sea-level reconstruction studies. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 64, 685–698. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2005.04.003>
- Wilson, K.E., Maslin, M.A., Burns, S.J., 2011. Evidence for a prolonged retroflexion of the North Brazil Current during glacial stages. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 301, 86–96. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2011.01.003>
- Wolff, T., Mulitza, S., Rühlemann, C., Wefer, G., 1999. Response of the tropical Atlantic thermocline to Late Quaternary Trade Wind changes. *Paleoceanography* 14, 374–383. <https://doi.org/10.1029/1999PA900011>

- Wynn, P.M., Brocks, J.J., 2014. A framework for the extraction and interpretation of organic molecules in speleothem carbonate: Extracting and interpreting organic molecules in speleothems. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 28, 845–854. <https://doi.org/10.1002/rcm.6843>
- Xiao, W., Wang, Y., Zhou, S., Hu, L., Yang, H., Xu, Y., 2016. Ubiquitous production of branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers (brGDGTs) in global marine environments: A new source indicator for brGDGTs. *Biogeosciences* 13, 5883–5894.
- Xiao, W., Xu, Y., Lin, J., Zeng, Z., Liu, Y., Zhang, H., Zhang, C., 2022. Global scale production of brGDGTs by benthic marine bacteria: Implication for developing ocean bottom environmental proxies. *Global and Planetary Change* 211, 103783. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2022.103783>
- Xing, L., Zhang, H., Yuan, Z., Sun, Y., Zhao, M., 2011. Terrestrial and marine biomarker estimates of organic matter sources and distributions in surface sediments from the East China Sea shelf. *Continental Shelf Research* 31, 1106–1115. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2011.04.003>
- Xing, L., Zhao, M., Gao, W., Wang, F., Zhang, H., Li, L., Liu, J., Liu, Y., 2014. Multiple proxy estimates of source and spatial variation in organic matter in surface sediments from the southern Yellow Sea. *Organic Geochemistry* 76, 72–81. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.07.005>
- Yang, T.-N., Lee, T.-Q., Meyers, P.A., Song, S.-R., Kao, S.-J., Löwemark, L., Chen, R.-F., Chen, H.-F., Wei, K.-Y., Fan, C.-W., Shiau, L.-J., Chiang, H.-W., Chen, Y.-G., Chen, M.-T., 2011. Variations in monsoonal rainfall over the last 21 kyr inferred from sedimentary organic matter in Tung-Yuan Pond, southern Taiwan. *Quaternary Science Reviews* 30, 3413–3422. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2011.08.017>
- Yu, F., Zong, Y., Lloyd, J.M., Huang, G., Leng, M.J., Kendrick, C., Lamb, A.L., Yim, W.W.-S., 2010. Bulk organic  $\delta^{13}\text{C}$  and C/N as indicators for sediment sources in the Pearl River delta and estuary, southern China. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 87, 618–630. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2010.02.018>
- Zakem, E.J., Al-Haj, A., Church, M.J., van Dijken, G.L., Dutkiewicz, S., Foster, S.Q., Fulweiler, R.W., Mills, M.M., Follows, M.J., 2018. Ecological control of nitrite in the upper ocean. *Nature Communications* 9, 1206. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03553-w>
- Zang, J., Lei, Y., Yang, H., 2018. Distribution of glycerol ethers in Turpan soils: implications for use of GDGT-based proxies in hot and dry regions. *Front. Earth Sci.* 12, 862–876. <https://doi.org/10.1007/s11707-018-0722-z>
- Zell, C., Kim, J.-H., Hollander, D., Lorenzoni, L., Baker, P., Silva, C.G., Nittrouer, C., Sinninghe Damsté, J.S., 2014. Sources and distributions of branched and isoprenoid tetraether lipids on the Amazon shelf and fan: Implications for the use of GDGT-based proxies in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 139, 293–312. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.04.038>
- Zhang, Y.G., Pagani, M., Wang, Z., 2016. Ring Index: A new strategy to evaluate the integrity of  $\text{TEX}_{86}$  paleothermometry. *Paleoceanography* 31, 220–232. <https://doi.org/10.1002/2015PA002848>
- Zhang, Y.G., Zhang, C.L., Liu, X.-L., Li, L., Hinrichs, K.-U., Noakes, J.E., 2011. Methane Index: A tetraether archaeal lipid biomarker indicator for detecting the instability of marine gas hydrates. *Earth and Planetary Science Letters* 307, 525–534. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.05.031>

# Annexes

## ----- Chapitre 3 -----

Tableau S1 : Compositions élémentaire et isotopique des échantillons prélevés au Nord-Est du Brésil (Sept. 2022)

Echantillon	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ vs. PDB)	C <sub>org</sub> (%)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰ vs Air)	N <sub>tot</sub> (%)	C <sub>org</sub> /N <sub>tot</sub>
Caatinga 1	-29,02	42,66 ± 1,54	5,30	1,91 ± 0,03	22,28
Caatinga 2	-29,10	42,99 ± 1,32	3,70	1,80 ± 0,03	23,76
Caatinga 3	-29,10	39,62 ± 1,48	6,00	1,33 ± 0,02	29,63
Mangrove 1	-28,74	40,31 ± 1,36	0,69	0,69 ± 0,01	58,42
Mata 1	-	39,95 ± 0,39	0,90	0,90 ± 0,09	44,39
Mata 2	-29,36	33,74 ± 1,20	1,44	1,44 ± 0,02	23,37
Mata 3	-29,57	46,94 ± 1,62	1,24	1,24 ± 0,02	37,72
Transition M-C 1	-29,65	43,93 ± 1,45	1,70	1,70 ± 0,02	25,82

Tableau S2 : Concentrations et indices des n-alcanes des échantillons prélevés au Nord-Est du Brésil (Sept. 2022)

Echantillon	C (n-alcanes, µg/gTOC)	ACL (C <sub>16</sub> -C <sub>35</sub> )	CPI (C <sub>17</sub> -C <sub>35</sub> )	Paq	C <sub>max</sub>	%court	%moy	%long
Mangrove 1	27,50	28,55	12,06	0,03	29	0,00	0,04	0,96
Mata 1	124,65	29,97	11,79	0,01	29	0,00	0,01	0,99
Mata 2	40,04	29,94	7,01	0,01	29	0,00	0,02	0,98
Mata 3	39,39	29,63	11,00	0,02	29	0,00	0,02	0,98
Caatinga 1	50,92	31,72	12,97	0,01	33	0,00	0,01	0,99
Caatinga 2	8,77	29,28	5,32	0,16	31	0,00	0,15	0,85
Caatinga 3	6,50	29,32	6,56	0,09	29	0,00	0,10	0,89
Trans. M-C 1	15,28	29,24	12,48	0,05	29	0,01	0,06	0,93

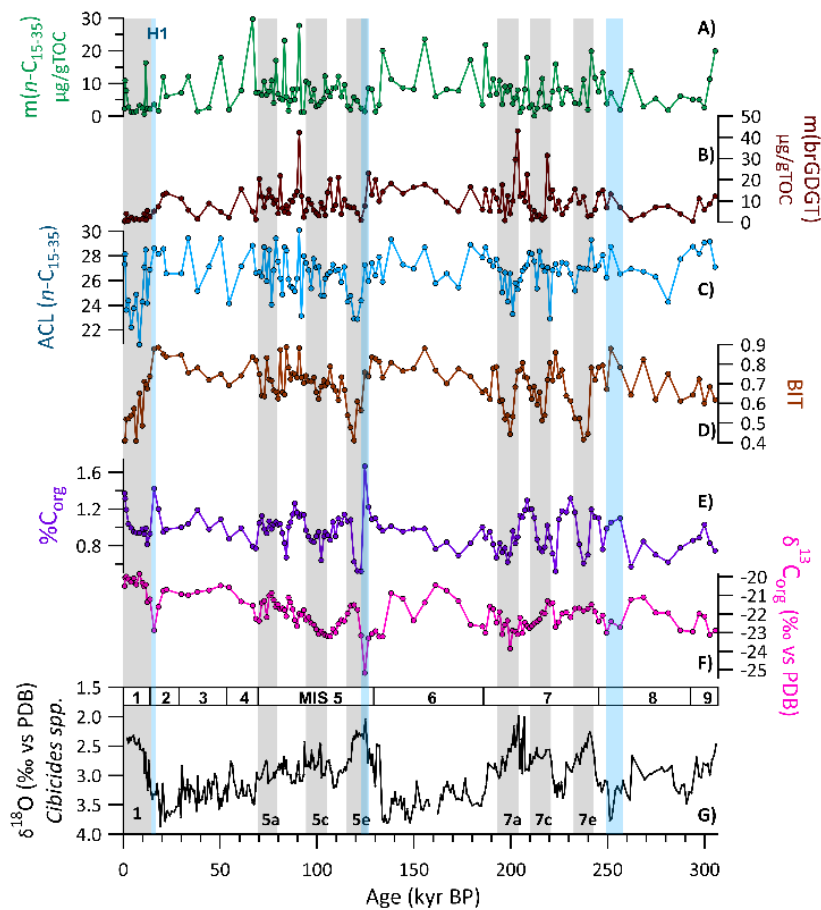


Figure S5 : Confrontation des traceurs totaux et moléculaires pour la reconstruction des contributions des sources de la matière organique. A) Abondance des brGDGTs exprimée en  $\mu\text{g/gTOC}$ . B) Abondance des n-alcanes entre  $C_{15}$  et  $C_{35}$  exprimé en  $\mu\text{g/gTOC}$ . C) Longueur de chaîne moyenne (Average Chain Length ACL) des n-alcanes entre  $C_{15}$  et  $C_{35}$ . D) Indice BIT. E) Teneur en carbone organique  $\%C_{org}$ . F) Composition isotopique en carbone ( $\delta^{13}\text{C}$  en ‰ vs PDB). G) Composition isotopique en oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$  en ‰ vs PDB) des foraminifères benthiques (*Cibicides* spp.). Les périodes grisées correspondent aux optimums (MIS 1, 5e et 7e) des périodes interglaciaires et leurs subdivisions (MIS 5a, 5c, 7a et 7c). Les intervalles humides discutés en 3.3.1 dont l'évènement de Heinrich 1 (H1) sont marqués par un rectangle bleu clair.

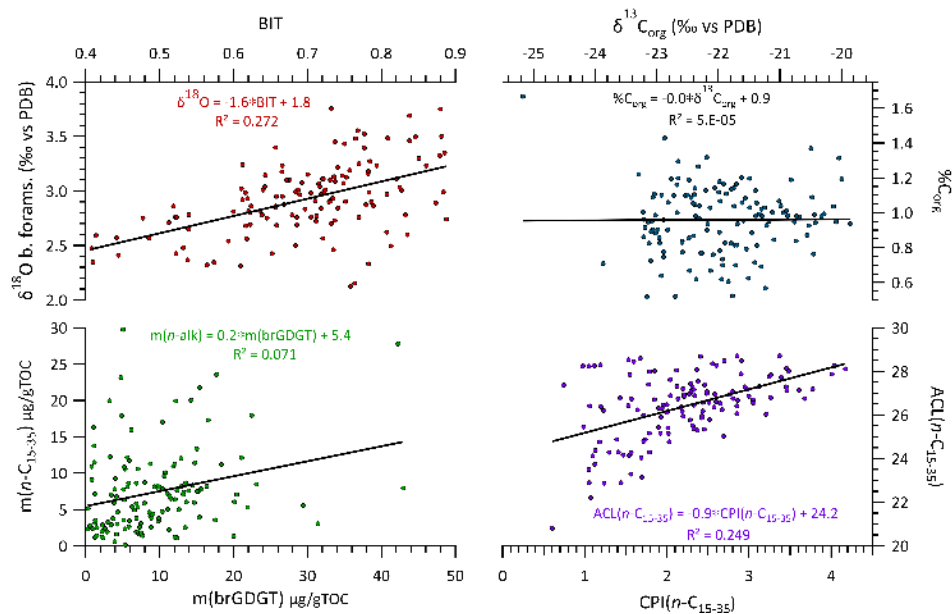


Figure S6 : Diagrammes de dispersion des traceurs présentés pour le traçage des contributions des pôles de production de la matière organique. Une régression linéaire par la méthode des moindres carrés a été appliquée aux nuages de points. Les équations et coefficients de régression sont présentés sur chaque diagramme.

----- Chapitre 4 -----

Voir section Supplementary Materials dans le Chapitre 4.

Figure S7: Chromatogramme de la fraction de polarité intermédiaire (f2) de l'échantillon 530 cm analysée par chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme.

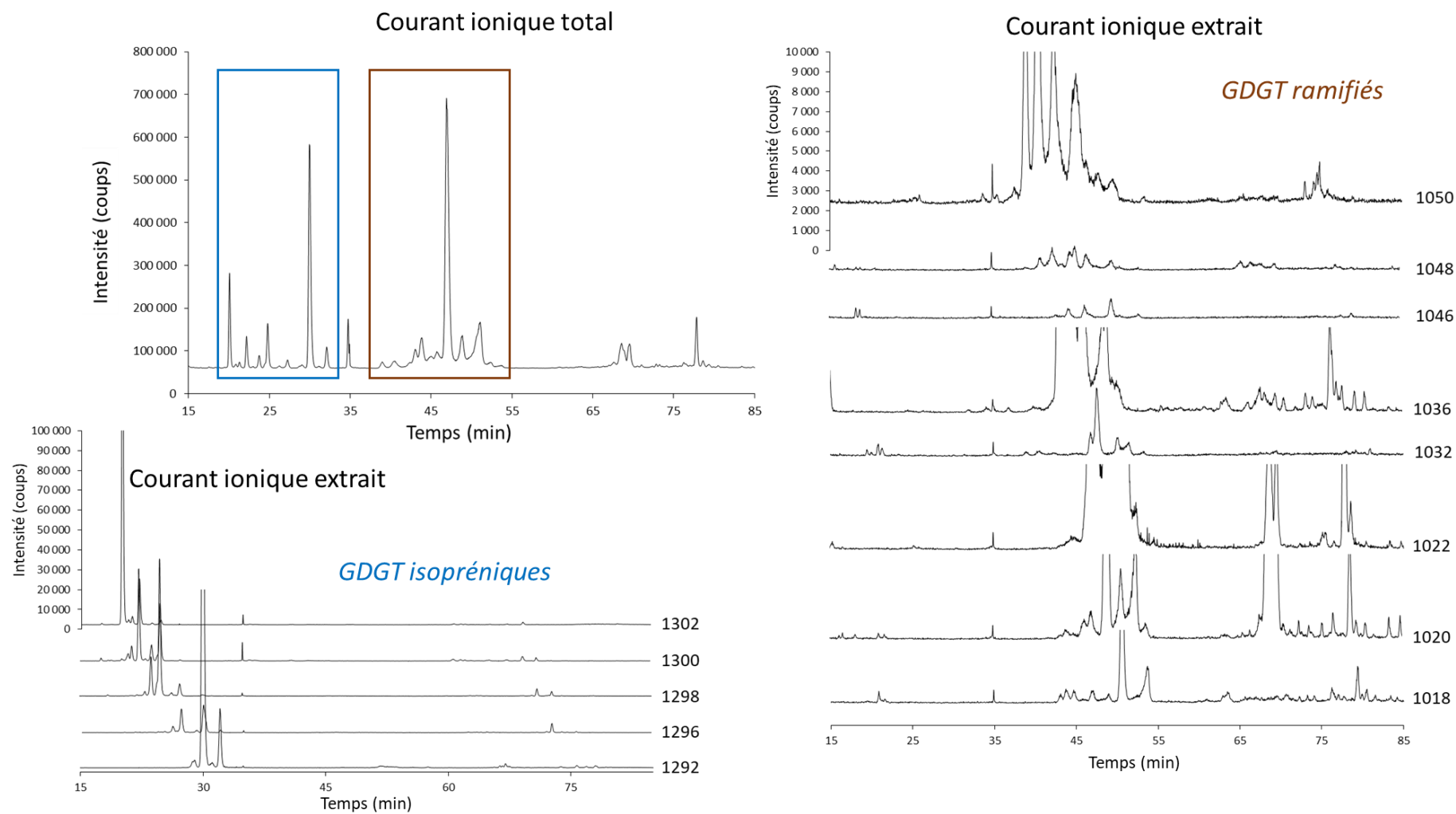


Figure S8 : Chromatogrammes de la fraction polaire (f3) issue de la séparation de l'échantillon 1520 cm analysée par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse. En haut à gauche le chromatogramme en courant ionique total. Pour les courant ioniques extraits le rapport  $m/z$  sélectionné est écrit à droite du chromatogramme. Les chromatogrammes des GDGTs isopréniques se situent en bas à gauche et ceux des GDGTs ramifiés à droite.

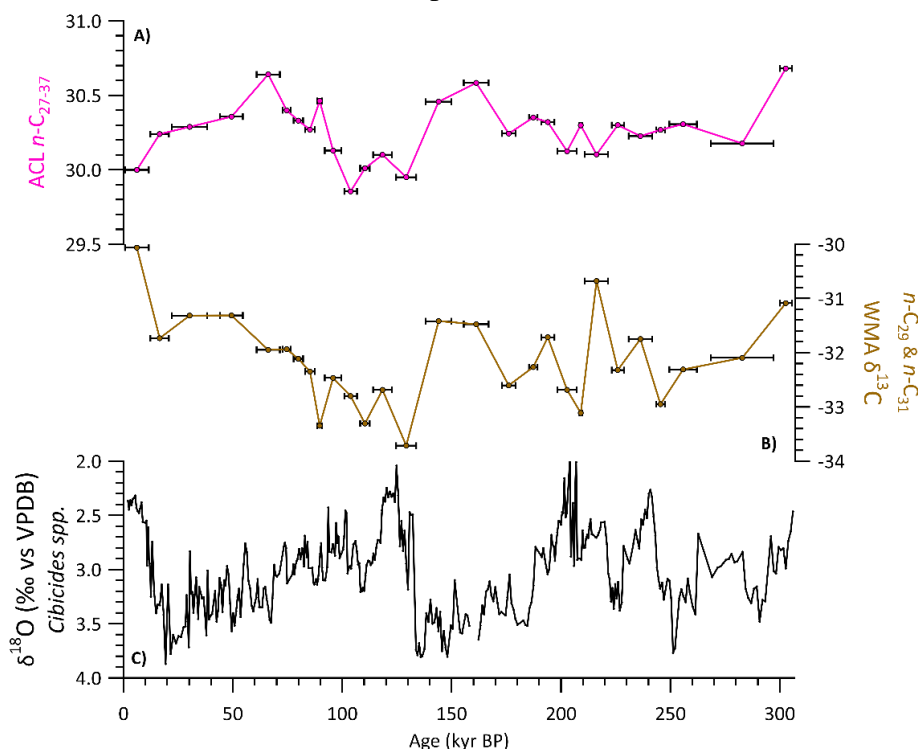


Figure S9 : Evolution du couvert de végétation au Nord-Est du Brésil. A) Longueur de chaîne moyenne (Average Chain Length ACL) des  $n$ -alcanes entre  $C_{27}$  et  $C_{37}$ . B) Composition isotopique  $\delta^{13}C$  moléculaire moyenne des  $n$ - $C_{29}$  et  $n$ - $C_{31}$ , homologues les plus abondants, pondérée par l'abondance relative des deux homologues. C) Composition isotopique en oxygène ( $\delta^{18}O$  en ‰ vs VPDB) des foraminifères benthiques (*Cibicides* spp.).

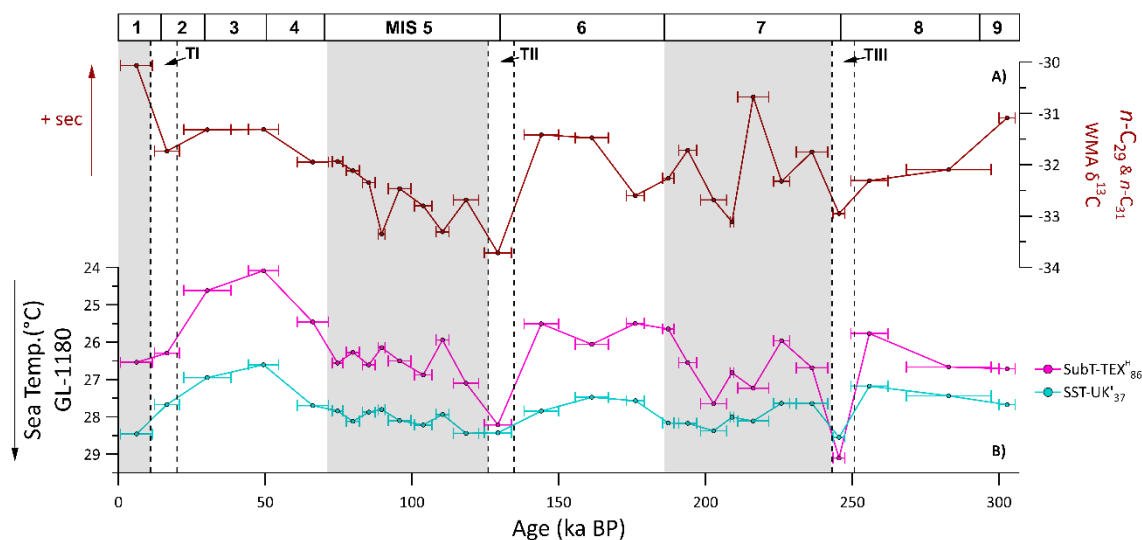


Figure S10 : Reconstruction des variations temporelles des couverts de végétation au Nord-Est du Brésil en lien avec la température de l'Atlantique tropical de l'Ouest. A) Composition isotopique  $\delta^{13}C$  moléculaire moyenne des  $n$ - $C_{29}$  et  $n$ - $C_{31}$ , homologues les plus abondants, pondérée par l'abondance relative des deux homologues. B) Température de l'océan de surface (SST-UK'37) et de la thermocline supérieure (TEX<sup>H</sup><sub>86</sub>-SubT), dans la carotte GL-1180. Les courbes de température de l'océan ont été moyennées pour correspondre aux mesures du  $\delta^{13}C$  moléculaire des  $n$ -alcanes (pour lesquelles il a fallu combiner des profondeurs) et sont présentées sur un axe vertical inversé.



Tableau S3 : Valeurs de température (33,5°W, 7,5°S) issues du World Ocean Atlas (WOA) 2013 (Locarnini et al., 2013) à l'échelle mensuelle à la surface (0 m) et au sommet de la thermocline (100 m de profondeur). Le gradient vertical normalisé est la différence entre le gradient vertical de température et la moyenne, divisé par l'écart-type. Les valeurs mensuelles moyennes de vitesse du vent ainsi que sa direction (34°W, 7,5°S ; base de données QuikSCAT) sont également présentées (Schettini et al., 2017).

Mois	SST (0 m ; °C)	SubT (100 m ; °C)	$\Delta$ ST (0-100m ; °C)	n $\Delta$ ST <sup>1</sup> (0- 100m)	Vit. Vent (m.s <sup>-1</sup> ) ; direc. Card.
Jan.	27,5	25,1	2,4	0,0	7,5 ; E
Fév.	27,9	24,9	3,0	0,7	8,4 ; ESE
Mar.	28,2	24,7	3,5	1,2	8,0 ; SE
Avr.	28,5	24,7	3,8	1,5	7,6 ; SE
Mai	28,1	24,5	3,6	1,3	7,8 ; SE
Juin	27,5	24,7	2,8	0,5	8,6 ; SSE
Jui.	26,9	25,1	1,8	-0,5	8,8 ; SSE
Août	26,4	25,1	1,2	-1,1	9,6 ; SSE
Sep.	26,1	25,0	1,0	-1,3	9,7 ; SE
Oct.	26,5	24,9	1,6	-0,8	9,2 ; ESE
Nov.	26,8	25,3	1,4	-0,9	9,8 ; E
Déc.	27,1	25,3	1,7	-0,6	9,7 ; E

<sup>1</sup>Le gradient vertical n $\Delta$ ST présenté est normalisé (soustraction de la moyenne puis division par l'écart-type)

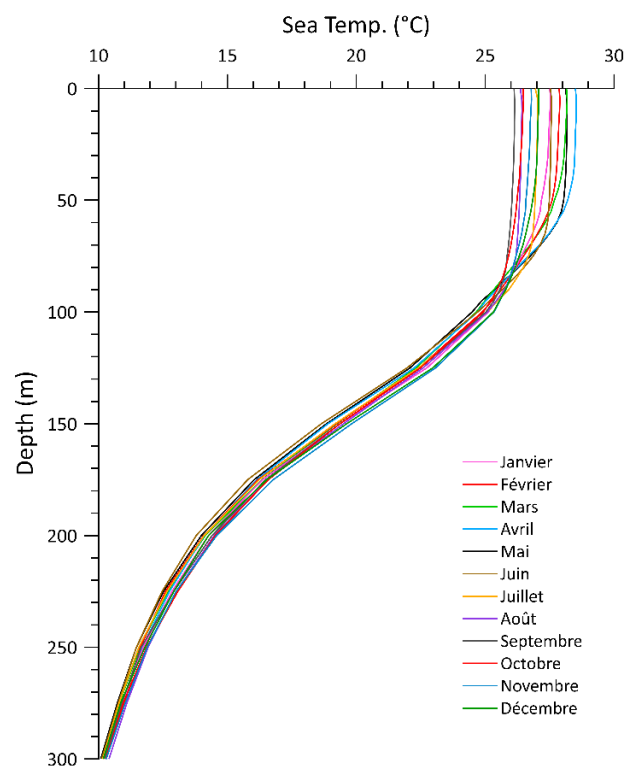


Figure S11 : Variabilité saisonnière de la structure de la colonne d'eau dans l'Atlantique tropical de l'Ouest. Profils de température de l'eau sur les premiers 300 m de la colonne d'eau. Les données de température mensuelles sont extraites du World Ocean Atlas (Locarnini et al., 2013)

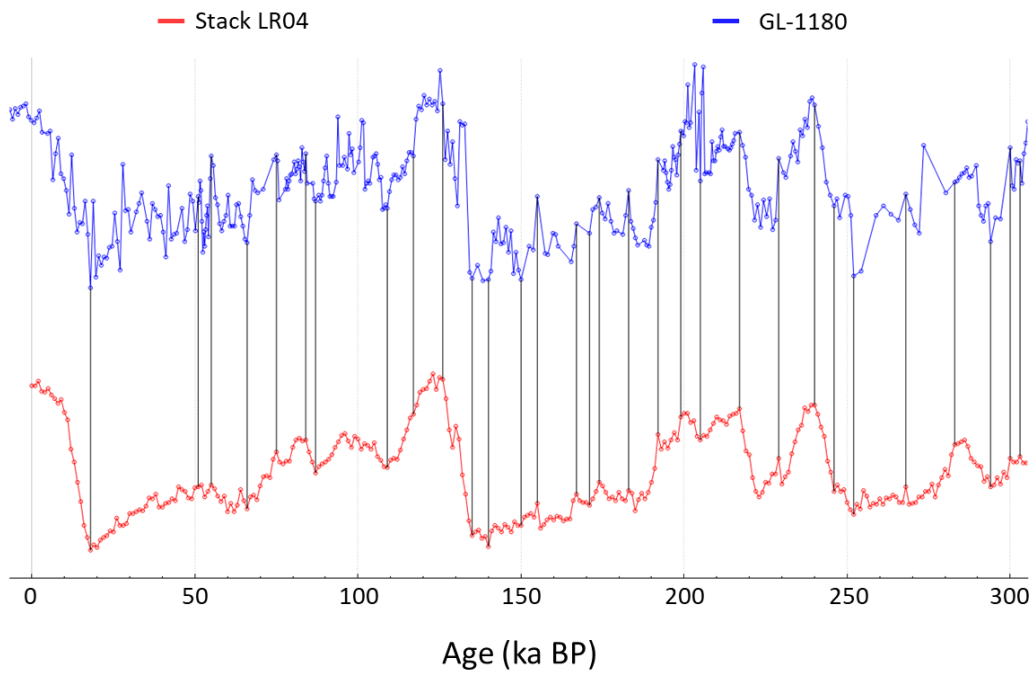


Figure S12 : Construction du nouveau modèle d'âge de la carotte GL-1180. Alignement de l'enregistrement de  $\delta^{18}O$  benthique avec le stack de référence LR04 (Lisiecki and Raymo, 2005).

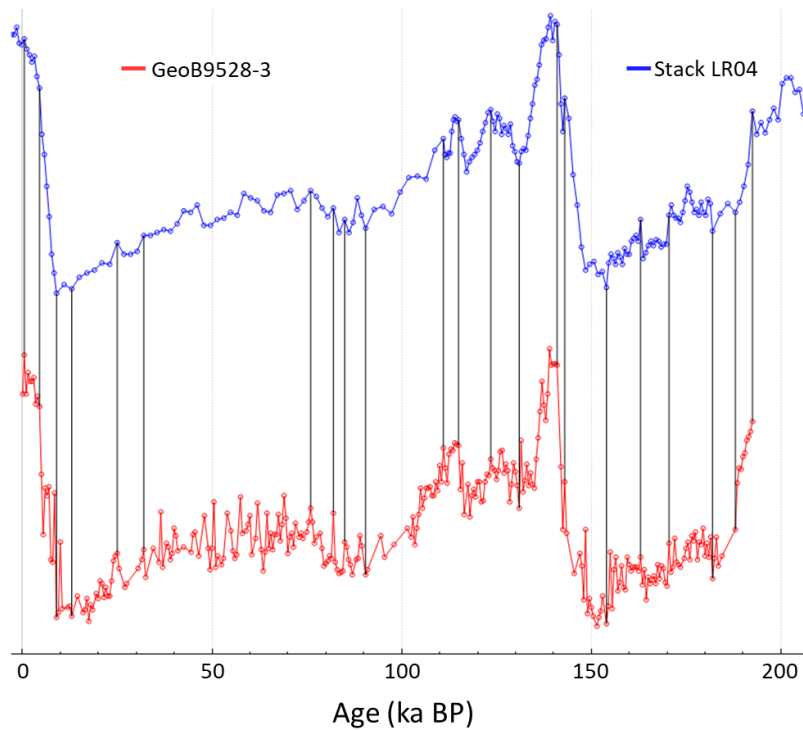


Figure S13: Construction du nouveau modèle d'âge de la carotte GeoB9528-3 (Castañeda et al., 2009). Alignement de l'enregistrement de  $\delta^{18}O$  benthique avec le stack de référence LR04 (Lisiecki and Raymo, 2005).

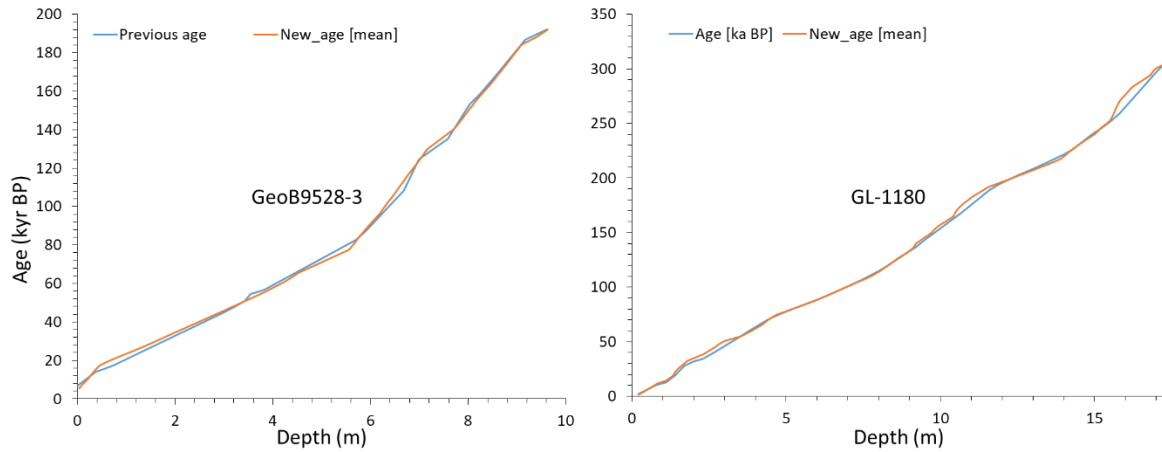


Figure S14: Comparaison des modèles d'âges préexistants (en bleu) et produits dans le cadre de cette thèse (orange) des carottes GeoB9528-3 (à gauche) et GL-1180 (à droite). Dans ce chapitre, ce sont les nouveaux modèles d'âges qui sont utilisés car ils ont été produits avec une même référence (stack LR04 ; Lisiecki and Raymo, 2005) et utilisant la même méthodologie.

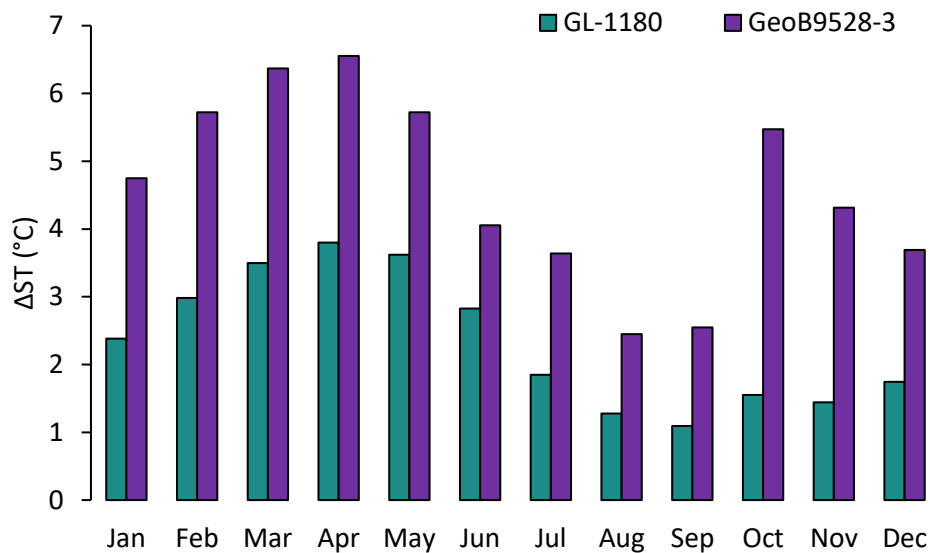


Figure S15 : Histogramme du gradient vertical de température ( $\Delta ST$ ) aux sites de la GL-1180 et de la GeoB9528-3 à partir des données du World Ocean Atlas 2013 (Locarnini et al., 2013).

## Liste des illustrations

- Figure 1 : Flux d'énergie net au sommet de l'atmosphère au mois de Mars 2011. Différence entre le rayonnement solaire entrant et le rayonnement terrestre sortant (Crédits : NOAA ; <https://earthobservatory.nasa.gov>). ..... 12
- Figure 2 : Schéma de la circulation atmosphérique générale (<http://www.ecoles.cfwb.be>) ..... 13
- Figure 3 : À gauche : Représentation schématique de la circulation océanique terrestre. (Crédits : <https://ocean-climate.org/sensibilisation/la-circulation-oceanique/>) À droite. : Estimations de l'intensité de la circulation océanique au sein des principaux bassins océaniques (exprimée en Sverdrup, Sv, i.e.  $10^6\text{m}^3/\text{s}$ ). Trois couches océaniques sont ici considérées : une superficielle (< 2 km de profondeur, en rouge), une profonde (de 2 à 4 km, en bleu) et une abyssale (> 4 km, en vert). Les flèches indiquent la direction de la masse d'eau et leur taille est proportionnelle à l'intensité du courant. Les cercles représentent les zones de mouvement vertical (vers la surface, cercles pointés ; vers le fond de l'océan, cercles croisés). D'après (Buckley et Marshall, 2016). ..... 14
- Figure 4 : Représentation schématique des courants océaniques de surface dans le bassin Atlantique Sud. Coupe méridionale du bassin Atlantique Sud représentant la salinité à partir du World Ocean Atlas 2013 (WOA 13 en moyenne sur la période 1955-2012). Les différentes masses d'eaux sont représentées (SACW, South Atlantic Central Waters ; AAIW, AntArctic Intermediate Waters ; NADW, North Atlantic Deep Waters ; AABW AntArctic Bottom Waters). ..... 16
- Figure 5: Représentation schématique de l'Agulhas Leakage et de sa place dans la circulation entre les bassins Atlantique, Indien et Pacifique. Les couleurs représentent la circulation moyenne dont les flèches noires représentent les courants majeurs. Le graphique de droite montre la position et la migration observées des vents d'ouest de moyennes latitudes au cours des dernières décennies (Beal et al., 2011). ..... 17
- Figure 6 : À gauche : Évolution au cours des derniers 800 000 ans de la composition isotopique de l'oxygène (compilation globale, en bas en noir) (Lisiecki et Raymo, 2005), de la concentration atmosphérique en  $\text{CO}_2$ , (au milieu en rouge) (Lüthi et al., 2008) et de l'insolation à  $65^\circ\text{N}$  au 21 juin (en haut en bleu). À droite : Analyse spectrale par simple periodogramme des variables présentées à gauche. Adapté d'après Barker et Knorr, 2021. .... 19

Figure 7 : Evolution de la concentration isotopique des foraminifères benthiques (stack LR04 ; Lisiecki et Raymo, 2005) et des paramètres astronomiques au cours des derniers 300 000 ans. .... 20

Figure 8 : Représentation schématique de la circulation Atlantique profonde (Böhm et al., 2015) en réponse à des conditions interglaciaires (a, warm mode) et glaciaires (b, cold mode). ..... 21

Figure 9 : Cartes de la température de l'air à 1,5 m (annuelles et au cours de l'été dans l'hémisphère Nord -HN- et dans l'hémisphère Sud -HS-) issues de simulation réalisées à l'aide du modèle HadGem3 pour les périodes Holocène (il y a 6 000 ans) et le dernier Interglaciaire (il y a 127 000 ans). Les températures sont exprimées en différence par rapport à la simulation de contrôle en conditions préindustrielles (Williams et al., 2020). ..... 22

Figure 10 : Représentation du couplage interhémisphérique au cours de la dernière période glaciaire à partir de la composition isotopique de l'oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$ ) mesurée dans des carottes polaires (GISP2 au Groenland et Byrd en Antarctique). Le  $\delta^{18}\text{O}$  de la glace est un traceur de la température de l'air au-dessus de la calotte. Les aires grisées correspondent aux interstades groenlandais (GIS) associés à un réchauffement au Groenland en phase avec un refroidissement en Antarctique (Orsi et al., 2014). ..... 23

Figure 11 : Observation des couches détritiques associées aux événements de Heinrich (référéncés H1 à H6 au cours des derniers 65 ka) au Site DSDP 609 dans l'Atlantique Nord (Bond et al., 1992). ..... 24

Figure 12: Représentation schématique de l'ensemble des mécanismes jouant un rôle au cours d'une déglaciation. Adapté d'après Denton et al., (2010). ..... 27

Figure 13: Répartition spatiale des précipitations (normales climatiques sur la période 1981-2010, Institut Météorologique National du Brésil, INMET) au Nord-Est du Brésil. A) Histogramme du cumul des pluies mensuelles relevées dans trois villes à l'intérieur des terres. B) Histogramme du cumul des pluies mensuelles relevées dans trois villes sur la bande littorale. C) Localisation géographique des villes présentées en A) et B) superposée aux biomes du Nord-Est du Brésil, le cerrado, la caatinga et la mata atlantica. .... 29

Figure 14 : Conditions hydroclimatiques de l'océan Atlantique tropical. À gauche : moyennes mensuelles (en janvier et en juillet) de la température de surface océanique (échelle de couleur, en

°C), du régime de vents (flèches vecteurs) et des précipitations (en mm/jour), d'après Awo, 2018. À droite : illustration schématique des conditions hydroclimatiques du bassin Atlantique dans des conditions favorables : (a) à l'assèchement du Nord-Est du Brésil et (b) à des précipitations plus intenses dans cette même région (Hastenrath, 2012). ..... 30

Figure 15 : À gauche : Distribution spatiale du cumul de précipitations annuelles au Nord-Est du Brésil. Au milieu et à droite : Représentation spatiale des saisons humides (a, à gauche) et sèches (b, à droite) au Nord-Est du Brésil. Les quatre lettres correspondent aux initiales des 4 mois consécutifs présentant le maximum (saison humide) ou le minimum (sèche) de précipitations. D'après (Rao et al., 1993). ..... 31

Figure 16 : À gauche : Répartition des biomes sur le territoire du Brésil : en vert, forêt Amazonienne ; en vert d'eau, forêt Atlantique ; en jaune, cerrado ; en orange, caatinga (Oliveira-Ferreira et al., 2010). À droite : Occupation du sol sur le territoire de la forêt Atlantique : forêts (vert foncé), végétation non arborée (vert d'eau), sylvicultures (vert clair), surface aménagées par l'Homme (rose et beige) et surfaces d'eau (bleu foncé ; Rezende, (2018)). ..... 32

Figure 17 : Reconstruction des conditions hydroclimatiques au Nord-Est du Brésil dans l'Atlantique tropical de l'Ouest au cours des derniers 70 000 ans. En noir et en bleu, composition isotopique  $\delta^{18}O$  de la glace au Groënland, respectivement GISP2 et Byrd, comme traceur des variations climatiques rapides incluant les évènements de Heinrich (H1 à H6) et le Dryas Récent (YD). En vert, rapport Titane/Calcium (Ti/Ca), traceur des apports terrigènes et par extension des conditions d'humidité sur le continent. En rouge, température de surface de l'océan (SST) reconstruite à partir des alcénones à longues chaînes (indice UK'37). D'après Jaeschke et al., 2007. .... 34

Figure 18 : Répartition des valeurs de  $\delta^{13}C$  au sein des plantes terrestres (photosynthèse en  $C_3$ ,  $C_4$  et le Métabolisme Acide Crassuléen, Crassulean Acid Metabolism -CAM- non détaillé ici) et des végétaux aquatiques (Tütken, 2011). ..... 39

Figure 19: Représentation graphique des gammes de  $\delta^{13}C_{org}$  et  $C_{org}/N_{tot}$  de la matière organique retrouvée dans les environnements côtiers. Crédits : (Lamb et al., 2006). ..... 40

Figure 20: Intérêt des biomarqueurs lipidiques pour la reconstruction des paléo-environnements. Illustré ici par l'exemple des n-alcane à longues chaînes, biomarqueurs de la végétation continentale

dont la distribution, la longueur de chaîne moyenne (ACL) et la composition isotopique peuvent servir de traceur de l'évolution de cette végétation (Eglinton et Eglinton, 2008) .....43

Figure 21 : Structure moléculaire des 2 principales alcénones à longues chaînes (Bianchi et Canuel, 2011). Exemple de relation entre l'indice  $U^{K'_{37}}$  mesuré dans des sédiments marins et la température de surface (couche de mélange) de l'océan (Conte et al., 2006). .....44

Figure 22 : Structure, nomenclature, et profil chromatographique des GDGT isopréniques (d'après Zhang et al., 2016) .....46

Figure 23 : Abondance des iGDGTs dans des sols, sédiments de rivière et d'estuaire représentée par : A, leur abondance relative ; B, leur concentration normalisée par le TOC ; C, le rapport entre le régio-isomère du crenarchéol et la somme de celui-ci avec le crenarchéol ; D, le rapport GDGT-0/crenarchéol (Cheng et al., 2021). .....49

Figure 24 : Représentation graphique de la relation RI-TEX<sub>86</sub> pour des échantillons perturbés par des influences non-thermiques i.e. présentant des valeurs élevées des indices MI (apports par des archées méthanotrophes) et BIT (apports par des archées allochtones) et non perturbés (valeurs faibles et/ou nulles de MI et BIT), d'après (Zhang et al., 2016).....49

Figure 25 : Profil chromatographique des GDGTs isopréniques, ramifiés et hydroxylés dans un échantillon de sol. La structure, des GDGTs ramifiés est également indiquée. (d'après Hopmans et al., 2016; Zang et al., 2018) .....51

Figure 26 : Chromatogrammes d'échantillons (A : sol de forêt décidue, B : sédiment de surface estuarien, C : particules en suspension marines, D : sédiment de rivière tropicale) contenant des brGDGTs, les chiffres romains correspondent à des homologues différents. Valeurs de l'indice BIT pour différents types d'environnements. (d'après Hopmans et al., 2004).....52

Figure 27 : (A) Représentation de la circulation de surface dans le bassin Atlantique Sud. (B) Gradient vertical de température annuel et saisonnier (austral) issu du World Ocean Atlas 2013 (Locarnini et al., 2013) à proximité (8.5°S, 33.5°W) du site de la carotte GL-1180..... 60

Figure 28 : Représentations cartographiques de la région cible de la campagne d'échantillonnage. Les cinq rivières échantillonnées sont présentées, avec leur nom, ainsi que les sites

d'échantillonnage des litières de végétation. Les échantillons ont été prélevés au sein des aires théoriques des biomes de caatinga et de forêt atlantique tropicale. .... 62

Figure 29 : Variations mensuelles de précipitations (en mm/mois) pour les différents sites de végétation échantillonnés. .... 63

Figure 30 : Stratégie d'échantillonnage de la carotte GL-1180 pour la caractérisation de la matière organique. Les différentes profondeurs échantillonnées sont marquées par des croix rouges et présentées au regard de la composition isotopique  $\delta^{18}\text{O}$  des foraminifères benthiques (*Cibicides* spp.)..... 65

Figure 31 : Construction du modèle d'âge de la carotte GL-1180 (Nascimento et al., 2021). À gauche, alignement de la courbe de  $\delta^{18}\text{O}$  benthique (*Cibicides* spp.) avec un stack global. a) taux de sédimentation, b) stack global LR04 (Lisiecki et Raymo, 2005) et c)  $\delta^{18}\text{O}$  benthique de la GL-1180 (Nascimento et al., 2021). À droite, modèle d'âge final déterminé avec le logiciel Bacon basé sur un modèle bayésien. .... 66

Figure 32 : Chromatogramme (courant ionique total) de la fraction apolaire (f1) de l'échantillon 1008 cm analysée par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). . 69

Figure 33 : Chromatogramme (courant ionique total) de la fraction polaire (3) de l'échantillon 1520 cm analysée par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS). ... 71

Figure 34 : Représentation des profondeurs combinées pour l'analyse du  $\delta^{13}\text{C}$  moléculaire des n-alcanes. Les stades MIS 1 à 9 sont représentés avec : les périodes interglaciaires (MIS 1, 5, 7 et 9) en gris et les glaciaires (MIS 2-3-4, 6 et 8) en blanc. Les intervalles de déglaciations (TI, TII et TIII) sont également indiqués. Les barres verticales en pointillés rouges représentent l'intervalle de temps recouvert par chaque combinaison d'échantillons. .... 73

Figure 35 : Représentation cartographique de la région cible de la campagne d'échantillonnage. Les cinq rivières échantillonnées sont présentées, avec leur nom, ainsi que les sites d'échantillonnage des litières de végétation. Les échantillons ont été prélevés au sein des aires théoriques des biomes de caatinga et de forêt atlantique tropicale. .... 76



Figure 36 : Photographies des sites d'échantillonnage de litière de caatinga 1 (en haut à gauche), 2 (en haut à droite) et 3 (au milieu)..... 79

Figure 37 : Distribution des n-alcanes dans les échantillons de A) Transition Mata-Caatinga, B) Mangrove, C) caatinga, D) Forêt Atlantique tropicale (Mata Atlantica) exprimées en fraction relative de l'abondance totale des n-alcanes au sein du même échantillon. L'incertitude sur les fractions relative a été déterminée sur des répliques, elle représente l'erreur moyenne la plus importante déterminée sur ces répliques ..... 80

Figure 38 : Biplot de l'analyse en composantes principales réalisée sur les données de végétation et représentée avec ses dimensions 1 et 2. Les points C1 à C3 et M1 à M3 représentent respectivement les échantillons de Caatinga 1 à Caatinga 3 et de Mata 1 à Mata 3..... 82

Figure 39 : Analyse des clusters par hiérarchie des données de végétations à partir des composantes de l'ACP (PC1 à PC7) selon la méthode de Ward..... 83

Figure 40 : Principales sources de la matière organique dans un diagramme de composition isotopique  $\delta^{13}C_{org}$  en fonction du  $C_{org}/N_{tot}$ . Les différentes profondeurs sont classées selon leur âge en fonction de leur appartenance à une période glaciaire, à un optimum interglaciaire ou interglaciaire ou à une déglaciation. Pour la classification, se référer aux annexes Tableau S2 et Figure S5. Les échantillons de litière de végétation prélevés pendant la campagne de septembre 2022 ont également été représentés. .... 85

Figure 41 : Chromatogramme de la fraction apolaire (f1) de l'échantillon 1008 cm analysée par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. En haut, est représenté le chromatogramme en courant ionique total (TIC) et en bas le chromatogramme en courant ionique extrait à la masse  $m/z = 57$  pour visualisation des n-alcanes..... 86

Figure 42 : En haut : Distribution des n-alcanes dans les échantillons de la carotte sédimentaire marine GL-1180 exprimées en fraction relative de l'abondance totale des n-alcanes au sein du même échantillon. Les barres d'erreur représentent la variabilité pour chaque homologue ( $\pm 1\sigma$ ) le long de la carotte GL-1180. En bas : diagrammes ternaire représentant l'abondance des n-alcanes à courte, moyenne et longues chaînes dans les sédiments de la GL-1180 et les échantillons de végétations collectés au Nord-Est du Brésil. Les profondeurs des intervalles optimums interglaciaires sont entourées par des cercles noirs..... 88

Figure 43 : En haut : distribution des brGDGTs dans les échantillons de la carotte sédimentaire marine GL-1180 exprimées en fraction relative de l'abondance totale des brGDGTs au sein du même échantillon. Les barres d'erreur représentent la variabilité pour chaque homologue ( $\pm 1\sigma$ ) le long de la carotte GL-1180. En bas : diagramme ternaire représentant l'abondance des brGDGTs tetra, penta et hexaméthylés dans les sédiments de la GL-1180. Ces échantillons sont confrontés à un jeu de données mondial de sols et de sédiments marins (Raberg et al., 2022). Les profondeurs des intervalles optimums interglaciaires sont entourées par des cercles noirs. Les sédiments marins du jeu de données mondial présentant un  $\Sigma IIIa/\Sigma IIa \geq 0,92$  et un  $\#rings_{tetra} > 0,7$ , caractéristiques d'une production marine in situ présentent un point noir en leur centre. ....90

Figure 44 : Évolution temporelle des compositions élémentaire et isotopique à l'échelle de la matière organique totale de la carotte GL-1180. A) Composition isotopique en azote ( $\delta^{15}N$ , en ‰ vs Air). B) Teneur en carbone organique (% $C_{org}$ ). C) Composition isotopique en carbone ( $\delta^{13}C$  en ‰ vs PDB). D) Rapport  $C_{org}/N_{tot}$ . E) Composition isotopique en oxygène ( $\delta^{18}O$  en ‰ vs PDB) des foraminifères benthiques (*Cibicides* spp.). Les périodes interglaciaires sont représentés par des rectangles grisés. Les intervalles supposés humides discutés en 3.4.1 dont l'évènement de Heinrich 1 (H1) sont marqués par un rectangle bleu clair. ....93

Figure 45 : Concentration et distribution des n-alcanes de la GL-1180 au cours des derniers 300 000 ans. A) Longueur de chaîne moyenne (Average Chain Length ACL) des n-alcanes entre  $C_{15}$  et  $C_{35}$ . B) Indice de prédominance des homologues impairs, Carbon Preference Index (CPI) des n-alcanes entre  $C_{15}$  et  $C_{35}$ . C) Indice de contribution des plantes aquatiques Paq. D) Indice TAR (Terrestrial over Aquatic Ratio) de contribution des plantes terrestres vs plantes aquatiques. E) Abondance des n-alcanes entre  $C_{15}$  et  $C_{35}$  exprimé en  $\mu g/gTOC$ . F) Composition isotopique en oxygène ( $\delta^{18}O$  en ‰ vs PDB) des foraminifères benthiques (*Cibicides* spp.). Les périodes en gris clair correspondent aux interglaciaires tandis que les périodes en gris foncé correspondent aux optimums (MIS 1, 5e et 7e) des périodes interglaciaires et leurs subdivisions MIS 5a, 5c, 7a et 7c. Les évènements supposés humides discutés en 3.4.1 dont l'évènement de Heinrich 1 (H1) sont marqués par un rectangle bleu clair. ....96

Figure 46 : Concentration et distribution des brGDGTs de la GL-1180 au cours des derniers 300 000 ans. A) Abondance des brGDGTs exprimée en  $\mu g/gTOC$ . B) Abondance relative des brGDGTs Ia, IIa et IIIa par rapport au total des brGDGTs. C) Indice  $\#rings_{tetra}$ . D) Indice  $\Sigma IIIa/\Sigma IIa$ . E) Indice BIT. F) Composition isotopique en oxygène ( $\delta^{18}O$  en ‰ vs PDB) des foraminifères

benthiques (*Cibicides* spp.). Les périodes grisées correspondent aux optimums (MIS 1, 5e et 7e) des périodes interglaciaires et leurs subdivisions (MIS 5a, 5c, 7a et 7c). Les intervalles humides discutés en 3.4.1 dont l'évènement de Heinrich 1 (H1) sont marqués par un rectangle bleu clair..... 97

Figure 47: Regional oceanographic settings. Left panel: Upper South Atlantic Ocean currents and investigated (previously published) sediments cores plotted on the mean annual sea temperature at 150 m depth (World Ocean Atlas 2013) plotted at 1°x1° grid and spatially interpolated using DIVA gridding (Ocean Data View software, Schlitzer, 2005). AC = Agulhas Current, AL = Agulhas Leakage, SEC = South Equatorial Current, SECC = South Equatorial Counter Current, NECC = North Equatorial Counter Current, NEC = North Equatorial Current, NBUC = North Brazil Undercurrent, NBC = North Brazil Current, BC = Brazil Current, MC = Malvinas Current, SAC = South Atlantic Current. GL-1180 (this study), MD96-2048 (Caley et al., 2011), MD96-2080 and MD02-2594 (Kasper et al., 2014), CBR (Peeters et al., 2004), 64PE-174P13 (Scussolini et al., 2015), GL-1090 (Santos et al., 2017), GeoB3910-2 (Waelbroeck et al., 2018), GL-1248 (Venancio et al., 2018), VM12-107 (Schmidt et al., 2012), SO164-03-4 (Reißig et al., 2019), GeoB9528-3 (Lopes dos Santos et al., 2010). Right panel: Annual and seasonal temperature profiles at 8.5°S, 33.5°W (World Ocean Atlas 13). ..... 105

Figure 48: Molecular structure of long-chain C<sub>37</sub> alkenones and isoprenoid GDGTs for the calculation of temperature proxies ..... 110

Figure 49: New temperature records (this study) compared to previously published records in the GL-1180 core: A) U<sup>K'</sup><sub>37</sub>-derived sea surface temperature (U<sup>K'</sup><sub>37</sub>-SST) using the global calibration at 0 m (Müller et al., 1998) record of GL-1180 core, this study; B) TEX<sup>H</sup><sub>86</sub>-derived upper thermocline temperature (TEX<sup>H</sup><sub>86</sub>-SubT) TEX<sub>86</sub> calculated with the equation from Schouten et al., (2002) and inferred upper thermocline temperature (Kim et al., 2010) record of GL-1180 core, this study; C) Mg/Ca-main thermocline temperature (Mg/Ca-ThT) based on *G. truncatulinoides*, GL-1180 core (Nascimento et al., 2021b), thick black line representing 3-points running-average. The y-scale is reduced twice compared to organic proxies; D) benthic foraminifera δ<sup>13</sup>C (*Cibicides* spp.), GL-1180 core (Nascimento et al., 2021b); E) benthic foraminifera δ<sup>18</sup>O (*Cibicides* spp.) in black, GL-1180 core (Nascimento et al., 2021a), thick black line representing 3-points running-average. Dark and light shaded areas represent interglacial periods and glacial terminations (TI, TII and TIII) respectively. Squared numbers refers to Marine Isotope Stages (MIS 1 to MIS 9) identified on the

benthic foraminifera  $\delta^{18}\text{O}$  record of GL-1180. Total mean (calibration + analytical) errors are represented along the Y-axes for  $\text{U}^{\text{K}'}_{37}$ -SST and  $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}$ -SubT..... 113

Figure 50: Western South Atlantic records of sea temperature -ST- (SST for surface, SubT for upper thermocline, ThT for main thermocline) over the last 3 glacial terminations, on their respective original chronologies. A) SST ( $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}$ ) and SubT ( $\text{U}^{\text{K}'}_{37}$ ) temperature records of GL-1090 core (Cruz et al., 2023). B) SST (Mg/Ca, *G. ruber*) and ThT (Mg/Ca *G. inflata*) temperature records of GL-1090 core (Ballalai et al., 2019; Santos et al., 2017). C) SST stack (presented in temperature anomaly versus the late Holocene) for the Brazilian margin (17 records) (Santos et al., 2022). D) SST ( $\text{U}^{\text{K}'}_{37}$ ) and SubT ( $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}$ ) temperature records of GL-1180 core, this study. E) Benthic foraminifera  $\delta^{18}\text{O}$  records for the above-mentioned cores. Light shaded areas represent glacial terminations (identified on respective benthic foraminifera  $\delta^{18}\text{O}$  records). Dark shaded areas represent the Heinrich Event 1 (H1) and the Younger Dryas (YD). The Bølling-Allerød (B/A) event is also indicated..... 115

Figure 51: Investigating the Bipolar Seesaw impacts in the equatorial and subtropical western South Atlantic for the last 110 kyr. Above dash lines, selected paleoclimate records illustrating regional oceanic response to last glacial AMOC changes: A) Ice  $\delta^{18}\text{O}$  of NGRIP Greenland Ice core project (NorthGRIP Comm. Members, 2004); B)  $\text{C}_{37}$  alkenone derived-sea surface temperature ( $\text{U}^{\text{K}'}_{37}$ -SST) of GeoB3910-2 (Jaeschke et al., 2007); C) benthic foraminifera (*C. wuellerstorfi*)  $\delta^{13}\text{C}$  of core GeoB3910-2 (Waelbroeck et al., 2018). Below dash lines, selected records showing thermocline changes on the Brazilian margins: D) upper ocean stratification  $\Delta\delta^{18}\text{O}$  (between *G. ruber* and *N. dutertrei*) in core GL-1248 (Venancio et al., 2018); E) upper thermocline temperature ( $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}$ -SubT) of GL-1180 record (this study); F) thermocline dwelling *Globorotalia inflata* Mg/Ca-derived main thermocline temperature (Mg/Ca-ThT) from GL-1090 record (Santos et al., 2020); G)  $\delta^{18}\text{O}$  sea-water corrected for ice-volume changes and Mg/Ca-derived main thermocline temperature (*G. truncatulinoides*, Mg/Ca-ThT) of core GL-1180 (Nascimento et al., 2021b). .... 118

Figure 52: Records of the Agulhas Leakage. A) Difference between  $\text{U}^{\text{K}'}_{37}$  and  $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}$  temperatures ( $\Delta\text{ST}$ ) in the MD96-2048 record (Caley et al., 2011); B) SST records of the MD96-2048 (Caley et al., 2011); C) Difference between  $\text{U}^{\text{K}'}_{37}$ -SST and  $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}$ -SubT temperature ( $\Delta\text{ST}$ ) in the GL-1180 core (this study); D)  $\text{U}^{\text{K}'}_{37}$ -SST record in CBR (Cape Basin Records) cores (Peeters et al., 2004); E) Agulhas Leakage fauna assemblages in the CBR cores (Peeters et al., 2004); F)

benthic foraminifera  $\delta^{18}\text{O}$  records of cores MD96-2048 (Caley et al., 2011), CBR (Peeters et al., 2004) and GL-1180 (this study)..... 120

Figure 53: Sea Temperature (ST) records exhibiting a strong subsurface warming over deglacial interval from the Indian Ocean to the western tropical North Atlantic. A) SST (Mg/Ca, *G. ruber*) and main thermocline seawater temperature (Mg/Ca-ThT, *G. truncatulinoides*) records of core SO164-03-4 (Reißig et al., 2019). B) SST ( $U^{K'}_{37}$ ) and SubT ( $\text{TEX}^{\text{H}_{86}}$ ) temperature records of GeoB9528-3 core (Lopes dos Santos et al., 2010). C) SST ( $U^{K'}_{37}$ ) and SubT ( $\text{TEX}^{\text{H}_{86}}$ ) temperature records of MD96-2080 (Termination I) and MD02-2594 (TII) core (Kasper et al., 2014). D) SST ( $U^{K'}_{37}$ ) and SubT ( $\text{TEX}^{\text{H}_{86}}$ ) temperature records of GL-1180 core (this study). E) SST ( $U^{K'}_{37}$ ) and SubT ( $\text{TEX}^{\text{H}_{86}}$ ) temperature records of MD96-2048 core (Caley et al., 2011). F) Benthic foraminifera  $\delta^{18}\text{O}$  records for the above-mentioned cores for which data are available. Dark shaded areas represent deglacial intervals (noted TI, TII and TIII) and blue shaded areas represent the Heinrich Event 1 (H1) and the Younger Dryas (YD). The Bølling-Allerød (B/A) event is also indicated. .... 123

Figure 54: Schematic view of upper ocean temperature and surface currents during classical fullglacial interval (left) and the later deglacial period (right). Position of core exhibiting a surface and subsurface warmings over at least, one glacial termination are shown: VM12-107 (VM12 on the map, Schmidt et al., 2012), M78/1-235-1 (M78/1 on the map, Reißig et al., 2019), GeoB9528-3 (Lopes dos Santos et al., 2010), GL-1180 (this study), GL-1090 (Santos et al., 2017), 64Pe-174P13 (64PE on the map, Scussolini et al., 2015), MD02-2594 (2594 on the map, Kasper et al., 2014), MD96-2080 (2082 on the map, Kasper et al., 2014) and MD96-2048 (2048 on the map, Caley et al., 2011) cores used to explain the temperature pattern and circulations changes. Dotted lines correspond to winds (North-East trades and mid-latitudes westerlies). Solid arrows (thick when the current is strong, thin when it is weak) correspond to surface current: Agulhas Current (AC), Agulhas Leakage (AL), South-Equatorial Current (SEC), Brazil Current (BC), South Atlantic Current (SAC), North Brazil Current (NBC), North Equatorial Counter Current (NECC) and North Equatorial Current (NEC). Colour represent roughly upper ocean temperature between hot (red), temperate (orange) and cold (blue). .... 125

Figure 55 : Evolution temporelle des apports de matière organique continentale. A) Abondance des biomarqueurs (n-alcanes et brGDGTs) exprimée en  $\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$ . B) Longueur de chaîne moyenne (Average Chain Length ACL) des n-alcanes entre  $\text{C}_{27}$  et  $\text{C}_{37}$ . C) Indice de contribution des plantes

aquatiques Paq. D) Abondance relative des brGDGTs Ia, IIa et IIIa par rapport au total des brGDGTs. E) Indice BIT. F) Composition isotopique en oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$  en ‰ vs PDB) des foraminifères benthiques (*Cibicides* spp.). Les périodes grisées correspondent aux optimums (MIS 1, 5e et 7e) des périodes interglaciaires et leurs interstades (MIS 5a, 5c, 7a et 7c). Les trois dernières déglaciations (TI, TII et TIII) sont également indiquées. .... 137

Figure 56 : Carte topographique et bathymétrique au Nord–Est du Brésil à partir de la base de données ETOPO1 (NOAA). La courbe bathymétrique 120 m de profondeur est représentée en pointillés noirs..... 138

Figure 57 : Reconstruction des variations temporelles des couverts de végétation au Nord-Est du Brésil. A) Rapport d’abondance du n-C<sub>33</sub>/[n-C<sub>29</sub>+n-C<sub>31</sub>], traceur supposé de caatinga. B) Longueur de chaîne moyenne (Average Chain Length ACL) des n-alcanes entre C<sub>27</sub> et C<sub>37</sub>. C) Composition isotopique  $\delta^{13}\text{C}$  moléculaire moyenne des n-C<sub>29</sub> et n-C<sub>31</sub>, homologues les plus abondants, pondérée par l’abondance relative des deux homologues (Weighted Mean Average WMA). D) Indice de contribution des plantes aquatiques Paq. E) Abondance des n-alcanes exprimée en  $\mu\text{g/gC}_{\text{org}}$ . F) Composition isotopique en oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$  en ‰ vs PDB) des foraminifères benthiques (*Cibicides* spp.). Les périodes grisées correspondent aux optimums (MIS 1, 5e et 7e) des périodes interglaciaires et leurs interstades (MIS 5a, 5c, 7a et 7c). Les trois dernières déglaciations (TI, TII et TIII) sont indiquées entre des pointillés..... 139

Figure 58 : Reconstruction des variations temporelles des couverts de végétation au Nord-Est du Brésil en lien avec la température de l’Atlantique tropical de l’Ouest. A) Rapport d’abondance du n-C<sub>33</sub>/[n-C<sub>29</sub>+n-C<sub>31</sub>], traceur supposé de caatinga. B) Température de surface (SST-U<sup>K</sup><sub>37</sub>) et de thermocline supérieure (TEX<sup>H</sup><sub>86</sub>-SubT) de la carotte GL-1180. C) Composition isotopique  $\delta^{13}\text{C}$  moléculaire moyenne des n-C<sub>29</sub> et n-C<sub>31</sub>, homologues les plus abondants, pondérée par l’abondance relative des deux homologues. D) Composition isotopique en oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$  en ‰ vs PDB) des foraminifères benthiques (*Cibicides* spp.). Les périodes grisées correspondent aux optimums (MIS 1, 5e et 7e) des périodes interglaciaires et leurs interstades (MIS 5a, 5c, 7a et 7c). Les trois dernières déglaciations (TI, TII et TIII) sont indiquées entre les pointillés. .... 143

Figure 59 : Représentation schématique de la dynamique de la thermocline dans le bassin Atlantique tropical. Ici est représentée la configuration favorable à des conditions humides au Nord-

Est du Brésil. Un bassin Atlantique tropical Sud (Nord) chaud (plus froid), induit une migration de la ZCIT vers le Sud et une intensification (affaiblissement) des alizés du Nord-Est (Sud-Est). ... 145

Figure 60 : Graphique combiné : histogramme du gradient vertical de température entre 0 et 100 m mensuel moyen (Locarnini et al., 2013). Courbe de la profondeur moyenne mensuelle de la thermocline (Locarnini et al., 2013). Vitesse et direction cardinale mensuelles moyennes (Schettini et al., 2017)..... 146

Figure 61 : Diagrammes de dispersion entre le gradient vertical de température (0-100 m), la profondeur du sommet de la thermocline et la vitesse des vents. Les paramètres statistiques ont été calculés à l'aide du logiciel R v.4.0.5. .... 147

Figure 62 : Reconstruction de l'intensité des alizés dans le bassin Atlantique Sud. A) Intensité des alizés du SE reconstruite à partir des fractions fine (End member 1, Em1) et grossière (End member 2, Em2) des grains terrigènes de la carotte MD96-2094, à proximité de la marge namibienne (Stuut et al., 2002). B) Intensité des alizés du SE reconstruite à partir du flux de pollens de la carotte GeoB1711-4, sur la marge namibienne (Shi et al., 2001). C) Gradient vertical de température ( $\Delta ST$ ) entre la surface et le sommet de la thermocline ( $U^{K'_{37}}-SST - TEX^H_{86}-SubT$ ) de la carotte GL-1180, cette étude ; la courbe noire représente le gradient vertical de température moyenné avec la résolution temporelle de l'enregistrement de  $\delta^{13}C$  moléculaire. D) Composition isotopique  $\delta^{13}C$  moléculaire moyenne des n-C<sub>29</sub> et n-C<sub>31</sub>, homologues les plus abondants, pondérée par l'abondance relative des deux homologues de la carotte GL-1180. E) Composition isotopique en oxygène ( $\delta^{18}O$  en ‰ vs PDB) des foraminifères benthiques (*Cibicides* spp.) de la carotte GL-1180. .... 149

Figure 63 : Régimes de vents et répartition de la végétation dans l'Afrique de l'Ouest. À gauche (a) conformation météorologique en juillet et en janvier à droite (b). Les positions de la ZCIT (ITCZ en anglais), des alizés du Nord-Est (NorthEast trade winds, NETW en anglais) et du Sud-Est (SouthEast Trade Winds en anglais) sont indiquées (Castañeda et al., 2009). .... 151

Figure 64 : Comparaison des enregistrements tropicaux de température avec leur nouveau modèle d'âge sur les derniers 192 ka. a) gradient vertical de température  $\Delta ST$  calculé comme la différence entre la température de surface ( $U^{K'_{37}}-SST$ ) et de subsurface ( $TEX^H_{86}-SubT$ ) des carottes GL-1180 (cette étude) et GeoB9525-3 (Lopes dos Santos et al., 2010). b) enregistrements de température de la carotte GL-1180 (cette étude). c) enregistrements de température de la carotte GeoB9525-3 (Lopes

dos Santos et al., 2010). d) stack à l'échelle mondiale de la composition isotopique ( $\delta^{18}\text{O}$ ) des foraminifères benthiques (Lisiecki and Raymo, 2005)..... 152

Figure 65 : Histogramme du gradient vertical de température mensuel moyen et normalisé (World Ocean Atlas 2013) entre la surface et le sommet de la thermocline permanente (annuelle) aux deux sites étudiés. À l'Ouest (GL-1180) la différence est calculée entre 0 et 100 m de profondeur où la thermocline est plus profonde qu'à l'Est (GeoB9528-3) où le gradient vertical est déterminé entre 0 et 40 m de profondeur (Locarnini et al., 2013). Le gradient longitudinal  $\Delta\Delta\text{ST}$  moyen mensuel est représenté par la courbe noire. La vitesse et la direction cardinale mensuelles moyennes des alizés du Sud-Est sur la côte du Nord-Est du Brésil sont également présentées en haut (Schettini et al., 2017). ..... 154

Figure 66 : Variation annuelle à l'actuel des gradients verticaux ( $\Delta\text{ST}$ ) et du gradient horizontal ( $\Delta\Delta\text{ST}$  O-E) de température normalisés de l'océan (World Ocean Atlas 13 ; Locarnini et al., 2013). La température des premiers 350 m de profondeur est tracée à l'actuel en mars (au-dessus) et en août (en-dessous) selon un transect allant du site de la carotte GL-1180 à l'Ouest jusqu'au site de la carotte GeoB9528-3 à l'Est. L'intensité des alizés est également indiquée. On observe ici que si le gradient vertical est élevé à l'Est, il varie davantage dans l'Atlantique tropical de l'Ouest..... 155

Figure 67 : Reconstructions de l'intensité des alizés dans le bassin Atlantique tropical. A) Intensité des alizés du SE reconstruite à partir des fractions fine (End member 1, Em1) et grossière (End member 2, Em2) des grains terrigènes de la carotte MD96-2094, à proximité de la marge namibienne (Stuut et al., 2002). B) Rapport des GDGTs isopréniques iGDGT-2 et iGDGT-3 de la carotte GL-1180 comme traceur de la profondeur de production des iGDGTs (Taylor et al., 2013) C) Composition isotopique  $\delta^{13}\text{C}$  moléculaire moyenne des n-C<sub>29</sub> et n-C<sub>31</sub>, homologues les plus abondants, pondérée par l'abondance relative des deux homologues, dans la carotte GL-1180. D) Différence entre le gradient vertical Est – Ouest de température (surface - sommet de la thermocline,  $U^{K'}_{37}\text{-SST} - \text{TEX}^{\text{H}}_{86}\text{-SubT}$ ) des carottes GeoB9528-3 et GL-1180, présentée sur un axe vertical inversé. E) Pente de la thermocline Est-Ouest à partir de la technique des analogues modernes (appliquée aux assemblages de faune de foraminifères planctoniques) entre les carottes GeoB2204-2 (Est) et GeoB1105-4 (Ouest) (Wolff et al., 1999). F) Composition isotopique en oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$ ) du stack mondial LR04 (Lisiecki and Raymo, 2005). ..... 156



## Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition isotopique du carbone ( $\delta^{13}\text{C}$ ) de la matière organique totale.....	39
Tableau 2 : Composition isotopique de l'azote ( $\delta^{15}\text{N}$ ) de la matière organique totale .....	41
Tableau 3 : Tableau récapitulatif de l'homologue majoritaire des n-alcanes et l'ACL associée pour différents types fonctionnels de plantes, d'après Diefendorf et Freimuth, 2017.....	55
<i>Tableau 4 : Tableau récapitulatif des traceurs utilisés et basés sur des biomarqueurs moléculaires discutés dans le cadre de ce travail de thèse.....</i>	<i>57</i>
Tableau 5 : Caractéristiques des cours d'eau du Nord-Est du Brésil sélectionnés pour la campagne d'échantillonnage .....	61
Tableau 6 : Données géographiques et météorologiques des sites d'échantillonnage de litière de végétation.....	63
Tableau 7 : Récapitulatif des paramètres d'extraction dans un bain à ultrasons des échantillons de sédiments de la GL-1180.....	68
Tableau 8 : Combinaisons d'échantillons de la carotte GL-1180 pour la mesure du $\delta^{13}\text{C}$ moléculaire des n-alcanes .....	72
Tableau 9: Compositions isotopique et élémentaire de la matière organique totale des échantillons collectés au Nord-Est du Brésil. La moyenne $\pm$ l'écart-type des échantillons de chaque type de végétation sont présentés dans ce tableau.....	78
Tableau 10 : Distribution des n-alcanes des échantillons de référence collectés au Nord-Est du Brésil .....	81
Tableau 11 : Compositions isotopique et élémentaire de la matière organique totale des échantillons de la GL-1180.....	84

Tableau 12 : Concentration et caractéristiques de la distribution de n-alcane n-C<sub>15</sub> à n-C<sub>35</sub> des sédiments de la carotte GL-1180 représentant la contribution de l'ensemble des sources de ces composés.....87

Tableau 13 : Concentration et caractéristiques de la distribution des brGDGTs des sédiments de la carotte GL-1180 .....89

## **Compréhension des interactions entre l'hydroclimat du Nord-Est du Brésil et l'Atlantique tropical de l'Ouest au cours des derniers 300 000 ans par une approche multi-traceurs organiques.**

### Résumé :

La Terre est un système complexe aux multiples interactions et le lieu de vie d'innombrables espèces vivantes. Dès lors, de nombreux travaux ont permis depuis des décennies, d'améliorer notre compréhension du climat de la Terre. Toutefois de nombreuses zones d'ombre restent aujourd'hui inexplorées. La région du Nord-Est (NE) du Brésil et de l'Atlantique tropical de l'Ouest est à ce jour relativement peu étudiée. Pourtant, l'hydroclimat singulier du NE Brésil et le rôle de l'Atlantique tropical de l'Ouest dans le transport interhémisphérique de chaleur font de cette région une zone importante d'un point de vue climatique. Parmi les traceurs couramment employés pour reconstruire les paléoenvironnements, les biomarqueurs lipidiques sont de précieux supports d'information. De nombreuses propriétés environnementales telles que la température de l'océan, la composition du couvert de végétation ou les conditions hydroclimatiques peuvent être reconstruites à partir de l'abondance, de la distribution ou de la composition isotopique de ces molécules. Ce projet de thèse vise à reconstruire les variations hydroclimatiques passées dans la région de l'extrême NE du Brésil, en relation avec la circulation de surface de l'Atlantique tropical de l'Ouest par la caractérisation du matériel organique d'une carotte de sédiments marins prélevée sur la marge brésilienne qui couvre les derniers 305 000 ans. L'analyse de la matière organique (MO) aux échelles totale et moléculaire a, dans un premier temps, permis de caractériser les sources de MO et notamment la composition des végétations actuelles dans la région d'étude. Ensuite, les températures océaniques de surface et de subsurface, qui ont respectivement été reconstruites à partir de la distribution des alcénones à longues chaînes et des alkyl tétraéthers de glycérols isopréniques, mettent en lumière des réchauffements d'ampleur en subsurface lors des trois dernières déglaciations. L'action conjointe du ralentissement de la circulation océanique et de l'intensification de l'*Agulhas Leakage* pendant ces périodes est proposée pour expliquer le réchauffement de l'Atlantique tropical de l'Ouest. Enfin, les variations passées du couvert de végétation au NE Brésil, déduites des propriétés des *n*-alcane à longues chaînes, sont apparues étroitement liées aux changements hydroclimatiques. La température de surface de l'Atlantique tropical et l'intensité des vents des alizés semblent jouer un rôle majeur dans le contrôle des variations passées de végétation et de l'hydroclimat du Nord-Est du Brésil. En résumé, ce travail a notamment permis d'une part de mieux comprendre le rôle de l'Atlantique tropical en tant que réservoir de chaleur pendant les déglaciations et d'autre part de mieux contraindre les influences contrôlant les variations hydroclimatiques passées au Nord-Est du Brésil.

Mots clés : biomarqueurs moléculaires ; traçage des sources ; déglaciation ; température de l'océan ; hydroclimat ; végétation ;

## **Understanding northeast Brazil's hydroclimate interactions with the western tropical Atlantic over the past 300,000 years using an organic multiproxy approach.**

### **Abstract:**

The Earth is a complex system with many interactions and is also home to countless species. Consequently, extensive research has enhanced our comprehension of the Earth's climate over the past few decades. Nonetheless, numerous areas remain unexplored. The North-East (NE) region of Brazil and the western tropical Atlantic have received limited attention so far. The distinctive hydroclimate of northeastern Brazil and the contribution of the tropical western Atlantic to interhemispheric heat transfer make these regions climatologically important. Lipid biomarkers are among the frequently utilized proxies for palaeoenvironmental reconstructions, and they provide valuable insights. Numerous environmental factors, including ocean temperature, vegetation composition, and hydroclimate conditions, can be deduced from the abundance, distribution, and isotopic composition of these compounds. The objective of this thesis project is to reconstruct previous hydroclimatic fluctuations in the extreme northeastern area of Brazil, associated with surface circulation in the western tropical Atlantic. This task will be achieved through the characterisation of organic material obtained from a marine sediment core sampled from the Brazilian margin spanning the last 305,000 years. The characterization of organic matter (OM) at both total and molecular level was employed to identify the sources of OM and, specifically, the composition of the modern vegetation within the study area. Moreover, the reconstruction of surface and subsurface ocean temperatures respectively from the distribution of long-chain alkenones and isoprenoid glycerol alkyl tetraethers highlighted significant subsurface warmings over the last three deglaciations. The cause of the warming of the tropical western Atlantic during these periods is suggested to be the combined effect of reduced ocean circulation and increased intensity of the Agulhas Leakage. Finally, the study has found a close relationship between hydroclimatic changes and past variations in vegetation cover in northeastern Brazil, as inferred from long-chain *n*-alkanes properties. This relationship is largely influenced by the upper ocean temperature of the tropical Atlantic and the intensity of South-East trade winds. The present study allowed us to better understand the role of the tropical Atlantic as a heat reservoir during deglaciations and to better constrain the influences controlling past hydroclimatic variations in northeastern Brazil.

**Keywords:** molecular biomarkers; organic matter; deglaciation; upper ocean temperature; hydroclimate; vegetation; tradewinds;